



Étude d'inclusions vitreuses dans les olivines des chondres de type

Léa Florentin

► To cite this version:

Léa Florentin. Étude d'inclusions vitreuses dans les olivines des chondres de type: apport sur la formation de leurs olivines hôte. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0059 . tel-01758222

HAL Id: tel-01758222

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01758222>

Submitted on 15 Apr 2019

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.



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>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

ECOLE
DOCTORALE

RP2E

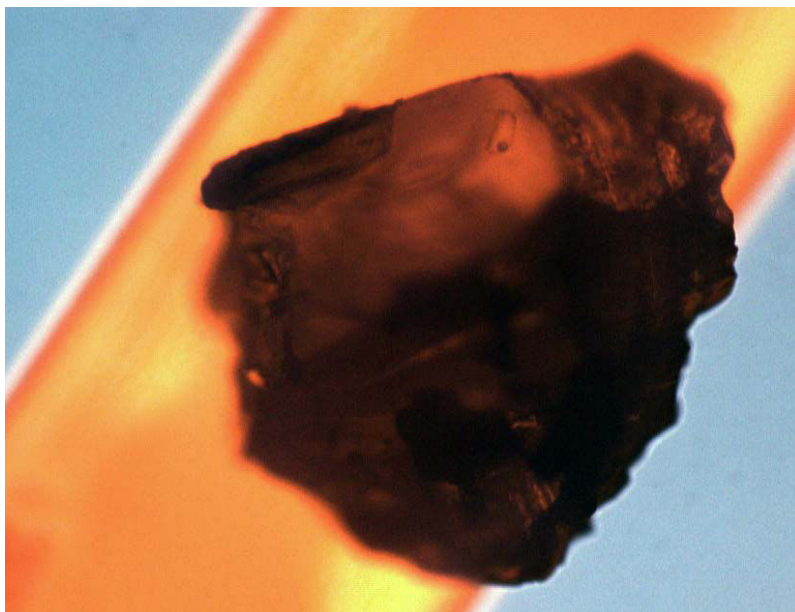
CRPG



- THÈSE DE DOCTORAT -

Étude d'inclusions vitreuses dans les olivines des chondres de type I :
Apport sur la formation de leurs olivines hôtes

Léa FLORENTIN



Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du grade de
DOCTEURE DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE Spécialité Géosciences
le 10 avril 2017

Composition du Jury :

Mme Anne-Sophie BOUVIER - Chargée de recherche, IST, Lausanne - Examinatrice

M. Gérard COQUEREL - Professeur, Laboratoire SMS, Université de Rouen - Examineur

M. Etienne DELOULE - Directeur de Recherche CNRS, CRPG, Nancy - Directeur de thèse

M. François FAURE - Professeur, CRPG, Nancy, Université de Lorraine- Directeur de thèse

Mme Evelyn FÜRI - Chargée de recherche CNRS, CRPG, Nancy - Examinatrice

Mme Nicole METRICH - Directrice de Recherche CNRS, IPGP, Paris - Rapportrice

M. Andreas PACK - Professeur, Abteilung Isotopengeologie, Göttingen - Examineur

Mme Brigitte ZANDA - Maître de conférence, MNHN, Paris - Rapportrice

Centre de Recherches Péetrographiques et Géochimiques
15 rue Notre Dame des Pauvres,
54500 Vandoeuvre-les-Nancy, FRANCE

Si l'on m'avait dit il y a quelques années que j'allais passer 3 ans avec des météorites dans les mains, je n'y aurai pas cru, moi qui en ai toujours rêvé. Et pourtant... Et pourtant j'ai l'impression aujourd'hui de les avoir toujours étudiées, même si j'en ai encore tant et tant à apprendre et que ces trois ans se sont égrenés à toute vitesse.

Je profite de ces quelques lignes pour remercier tous celles et ceux sans qui cette formidable aventure n'aurait pas été ce qu'elle a été, voire n'aurait pas été tout court.

Tout d'abord, je voudrais remercier Etienne et François, de m'avoir accordé toute la confiance que nécessitait la réalisation d'un tel projet. Merci pour votre franchise, depuis le tout premier jour. Merci pour votre disponibilité, pour vos conseils précieux et si réconfortants. Merci de m'avoir laissé mener ma barque tout en ayant l'œil pour donner le coup de rame qu'il fallait quand il fallait. Un grand merci à toi François, de regarder le verre à moitié plein et de trouver les mots pour requinquer une thésarde en plein marasme. Merci Etienne pour ta vigilance, ton incroyable patience et ces longues heures passées à démystifier la sonde ionique de mes mauvais sorts. Je mesure la chance qui m'a été donnée de travailler avec vous et certains jours j'ai encore du mal à y croire. Je pouvais difficilement espérer meilleurs mentors dans cette entreprise un peu folle mais si enrichissante. Vous êtes exceptionnels, sachez-le.

Mais à quoi rimerait un tel projet sans une équipe compétente et courageuse pour l'évaluer ? Pour cela un immense merci à Brigitte Zanda, à Nicole Métrich, Anne-Sophie Bouvier, Evelyn Furi, Gérard Coquerel et Andreas Pack d'avoir accepté de libérer de leur temps pour joindre leur expertise à cette aventure. Je les remercie également pour leur intérêt et leur bienveillance lors de la soutenance.

Au quotidien, ce laboratoire est habité de gens exceptionnels sans qui le labo perdrait son âme. Merci à eux. Merci en particulier Tix pour ton redoutable sens de la pédagogie qui m'a si souvent éclairé au MEB, au sous-sol mais aussi au quotidien, pour ta présence et ta réactivité qui ont souvent donné à ce projet un nouveau souffle. Merci Delphine de m'avoir épaulée à chaque étape du développement de la platine et d'avoir su partager ta joie de vivre qui rend le sous-sol si accueillant. Merci Andreï, Nordine et Johan pour votre patience et votre expertise lors de ces nombreuses heures passées côte à côte devant la belle mais si capricieuse sonde ionique...

Merci Evelyn pour tes conseils avisés, notre escapade étasunienne, pour ton flegme en toute circonstance et pour tes mots toujours réconfortants même quand ton spectro fait des siennes. "Don't boo day, eat boudin !"

Merci Damien pour ton expertise salvatrice du Microdrill® "made in England". Merci aux postdocs, étoiles filantes de mes trois années de thèse Aurélien et Aurore pour tout ce que m'a apporté votre rencontre.

Merci Françoise de m'avoir prise sous ton aile, merci Isabelle, Aurélie et toute l'équipe administrative du CRPG pour votre redoutable efficacité, surtout quand tout a l'air perdu. Merci à toute l'équipe de chimie de m'avoir accueillie parmi vous à bras ouverts comme si

j'étais un peu chimiste aussi. Merci PYM pour la philosophie de comptoir et la musique, toujours salvatrice, merci Camille pour ta joie de vivre et ton regard sur le monde.

Un immense merci à toute l'équipe de thésards qui ont parcouru les couloirs durant mon épopée CRPGienne. Les premiers que j'ai admirés avec des étoiles plein les yeux (Sarah, Camille, Martin, les Guillaume, les Rémi, Maïa, Julien, Elodie, Florian, Léo, Romain) puis ceux pour qui être collègue rime aussi avec boire des canons et refaire le monde (Gaëlle et Yumi mes amazing co-bureaux, Paul, Imène, Rémi, Christine, Jesse, Lionel, Guillaume, Marine, Apauline, David, les Sébastien et tous ceux que je pourrai oublier).

Un merci particulier à toi ma Précie pour cette extraordinaire capacité que tu possèdes de me relever chaque fois que je tombe, et celle de lire dans mes pensées.

Je m'éloigne un peu du labo à présent car en dehors aussi, nombreux sont ceux qui m'ont épaulée au cours de ces années pas toujours souriantes. Merci d'abord à ma Siam', toujours là, contre vents et marées. C'est fou ce qu'on a vécu ensemble depuis ce bol de pâtes au gruyère, ce froid hiver de 2010. Merci aux clans Florentin-Fauris et Jannet pour le cocon d'amour et de confiance dans lequel vous m'emmaillotez si confortablement au quotidien. Merci à Deadmen et Skálmöld pour votre capacité à transformer une journée ordinaire en un moment épique grâce à votre talent. Merci aux Fines Lames de Stanislas de m'avoir accueillie si simplement lors de mes moments de répit. Merci aux membres exceptionnels du DCCÉ 2A : Noémie, Jean, Eric, le gros Jerem', Toffff, Amina et les autres pour la joie que m'a donné votre rencontre et nos galères partagées d'apprenti-profs. Merci à mes partenaires de crime de Hat Stuffff (avec 3f) Iñaki et Adrian pour tous ces moments libérateurs de musique en votre compagnie. Merci à mes deux boules de poil pour ~~leurs bêtises~~ leur chaleur et tous les quart d'heures de folie anti-dépressifs.

Pour finir, merci à toi, mon amour, mon homme, je pourrai bientôt dire "mon mari" (!), de m'avoir épaulée, ramassée, réconfortée, rassurée, aimée, nourrie, choyée, encouragée. Merci de toujours savoir me faire rire, rêver, espérer et t'aimer. Sans toi à mes côtés, rien de tout cela n'aurait été possible, j'en suis convaincue.

A Romain

A Yvonne

"Rien n'est solitaire, tout est solidaire. L'homme est solidaire avec la planète, la planète est solidaire avec le soleil, le soleil est solidaire avec l'étoile, l'étoile est solidaire avec la nébuleuse, la nébuleuse, groupe stellaire, est solidaire avec l'infini."

Victor Hugo

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ÉTUDE	3
I. Etude des premiers objets du Système Solaire, comprendre son origine	4
A. Les objets les plus primitifs du Système Solaire	6
B. Pétrologie et chimie des chondres	10
C. Les différents modèles d'origine des chondres	12
II. Etude des inclusions vitreuses et apport pour l'étude des chondres	18
CHAPITRE 2 : PROBLÉMATIQUE, OBJETS, MÉTHODES	26
I. Problématique : la compréhension de la formation des olivines des chondres de type I	27
II. Objets d'étude	28
A. Les chondrites	28
B. Les inclusions	28
III. Technique expérimentale : la platine chauffante ultra haute température - conception et développement	29
A. Résumé de l'article	30
B. Article scientifique : "A new heating stage for high temperature / low fO_2 conditions"	30
IV. Techniques analytiques	39
A. Microscope électronique à balayage et microsonde électronique : observations et analyses chimiques en éléments majeurs	39
B. Sonde ionique : analyses chimiques en éléments traces, volatils et isotopes	40
1. Principe général de fonctionnement de la microsonde ionique	40
2. Tomographie - cartographie chimique en 3D	43
3. Analyses de volatils	44
4. Analyses d'éléments traces et de REE	45
5. Analyses isotopiques du magnésium	45
CHAPITRE 3 : IMAGERIE 3D D'INCLUSIONS VITREUSES CONTENUES DANS LES OLIVINES D'ALLENDE	48
I. Abstract	50
II. Introduction	50
III. Analytical methods	53
A. Sample preparation	53
B. SIMS analyses	53

IV. Results	56
A. Chemical profiles at the interface glass inclusion-host olivine in synthetic samples	56
B. Chemical profiles in natural samples	57
C. Profiles comparison between synthetic glass inclusions and natural glass inclusions from Allende	59
V. Discussion	60
A. Expected chemical compositions at the glass/olivine interface	60
B. Analytic artefact.....	61
C. Implications for the absence of a boundary layer	61
D. Insight on parental magmas	62
VI. Conclusion	63
VII. Acknowledgements	63
VIII. References.....	63
 CHAPITRE 4 : L'ORIGINE DU SODIUM DANS LES INCLUSIONS VITREUSES DES OLIVINES D'ALLENDE ET DE JBILET WINSELWAN	 67
I. Résumé de l'article.....	68
II. Article sous presse	68
 CHAPITRE 5 : TENEURS EN ÉLÉMENTS TRACES DANS LES INCLUSIONS VITREUSES ET LEURS OLIVINES HÔTES, D'ALLENDE	 80
I. Etat de l'art	81
A. Les REE	81
B. Les REE dans les inclusions	81
II. Techniques analytiques.....	86
A. Préparation des échantillons et analyse des majeurs	86
B. Réglages de la sonde ionique.....	88
III. Résultats	93
IV. Discussion	96
A. Comparaison avec les données de la littérature	97
B. Coefficients de partage olivine - inclusion	98
C. Composition du magma parent	101
D. Implications sur la formation des olivines et des chondres.....	106
V. Conclusion	108

CHAPITRE 6 : SYNTHÈSE DE WHISKERS DE FORSTÉRITE ET DE PÉRICLASE À HAUTE TEMPÉRATURE.....111

I. Un bref état de l'art..... 113

- A. Whisker : définition et caractéristiques..... 113
- B. Environnements de croissance naturelle des whiskers 114
- C. Mécanismes de croissance des whiskers 114
 - 1. Les modèles de dislocation 115
 - 2. Les modèles de (re) cristallisation 115
 - 3. Les modèles liés au stress 116
 - 4. La croissance des whiskers, un mystère encore entier..... 117
- D. Synthèse expérimentale des whiskers..... 117
 - 1. Le cas des whiskers de métal..... 117
 - 2. Synthèse et utilisation industrielle des whiskers de périclase..... 117
 - 3. Synthèse de whiskers organiques..... 119
 - 4. Synthèse d'autre whiskers, oxydes et silicates 119

II. Matériel et analyses..... 120

- A. Échantillons de départ 120
- B. Dispositif expérimental 120
- C. Techniques analytiques 124
 - 1. SIMS 125

III. Résultats 126

- A. Morphologie / Croissance..... 126
 - 1. Cas du périclase 127
 - 2. Cas de la forstérite..... 128
- B. Isotopie du magnésium 130

IV. Discussion 133

- A. Un nouvel environnement propice à la croissance des cristaux de périclase 133
- B. Nouveau protocole de synthèse de cristaux d'olivine en milieu réduit et à très haute température.. 134
- C. Absence de liquide lors de la formation des cristaux 135
- D. Implications sur la formation des olivines extra-terrestres 135
- E. Implication pour la synthèse industrielle de whiskers..... 136

V. Conclusion et perspectives..... 137

- A. Conclusions 137
- B. Perspectives..... 137
 - 1. Synthèse de whiskers et croissance contrôlée 137
 - 2. Un outil pour étudier le mécanisme de la formation des whiskers..... 137
 - 3. Une nouvelle approche pour l'étude structurale des olivines 138
 - 4. Vers un nouveau modèle de formation des cristaux à partir de gaz 138

CONCLUSIONS139

RÉFÉRENCES144

ANNEXES159

INTRODUCTION

Paul Valéry écrivait en 1943 dans *Tel quel II* : "L'espace est un corps imaginaire comme le temps un mouvement fictif". Cette phrase résume la complexité à laquelle est confrontée l'Humanité, depuis des millénaires, dès lors qu'il s'agit d'appréhender l'Espace dans lequel elle évolue. La communauté scientifique s'attelle à décrypter l'histoire de son monde, sans doute depuis plus longtemps que les traces qu'elle a laissées. L'une des façons de lever le voile est de revenir à l'origine de sa formation.

Cette thèse a pour objectif d'apporter une nouvelle pierre à l'édifice, et s'attache à la compréhension des débuts de notre monde en étudiant la jeunesse du Système Solaire.

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ÉTUDE

I. ETUDE DES PREMIERS OBJETS DU SYSTÈME SOLAIRE, COMPRENDRE SON ORIGINE	4
A. Les objets les plus primitifs du Système Solaire.....	6
B. Pétrologie et chimie des chondres	10
C. Les différents modèles d'origine des chondres.....	12
II. ETUDE DES INCLUSIONS VITREUSES ET APPORT POUR L'ÉTUDE DES CHONDRES	18

Ce premier chapitre présente le contexte général concernant la physique et la chimie du Système Solaire et les modèles aujourd'hui acceptés - ou discutés - à partir desquels nous essayons de retracer la formation des premiers solides du Système Solaire.

I. ETUDE DES PREMIERS OBJETS DU SYSTÈME SOLAIRE, COMPRENDRE SON ORIGINE

Les étoiles se forment à partir de la condensation de nuages moléculaires froids et denses (Figure 1) contenant majoritairement du dihydrogène et de l'hélium (*Shu et al., 1987*).

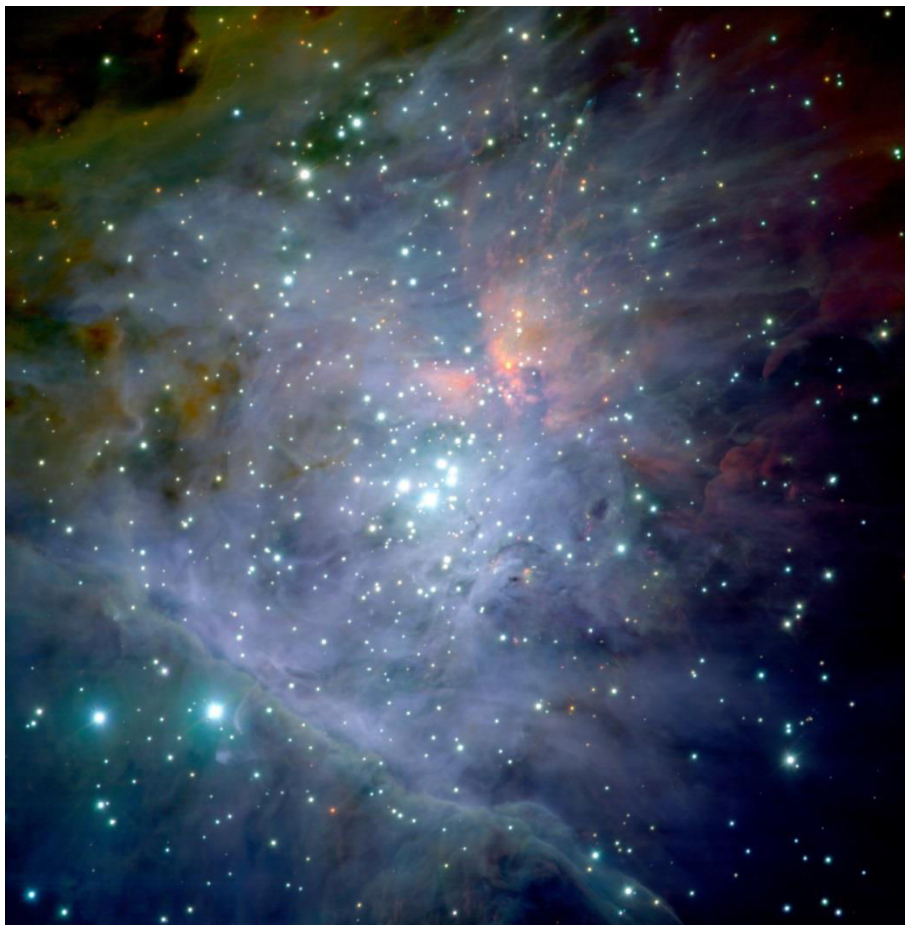


Figure 1 : Image en couleurs composites de la partie centrale de la nébuleuse d'Orion (M42), basée sur 81 images infrarouges en multimode obtenues avec l'instrument ISAAC sur le télescope VLT (Very Large Telescope) de l'ESO (European Southern Observatory) à l'observatoire de Paranal. On voit au centre de l'image les étoiles du trapèze, associées à un cluster d'un millier d'étoiles vieilles d'un million d'années environ. Crédit image : ESO/M. McCaughrean et al. (AIP).

Dans ces nuages, on trouve également des composés organiques, des glaces et des poussières silicatées. Les données issues d'observations d'étoiles jeunes montrent que le champ magnétique et la turbulence sont deux paramètres primordiaux de la physique du nuage moléculaire (*Crutcher, 2004*). La contraction lente du nuage (*Zuckerman and Palmer, 1975*) (Figure 2), c'est-à-dire le premier stade de son évolution, détermine le lieu de formation de celle-ci. Un noyau dense enrobé d'un nuage se forme alors. On parle d' "objet de classe 0". Cet

effondrement gravitaire se poursuit lors d'une phase dite "protostellaire" au cours de laquelle la température du cœur dense augmente jusqu'à provoquer la dissociation du dihydrogène, générant un nouvel effondrement et la naissance de ce que l'on appelle "la protoétoile" ou "objet de classe I". Ce deuxième effondrement est accompagné de la création d'un moment cinétique de l'étoile, qui permet la formation d'un disque dit "protostellaire". La température et le champ magnétique de la protoétoile favorisent alors l'ionisation du gaz. Une partie de l'énergie est dissipée par l'expulsion de plasma, formant d'importants transferts de matière entre la protoétoile et l'espace interstellaire, on parle de "jets bipolaires". Dans le même temps, une accréation importante de matière s'opère, depuis le disque vers le Soleil jeune. Débute alors la fusion du deutérium puis de l'hydrogène et la protoétoile entre dans la phase dite "T-Tauri" (objet de classe II puis III) (*André et al., 1993*). L'enveloppe de gaz qui l'entoure disparaît progressivement, les jets bipolaires cessent et l'accréation de matière vers le Soleil ralentit (*Figure 2d*).

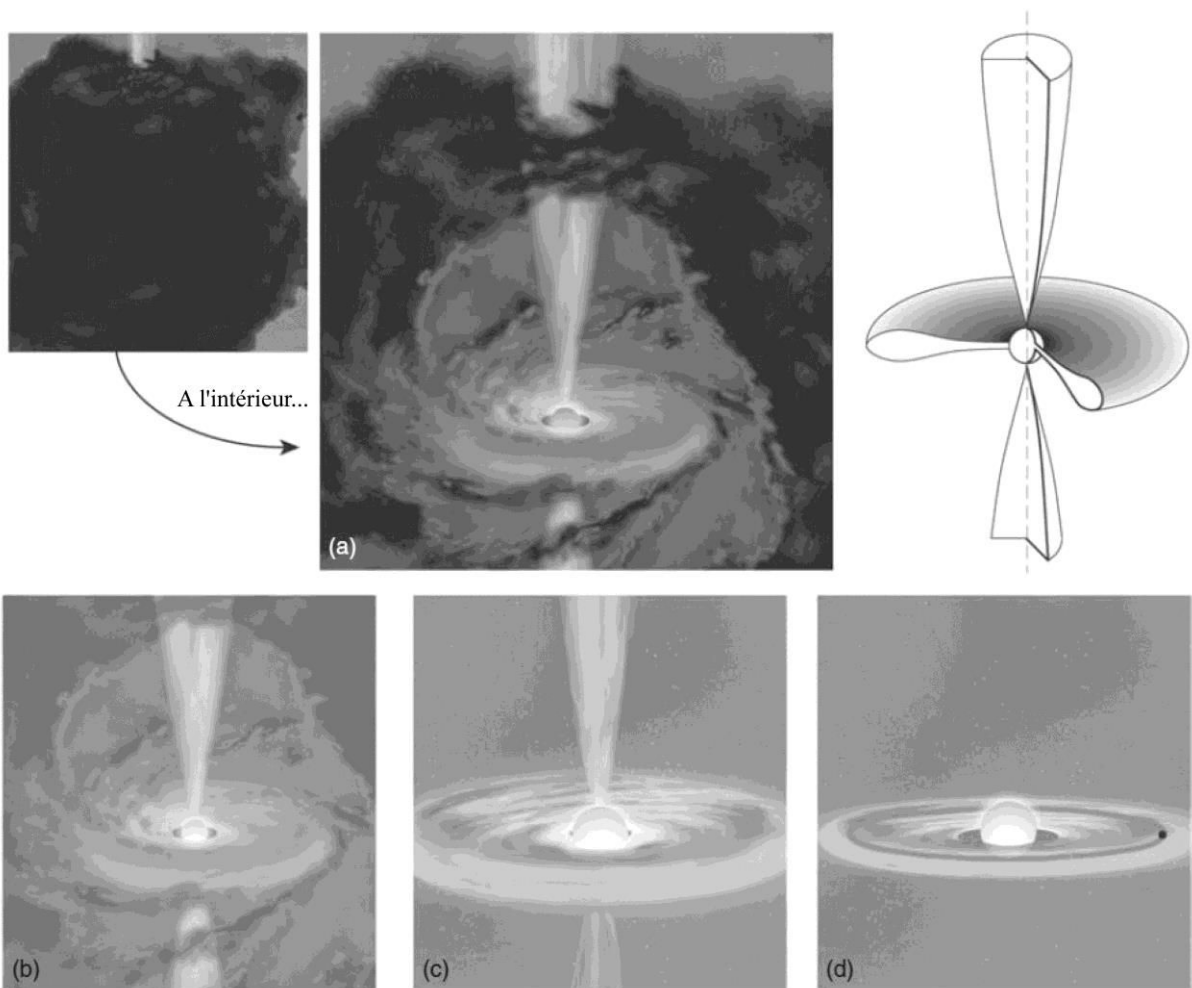


Figure 2 : Vue artistique des quatre stades observés de la formation d'une étoile. (a) Objet de classe 0 : un noyau hydrostatique emballé dans un disque d'accréation dense. De forts jets bipolaires s'échappent pour libérer le moment angulaire. (b) Objet de classe I : protoétoile à la fin de sa phase d'accréation principale. (c) Objet de classe II (étoile T-Tauri) : étoile lors de sa pré-séquence principale, avec un disque protoplanétaire optiquement opaque. (d) Objet de classe III (étoile T-Tauri nue) : l'étoile a un disque optiquement fin et peut donc être observée directement. (d'après *McSween and Huss, 2010*).

Le disque, encore principalement formé de gaz, commence alors à refroidir et à condenser les premiers solides, qui s'accrèteront pour former planétésimaux, embryons de planètes et pour finir, les planètes elles-mêmes (*Rice, 2014*).

Cette période T-Tauri dure au plus 10 Ma (*Hernández et al., 2007*) et c'est pendant celle-ci que se sont formées les météorites. Celles-ci sont donc à même de nous renseigner sur l'évolution précoce du disque et les différentes étapes entre la formation des premiers solides et celle des planètes.

A. Les objets les plus primitifs du Système Solaire

Les météorites sont la source principale de matériel extra-terrestre sur Terre. On appelle "météorite" tout morceau de roche provenant de l'espace et tombant sur la Terre. Les météorites sont connues des hommes depuis des milliers d'années, elles ont longtemps été des objets de culte et utilisées pour fabriquer armes et bijoux. Elles ne sont devenues des objets d'étude que depuis la fin du 18^e siècle. Ce sont 20 000 tonnes de matériaux qui tombent chaque année sur Terre, avec une vitesse moyenne de 20 km/s. La grande majorité correspond à des poussières, et environ 10 tonnes correspondent à des météorites. 90% de leur masse initiale est perdue lors de leur entrée dans l'atmosphère. Elles sont classées dans deux catégories, "chutes" ou "trouvailles", selon que l'on a observé leur chute ou qu'elles ont été découvertes sur Terre sans que leur chute n'ait été observée.

Ces roches extra-terrestres se distinguent en deux groupes : d'une part les météorites dites différenciées, qui sont des éclats de corps planétaires différenciés comme les météorites de fer ou les achondrites (météorites lunaires ou martiennes, etc.), d'autre part les chondrites, météorites dites non différenciées, qui comptent pour 86% de la collection existante (*McSween and Huss, 2010*).

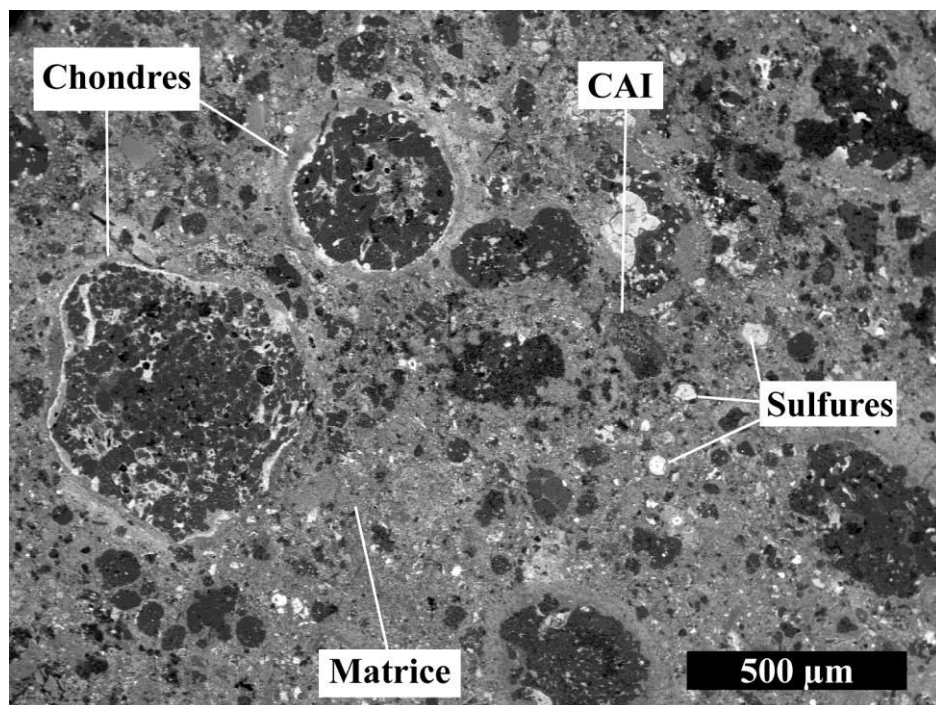


Figure 3 : Image BSE d'une section de la chondrite de Jbilet Winselwan (CM2) prise au microscope électronique à balayage.

Ces chondrites sont les "roches sédimentaires" du Système Solaire, en ce sens qu'elles sont des agrégats de divers matériaux. On y trouve en particulier des inclusions réfractaires riches en calcium et aluminium (CAI pour "Ca-Al-rich Inclusions"), les chondres, ainsi que, parfois, des billes de métal et/ou des sulfures, emballés dans une matrice à grain fin ([Figure 3](#)).

Les chondrites elles-mêmes sont classées en 15 groupes, en fonction du pourcentage volumique de leurs éléments constitutifs (chondres, CAI, métal, matrice), du diamètre moyen des chondres etc. ([Tableau 1](#)).

Group	Refract. lith./Mg rel. CI ^a	CAI (vol.%)	Chondrule avg. dia. (mm)	Chondrules (vol.%) ^b	Metal (vol.%)	Matrix (vol.%) ^c	Fall frequency (%) ^d	Examples
Carbonaceous								
CI	1.00	<0.01	None	<5	<0.01	95	0.5	Ivuna, Orgueil
CM	1.15	1.2	0.3	20	0.1	70	1.6	Murchison
CO	1.13	1.0	0.15	40	1-5	30	0.5	Ornans
CV	1.35	3.0	1.0	45	0-5	40	0.6	Vigarano, Allende
CR	1.03	0.12	0.7	50-60	5-8	30-50	0.3	Renazzo
CH	1.00	0.1	0.02-0.09	~70	20	5	0	ALH 85085
CB _a	1.0	<0.1	~5	40	60	<5	0	Bencubbin
CB _b	1.4	0.1	~0.5	30	70	<5	0	QUE 94411
CK	1.21	0.2	0.8	15	<0.01	75	0.2	Karoonda
Ordinary								
H	0.93	0.01-0.2	0.3	60-80	8	10-15	34.4	Dhajala
L	0.94	<0.1	0.5	60-80	3	10-15	38.1	Khohar
LL	0.90	<0.1	0.6	60-80	1.5	10-15	7.8	Semarkona
Enstatite								
EH	0.87	<0.1	0.2	60-80	8	<0.1-10	0.9	Qingzhen, Abee
EL	0.83	<0.1	0.6	60-80	15	<0.1-10	0.8	Hvittis
Other								
K	0.9	<0.1	0.6	20-30	6-9	70	0.1	Kakangari
R	0.95	<0.1	0.4	>40	<0.1	35	0.1	Rumuruti

Tableau 1 : Abondances en inclusions réfractaires, chondres, billes de métal Fe-Ni, matrice et autres propriétés clés des différents groupes de chondrites (d'après *Scott and Krot, 2014*). ^a Rapport moyen entre les éléments lithophiles et le magnésium, normalisé aux chondrites CI ; ^b comprend les fragments de chondres et les silicates considérés comme des fragments de chondres ; ^c comprend les clastes riches en matrice, qui comptent pour toutes les matrices dans les chondrites CH et CB_b (*Greshake et al., 2002*); ^d fréquence des chutes basée sur 918 chutes de météorites différenciées et chondrites classifiées (*Grady, 2000*).

		Types pétrologiques					
		Altération aqueuse			Métamorphisme thermique		
		1	2	3	4	5	6
Clans des chondrites	Carbonées	CI	CI1				
		CM	CM1	CM2			
		CR	CR1	CR2	CR3		
		CB			CB3		
		CH			CH3		
		CV			CV3		
	Ordinaires	CO			CO3		
		CK			CK3	CK4	CK5
		H			H3	H4	H5
		L			L3	L4	L5
		LL			LL3	LL4	LL5
		R			R3	R4	
	Enstatite	K			K3		
		EH			EH3	EH4	EH5
		EL			EL3		EL5
							EL6

Tableau 2 : Chondrites classées par type pétrologique 1 à 6, par clan et par groupe (modifié d'après *McSween and Huss, 2010*). Les types de météorites étudiées dans cette thèse sont indiqués en vert.

Une quinzaine de chondrites ne rentrent toutefois dans aucun groupe de ce classement.

Les chondrites de composition CI possèdent une composition très proche de celle de la photosphère solaire et sont utilisées comme référence de la composition du Système Solaire jeune (*Palme, 1988; Wasson and Kallemeyn, 1988; Anders and Grevesse, 1989; McDonough and Sun, 1995; Lodders et al., 2003*). Les chondrites sont aussi généralement classées par "type pétrologique" ([Tableau 2](#)). Les types pétrologiques 2 et 1 sont interprétés comme des degrés croissants d'altération aqueuse (serpentine, fer oxydé), alors que les types pétrologiques de 3 à 6 sont

interprétés comme des degrés croissants de métamorphisme thermique (Tableau 3, page suivante).

Criterion	1	2	3	4	5	6	7
Homogeneity of olivine compositions	—	>5% mean deviations		≤5%	Homogeneous		
Structural state of low-Ca pyroxene	—	Predominantly monoclinic		>20% monoclinic	≤20% monoclinic	Orthorhombic	
Feldspar	—	Minor primary grains		Secondary <2-μm grains	Secondary 2–50-μm grains	Secondary >50-μm grains	
Chondrule glass	Altered or absent	Mostly altered, some preserved	Clear, isotropic	Devitrified	Absent		
Metal: Maximum Ni (wt%)	—	<20 taenite minor or absent	>20 kamacite and taenite in exsolution relationship				
Sulfides: Mean Ni (wt%)	—	>0.5	<0.5				
Matrix	Fine grained opaque	Mostly fine-grained opaque	Opaque to transparent	Transparent, recrystallized			
Chondrule-matrix integration	No chondrules	Sharp chondrule boundaries		Some chondrules can be discerned, fewer sharp edges		Chondrules poorly delineated	Primary textures destroyed
Carbon (wt%)	3–5	0.8–2.6	0.2–1	<0.2			
Water (wt%)	18–22	2–16	0.3–3	<1.5			

Tableau 3 : Sommaire des critères de classification des chondrites d'après leur type pétrologique, (d'après Weisberg *et al.*, 2006).

Les chondrites les plus primitives sont donc celles de type pétrologique 3.

Les chondrites et leurs composants sont parmi les objets datés comme étant les plus anciens du Système Solaire.

De nombreux géochronomètres à vie courte : ^{26}Al - ^{26}Mg , ^{53}Mn - ^{53}Cr , ^{129}I - ^{129}Xe (Davis and McKeegan, 2014 et références incluses) ou longue : ^{107}Pb - ^{108}Pb (Paterson, 1956; Amelin *et al.*, 2002), ^{182}Hf / ^{180}Hf (Wadhwa, 2014 et références incluses), U-Pb (Amelin *et al.*, 2010) ont en effet été utilisés pour dater les premiers solides du Système Solaire (Figure 4).

Les objets les plus vieux jamais datés selon les quatre méthodes sont les CAI, datés à $4\,567,30 \pm 0,16$ Ma (Connelly *et al.*, 2012; Ivanova, 2016). Ce sont vraisemblablement les plus vieux objets appartenant au Système Solaire. On considère donc l'âge du début du Système Solaire comme celui du plus vieux CAI. De nombreuses datations, notamment par la méthode ^{26}Al - ^{26}Mg , montrent que la majeure partie des chondres s'est formée 2 à 3 Ma après les CAI (McSween and Huss, 2010 et références incluses). Certaines météorites de fer, des météorites différenciées donc, comme Negrillos et Gibeon (^{182}Hf - ^{180}Hf) (Burkhardt *et al.*, 2008), sont datées environ 1 à 2 Ma après la formation des CAI.

Ces résultats semblent se confirmer avec une étude récente rapprochant les âges modèles Hf-W de formation des corps parents des météorites de fer à 2 Ma de celle des CAI (Burkhardt *et al.*, 2012).

La formation des cumulats d'olivine constituant les pallasites a également été datée autour de 1,24 Ma après les CAI (Baker *et al.*, 2012). Les calculs suggèrent que la différenciation des

planétésimaux a démarré dès $0,25 \pm 0,15$ Ma après la formation des CAI (*Schiller et al., 2015*). Cela signifie que la formation et la différenciation des premiers corps ont eu lieu de manière très précoce dans l'histoire du Système Solaire.

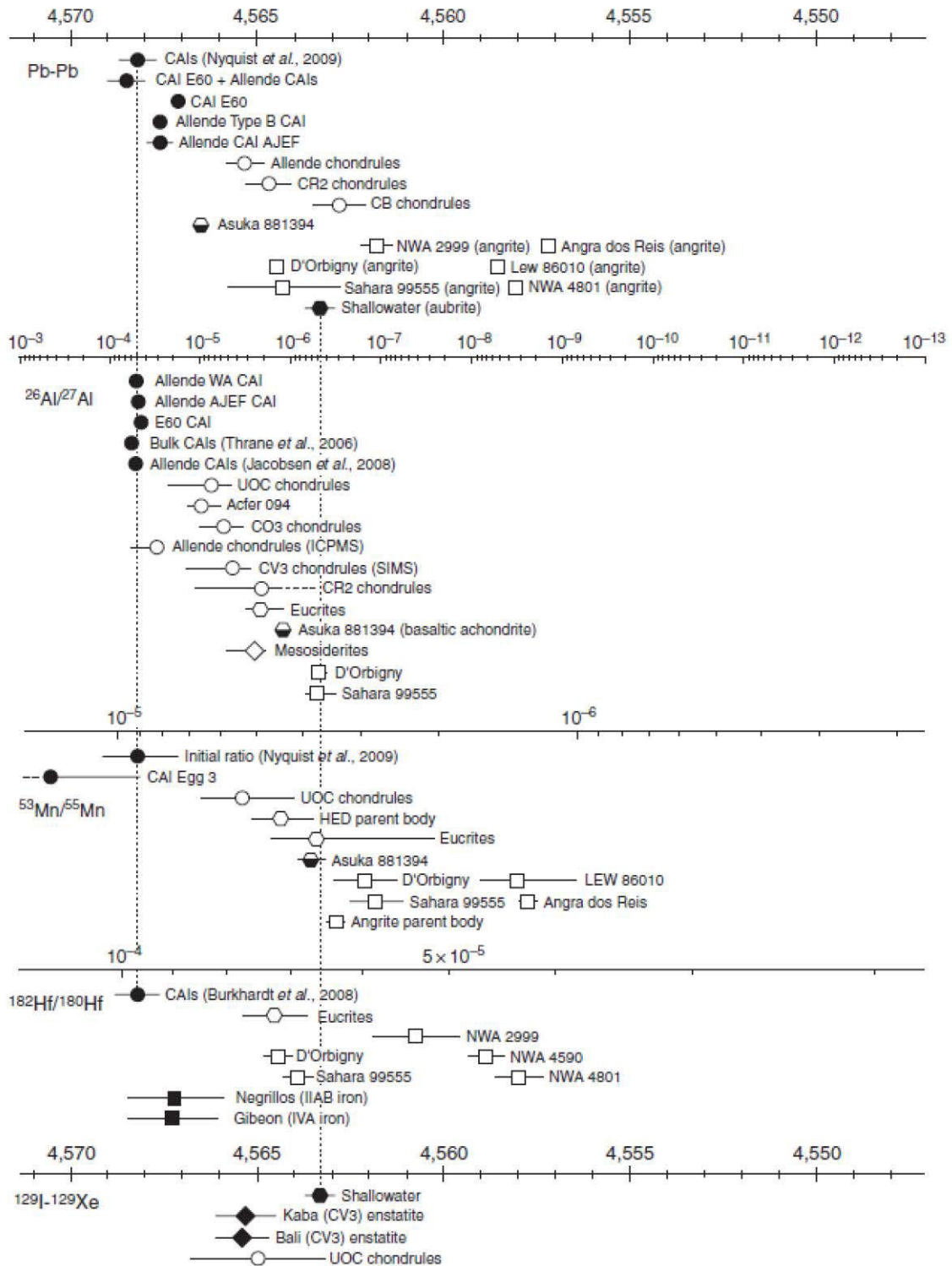


Figure 4 : Chronologie de formation des composants primitifs des chondrites et des météorites différenciées dans le Système Solaire jeune tel qu'enregistrés par cinq radiochronomètres (d'après *McSween and Huss, 2010*).

La communauté scientifique a longtemps pensé que les corps différenciés étaient postérieurs aux corps non différenciés, du fait qu'ils étaient "évolus". En effet, les corps non différenciés sont formés à partir de CAI et de chondres, dont les éléments principaux se suivent quasi parfaitement dans la séquence de condensation (*Grossman and Larimer, 1974*) d'un gaz de composition solaire. Les corps parents des chondrites se seraient donc accrétés à partir de ces objets, puis, pour les plus volumineux, auraient formé les corps parents des achondrites. Ces corps auraient en effet atteint des températures suffisantes pour fondre et se différencier en un noyau métallique, un manteau silicaté de composition globalement péricrotitique et une croûte de composition basaltique (*Nichols, 2006*). Cependant, le fait que les deux types de météorites (chondrites et achondrites) soient datés très tôt dans l'histoire du Système Solaire suggère plutôt que les deux types de corps parents sont contemporains. Un problème supplémentaire à ce modèle réside dans le fait que de nombreux chondres sont datés postérieurement à ces objets différenciés.

Les chondrites et leurs composants se sont donc formés au sein du disque protoplanétaire, pendant les premiers millions d'années d'existence du Système Solaire. D'après les âges mesurés sur les CAI et les chondres, il semble que ces météorites aient conservé des informations sur les conditions de formation de leurs constituants. A ce titre, les chondrites sont des outils privilégiés pour comprendre la formation des premiers solides du Système Solaire ainsi que les processus à l'œuvre lors de la formation des premiers corps planétaires. Les chondres, en particulier, sont contemporains de la formation des corps non différenciés et différenciés. Comprendre leur formation semble donc une clé indispensable à la compréhension de la jeunesse de notre Système Solaire.

B. Pétrologie et chimie des chondres

Les chondres sont des billes de matériel igné avec des tailles allant de la centaine de micromètres à quelques millimètres (*Friedrich et al., 2015 et références incluses*). En termes de minéralogie, ils sont composés en majorité de minéraux silicatés, principalement d'olivine et de pyroxène présents en quantité variable dans une mésostase plus ou moins vitreuse. Certains chondres contiennent également du métal et/ou des sulfures. Ils présentent une large gamme de textures allant de porphyritiques à dendritiques. Les chondres à gros grain (porphyritiques ou barrés) sont classés en deux groupes, qui dépendent de l'état redox du fer qu'ils contiennent. Si le fer est présent sous forme métallique, les chondres appartiennent au groupe dit de "type I", s'il est présent sous forme oxydée, le groupe est dit de "type II". Dans les chondres de type I, les olivines sont riches en magnésium, donc forstéritiques (la forstérite est le pôle magnésien de l'olivine de formule : Mg_2SiO_4). Dans les chondres de type II, elles sont fayalitiques (la fayalite est le pôle ferrique de l'olivine, de formule : Fe_2SiO_4) (*McSween, 1977*). Les chondres de type II sont plus riches en éléments volatils et modérément volatils (Na, K, Mn, Cr, Si et Fe) que ceux de type I (*Jones, 1994*).

Si le chondre porphyritique est composé uniquement d'olivine, on parle de PO (Porphyritic Olivine), s'il contient olivine et pyroxène, de POP (Porphyritic Olivine and Pyroxene) et s'il ne contient que du pyroxène, de PP (Porphyritic Pyroxene). On peut aussi trouver des chondres formés d'olivines dendritiques, que l'on dit "barrés" et que l'on appelle BO (pour

Barred Olivine), ou des chondres dits "radiés" s'il s'agit de pyroxène, que l'on appelle RP (pour Radial Pyroxene). Il existe également des chondres entièrement vitreux (*Connolly and Hewins, 1995*). On trouve souvent, dans la matrice des chondrites, des cristaux isolés d'olivine (plus rarement de pyroxène) qui pourraient être issus de chondres (*Libourel et Chaussidon, 2011*). Quelques exemples de ces textures sont présentés dans la [Figure 5](#). Bon nombre de chondres se présentent sous forme de fragments ou sont moulés autour d'un autre chondre. Certains n'ont pas assez fondu pour acquérir une forme ronde (*Zanda, 2004*).

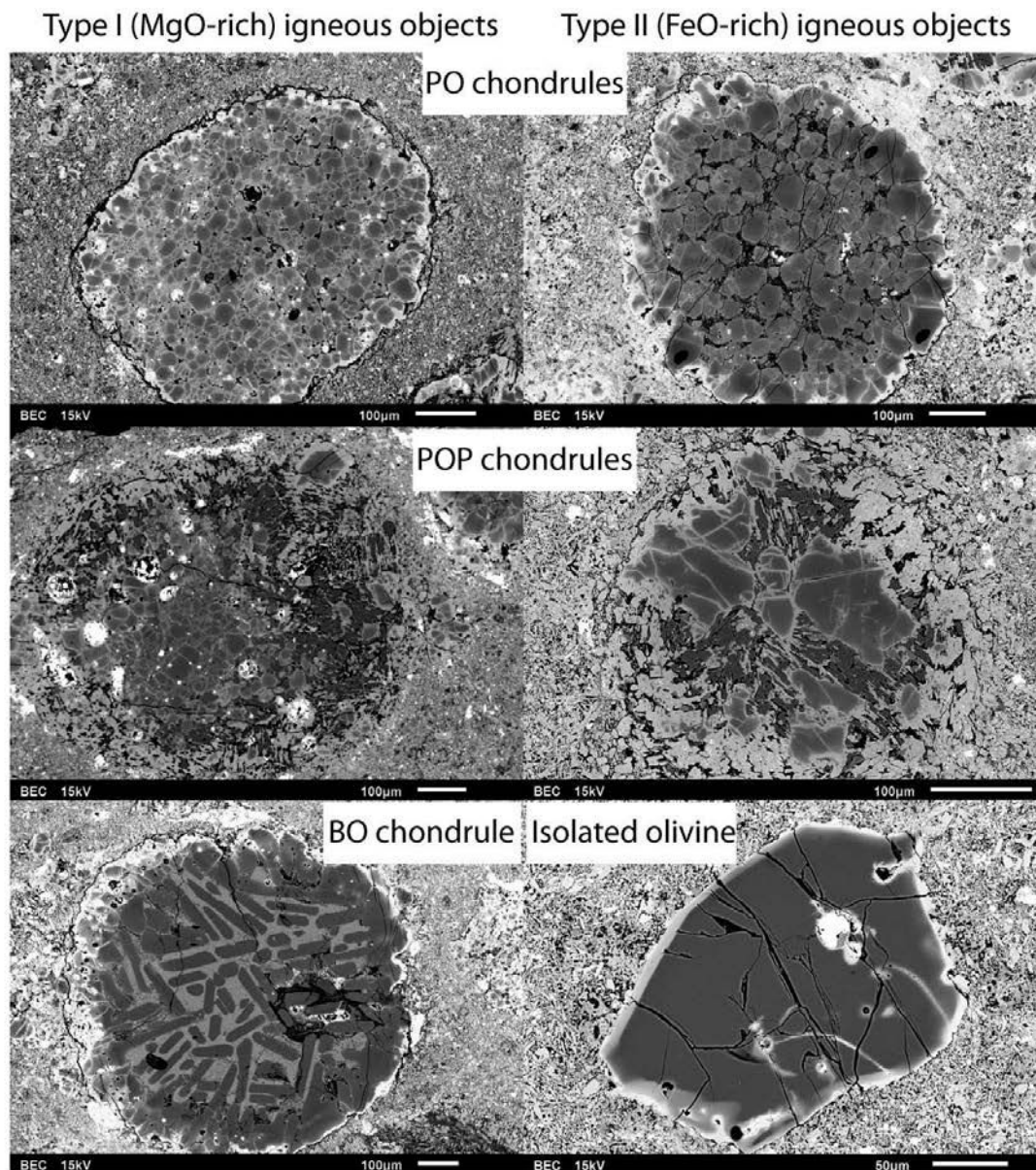


Figure 5 : Images BSE réalisées au MEB présentant des exemples de textures possibles des chondres de type I et II observées dans la chondrite Allende (CV3). L'image en bas à droite correspond à une olivine isolée dans la matrice d'Allende.

C. Les différents modèles d'origine des chondres

De nombreuses questions demeurent quant aux conditions physico-chimiques présentes dans l'environnement de formation de ces objets. La séquence de condensation des éléments dans la nébuleuse solaire (*Grossman and Larimer, 1974*) (*Figure 6*) suggère que la suite logique à la formation par condensation d'inclusions riches en Ca et en Al est la formation de silicates riches en Mg. En conséquence, il a été proposé que des olivines, susceptibles d'être des précurseurs des chondres, se soient formées par condensation directe de liquide (hypothèse peu favorisée aujourd'hui) ou par condensation de poussières présentes dans le gaz nébulaire (*Grossman et al., 1988 et références incluses*).

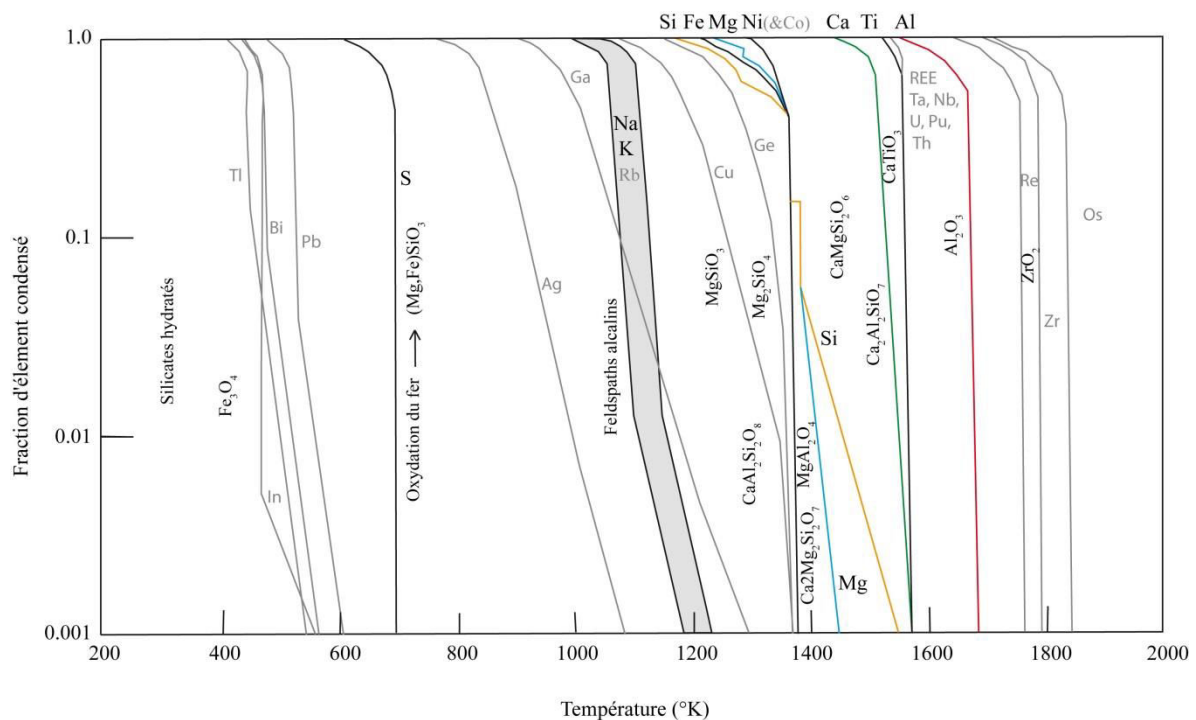


Figure 6 : Condensation des éléments à partir d'un gaz de composition solaire à une pression totale de 10^{-4} atm. Les formules chimiques des phases condensées stables sont écrites sous la température à laquelle ils deviennent stables. (Modifié d'après *Grossman and Larimer, 1974*). Al apparaît en rouge, Ca en vert, Mg en bleu et Si en jaune. Na et K ont leur limite de condensation dans l'aire grisée.

Dans ce cas, les olivines des chondres pourraient donc être (1) formées par condensation indirecte, donc elles seraient reliques au sein des chondres ou (2) magmatiques, formées directement dans la mésostase du chondre après fusion complète des précurseurs. Il est donc nécessaire d'identifier la source de chaleur qui permet au disque d'atteindre de telles températures (1 400 °K soit 1 670 °C pour la condensation d'olivines, d'après la séquence de Grossman et Larimer).

Plusieurs sources ont été proposées au cours du temps. Des modèles de chauffage brutaux par éruptions solaires ont d'abord été développés (*Huss, 1988*) mais sont restés sans suite. Un peu plus tard, les décharges électriques, dites "lightning" (*Love et al., 1995*) ont été considérées,

avant d'être écartées car les expériences réalisées par électrocution de poussière nanométrique (Güttler *et al.*, 2008) montrent que la chauffe par décharge électrique n'est pas suffisamment efficace et qu'en cas de formation d'agrégats, la porosité est élevée et aucune fusion n'est observée.

De plus, il a été établi que les taux de refroidissement des chondres résultants d'un tel procédé étaient trop élevés (moins d'une minute entre la température maximale et la température ambiante) pour produire les textures observées au sein des chondres (notamment porphyritiques et barrés) qui nécessitent une vitesse de refroidissement de l'ordre de 10-1 000 °C/h (Desch *et al.*, 2012 et références incluses). Le modèle des vents X dit "X-wind" a ensuite été proposé par Shu et collaborateurs (Shu and Shang, 1997; Shang *et al.*, 2000), de manière contemporaine au modèle des ondes de choc de Desch and Connolly, 2002 (choc gravitationnel dirigé par instabilité) et au modèle des arcs de choc planétésimaux "planetesimal bow-shocks" (Weidenschilling *et al.*, 1998).

Le modèle des vents X (Figure 7) est basé sur l'interaction entre le champ magnétique présent autour de l'étoile et le disque environnant, qui entretient une lacune de matière entre l'étoile et le disque. Lorsque les particules du disque se rapprochent de l'étoile et atteignent la partie interne du disque (que l'on appelle la région X), elles peuvent emprunter deux chemins : le matériel qui orbite rapidement est projeté le long des lignes de champ magnétique (produisant les vents X) alors que les particules orbitant lentement tombent dans l'étoile. Le chauffage solaire intense dans la région X pourrait permettre de former CAI et chondres avant que ceux-ci soient éjectés hors du plan nébulaire puis ré-accrétés au disque, à plus grande distance de l'étoile.

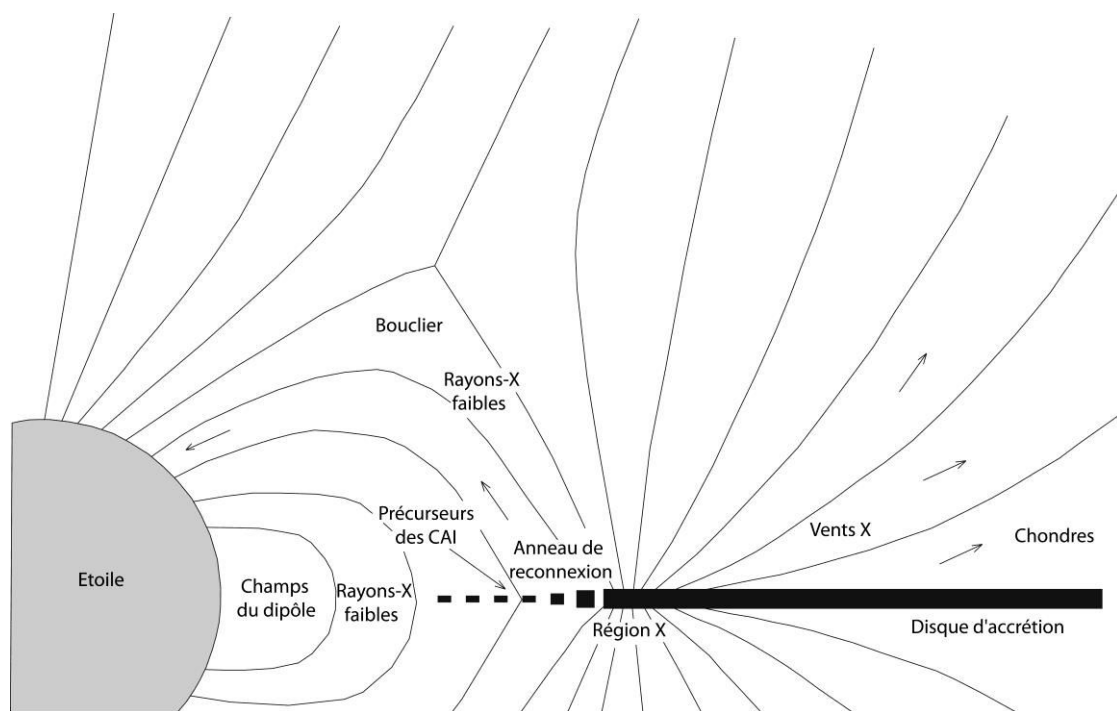


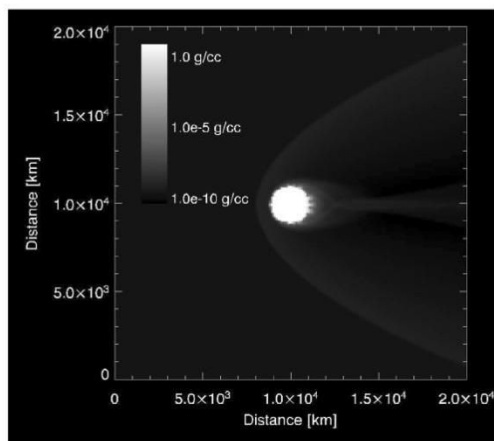
Figure 7 : Dessin schématique du modèle des vents X (modifié d'après Shu and Shang, 1997)



Figure 9 : Photographies en couleurs imposées d'arcs de chocs cosmiques (2016). Ils ont lieu lorsque des étoiles massives se déplacent, poussant le matériel devant elles. A cette occasion des vents à grande vitesse frappent contre ce matériel comprimé. De ce phénomène résulte un assemblage de matériel chaud qui brille en lumière infrarouge (en rouge). Le vert correspond à la poussière et le bleu aux étoiles. Les deux premières images sont prises par le télescope Spitzer, celle de droite par le télescope WISE. (Crédits : <https://www.nasa.gov/image-feature/jpl/bow-shocks-in-space>)

Le modèle des ondes de choc propose que le passage d'ondes de choc au travers de la nébuleuse soit responsable de la fonte des agrégats de poussière afin de former des chondres.

a.



b.

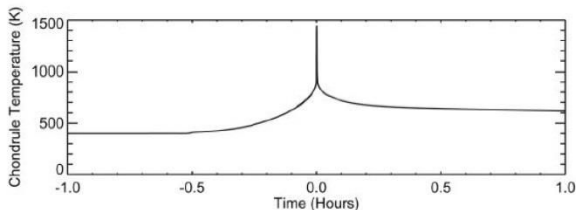


Figure 8 : (a.) Simulation d'un flux de gaz autour d'un planétésimal de 1 000 km de rayon (représenté par l'objet blanc au centre). La densité du gaz est représentée en nuances de gris. Le gaz arrive par la gauche à 8 km/s, une densité de 10^{-9} g/cm⁻³ et à une température de 400 K, (d'après Ciesla et al., 2004) (b.) Evolution de la température d'une particule de la taille d'un chondre qui rencontre un choc de 30 km de large se déplaçant à 6 km/s.

Dans ce modèle, les agrégats de poussière sont chauffés au cours de leur traversée de l'onde de choc par radiation à partir du gaz chaud qui suit l'onde. Les ondes de choc pourraient être générées soit par instabilités gravitationnelles dans l'extérieur du disque, soit par le passage de protoplanètes géantes dans le disque.

On observe ce phénomène à l'échelle des étoiles (Figure 9).

Une variante à ce modèle est le modèle des "arcs de choc planétésimaux". Ce modèle est également basé sur la propagation d'ondes de choc avec un gaz dynamique, mais celles-ci sont cette fois-ci produites par des chocs entre planétésimaux en orbite excentrique (à cause de la formation de Jupiter) (Figure 8a). En amont de l'arc de choc, la température augmente suffisamment pour faire fondre des poussières silicatées (Figure 8b).

Le modèle des vents X fut critiqué à cause de certaines incohérences physiques et thermiques entre le modèle et les contraintes découlant de l'observation des chondres. En particulier ce modèle atteint difficilement une

température égale ou supérieure à 2 000 K pourtant nécessaire à la formation des chondres. De plus, la température ambiante sur le lieu de formation des chondres doit être inférieure à 650 K puisqu'ils contiennent des phases sulfurées comme la troïlite) qui ne condensent que sous cette température (*Rubin, 1999*). Ceci n'est pas possible dans le modèle des vents X qui requiert une température ambiante de 900 K au minimum sur le site de formation des chondres (*Desch et al., 2010*). Deux modèles sont communément acceptés : le modèle des ondes de choc et celui des arcs de choc planétésimaux, ce dernier étant moins considéré car moins bien contraint (*Desch et al., 2012*).

Les chondres des chondrites CB_b et CH ont des textures inhabituelles et enregistrent des compositions chimiques et isotopiques qui vont effectivement dans le sens d'une formation par condensation directe à partir d'un panache de gaz et de liquide formé par un impact à grande vitesse (*Krot et al., 2005*) mais si c'est le cas, il semble qu'il s'agisse d'un événement exceptionnel dans le disque, et non représentatif de l'ensemble des chondres (*Gounelle et al., 2007; Krot et al., 2012*).

Un autre faisceau d'arguments existe en faveur d'une autre hypothèse : une origine planétésimale des cristaux. Selon cette hypothèse, les cristaux ne sont pas formés dans le chondre, ni dans le nuage nébulaire, mais sur un planétésimal, donc dans un réservoir magmatique de grande ampleur. Les olivines des chondres seraient donc formées par des processus magmatiques mais seraient héritées (c'est-à-dire qu'elles ne se sont pas formées au sein du chondre mais au cours d'un processus antérieure à la formation de celui-ci).

Par exemple, à ce jour, aucune étude expérimentale n'a pu reproduire de textures synthétiques similaires à celles observées dans les chondres à partir de gaz. En particulier, la granulométrie des cristaux synthétisés sont inférieurs d'un ordre de grandeur à la taille des olivines des chondres (*Kobatake et al., 2008*). De plus, Libourel et Krot (*Libourel et Krot, 2007*), ont observé au sein des chondres de type I des agrégats d'olivine porphyriques possédant une texture granoblastique, qui se caractérise notamment par une taille importante des cristaux et la présence de joints triples à 120° entre les olivines. Cette texture granoblastique nécessite une agglomération et un chauffage prolongé à une température supérieure à 1 000 °C, ce qui n'est pas courant dans le disque protoplanétaire. Les auteurs suggèrent que ces agrégats pourraient correspondre, minéralogiquement et pétrographiquement à des fragments dunitiques de manteau issus de la fragmentation de corps différenciés ou métamorphisés thermiquement, riches en olivines. Il semble donc pertinent de considérer que les olivines peuvent s'être formées autrement que par condensation (même indirecte). Les corps différenciés présents dès le début du Système Solaire constituent donc une alternative intéressante.

Il a été proposé que les olivines elles-mêmes proviennent de collisions entre planétésimaux précoces. En effet, la décroissance radioactive du ²⁶Al en ²⁶Mg avec une demi-vie autour de 0,73 Ma peut expliquer la chauffe et la fusion partielle ou complète des corps accrétés précocement (*Urey, 1955*).

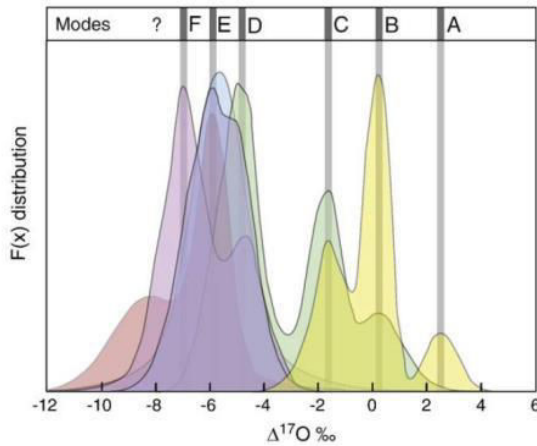


Figure 10 : Distribution du $\Delta^{17}\text{O}$ des 9 chondrites de l'étude (Allende, Vigarano, Mokoia, Efremovka, EET 92042, EET 87770, El Djouf 001, MAC 87320, GRA 95229, Semarkona). Le nombre de modes et leur distribution diffère d'une chondrite à l'autre. Au moins six modes peuvent être identifiés (d'après *Libourel et Chaussidon, 2011*).

L'hypothèse d'une origine gazeuse des chondres et en particulier de ses olivines, soulève certaines questions en termes d'anomalies isotopiques et de pétrologie. La mesure des isotopes de l'oxygène dans les olivines riches en magnésium des chondrites (Figure 10) suggère un nombre fini d'anomalies discrètes (*Libourel et Chaussidon, 2011*).

Ces résultats ne sont pas en faveur d'une origine gazeuse qui serait signée par un mélange continu. Libourel et Chaussidon proposent que les olivines aient pour origine un mélange inefficace du disque et/ou de morceaux de planétésimaux. Elles ne seraient donc pas des condensats de poussière nébulaire mais plutôt des reliques des premiers corps différenciés. Ceci suppose que les cristaux se soient formés dans un liquide suite à un phénomène de fusion. Dans ce cas le processus à

l'origine de la formation de ces cristaux ne serait pas la condensation mais le magmatisme.

Plus récemment, la variabilité isotopique en oxygène a été modélisée par Marrocchi et Chaussidon (2015). Le comportement des isotopes de l'oxygène lors de la formation des chondres par fusion partielle et évaporation de poussière de composition solaire, dans un gaz de composition solaire a été modélisé. La correspondance entre les résultats du modèle et les observations existantes sur les chondres conduit ces auteurs à penser que l'évaporation de poussière pourrait être un mécanisme clé de la formation des chondres. Ils suggèrent donc que les chondres se sont formés dans une région du disque avec un rapport poussière / gaz élevé et variable et proposent comme localisation les ondes de choc ou des collisions entre planétésimaux. Les compositions isotopiques en oxygène ont été mesurées par *Villeneuve et al., (2011)* dans des olivines reliques des chondres de type I (olivines présentes dans le chondre mais antérieures à la formation de celui-ci). Celles-ci présentent également une grande variabilité, que ces auteurs imputent à deux possibles origines : nébulaire ou planétésimale. L'isotopie de l'oxygène ne permet donc pas de conclure en faveur d'un modèle en particulier.

Un autre problème majeur concernant la formation des olivines des chondres est le comportement des éléments volatils - et en particulier du sodium - dans les chondres. Des mesures dans les cœurs et à la périphérie des olivines contenues dans les chondres révèlent que toutes contiennent entre 0,01 wt% et 0,03 wt% Na_2O (*Alexander et al., 2008*). A la température de condensation du Si et du Mg dans la nébuleuse solaire (~ 1300 K d'après *Grossman et Larimer, 1974*), Na est toujours sous forme gazeuse (sa température de condensation est autour de 1150-1200 K). De plus, Na est incompatible dans l'olivine.

Ainsi, l'intégration de sodium dans les cristaux d'olivine nécessite une pression partielle importante en sodium (*Ebel et Grossman, 2000*). De récents modèles dynamiques de la nébuleuse solaire ont été calculés pour tenir compte de l'incorporation d'une telle quantité de sodium dans l'olivine au sein un environnement gazeux (*Fedkin et Grossman, 2013*), c'est-à-dire l'environnement direct des olivines des chondres dans le cas de leur formation par condensation indirecte ou au sein du chondre (*Figure 11*).

Pour un chondre de type I et 90% de rétention de sodium, la pression totale requise autour des chondres est de 2 bars (pour un enrichissement en poussière de 4×10^3) et 15 bars (pour un enrichissement en poussière de 10^3). Les auteurs suggèrent que des conditions aussi extrêmes ne peuvent être produites par leurs modèles nébulaires, mais pourraient être atteintes par des jets d'impacts, dans un environnement proche d'un planétésimal.

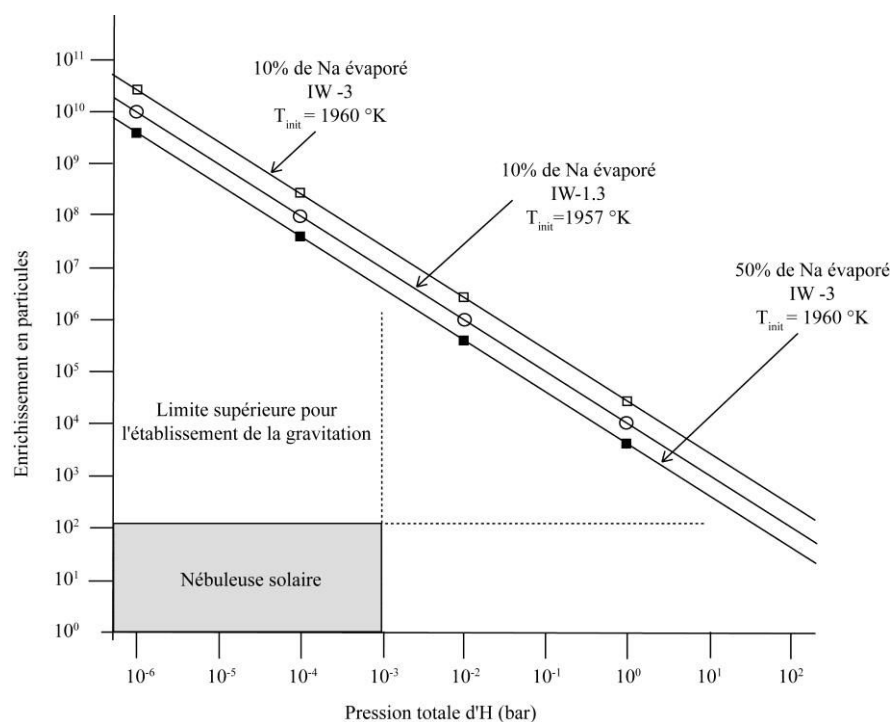


Figure 11 : Combinaison entre l'enrichissement en particules et la pression totale en hydrogène du gaz environnant qui cause l'arrêt de l'évaporation du sodium des chondres après 10% ou 50%. Dans ce modèle, des chondres de type I sont refroidis à 100 K/h depuis leurs températures liquidus respectives. La région "nébuleuse solaire" comprend la gamme de pressions canoniques de la nébuleuse, issue de modèles dynamiques de la nébuleuse et étendue à l'enrichissement maximal en particule dans les modèles d'installation gravitationnelle (modifiée d'après *Fedkin and Grossman, 2013*).

Des modèles associés (*Fedkin et al., 2012*) suggèrent également que si le matériel formant les chondres avait été chauffé par des ondes de choc, de larges variations isotopiques internes en Fe, Si et Mg devraient être observées dans les échantillons naturels, ce qui n'est pas le cas.

L'origine des olivines des chondres reste à ce jour une question hautement débattue mais une origine "planétaire", dans le sens : "issue d'un corps différencié", ne peut pas être écartée.

Afin de discriminer l'origine des olivines des chondres, une approche différente peut être utilisée. En effet, un outil pourrait nous permettre de déterminer l'origine (héritée ou non), et le processus de formation (condensation ou magmatisme) des olivines des chondres : les inclusions vitreuses contenues dans les olivines des chondres.

II. ETUDE DES INCLUSIONS VITREUSES ET APPORT POUR L'ÉTUDE DES CHONDRES

Les inclusions vitreuses sont des gouttes de liquide piégées par des minéraux hôtes en cours de leur croissance (Figure 12). Lors du refroidissement du système {olivine + inclusion}, les inclusions deviennent des billes de verre. Ces objets sont étudiés depuis bientôt 200 ans (Davy, 1822 ; Sorby, 1864) sur les roches terrestres. Sur Terre, les inclusions vitreuses sont observées dans des minéraux qui ont cristallisé à partir d'un magma, on parle donc d' "inclusions magmatiques". Ces petites billes de verre piégées dans un cristal sont

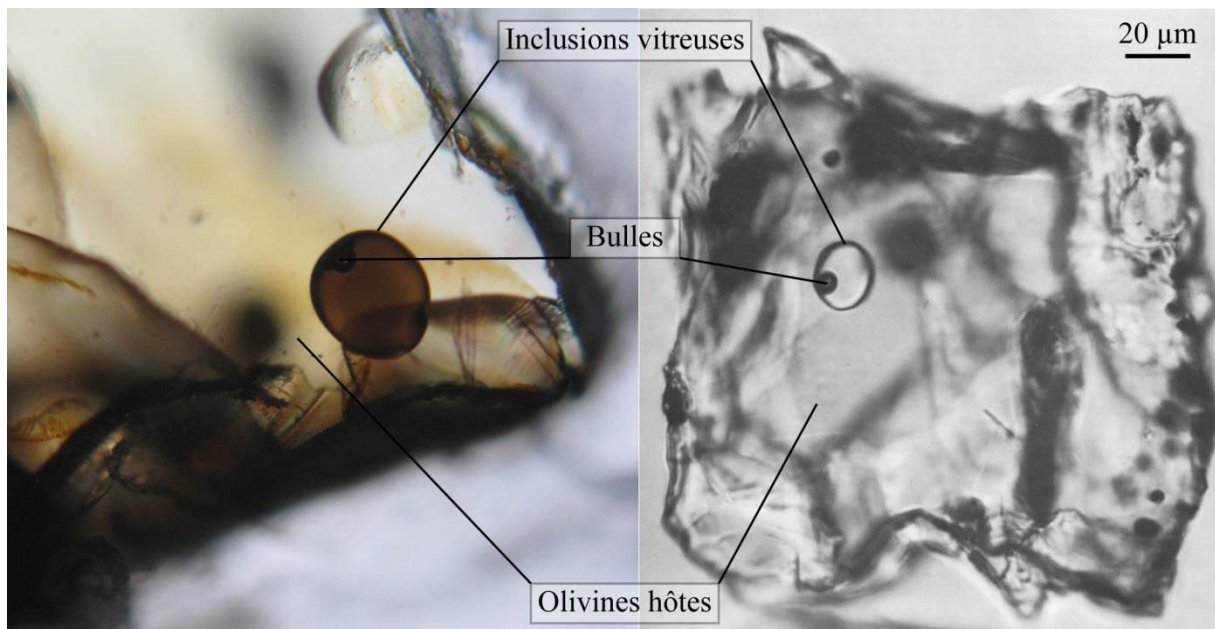


Figure 12 : Photographies au microscope optique d'inclusions vitreuses riches en aluminium et calcium dans une olivine issue d'un basalte de Santorin (Grèce), (détails dans *Druitt et al., 2016*). Le point noir correspond à une bulle (gauche) ; dans une olivine issue de la matrice de la chondrite Murchison (CM2) (modifiée d'après *Fuchs et al., 1973*) (droite).

généralement de forme arrondie et possèdent parfois une bulle dite "de retrait". Cette bulle s'est formée lors du refroidissement du cristal, à cause de la diminution de volume due à la transition liquide-solide du verre plus importante que la rétractation de l'olivine autour de l'inclusion (la diminution de la température contracte le réseau cristallin) (*Schiano, 2003*). Dans cette bulle de retrait, des gaz, jusqu'alors dissous dans le liquide silicaté, peuvent s'exsoler.

Certaines inclusions magmatiques peuvent être utilisées pour déterminer la composition chimique des magmas à l'origine de leurs olivines hôtes (*Sobolev, 1980*). Pour espérer trouver

les compositions de magmas les plus primitifs, il faut étudier les inclusions des olivines les plus précocement formées, qui sont généralement les olivines magnésiennes (*Bowen et Schairer, 1936*). Ces inclusions sont triées selon les critères de sélection développés et utilisés systématiquement depuis plus de 30 ans (*Roedder, 1981*). On se limite aux inclusions isolées, de forme régulières et fermées, loin des bords du cristal et des fractures, et mesurant au moins 10 μm (*Sobolev, 1996 ; Schiano and Bourdon, 1999*). A l'intérieur de ces inclusions, on peut mesurer les volatils (CO_2 , S, H_2O , Cl etc.) ce qui permet de contraindre la pétrogenèse plutonique et volcanique en termes de pression (*Lowenstern, 1995 ; Frezotti, 2001, Danyushevsky et al., 2002 ; Métrich and Wallace, 2008*).

On peut trouver des inclusions vitreuses semblables aux inclusions magmatiques terrestres dans les olivines des chondres, dans les agrégats d'olivines ou des olivines isolées dans la matrice des chondrites. Les inclusions, ainsi que les verres présents de manière générale dans les chondres, ont été étudiés dans divers types de chondrites (CV, CM, CR, CO, LL, CH) (*Fuchs, 1973 ; Kurat et al., 1997 ; Varela and Kurat 2009 et références incluses*). Les premières observations pétrologiques de telles inclusions dans des olivines extraterrestres (*Sorby, 1864 ; Dodd, 1969*) ont montré qu'elles étaient similaires aux inclusions terrestres : sphéroïdes, isolées et contenant une bulle de retrait ([Figure 12](#)) et parfois des minéraux fils. Dans la mesure où les inclusions extraterrestres sont analogues aux inclusions terrestres et où ces dernières permettent de remonter aux liquides ayant formé leur minéral hôte, le même procédé devrait pouvoir être suivi pour les inclusions extraterrestres. C'est pourquoi, les inclusions sont de bons candidats pour enregistrer la composition du liquide dans lequel les olivines ont poussé (*Fuchs et al., 1973 ; Roedder 1979*). Comme pour les inclusions terrestres, l'utilisation de ces inclusions requiert qu'elles n'aient pas été modifiées par un processus irréversible comme la perte de fer (*Danyushevsky et al., 2002*) ou la diffusion d'hydrogène (*Danyushevsky et al., 2002 ; Chen et al., 2011*) après le piégeage des inclusions.

La composition chimique des inclusions vitreuses des olivines des chondres a été mesurée pour la première fois par Fuchs et al. (1973) qui a montré une grande variabilité chimique. Cette composition fut ensuite qualifiée "d'exotique" car chimiquement, les inclusions ne sont pas à l'équilibre avec leur minéral hôte, la forstérite (*Varela et al., 2002a*). En effet, leur champ compositionnel ne recoupe pas le champ de stabilité de la forstérite, c'est-à-dire le champ de compositions du liquide à partir desquelles il est en théorie possible de cristalliser de la forstérite ([Figure 14](#), page suivante).

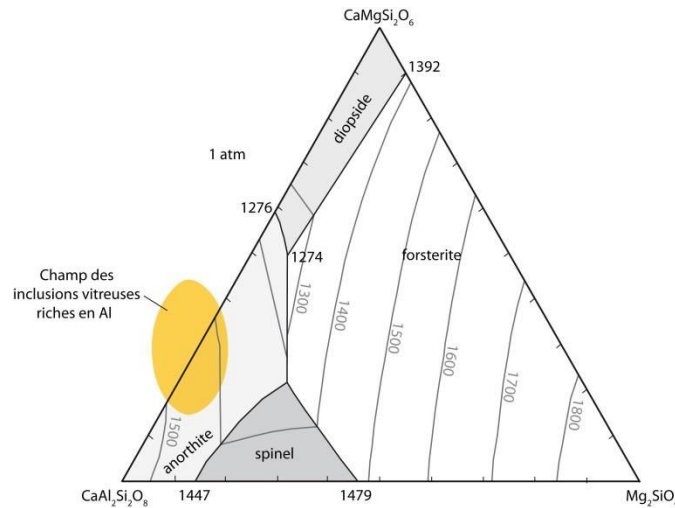


Figure 14 : Compositions normatives des inclusions vitreuses riches en Al des chondres de type I placées dans le plan forstérite-diopside-anorthite d'un diagramme de phase CMAS) (modifié d'après Faure *et al.*, 2012)

Varela et collaborateurs ont réparti les inclusions mesurées dans les météorites El Djouf, Renazzo et Acfer en trois groupes compositionnels : (1) riches en aluminium (Al-rich), (2) pauvres en aluminium (Al-poor) et (3) riches en sodium (Na-rich) (Figure 13).

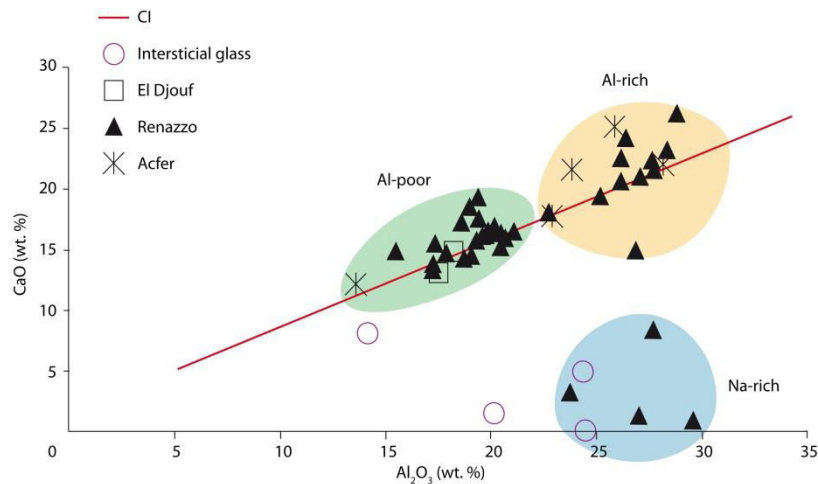


Figure 13 : Diagramme compositionnel Al_2O_3 VS CaO des verres des inclusions vitreuses contenues dans les olivines de Renazzo, El Djouf 001 et Acfer 128. La répartition en trois groupes Al-rich (orange), Al-poor (vert) et Na-rich (bleu) est représentée ainsi que la ligne de composition solaire (CI) en rouge et la composition de verre interstitiel de Renazzo (modifié d'après Varela *et al.*, 2002a).

Un quatrième groupe a été identifié dans les olivines magnésiennes des chondres de type I, composé d'inclusions très riches en silice (entre 62 et 82 wt% environ) (Faure *et al.*, *in press*). Ces inclusions sont très rares et ont été considérées par Varela et collaborateurs (Varela *et al.*, 2005) comme contaminées ou altérées postérieurement à leur piégeage.

Ces auteurs ont également proposé que les inclusions du groupe Na-rich soient le résultat d'un processus secondaire d'échange Ca-Na entre le verre et le gaz environnant. En conséquence, ces inclusions ne pouvaient pas être primaires.

Les inclusions du groupe Al-poor, comme les "neck-inclusions" (i.e. des inclusions non fermées) et comme la mésostase ont une composition enrichie en SiO_2 et appauvrie en Al_2O_3 par rapport aux inclusions du groupe Al-rich. A ce titre, en première estimation, seules les inclusions Al-rich ont été considérées comme primaires et intactes. Leur composition exotique, en déséquilibre avec leur hôte, a mené les auteurs à proposer le modèle de condensation liquide en système ouvert (Liquid Condensation Model) pour la formation des olivines (Varela *et al.*, 2005 ; Varela and Kurat, 2009) (Figure 15, page suivante).

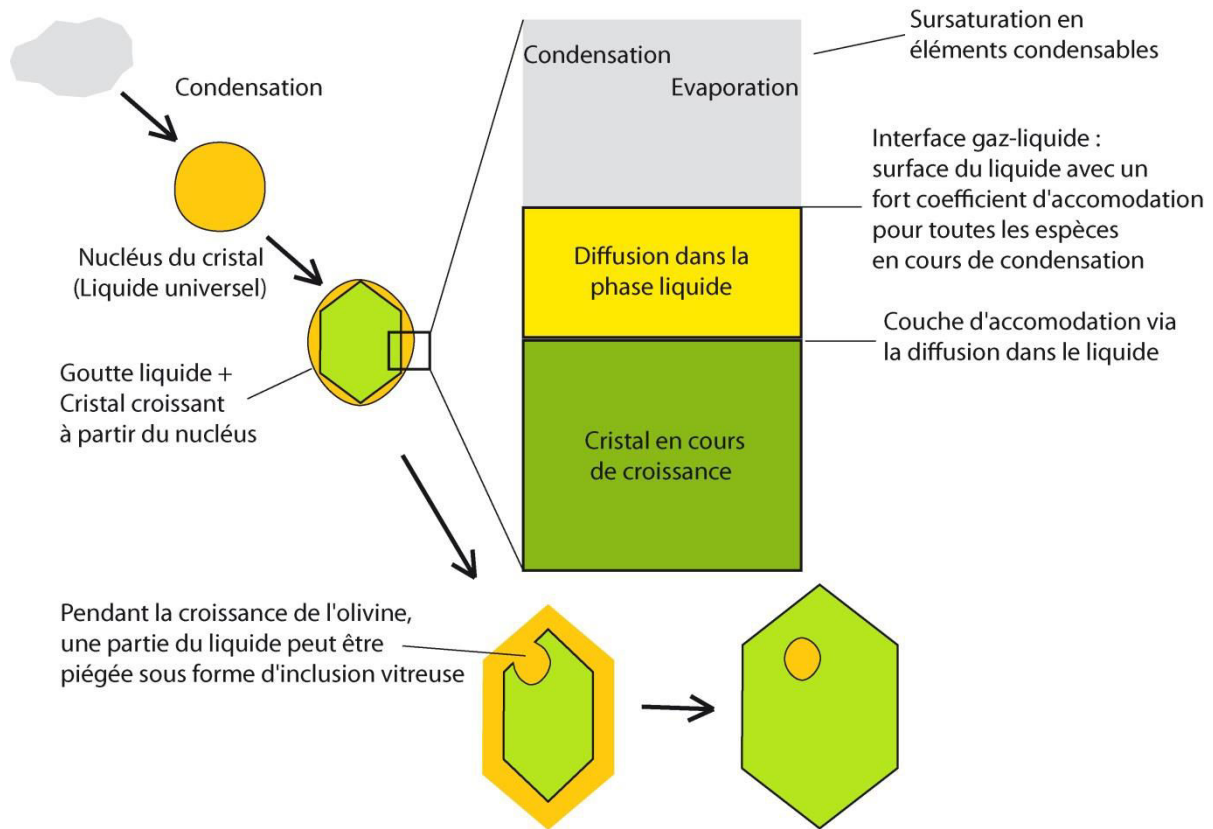


Figure 15 : Modèle de condensation liquide (modifié d'après Varela et Kurat, 2009).

Dans ce modèle, l'olivine croît à partir d'un nucléi dans une goutte de liquide entourée de vapeur et les inclusions se forment par piégeage d'un fin film de liquide présent sur les bords de l'olivine en cours de croissance. Ce film échange en permanence avec le gaz environnant, ce qui permet que l'olivine grandisse de manière continue.

Une étude expérimentale récente propose une autre possibilité quant à l'origine de ces inclusions vitreuses. En effet, des inclusions riches en Al, de compositions similaires aux inclusions présentes dans les chondres et portées par des olivines forstéritiques ont été synthétisées par refroidissement lent d'un liquide de composition CMAS (Faure et al., 2012) (Figure 16, page suivante).

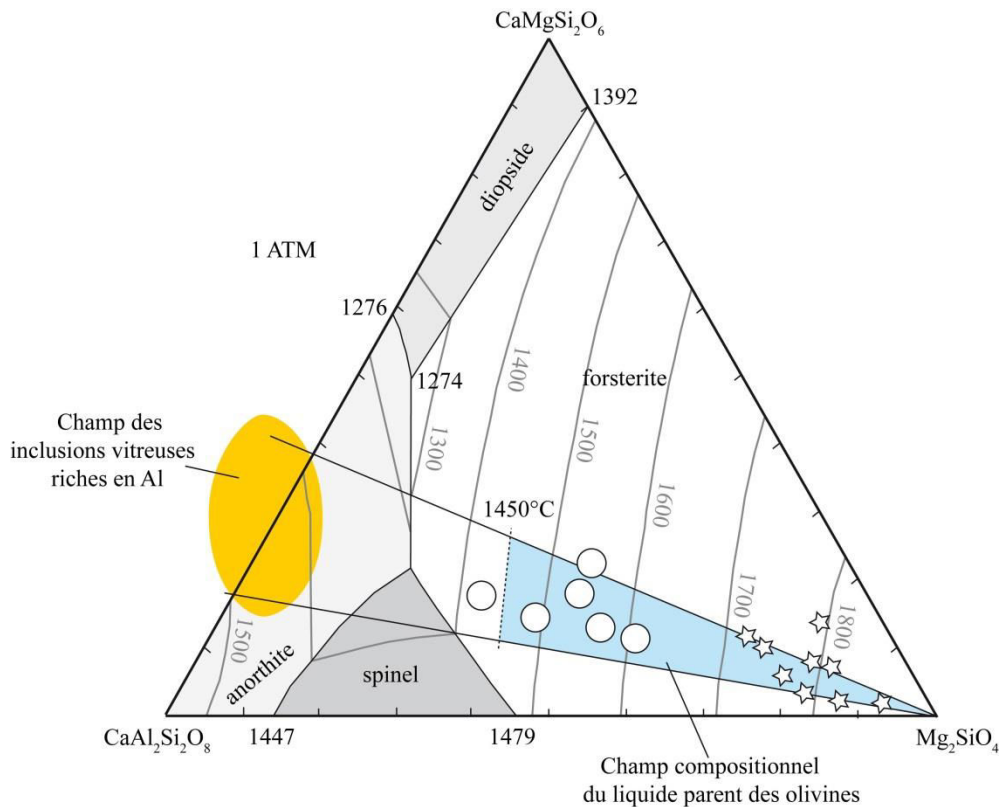


Figure 16 : Plan forstérite-diopside-anorthite d'un diagramme de phase CMAS dans lequel sont projetées les compositions des liquides CMAS (disques blancs) à partir desquels sont synthétisées des olivines forstéritiques. Dans celles-ci sont piégées des inclusions vitreuses dont les compositions correspondent aux inclusions contenues dans les olivines des chondres de type I, dont le champ est représenté par la zone jaune. Une partie du champ jaune sort du diagramme car il s'agit d'une projection. Le champ bleu, entre les inclusions et la forstérite, correspond à la gamme de compositions des magmas pouvant être à l'origine des olivines portant ces inclusions vitreuses. Les étoiles blanches correspondent aux compositions globales des chondres de type I A. (modifié d'après *Faure et al., 2012*).

Ces inclusions et leurs hôtes ne sont pas en équilibre puisque la composition des inclusions ne se situe pas dans le champ de stabilité de l'olivine. Toutefois, le refroidissement lent des olivines à partir d'un liquide CMAS qui se situe, lui, dans le champ de stabilité de l'olivine, permet la formation de ces inclusions en l'absence de cristallisation d'un autre minéral. Ceci peut s'expliquer par la haute température des liquides de départ qui annihile ou limite naturellement la nucléation d'une deuxième phase cristalline. Les olivines peuvent donc continuer à croître et à appauvrir le liquide même au-delà de la limite de stabilité de l'olivine. Ainsi, les inclusions et leurs hôtes peuvent être considérés en équilibre dit "métastable".

Ces auteurs proposent qu'en dépit de leur "composition exotique", les inclusions vitreuses et leurs hôtes (les olivines forstéritiques) peuvent être formées par un processus magmatique similaire au processus terrestre.

En regard des modèles de formation des olivines impliquant des planétésimaux, ils suggèrent comme origine possible un petit planétésimal fondu. Les olivines seraient donc héritées d'un planétésimal au sein duquel elles se seraient formées via un processus magmatique.

La composition du magma à l'origine des inclusions vitreuses se situerait donc nécessairement entre la composition des inclusions et la forstérite. La composition des chondres de type I pourrait donc correspondre à des cumulats issus de la différenciation de ce / ces magmas. De plus, une étude expérimentale récente propose également une origine magmatique pour les inclusions riches en Si (*Faure et al., in press*). Faure et collaborateurs ont réalisé des expériences de cristallisation dynamique au cours desquelles des inclusions vitreuses riches en Si sont piégées dans des olivines cristallisant lentement à partir d'un magma de composition CI (solaire). Ils proposent que leur composition riche en silice soit due aux petits volumes piégés qui empêchent la nucléation d'une phase secondaire (pyroxène pauvre en Ca) mais permet à l'olivine de continuer de cristalliser de manière métastable sur les parois de l'inclusion (*Figure 17*).

- Inclusion Al-rich ★ Composition solaire
- Inclusion Al-poor ● Composition de départ C
- Inclusion Si-rich ○ Incl. magmatique expérimentale
- Inclusion Na-rich

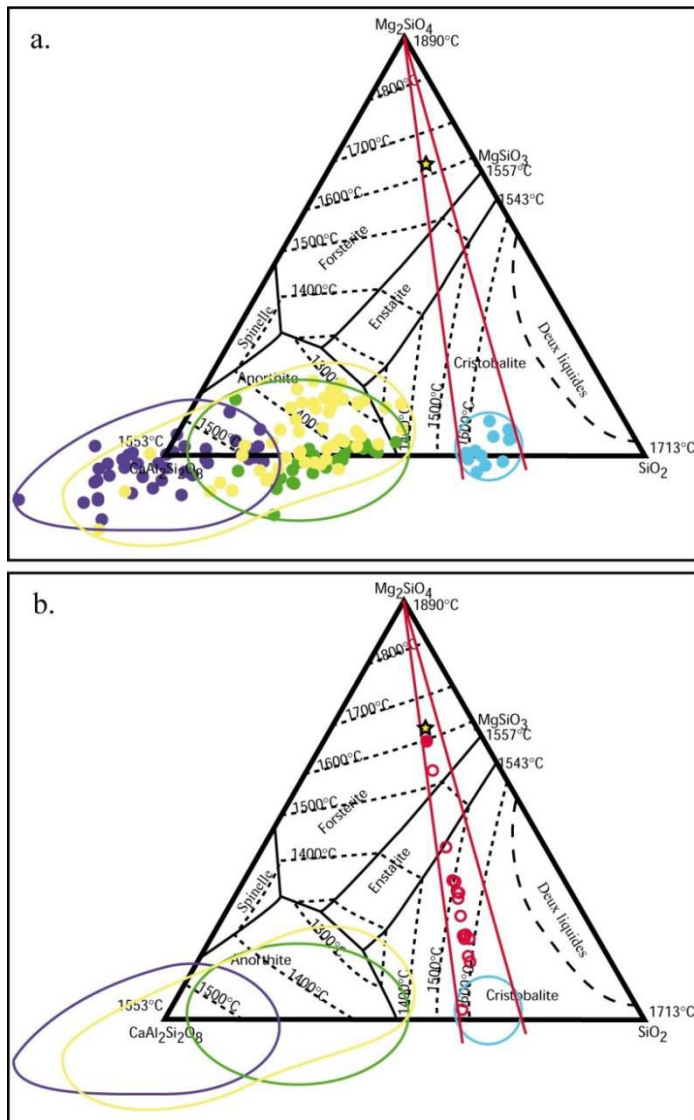


Figure 17 : (a) Composition normative des quatre types d'inclusions vitreuses et la composition solaire, projetés dans le plan forsterite-anorthite-silice (d'après *Faure et al., in press*). Les inclusions riches en silice sont isolées des trois autres groupes et constituent à ce titre un 4^e groupe d'inclusions. La composition du magma capable de produire des inclusions riches en silice doit être localisée sur la ligne reliant le champ des inclusions riches en silice avec le champ de stabilité de l'olivine (entre les deux lignes rouges). Une partie des données sort du diagramme car il s'agit d'une projection.

(b) Composition de départ (disque rouge) et composition des inclusions vitreuses synthétiques résultantes (cercles rouges), en fonction de la température.

Ces inclusions seraient alors des objets de choix, puisqu'elles auraient conservé de manière fiable des informations sur les premiers magmas du Système Solaire. L'article associé est consultable en annexe ([Annexe 1 - A magmatic origin for silica-rich glass inclusions hosted in porphyritic magnesian olivines in chondrules: an experimental study](#)).

À ce jour, de nombreux arguments plaident en faveur d'une origine magmatique pour les olivines des chondres. On peut donc se poser la question des caractéristiques de l'environnement de croissance de ces olivines. Sont-elles héritées ou formées directement au sein du chondre ?

Pour ce faire, il faut déterminer si les inclusions sont susceptibles d'avoir piégé des informations concernant leur environnement de formation, puis établir précisément les teneurs en majeurs (et notamment Na), volatils et éléments traces. Nous nous sommes concentrés sur l'étude des inclusions vitreuses portées par les olivines des chondres de type I. Les olivines y sont magnésiennes, ce qui limite le problème de migration du fer. De plus, des échantillons synthétiques à notre disposition nous permettront une comparaison rigoureuse tout au long de cette étude.

Le détail concernant les problématiques que nous avons choisi d'aborder, ainsi que le matériel et les techniques analytiques utilisés pour répondre à ces questions sont développés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 2 : PROBLÉMATIQUE, OBJETS, MÉTHODES

I. PROBLÉMATIQUE : LA COMPRÉHENSION DE LA FORMATION DES OLIVINES DES CHONDRES DE TYPE I	27
II. OBJETS D'ÉTUDE.....	28
A. Les chondrites	28
B. Les inclusions	28
III. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE : LA PLATINE CHAUFFANTE ULTRA HAUTE TEMPÉRATURE - CONCEPTION ET DÉVELOPPEMENT	29
A. Résumé de l'article.....	30
B. Article scientifique : "A new heating stage for high temperature / low fO_2 conditions"	30
IV. TECHNIQUES ANALYTIQUES.....	39
A. Microscope électronique à balayage et microsonde électronique : observations et analyses chimiques en éléments majeurs.....	39
B. Sonde ionique : analyses chimiques en éléments traces, volatils et isotopes	40
1. Principe général de fonctionnement de la microsonde ionique.....	40
a) La colonne primaire	40
b) La colonne secondaire	42
c) Le bloc de détection	42
d) La chambre objet	42
e) Elimination des interférences : la résolution de masse	43
2. Tomographie - cartographie chimique en 3D	43
3. Analyses de volatils.....	44
4. Analyses d'éléments traces et de REE	45
5. Analyses isotopiques du magnésium.....	45

Cette thèse est axée sur la compréhension du/des processus de formation des olivines des chondres, à travers l'étude des inclusions vitreuses portées par les olivines des chondres de type I. Comme expliqué dans le chapitre précédent, deux modèles s'affrontent. Cette thèse a donc pour objectif d'apporter des arguments supplémentaires permettant de trancher en faveur de l'un ou l'autre de ces modèles. Cette étude propose en particulier de contraindre la composition du/des liquide(s) parent(s), avant d'en dégager les implications quant à la formation des olivines, puis plus généralement, des chondres eux-mêmes.

Ce chapitre présente dans un premier temps la problématique de cette étude, dégagée à partir du chapitre précédent. Les objets de cette étude sont ensuite rapidement décrits puis une troisième partie présente les différents outils d'observation et d'analyse utilisés, ainsi que les contraintes associées à leur développement et à leurs réglages.

I. PROBLÉMATIQUE : LA COMPRÉHENSION DE LA FORMATION DES OLIVINES DES CHONDRES DE TYPE I

Comme décrit dans le chapitre introductif de ce manuscrit, les processus à l'origine de la formation des chondres, et plus particulièrement des olivines magnésiennes des chondres, sont encore mal connus et ont été longtemps débattus. Il est donc nécessaire de contraindre physiquement et chimiquement la formation de ces olivines. Afin de répondre à cette question, l'étude des inclusions vitreuses constitue une approche innovante pour mieux appréhender les conditions de croissance des olivines.

Afin de remonter à la composition initiale du liquide à partir duquel ont grandi les olivines, il convient de s'assurer que l'inclusion a été piégée dans des conditions qui lui ont permis d'enregistrer cette information.

Des images chimiques en 3D de deux types d'inclusions (naturelles et synthétiques) ont donc été acquises pour la première fois à l'aide d'une sonde ionique et sont présentées dans le **Chapitre 3**. Nous y comparons le comportement chimique des inclusions vitreuses d'Allende avec celui d'inclusions synthétiques magmatiques à l'interface inclusion / olivine.

Se pose ensuite la question de la composition chimique de ce liquide. Dans le **Chapitre 4**, nous détaillons la composition de ces inclusions, en termes de majeurs et de volatils (Cl et S). Nous présentons également les premiers résultats des compositions en éléments majeurs mesurées sur des inclusions chauffées à des températures élevées (jusqu'à 1 800 °C) et en environnement réduit via une platine ultra haute température développée au CRPG. Nous nous penchons en particulier sur le cas du sodium dont l'incorporation dans les chondres reste mal comprise, en étudiant son comportement au sein des inclusions.

Afin de mieux appréhender les conditions de formation des olivines des chondres, nous avons également choisi de mesurer à la sonde ionique les teneurs en éléments traces dans ces inclusions vitreuses et leurs olivines hôtes. Les résultats sont présentés dans le **Chapitre 5**.

Au cours de nos expériences à haute température dans la platine, nous avons pu observer la formation de cristaux aciculaires d'olivine et de périclase que l'on appelle "whiskers". Des whiskers d'olivine ont déjà été observés dans la matrice de certaines chondrites. De plus, la synthèse de whiskers (d'olivine comme de périclase) est un sujet d'étude très développé dans la communauté scientifique (électronique, optique etc.). Le **Chapitre 6** de ce manuscrit est donc consacré à la description de ces premiers résultats.

II. OBJETS D'ÉTUDE

A. Les chondrites

Les inclusions vitreuses étudiées au cours de cette thèse sont contenues dans des olivines magnésiennes provenant de chondres de type I ou isolées dans la matrice des chondrites Allende (CV 3.7) et Jbilet Winselwan (CM 2.3). Une description plus détaillée de ces météorites est consultable en annexe (Annexe 2 - Description des météorites).

B. Les inclusions

Les inclusions vitreuses étudiées au cours de cette thèse sont uniquement des inclusions dites "primaires", c'est-à-dire des inclusions piégées lors de la formation de l'olivine, et non les inclusions formées lors de processus postérieurs (fusion cristallisation, métamorphisme, etc.). Ces inclusions sont donc choisies selon les critères de *Roeder, 1981* et de manière à éliminer au maximum le risque qu'il s'agisse d'inclusions secondaires, contaminées ou encore non fermées. Elles sont donc sélectionnées uniquement lorsqu'elles sont isolées, ovoïdes, sans fracture, loin du bord de l'olivine et dans la mesure du possible, avec une bulle de retrait. Elles sont également choisies vitreuses, afin que leur composition chimique soit la plus homogène possible.

Ces inclusions mesurent classiquement entre quelques microns et quelques dizaines de microns. Cependant les inclusions de taille supérieure à 10 μm sont rares et leur taille moyenne est autour de 4 ou 5 μm . Afin qu'elles soient de taille suffisante pour être analysées, les inclusions ne sont gardées que lorsqu'elles mesurent plus de 4 μm de diamètre (Figure 18).

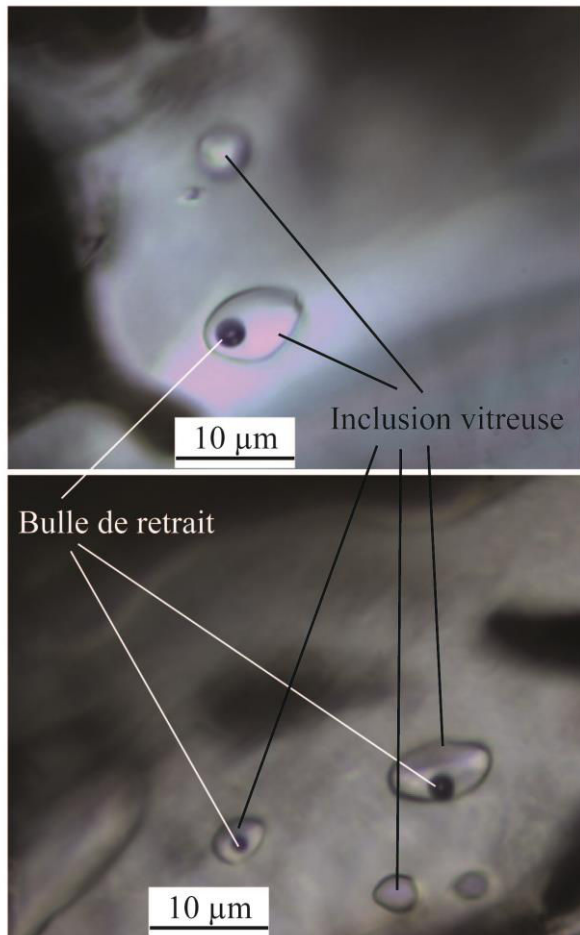


Figure 18: Photographies au microscope d'inclusions vitreuses contenues dans des olivines forstéritiques d'Allende.

Une description de la préparation des échantillons est consultable en annexe ([Annexe 3 - Préparation des échantillons](#)).

III. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE : LA PLATINE CHAUFFANTE ULTRA HAUTE TEMPÉRATURE - CONCEPTION ET DÉVELOPPEMENT

Pour l'étude des inclusions magmatiques, l'une des techniques développées pour remonter à la composition initiale du magma piégé (avant le refroidissement de l'inclusion et la cristallisation de minéraux fils ou d'olivine sur ses parois), consiste en une expérience de chauffage que l'on appelle "homogénéisation" (Figure 19). L'inclusion, toujours piégée dans son cristal hôte, est placée dans un four muni de hublots à l'aide desquels on peut observer l'inclusion au microscope au cours de sa montée en température. On parle de platine chauffante ("heating stage" en anglais).

Ce type de four possède une petite enceinte dans laquelle l'atmosphère peut être contrôlée (*Sobolev et al., 1980; Danyushevsky et al., 2002 et références incluses*). Au cours de la chauffe, les éventuels minéraux fils fondent, la bulle de retrait se dissout et la surcroissance cristalline sur les bords de l'inclusion fond également, jusqu'à atteindre une inclusion homogène. Une fois l'état homogène atteint, l'échantillon est trempé, c'est-à-dire refroidi brutalement, afin que les minéraux fils, la bulle et la surcroissance n'aient pas le temps de se reformer. Des inclusions vitreuses piégées dans les olivines de chondres de type I ont été chauffées jusqu'à 1 450 °C (*Varela et al., 2002a, 2008*) sans que l'homogénéisation n'ait été atteinte.

Dans la mesure où les chondres sont supposés s'être formés entre 1 750 °C et 1 900 °C (*Hewins and Connolly., 2005*), il faudrait chauffer davantage pour tenter d'atteindre l'homogénéisation. Seulement, aucune platine existante actuellement (Vernadsky, Linkam) ne permet d'atteindre une telle température. De plus, les chondres de type I se sont

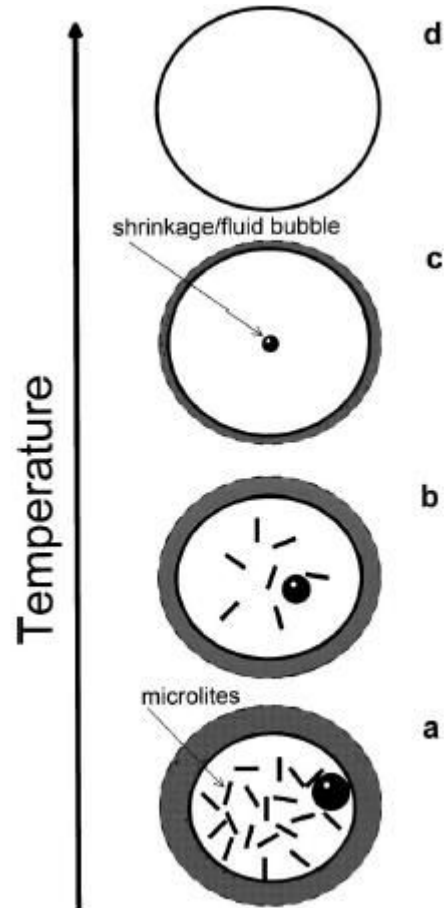


Figure 19: Schéma représentant la chauffe d'une inclusion magmatique dans une platine chauffante jusqu'à son homogénéisation. Sur les schémas (a) et (b) on voit la disparition des minéraux fils formés lors du refroidissement de l'inclusion après son piégeage dans son cristal hôte. La bulle de retrait et la bordure cristallisée lors du refroidissement de l'inclusion rétrécissent dans (a) (b) et (c) jusqu'à disparaître dans l'image (d). L'inclusion à l'état (d) est considérée homogène. Elle est donc homogénéisée.

vraisemblablement formés dans un environnement réduit, qu'il faudrait donc reproduire dans l'enceinte du four, mais qui n'est pas compatible avec le système de chauffe utilisé dans ces platines (du platine).

Nous avons donc entrepris de fabriquer et développer une nouvelle platine dont les caractéristiques permettent de réaliser des expériences de chauffe sur les inclusions vitreuses des chondres de type I. Ce développement expérimental a fait l'objet d'un article, publié dans Journal of Crystal Growth en 2017.

Référence de l'article : Tissandier, L., Florentin, L., Lequin, D., Baillot, P., Faure, F., 2017. A new heating stage for high Temperature / low fO_2 conditions, Journal of Crystal Growth. **458**, 72-79.

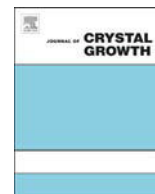
Cet article est présenté sur la page suivante.

Mon travail au sein de ce projet a consisté en le développement de la platine à proprement parlé : j'ai eu l'opportunité de déterminer les limites techniques de la machine, d'établir les conditions analytiques optimales au vu des expériences souhaitées et de mettre en place différentes méthodes de calibration permettant d'obtenir une lecture de la température in situ à 20°C près.

A. Résumé de l'article

La compréhension des processus impliqués dans la formation des inclusions vitreuses intracristallines peut être utile à la fois pour des études géologiques et dans le cadre de la production industrielle. Dans cette optique, nous avons développé une nouvelle platine chauffante qui permet d'opérer dans des conditions extrêmes. L'utilisation de tungstène comme matériel chauffant permet d'atteindre des températures supérieures à 2 000 °C et nécessite un environnement réducteur dans l'enceinte du four. Des paillettes de métal sont nécessaires pour calibrer la température de chaque expérience et des fO_2 plus ou moins réduites sont imposées par des mélanges de gaz (CO, Ar et He). Les premières expériences réalisées sur cet appareil mettent en relief la correspondance entre les différentes méthodes utilisées afin d'estimer la température (par la quantité de puissance délivrée, l'utilisation d'un thermocouple ou la composition chimique). La température peut donc être déterminée avec une précision à ± 20 °C. En plus de l'homogénéisation d'inclusions magmatiques dans des roches ultramafiques, d'autres procédés comme la formation de cristaux de whiskers ou la migration transcristalline des inclusions peuvent être étudiés en utilisant cette nouvelle platine grâce à sa température maximale très élevée et au gradient thermique observé à proximité des filaments de chauffe. Ce nouvel appareil semble être un outil prometteur qui pourrait facilement s'adapter à une large gamme d'études en changeant la nature et la forme des filaments de chauffe.

B. Article scientifique : "A new heating stage for high temperature / low fO_2 conditions"



A new heating stage for high Temperature/low fO_2 conditions

L. Tissandier^{a,*}, L. Florentin^a, D. Lequin^a, P. Baillot^a, F. Faure^{a,b}

^a CNRS, CRPG-Université de Lorraine, UMR 7358, 15 rue Notre Dame des Pauvres, F-54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France

^b Ecole Nationale Supérieure de Géologie-Université de Lorraine, 2 Rue du doyen Marcel Roubault, F-54518 Vandœuvre-lès-Nancy, France



ARTICLE INFO

Communicated by P. Rudolph

Keywords:

- A1. Volume defects
- A1. Crystal morphology
- A2. Growth from vapor
- A2. Natural crystal growth
- B1. Minerals
- B3. High temperature heating stage

ABSTRACT

Understanding the processes involved in the formation of intracrystalline inclusions can be valuable for both geological studies and industrial production. In view of this, we developed a new heating stage that can operate in extreme conditions. The use of tungsten as the heating material allows temperatures of over 2000 °C to be reached and also requires that experiments are run under reducing atmospheres. Small samples of metal are needed to calibrate the temperature for each experiment and the fO_2 is achieved by a flow of mixed gases (CO, Ar, He). The first experiments run on this device highlight the good agreement between the different ways of estimating the temperature (by the amount of power delivered, the use of a thermocouple or by chemical composition), and a precision of ± 20 °C is obtained for temperature determinations. As well as the homogenization of magmatic inclusions in ultramafic rocks, processes such as whisker crystal formation or transcrystalline migration of inclusions can be investigated using the new stage thanks to its very high maximum temperature and to the thermal gradients observed close to the heating wires. This new device looks to be a very promising tool that could easily be adapted for a range of studies by changing the nature and shape of the heating filaments.

1. Introduction

Inclusions, a type of three-dimensional macroscopic defect, are frequently found in crystals that have grown from a parental liquid. Their presence significantly decreases the purity of the crystalline products and can thus be problematic in industrial processes [1,2]. However, if the formation of inclusions can be controlled then these defects might provide an opportunity to encapsulate liquids in crystalline containers [3,4]. In the field of geology, magmatic inclusions are regarded as powerful tools for unraveling the evolution of basaltic magma compositions during their journey through the Earth's crust. For example, isolated in their host crystals, inclusions can preserve their volatile contents during ascent towards the surface and they can thus preserve the composition of the parental magma from which their host minerals grew. Several methods have been developed for studying the chemistry of inclusions, e.g. RAMAN and FTIR mainly for volatile content, but the most widely used are the electron microprobe for determining elemental bulk compositions and the secondary ion mass spectrometry for measuring isotopic compositions.

A general feature of these inclusions is that they frequently exhibit multiple phases — a glassy part, a bubble, and daughter minerals — that appear during cooling and after isolation of the inclusion from the residual magma. To obtain accurate bulk compositions of these

inclusions, it is necessary to homogenize these micrometric magmatic systems, i.e. to reverse the phase changes that occurred during natural cooling [5]. This involves heating the inclusions until the bubbles and minerals dissolve into the melt, and then quenching them quickly enough to avoid the return of the different phases. This "homogenization temperature" also provides direct information on the crystallization temperature of the host crystal.

To achieve homogenization, two main protocols have been developed. The first consists in performing experiments in a vertical quenching furnace under a controlled atmosphere. This technique provides a high degree of thermal control, but multiple runs must be performed and a higher number of samples are therefore required. The second method uses high temperature heating stages coupled to an optical microscope [6,7]. Changes in the magmatic inclusion during heating can be observed directly, which considerably reduces the number of runs required, but practical restrictions limit the types of conditions that can potentially be tested.

The two types of high-temperature (up to 1500 °C) heating stages that can be used are the Vernadsky stage and the Linkam stage. Vernadsky-type stages (see [7] for a description) use platinum wires and foils in the heating device, which forces the temperature and oxygen fugacity conditions to remain within limited domains. This type of stage may nominally reach 1600 °C before the platinum becomes too

* Corresponding author.

E-mail address: tix@crpg.cnrs-nancy.fr (L. Tissandier).

weak to hold the sample. Consequently, the maximum temperature can only be attained in pulses and cannot be maintained for a long experimental run, and the practical maximum continuous temperature is thus limited to about 1500 °C. For terrestrial samples, this is not a major issue since most of the rocks investigated by this method have compatible liquidus temperatures. However, ultramafic rocks such as komatiites, as well as refractory forsterites found in chondrites, the most abundant meteorite type, are thought to have undergone crystallization temperatures as high as 1500 or 1700 °C [8–11].

The range of oxygen fugacities attainable using the Vernadsky stage is also limited. While platinum can endure oxygen-rich conditions, even during high temperature runs, reducing atmospheres are much more problematic. In particular, the heating potential of the stage is considerably reduced by the progressive evaporation of platinum, leading first to errors in temperature estimations and eventually to furnace failure. The use of purified inert gases (Ar, He), often used to prevent oxidation of the samples, can help to run experiments in reducing conditions limiting this platinum evaporation. However, H₂, which is an important reducing gas in cosmochemistry studies, is particularly efficient in weakening the platinum, thus prohibiting long experiments and drastically shortening the lifetime of this type of heater. Consequently, platinum-bearing heating devices are not fully adapted for the kind of experiments (high temperatures/low fO_2) we want to run.

In the Linkam TS1500 stage, a 6-mm diameter ceramic cup is heated by surrounding platinum wires. The increased size of the sample holder allows for better observation of the different experimental phases and also facilitates the use of in-situ techniques (X-ray or Raman-based techniques, for example) [12–14]. However, the presence of Pt creates the same limitations as in the Vernadsky stage in terms of the maximum temperature and the possible fO_2 conditions. Moreover, though the ceramic cup allows for better temperature stability and control, it also significantly limits the maximum cooling and heating rates that can be attained. In practical terms, this prevents the quenching of melt inclusions with low viscosity basaltic compositions (i.e. Mg- and Fe-rich but relatively Si-poor) after homogenization. Another Linkam stage, the TS1400XY may reach higher heating/cooling rates (up to 200 °C/min) but the maximum temperature is namely 1400 °C, which is too low for our applications [15].

Thus, while the Vernadsky heating stage appears to be a powerful tool for studying magmatic inclusions in most terrestrial rocks (e.g. [5,7,16], some samples (such as highly refractory rocks) remain outside its analytical reach. The alternative, the Linkam-type heating stage, is of interest for investigating the relative stability of different phases (e.g. [14,17]) but its weak reactivity means that it is not suitable for homogenizing ultra-rich magnesium systems, one of the major goals of our study.

Thus, in view of extending our experimental capabilities, we aimed to design a new type of heating stage with the ability to heat samples to a temperature of at least 1800 °C in reducing atmospheres. Practical aspects such as the ability to perform rapid quenching and ease of use for installation or disassembly were also kept in mind during the conception of this new very-high temperature device.

2. Description of the stage

The new heating stage consists of a parallelepipedic aluminum block, 11 cm in length and width and 3 cm thick. Two quartz windows were fitted along the length of the frame to allow microscopic observations to be performed during experiments, and a water-cooling circulation system was emplaced in the sides of the block. Swagelok® quick-connects were used for the water and gas connections as these are designed for fluid circulation and are able to resist pressure variations. A schematic illustration of the stage is given in Fig. 1. The stage was improved by incorporating a larger "chamber" than in earlier generations, for an easier access to the sample holder. The chamber is

cylindrical in shape, with a diameter of 6.4 cm and a height of 2 cm giving a total volume of around 56 cm³. The stage was designed to allow rapid and simple connection and disconnection of the sample holder to or from the electrical connectors. When using a Vernadsky stage, the entire stage may need to be placed under a binocular microscope in order to insert a sample; in our design, only the sample holder needs to be moved, thereby significantly reducing the risk of "accidents".

To reach temperatures as high as 1800 °C, it was necessary to change the nature of the heating device. Tungsten was considered a good candidate for this since this very refractory metal ($T_{\text{melting}} > 3400$ °C) is often used in industrial heating and lighting devices and it is also relatively inexpensive compared to Pt or Ir, for example. Tungsten wires or sheets are much more rigid than platinum and are not as simple to shape, thus it was not possible, without breaking some of the parts, to produce a "Vernadsky-like" furnace. We therefore decided to place the samples on simple tungsten filaments, laying a small intermediate refractory disk on the two filaments to ensure stability (Fig. 1). This configuration was adapted from the heat source of the Cameca TSN 206 Thermal Ionization Mass Spectrometer (TIMS), and a schematic diagram of the heating device is presented in Fig. 1b.

At high temperatures (> 1350 °C), tungsten filaments are luminous enough to permit direct observation of the sample, but, depending on the transparencies of the sample and the intermediate disk, some additional reflected light may be necessary for a clear view. The filaments are typically 10 mm long, 0.7 mm wide and 0.025 mm thick, and the volume of material that is heated is therefore quite small compared to the amounts of platinum and ceramic used in the other devices. This helps to limit the electrical current required and thus reduces the diameters of the external electrical conductors, in turn making it easier to install or move the device during experimental procedures. Moreover, after switching off the power supply, the filaments cool relatively rapidly due to their low thermal inertia. The cooling rate can be further enhanced by introducing a flow of He at the end of the run. Even though it is near impossible to determine the cooling rate in this device, the very restricted mass of the heated parts implies that it should be similar to or higher, depending on the configuration of the experiment, than the cooling rates of the other heating stages.

The use of tungsten imposes certain constraints on the experimental conditions, however some of these may be beneficial to our applications. For example, the highly efficient oxidation and evaporation of W at high temperatures necessitates operation under an inert or reducing atmosphere, however the ability to perform experiments under reducing conditions was one of our objectives in designing this new protocol. This atmosphere can be achieved by flowing a stream of inert or reducing gases through the stage, mainly CO, H₂ and Ar. Given this requirement, and also the fact that a degassing step is usually required to clean the chamber before starting a run, we selected connections that are able to hold a primary vacuum for the gas flows and electrical feedthroughs.

Classical platinum-based thermocouples (Type B or Type S) are not suitable for use in high-temperature/low oxygen fugacity conditions, and we therefore decided to switch to a Type C (W/Re5%–W/Re26%) thermocouple. Since tungsten is much more rigid than platinum, the thermocouple was fixed to the frame of the stage so that it could be left in place from one experiment to another.

3. Temperature and fO_2 controls

3.1. fO_2

Oxygen fugacity is a critical parameter in this device, first because tungsten is very efficiently oxidized at high temperature in an O-bearing atmosphere and, second, as some of the minerals that might be

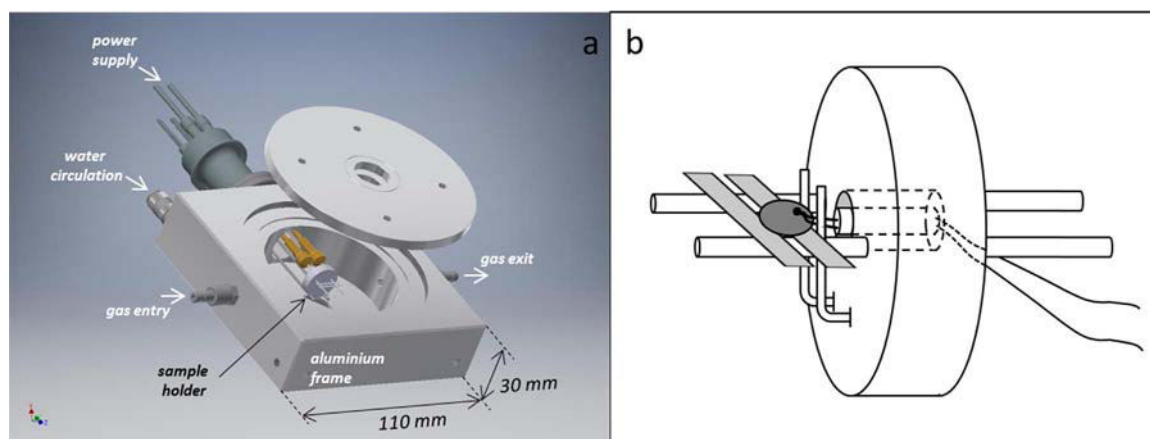


Fig. 1. Schematic views of the new heating stage. a) The sample holder is seated in the center of a 64 mm diameter cavity, and is linked with simple screws to the electrical connections (in orange). Fast connections for water and gases allow for easy use of the protocol; b) Diagram of the new heating device. Two tungsten filaments are welded onto two stainless steel electrodes. Two vertical steel wires are attached close to the heating wires in order to stabilize the sample holder (refractory disk, shown in dark grey). A hole was made in the refractory resin disk so that the thermocouple can be positioned close to the wires, in more or less the same location in every experiment. Relative sizes and positions have been adapted for ease of observation. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

studied using this stage contain elements with different valence states (for example, Fe and Ti). Precise and accurate control of the oxygen concentration is therefore a prerequisite before every test or experimental run. To allow changes in fO_2 to be monitored online, we installed a Setnag oxygen analyzer equipped with a MicroPoas® sensor and positioned it at the exit of the device. Because measurements in the analyzer are performed at a lower temperature (600–800 °C) than in the stage, a correction for in-situ fO_2 must be made.

A range of fO_2 values were tested for this, but the presence of O_2 inside the stage during heating was found to drastically shorten the life of the tungsten (from a few hours at around 1800 °C for a fO_2 close to 10^{-10} atm. to a few minutes for a fO_2 close to 10^{-7} atm.). Moreover, relatively high fO_2 also led to the formation of tungsten oxides (mostly WO_2 , WO_3), which covered the sample and also formed an opaque layer on the sample holder and, in extreme cases, on the upper quartz window. To avoid this oxidation, a preliminary degassing step was therefore set for several hours before each experiment. A neutral atmosphere is flown inside the chamber (133 sccm Ar) and a heating ribbon is used to bake the furnace overnight (~16 h) at a temperature of up to 70 °C. After this procedure, the atmosphere inside the stage stabilizes at close to $5.5 \cdot 10^{-6}$ atm. O_2 (measured at 675 °C). Before the start of the experiments, the gas mixture is modified by the addition of CO (75% Ar and 25% CO for a total flow of 133 sccm) and the resulting fO_2 is just below 10^{-22} atm (at 675 °C in the analyzer). Table 1 shows the resulting fO_2 in the stage for different temperatures.

In order to improve the quenching efficiency, different sequences were tested at the end of the run. The chosen sequence consists of starting a 1 L/min flow of He inside the chamber 0.5 s before opening the electrical circuit. The overall cooling rate required to reach the ambient temperature is estimated to be close to 8 °C/sec. The initial cooling rate at high temperature is most likely much higher than this (> 100 °C/sec) but it is difficult to constrain. Regardless, the very brief presence of He before sample quenching does not affect the redox state.

After an experiment, the W filaments are unwelded and new filaments are installed for the next run.

Table 1

Correspondence for a measured fO_2 value of 10^{-22} at 675 °C, assuming that the gas mixture is at equilibrium. For comparison, the extrapolated fO_2 for the Fe/FeO (IW) metallic buffer is given.

Temp (°C)	675	1600	1800	2000	2500
$\log(fO_2)$	–22	–10.63	–9.60	–8.76	–7.18
$\log(fO_2)$ IW	–22.29	–7.97	–6.56	–5.39	–3.2

3.2. Temperature

Controlling the temperature is one of the hardest challenges when designing a heating stage. Because of the reduced size of the new heating device and the need to cool the frame that supports the stage, thermal gradients may play a significant role depending on the position of the sample.

Due to the very high temperatures expected, we chose not use a Type S thermocouple (as used in Vernadsky or Linkam-type stages) but instead selected a Type C thermocouple. This type of thermocouple is much more rigid and thus is more difficult to approach from the sample. Moreover, because the amount of heated W is quite limited, putting the thermocouple in direct contact with one of the filaments would have affected the temperature. Consequently, the thermocouple is not the main tool used to monitor temperature changes and we instead used the electrical power supplied to the stage to estimate the temperature. To refine the temperature determinations, and for performing temperature calibrations for every run, we selected three metals with known melting temperatures: Au (1064 °C), Pd (1555 °C) and Pt (1768 °C). Chips of these materials were placed as close as possible to, or directly on top of, the sample, and were observed during the progressive heating. This direct observation allowed us to assess a particular power (and eventually thermocouple temperature) for the melting of each metal. Afterwards, the sample temperature can be inter- or extrapolated from the amount of electrical power applied. Consequently, for each experiment, and whatever the configuration of the run (W wires only, W wires plus sample, W wires and refractory disks, etc.) a new linear law giving the temperature as a function of the electrical power is obtained. Several runs performed under similar conditions (e.g., fO_2 , nature of the sample holder) yielded very similar T/power relationships, demonstrating that replacing the tungsten filaments after each experiment does not affect the reproducibility of the experiments. From one run to another, the error on the temperature obtained at given electric power is estimated to be around 50 °C.

Small intermediate disks (2 mm in diameter) made of different refractory materials, used to hold the samples on the filaments, were tested to observe the possible interactions between the disks, the samples and the wires. Synthetic forsterite (Mg_2SiO_4), sapphire (Al_2O_3) and periclase (MgO), all of which have high melting temperatures (1890 °C, 2072 °C and 2852 °C, respectively), were tested with chips of Au, Pd and Pt placed on them. The disks were initially installed above the two filaments but the wires sometimes deformed during heating, causing the disks to shift toward the electrode mounts. To prevent their fall, we placed two vertical stainless steel wires on the heating device

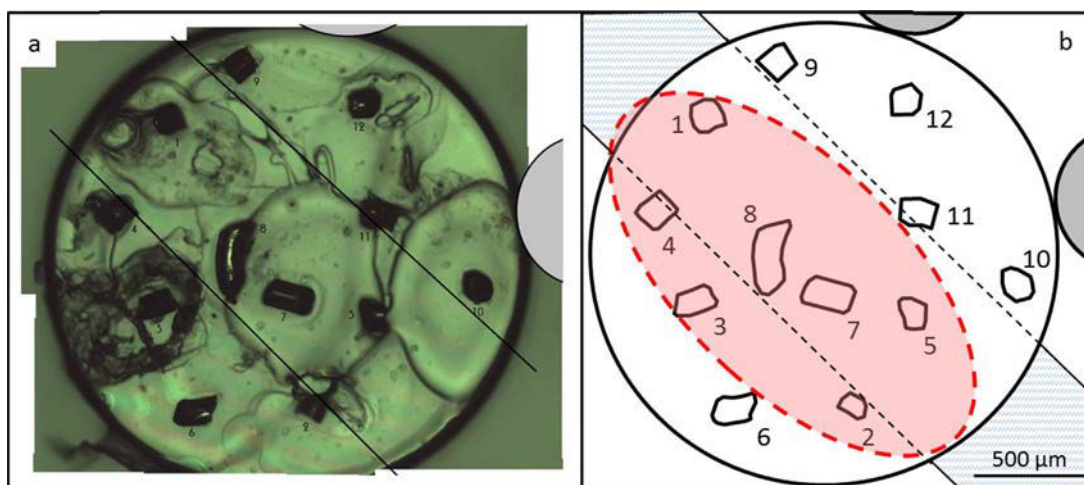


Fig. 2. a) Microphotograph of a sapphire disk placed above the tungsten wire, showing the 12 gold points used to test the lateral homogeneity of the protocol. b) Schematic diagram of the disk showing the order of melting (from point 1 to point 12) of the gold spots during progressive heating. Points 1 and 2 melted at about the same time and point 12 melted at around 150 °C later. The "hot zone" (the red area) is located almost immediately above the wire and far from the two stalling wires (shown in grey). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

(Fig. 1b) in order to stall the sample holder during the experiment.

The temperature attained by the filament at any given power was clearly affected by the presence of the disk and was found to depend on the nature of the disk and on the overall geometry of the heating device (the contact between the wire and the disk, the position of the disk, etc.). The metallic-chip calibration step is therefore crucial in every experimental run.

A lateral gradient is also present at the surface of the disks and this was tested by dispersing 12 pieces of gold on a sapphire window (Fig. 2). Even though the sizes of the metallic plots may play a role, it appears that the highest temperature is attained, as expected, directly above the tungsten wire. Moreover, when the gradient in the direction of the filament is quite low, it is more difficult to heat the part of the disk in direct contact with the propping vertical wires. While the difference between the extreme Au-melting temperatures is only around 150 °C (as determined by the T/power law; points 1 and 12 in Fig. 2), this discrepancy may be much larger for higher temperatures, and it becomes impossible to melt Pt in the cold parts of the disks. In order to take this gradient into account in experiments, sample and metal chips are therefore arranged parallel to the filament and in the middle of the disk (along Axis 1–5 in Fig. 3). The lateral thermal gradient may also be partly due to the heat transmissivity of the refractory disk, however this parameter is very difficult to assess in a lateral direction. Nevertheless, we were able to test it in the vertical dimension by using sapphire disks of different thicknesses. The disks

were polished and measured just before the experiment. Fig. 3 shows that the thickness of the disk has a large impact on the temperature reached at the surface of the disk. For thick samples, it was necessary to admit a high power in the device to melt the Pt, and as a result the lower face of the refractory material also started to melt (i.e. $T_{\text{filament}} > 2072$ °C). While it does not seem to have affected the results obtained for the 70 μm-thick disk, this melting might explain the deviations from a linear trend that we observed for the thicker disks. Consequently, except for the 70 μm thickness, the coefficients of these linear regressions were only calculated for the Au and Pd melting temperatures.

4. First results

4.1. Inclusion homogenization

The main objective in designing this device was to be able to reach the homogenization temperature of magmatic inclusions seated in refractory minerals such as chondritic forsterite. Due to the paucity of these natural objects, the first tests were conducted on synthetic samples. Inclusion-bearing forsterite crystals were grown according to the method described by [18], starting with a simplified CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system) composition (from [19]). The forsterite crystals were recovered from the partly crystallized droplet by crushing and then positioned on the sapphire disk using polyvinyl alcohol (PVA). The PVA holds the chip in place until the stage is closed and evaporates at the beginning of the heating. After the overnight degassing step, the samples were continuously observed while undergoing progressive heating. The main problem we encountered during this study was the interaction between the sample and the refractory disk. Even though the liquidus temperature of pure forsterite is quite high (1890 °C), it is difficult to collect only the crystal after crushing, without any residual glass stuck to it. Due to its lower melting temperature, any glass present will melt first and flow onto the ceramic disk. Its interaction with the refractory material will then initiate melting of part of the disk, increasing the amount of liquid present at the surface of the sample holder, and by a chain reaction will then induce forsterite melting. This "circular" process may significantly reduce the size of the forsterite and will affect how much of the inclusion can be observed (due to sliding of the forsterite on the disk, recrystallization of secondary phases such as spinels, etc.). To try to prevent this melting, we tested two other refractory materials (MgO and Mg₂SiO₄). However, at high temperatures (> 1600 °C), the crystallization of whiskers (on the disks of both

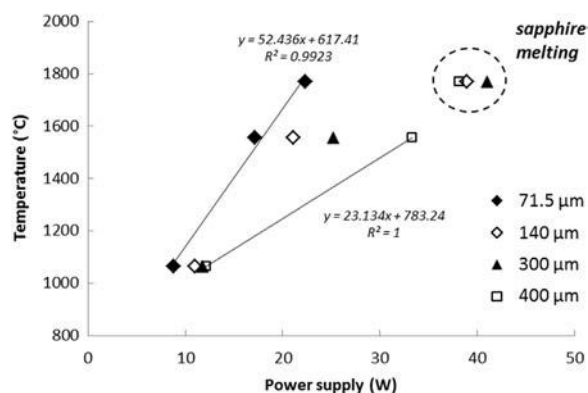


Fig. 3. Influence of the thickness of the sapphire disk on sample temperature. The melting of the sapphire for the thickest disks induces large errors in the calibrations. Consequently, for thicknesses > 100 μm, only Au and Pd melting temperatures were used for Temp/Power law determinations.

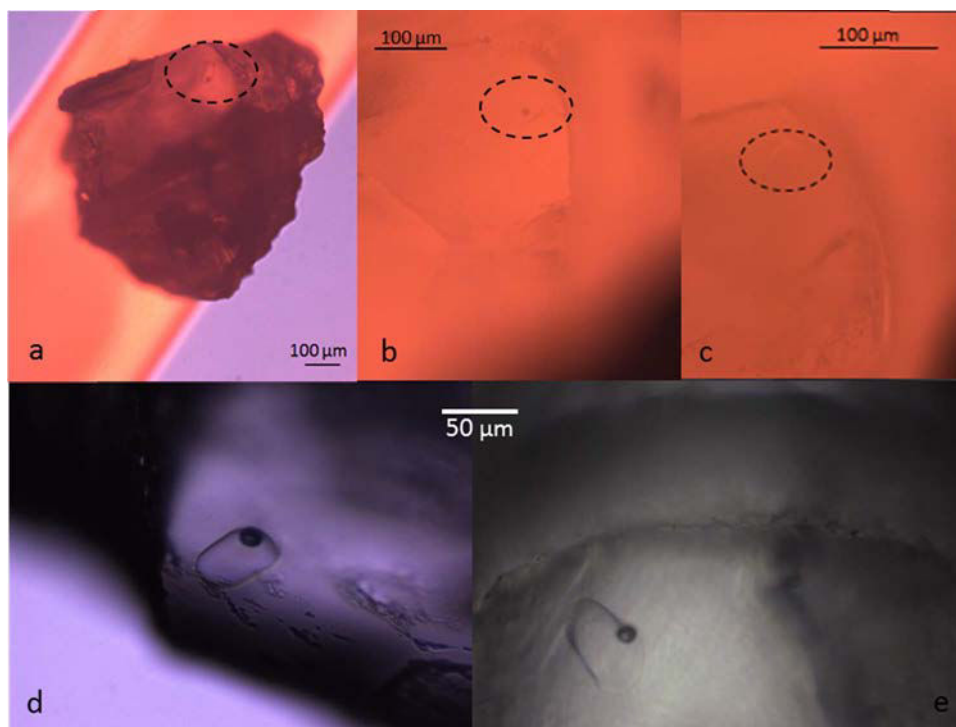


Fig. 4. Microphotographs of the synthetic forsterite during the homogenization run. (a) The forsterite crystal was stuck directly onto the W wire; (b) No crystallization was observed during heating until the complete disappearance of the bubble (c). At the end of the run (e), the bubble reappeared but it appeared to be smaller in size than it was prior to heating (d).

materials) as well as incipient melting of the forsterite disk at the contact points with the filaments means that these materials would be difficult to use in our applications.

To overcome the problem of melting, the samples, along with the metal chips (Au, Pd) used to calibrate the temperature, were stuck directly onto one of the tungsten wires with PVA. Due to their small sizes, the melting of these metal chips have been tested not to affect the resistivity of the wire, and thus, they do not modify the temperature calibration curves. After degassing and the injection of the final gas mixture (75%Ar–25%CO), the forsterite sample was successfully heated to high temperatures (> 1400 °C) without any problematic melting. Throughout the entire heating procedure, no devitrification or crystallization of daughter minerals occurred (Fig. 4). The heating was manually controlled and estimated to be 50 °C/min on average.

The bubble finally disappeared at a temperature estimated to be close to 1480 °C (see Discussion for calculations), before being quenched. A new bubble, apparently smaller in size than the initial bubble, appeared during the cooling (Fig. 4), though the inclusion itself appeared to be slightly larger.

The presence of a new bubble suggests that our cooling device is not efficient enough to properly quench the sample and prevent the re-appearance of a new phase.

Even though the cooling was quite fast, a small part of the inclusion may have crystallized, which would have induced changes in the composition of the melt. This was investigated by conducting analytical profiles inside the inclusion after the experiment. The results are presented in Fig. 5 and show only slight compositional variations at the contact between the glass and the forsterite, presumably due to the fast growth of forsterite during the cooling. If the peripheral ~ 5 μm is ignored, the inclusion glass thus appears to be homogeneous in composition, whatever the element considered, and the crystallization of a new phase in the inclusion is therefore unlikely to have occurred.

4.2. Whisker crystallization

To calibrate the temperature attainable on the sample holder, we

performed several very high temperature runs ($T_{\text{sample}} > 1768$ °C = $T_{\text{melting Pt}}$), involving an even higher temperature at the wire/sample holder contact. In this zone, incipient melting of the disk was often observed whatever the nature of the refractory material (Mg_2SiO_4 , MgO, or Al_2O_3). Under standard reducing conditions and temperatures above 1600 °C at the surface of the disk, the development of whisker crystals was observed for MgO and Mg_2SiO_4 disks. These appeared on the upper side of the disk, usually at the edge (Fig. 6), and the compositions of the crystals were always the same as the disk. Because they appeared in locations far from the sample, we estimate that their presence probably had negligible impact on the temperature measured in areas close to the sample. The whisker crystals initially crystallized as small thin filaments, but some of them grew to larger sizes and, in longer experiments (up to ~ 30 min), reached several hundreds of micrometers in length and several tens in width. Whatever their size, they exhibited complex shapes composed of long successive linear chains separated by sharp angles (Fig. 6b).

5. Discussion

5.1. Temperature gradients

Fig. 3 shows the relationship between the power supplied to the stage and the temperature reached at the surface of the sample holder, as a function of the thickness of the disk. The slopes of these trends can be used to estimate the temperature expected for a particular thickness and power conditions (see Fig. 7).

It should be noted that these estimations are quite approximate, and that some errors may exceed 100 °C. Consequently, "in-situ" temperature calibrations using metal chips (Au, Pd and Pt here) appear to be essential for more precise determination of sample temperature.

MgO and forsterite were also tested as sample holders only one thickness of disk was investigated and the temperature gradients for these types of disk were determined only from the Au and Pd melting temperatures due to the lower melting temperature of Fo and, in the case of MgO, the crystallization of whisker crystals.

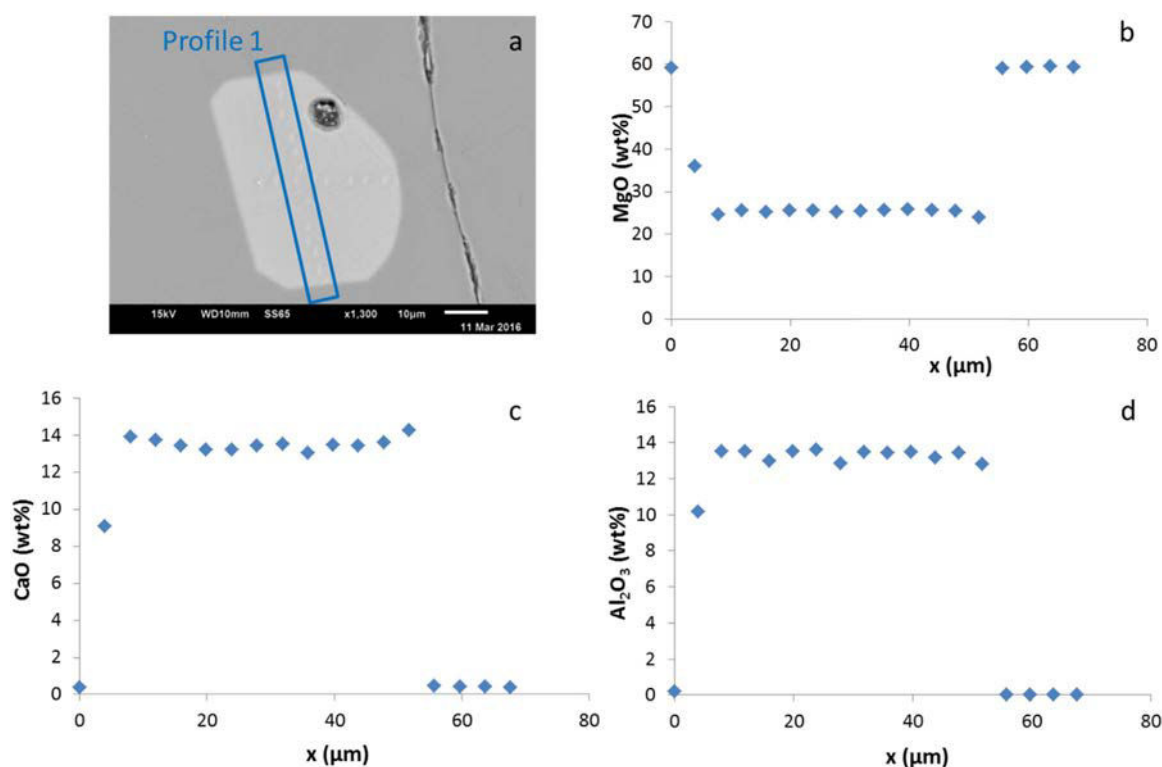


Fig. 5. Multi-element chemical profile across the heated inclusion. (a) Backscattered image of the inclusion showing the bubble that reappeared at the end of the run. The MgO (b), CaO (c) and Al₂O₃ (d) profiles all show homogeneous compositions along the length of the profile. The very minor variations are likely due to recrystallization of forsterite during cooling.

The presence of a large thermal gradient can be useful for certain applications in geology or material sciences. For example in crystallography, thermal gradients can be used to study a variety of mechanisms such as the cleaning of defects in crystals or the motion of primary magmas with the transcrystalline migration processes of magmatic inclusions [20].

5.2. Inclusion homogenization

We succeeded in making the retraction bubble disappear in a synthetic forsterite that was stuck directly onto a tungsten filament, and in doing so obtained the minimum temperature for olivine crystallization. Several methods were used to assess the temperature. A good agreement between the temperatures determined by each method should be indicative of their reliability.

The calibrations with the melting points of metals (Au and Pd), can be used to interpolate the sample temperature from the power and thermocouple temperatures recorded at the homogenization point. From these correlations, we obtained an inclusion temperature of 1486 °C from the thermocouple and 1472 °C from the power-temperature relationship. These values take into account the thermal gradient of forsterite, estimated to be 0.9 °C/µm in a previous experiment, and the thickness of the sample, close to 300 µm between the contact point with the filament and the middle of the inclusion.

Another way of estimating the sample temperature uses the compositional evolution of the inclusion during the heating procedure. As previously mentioned, the only process that occurred during heating of the sample was the progressive melting of the host forsterite at the walls of the inclusion (no devitrification or daughter minerals were observed). The chemical evolution induced by this melting is the

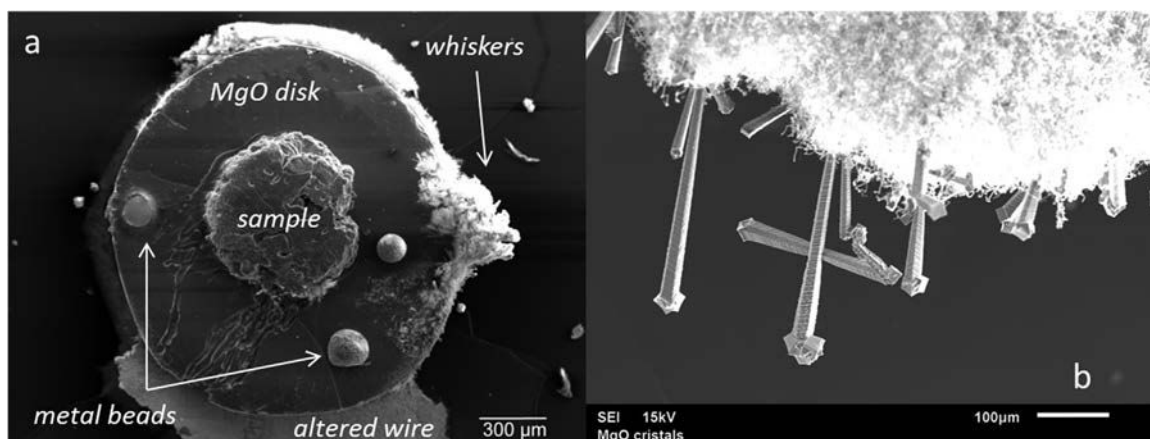


Fig. 6. Development of whisker crystals. a) The whiskers appeared on the edge of the refractory disk, and were usually concentrated in one area. The sample, at the center of the disk, is surrounded by the three metal chips (Au, Pd and Pt) used for temperature calibration. Note the presence of part of the altered W wire, which has stuck to the disk due to melting of the lower part of the disk. b) Details of the whisker crystals, showing the different morphologies. The longest crystals formed during the longest experimental runs.

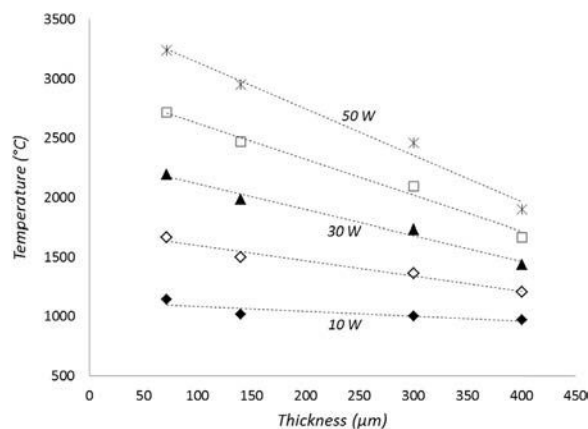


Fig. 7. Temperature estimated at the surface of the sapphire disk for different amounts of power and different thicknesses.

inverse of that observed during crystallization of the sample, as described by [19]. The starting composition is the same in each case, and we can assume that the inclusion and the host mineral are in equilibrium, i.e., that an inclusion can have only one composition at a particular temperature regardless of whether this temperature was reached by heating or cooling. The assumption of equilibrium is supported by the fact that, ignoring the quench effects, no chemical gradient is observed inside the inclusion (see Fig. 5). Thus, using the chemical evolution of the inclusion as described in Fig. 6 of [19], it is possible to calculate a pre-quench temperature for each of the elements analyzed in the center of the inclusion. A temperature of 1491 °C was obtained for MgO, 1475 °C for Al₂O₃ and 1481 °C for CaO. SiO₂ was not considered as the gradient between the forsterite and the melt is more limited and the trend is poorly defined.

The results obtained by the different techniques all point towards a temperature of $\sim 1480 \pm 20$ °C, giving us confidence in the reliability of the calibration derived from the filament temperatures and power delivered to the heating device.

5.3. Whisker crystallization

High temperature experiments with MgO and Mg₂SiO₄ refractory disks are prone to generate by-products in the form of small thin filaments, which locally can grow quickly and reach several hundreds of μm in length. The influence of the oxygen fugacity cannot be tested reliably since a higher concentration of oxygen in the stage will alter the filaments and change the thermal conditions of the experiment. The whisker crystals always have the same composition as the refractory disk, meaning that their formation must involve the transport of disk material. The high temperatures induce incipient melting of the lower surface of the disk and it is reasonable to assume that part of this molten material can be evaporated. If so, the gaseous species will migrate towards a zone with a lower temperature, the closest being the edge of the upper surface of the disk, and will then condense to produce crystals with the characteristic whisker morphology. The formation of these crystals is thus due to an efficient sequence of evaporation and condensation occurring within a very restricted area. Experimental studies have already produced crystals with similar characteristics directly from a gaseous phase [21,22], but it was at much lower temperatures (~ 20 – 30 °C) and all appeared to be hollow, which has not yet been checked in our study. However, as in our case, these crystals grew in a thermal gradient, and some of them may reach several hundreds of μm in length. Here, the crystal growth rate is clearly dependent on the experimental conditions, but the highest rates in this study were obtained for MgO. If we consider the longest crystals in Fig. 6 (~ 450 μm) and the duration of the experiment, (27 min from the first condensation observed) then the average maximum growth

rate of these whisker crystals is estimated to be about 17 μm/min. This is clearly only a rough estimate and further work would be required in a more robust study, but our experiments nevertheless suggest that the new heating device, with its ability to work at high temperatures, low oxygen fugacity and eventually low pressure, could be well-suited to the study of whisker formation.

6. Conclusion

We have designed a new heating stage that can reach extreme conditions – reducing atmospheres and very high temperatures – unattainable by previous generations of heating stage. Particular effort was made to make the device as easy to use as possible and fast connectors were used for the water and gas connections so that the device can be easily disconnected when changing the filaments or sample. These features drastically reduce the likelihood of an accident occurring when preparing the device for an experiment. The use of small tungsten filaments in our experimental runs allows temperatures of much higher than 2000 °C to be reached, and the initial quench rate is at least as high as it is with similar previous devices. The filaments need to be changed from one run to another but this allows the sample to be stuck directly on the wire, which in turn provides better temperature control.

A first experiment on synthetic forsterite has demonstrated the efficiency of this device for performing high-temperature experiments (~ 1500 °C) for the homogenization of magmatic inclusions, and this opens the door to a wide field of experimental applications. The stage was designed in such a way as to maximize the range of experimental conditions that can be investigated, and the filaments, the refractory sample holders (if required), the gas introduced to the stage, etc., can all be modified and adapted according to the sample and process to be tested. Like other high temperature devices, calibrations using the melting temperatures of metals are needed. In our experiment, the calibration procedure gave us a precision of close to ± 20 °C at $T \sim 1500$ °C. The level of precision is likely dependent on the conditions however, and should be re-evaluated for each set of conditions. Besides homogenization, a number of other processes can be investigated using this protocol, for example whisker crystallization or evaporation/condensation processes in general. Given these features, this new very-high-temperature stage is thus a versatile and promising tool for petrological and crystallographic applications.

Acknowledgements

This work was funded by the Program National de Planétologie / CNRS-INSU, the Région Lorraine, and the Réseau National Cristech. This is CRPG contribution no. 2475.

References

- [1] E. Bobo, B. Lefez, M.-C. Caumon, S. Petit, G. Coquerel, Evidence of two types of fluid inclusions in single crystals, *Cryst. Eng. Comm.* 18 (2016) 5287–5295.
- [2] N. Couvrat, A.S. Blier, B. Berton, Y. Cartigny, V. Dupray, G. Coquerel, Characterization of defects inside single crystals of ciclopiprox, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 2719–2724.
- [3] J. Seidel, J. Ulrich, Generation of crystalline microcontainers of salicylic acid, *Chem. Eng. Technol.* 38 (2015) 984–990.
- [4] J. Seidel, J. Ulrich, Encapsulation of agents inside crystals as liquid inclusions, *Chem. Eng. Technol.* 39 (2016) 1237–1241.
- [5] L.V. Danyushevsky, A.W. McNeill, A.V. Sobolev, Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications, *Chem. Geol.* 183 (2002) 5–24.
- [6] A.V. Sobolev, L.V. Dmitriev, V.L. Barsukov, V.N. Nevzorov, A.B. Slutskii, The formation conditions of the high-magnesium olivines from the monomineralic fraction of Luna 24 regolith, in: *Lunar Planet. Sci. Conf. Proc.*, 1980, pp. 105–116.
- [7] P. Schiano, Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals, *Earth-Sci. Rev.* 63 (2003) 121–144.
- [8] N. Arndt, Komatiites, kimberlites, and boninites, *J. Geophys. Res.* 108 (2003) 1–11.
- [9] A.J. Berry, L.V. Danyushevsky, H. St. C. O'Neill, M. Newville, S.R. Sutton,

- Oxidation state of iron in komatiitic melt inclusions indicates hot Archaean mantle, *Nature* 455 (2008) 960–963.
- [10] F. Faure, L. Tissandier, G. Libourel, R. Mathieu, B. Welsch, Origin of glass inclusions hosted in magnesian porphyritic olivines chondrules: deciphering planetesimal compositions, *Earth Planet. Sci. Lett.* 319–320 (2012) 1–8.
 - [11] E. Hanski, V.S. Kamenetsky, Z.Y. Luo, Y.G. Xu, D.V. Kuzmin, Primitive magmas in the Emeishan large igneous province, southwestern China and northern Vietnam, *Lithos* 119 (2010) 75–90.
 - [12] E.L. Lee, I.E. Wachs, In situ spectroscopic investigation of the molecular and electronic structures of SiO₂ supported surface metal oxides, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14410–14425.
 - [13] A. Setiabudi, N.K. Allaart, M. Makkee, J.A. Moulijn, In situ visible microscopic study of molten Cs₂SO₄-V₂O₅-soot system: Physical interaction, oxidation rate, and data evaluation, *Appl. Catal. B Environ.* 60 (2005) 233–243.
 - [14] R. Zucker, S.H. Shim, In situ Raman spectroscopy of MgSiO₃ enstatite up to 1550 K, *Am. Mineral.* 94 (2009) 1638–1646.
 - [15] R. Esposito, R. Klebesz, O. Bartoli, Y.I. Klyukin, D. Moncada, A.L. Doherty, R.J. Bodnar, Application of the Linkam TS1400XY heating stage to melt inclusion studies, *Cent. Eur. Geosci.* 4 (2012) 208–218.
 - [16] R. Clocchiatti, D. Massare, Experimental crystal growth in glass inclusions: the possibilities and limits of the method, *Contrib. Mineral. Petrol.* 89 (1985) 193–204.
 - [17] K. Aarstad, G. Tranell, G. Pettersen, T.A. Engh, Various techniques to study the surface of magnesium protected by SF₆, *Magnes. Technol.* (2003) 5–10.
 - [18] F. Faure, P. Schiano, Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation, *Earth Planet. Sci. Lett.* 236 (2005) 882–898.
 - [19] F. Faure, L. Tissandier, Contrasted liquid lines of descent revealed by olivine-hosted melt inclusions and the external magma, *J. Petrol.* 55 (2014) 1779–1798.
 - [20] P. Schiano, A. Provost, R. Clocchiatti, F. Faure, Transcrystalline melt migration and Earth's mantle, *Science* 314 (2006) 970–974.
 - [21] D. Martins, T. Stelzer, J. Ulrich, G. Coquerel, Formation of crystalline hollow whiskers as relics of organic dissipative structures, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 3020–3026.
 - [22] M.D. Eddleston, W. Jones, Formation of tubular crystals of pharmaceutical compounds, *Cryst. Growth Des.* 10 (2009) 365–370.

IV. TECHNIQUES ANALYTIQUES

A. Microscope électronique à balayage et microsonde électronique : observations et analyses chimiques en éléments majeurs

La première étape de l'étude de ces météorites est une cartographie précise de chaque section via un Microscope Electronique à Balayage (MEB).

Au cours de cette étude, le MEB utilisé est un JEOL JSM-6510, équipé avec le système de spectromètre à dispersion d'énergie Brucker Quantax, au CRPG. Les analyses effectuées lors de cette étude sont traditionnellement menées avec un faisceau d'électrons accélérés à 15 kV et un courant de 30,5 pA. Les cartographies au MEB permettent une étude précise de chaque chondre, ce qui permet de sélectionner uniquement les chondres de type I et les olivines forstéritiques les moins altérées possible. Les images permettent de scanner une zone mesurant au maximum quelques millimètres de côté. La résolution maximale du MEB est de quelques dixièmes de μm , selon les réglages effectués. Il faut toutefois garder à l'esprit qu'en termes de chimie, la précision n'est pas aussi franche puisque la poire d'interaction est de 2 μm environ. Deux modes d'acquisition ont été utilisés au cours de cette thèse.

D'une part, l'imagerie en électrons dits "secondaires". Ceux-ci sont éjectés de la cible après un choc dit "inélastique" (l'énergie cinétique est transformée en énergie interne) avec des électrons primaires. En raison de leur faible énergie (50 eV), ces électrons secondaires sont principalement émis dans les couches superficielles de l'échantillon (jusqu'à 10 nm de profondeur environ). Ils sont ainsi sensibles aux variations de surface, et permettent d'acquérir une image topographique de l'échantillon.

D'autre part, un mode d'imagerie en électrons dit "rétrodiffusés". Ils résultent de la collision quasi élastique des électrons primaires avec des noyaux d'atomes. Ces électrons (dont l'énergie cinétique est conservée dans sa majeure partie) sont donc très énergétiques (jusqu'à 30 keV) et peuvent être émis en profondeur dans l'échantillon. Ils se révèlent ainsi peu sensibles aux variations de topographie mais sont sensibles aux numéros atomiques, ce qui permet l'acquisition d'une information chimique qualitative sur l'échantillon (par contraste entre les phases).

Les compositions ont été mesurées par analyses WDS à la microsonde électronique CAMECA SX100 SCMEM (Université de Lorraine, Nancy). Les détails des réglages sont présentés dans les chapitres concernés, mais le faisceau primaire est traditionnellement réglé sur un courant de 10 nA, avec une tension d'accélération de 15 kV. Des précautions particulières ont été prises lors de la mesure du sodium. En effet, celui-ci migre dans les verres lors de l'analyse à la microsonde électronique. Afin de limiter ces effets, le faisceau est défocalisé et le sodium toujours mesuré en premier et pendant une durée courte.

B. Sonde ionique : analyses chimiques en éléments traces, volatils et isotopes

Au cours de ce projet, la microsonde ionique nous a permis d'effectuer des images chimiques 3D en éléments majeurs, des mesures de volatils, d'éléments traces et d'isotopes du Mg au sein des inclusions et de leurs hôtes.

1. Principe général de fonctionnement de la microsonde ionique

La sonde ionique est un instrument permettant d'effectuer in situ des analyses isotopiques. Elle utilise un bombardement de la surface d'un échantillon par un faisceau d'ions primaires de grande énergie pour arracher des ions secondaires à l'échantillon, qui sont ensuite focalisés, triés (par masse et par énergie) puis comptés. De l'hydrogène à l'uranium, la plupart des éléments chimiques peuvent être mesurés et la plupart peuvent être analysés de manière quantitative à des teneurs descendant jusqu'à quelques parties par million (ppm). La sonde ionique est considérée comme une méthode d'analyse non destructrice car le volume de matériel pulvérisé est négligeable (quelques ng par analyse).

Les microsondes ioniques utilisées dans cette étude sont les CAMECA IMS 7F, 1 270 et 1 280, qui sont construites de la même façon.

De façon schématique, chacune de ces microsondes ioniques peut être décomposée en trois parties (Figure 20, en page suivante) qui sont décrites dans les paragraphes suivants.

a) La colonne primaire

La colonne primaire comprend les sources d'ions primaires : la source césium et la source Duoplasmatron. Selon le potentiel d'ionisation de l'élément que l'on cherche à analyser, le faisceau primaire peut se composer de cations (ions primaires positifs), ou d'anions (ions primaires négatifs) et ainsi ioniser l'élément en question pour qu'il soit analysé respectivement en anion ou cation. La source Césium délivre des ions Cs^+ produits par chauffage d'un réservoir de carbonate de Cs. La source Duoplasmatron délivre des ions O^- , O_2^- , O_2^+ ou Ar^+ à partir d'un plasma et selon la polarité de la tension d'accélération et la position de l'électrode. Dans la colonne primaire, on trouve également un ensemble de lentilles électrostatiques, stigmatiseurs et défecteurs servant à la focalisation du faisceau d'ions primaires sur l'échantillon. Dans le cadre de l'étude d'échantillons géologiques, le faisceau primaire se compose exclusivement d' O^- , d' O_2^- ou de Cs^+ . Lorsque l'échantillon est bombardé par des ions Cs^+ positifs, des charges positives s'accumulent sur la surface de l'échantillon, à la fois par implantation d'ions positifs et par émission d'ions négatifs et d'électrons. Afin de compenser cette charge, un nuage d'électrons est généré dans la source du EGUN (canon à électrons) puis maintenu à la surface de l'échantillon.

Microsonde ionique IMS 1270

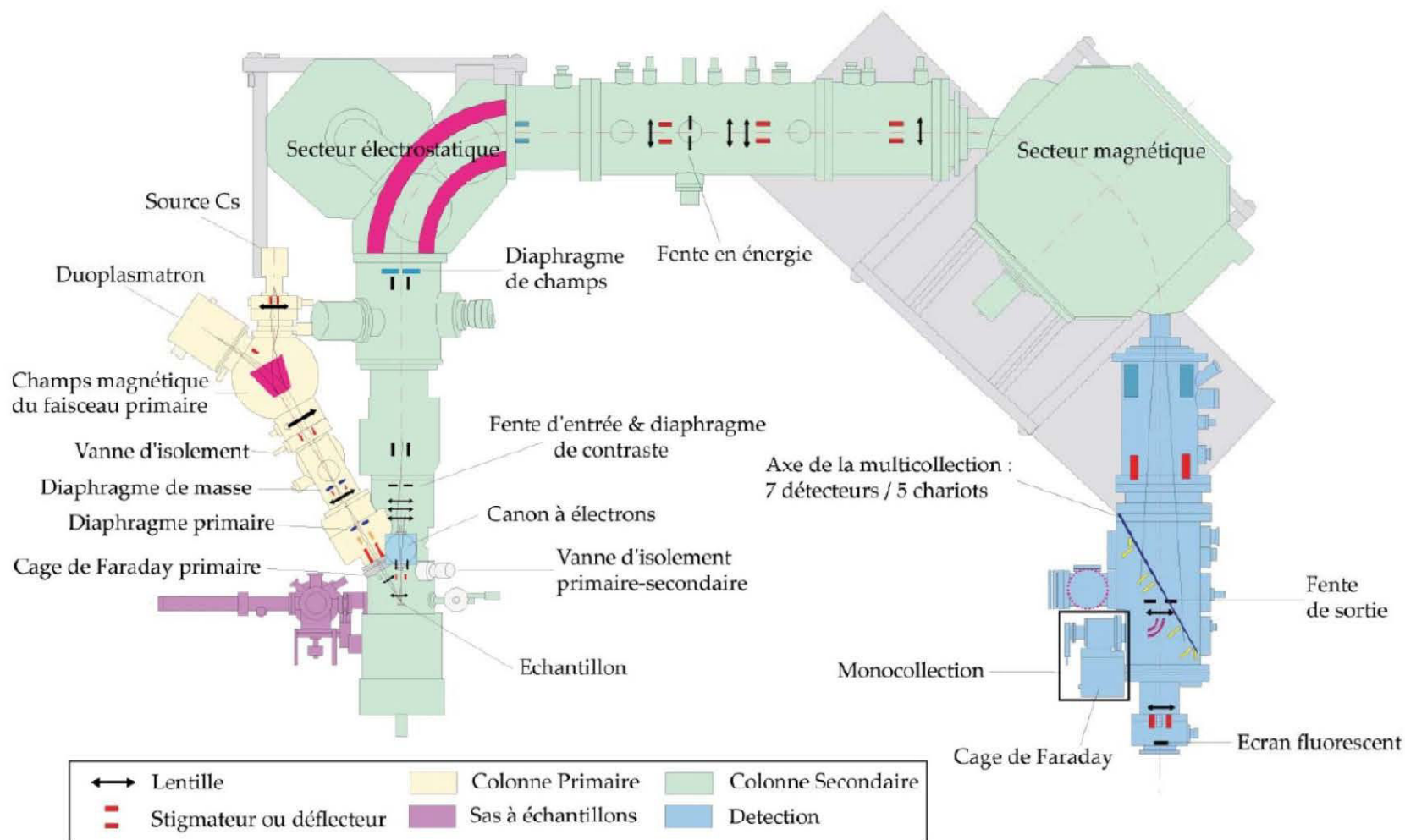


Figure 20 : Schéma de la sonde ionique CAMECA IMS 1 270 (d'après Villeneuve, 2010 et références incluses)

b) La colonne secondaire

La colonne secondaire permet d'accélérer les ions secondaires arrachés à la surface de l'échantillon et de les transférer vers le spectromètre de masse. Les ions extraits sous l'impact du faisceau primaire proviennent des couches superficielles de l'échantillon. Ils sont émis avec des énergies variables et des trajectoires difficiles à accommoder par un spectromètre de masse. La traversée de la colonne secondaire par le faisceau d'ions secondaires commence donc par la traversée d'une section optique dite "de transfert", composée de lentilles et diaphragmes qui permettent de focaliser le faisceau à l'entrée du secteur électrostatique. Elle élimine également ceux dont la trajectoire est trop extrême ou qui sont émis loin du point d'impact du faisceau primaire. Les ions entrent ensuite dans le spectromètre de masse qui les trie en fonction de leur énergie et de leur rapport masse / charge à l'aide d'un champ électrostatique et d'un champ magnétique.

La combinaison de l'optique de transfert et des secteurs électrostatique et magnétique permet une triple focalisation (spatiale, en énergie et en masse) qui permet de travailler à haute résolution de masse. Un ensemble de multiplicateurs d'électrons (EM) et de cages de Faraday (FC) permet de compter les ions secondaires émis en mode digital ou analogique.

c) Le bloc de détection

Le bloc de détection est placé à la sortie du secteur magnétique. Grâce à un écran fluorescent, il permet de visualiser la distribution spatiale des ions secondaires (images ioniques). Les cages de Faraday sont moins sensibles que les EM et peuvent recevoir davantage de signal.

Le signal secondaire peut être reporté sur les spectres de masse, dans lesquels chaque espèce apparaît à l'utilisateur sous la forme d'un pic. Plus le toit du pic est plat et ses pentes verticales, plus la mesure du pic est stable (exemple du pic idéal : Figure 21).

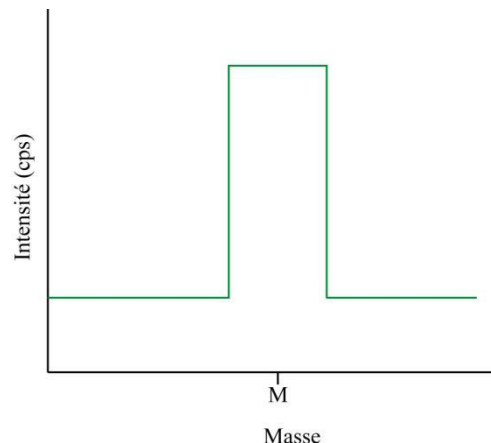


Figure 21 : Signal typique reçu par l'utilisateur de la sonde ionique, sous forme de pic. Exemple d'un pic idéal.

d) La chambre objet

La chambre objet (ou sas) permet de placer plusieurs échantillons sous vide (2 pour la 1270), (5 pour la 1280). Sa platine motorisée permet l'entrée des échantillons dans la machine sans perturbation du vide. Elle permet donc de conserver un ultra-vide en permanence dans la machine.

e) *Elimination des interférences : la résolution de masse*

Les ions mesurés dans le bloc de détection sont triés par le spectromètre de masse, par masse et par énergie. Le signal émis comprend à la fois des ions atomiques et des ions moléculaires (hydrures, oxydes etc.). Ainsi, il est nécessaire de distinguer les ions secondaires qui ont presque la même masse. Par exemple, si l'on analyse plusieurs isotopes de l'oxygène, ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O , il est nécessaire de distinguer ^{17}O de $^{16}\text{O}^1\text{H}$ ainsi que ^{18}O de $^{17}\text{O}^1\text{H}$. Les ions atomiques et les ions moléculaires n'ont pas tout à fait la même masse. Afin de séparer les signaux relatifs à chacun, il faut adapter la résolution de masse de la sonde.

La résolution de masse (RMP) est donnée par l'expression :

$$\text{RMP} = M / \Delta M$$

avec ΔM la largeur du pic de masse M à 10% de sa hauteur.

Pour séparer deux pics, il faut que la résolution de masse soit plus grande que la différence de masse entre les deux pics. L'optimisation de la résolution de masse est permise par la focalisation en énergie et en masse ainsi que par la diminution des fentes d'entrée et de sortie de la colonne secondaire. De ce fait, plus la résolution de masse est élevée, plus le signal final est faible.

Les sections qui vont suivre dérivent les conditions analytiques nécessaires aux différentes mesures réalisées via la microsonde ionique au cours de cette étude (Tableau 4).

Cependant, il ne s'agit pas ici de présenter les conditions analytiques chiffrées, qui seront présentées individuellement pour chaque type de mesure tout au long de ce manuscrit, mais plutôt de souligner les contraintes qui nous ont amenés à de tels réglages.

	Source	Intensité (nA)	Voltage (kV)	Taille faisceau (μm)	RM	Elements mesurés	Collecteur	Matrice
Imagerie 3D	Cs +	0.13 - 0.2	15-20	0.2	4000 à 6000	Al, Ca, Si, Mg	EM	verre
Volatils	Cs +	0.6 - 1	10	5 à 8	2300	Cl, S	EM	verre
REE	O-	4.8 et 7.3	13	15	12000	REE	EM	verre + min
dMg	O-	17	13	20 à 30	5000	^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{26}Mg	Faraday	min

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des réglages de la sonde ionique établis lors des différentes analyses de ce projet.

2. Tomographie - cartographie chimique en 3D

La cartographie 3D d'inclusions vitreuses et de leur olivine hôte nécessite de pouvoir mesurer les éléments majeurs CMAS (Mg, Al, Ca, Si) sur une surface de 20 à 30 μm (l'inclusion et l'olivine environnante) avec une profondeur de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres par balayage.

Pour ce faire, on utilise la source primaire césium qui délivre des ions Cs^+ sur l'échantillon, ce qui permet de générer un faisceau d'ions secondaires négatifs, ce que l'on cherche lorsque l'on mesure des oxydes comme MgO , AlO , CaO , SiO . Etant donné que ce sont des éléments

majeurs, et donc présents en quantité dans l'échantillon, un faisceau secondaire faible suffit à les mesurer.

Plusieurs contraintes relatives à la mesure nécessitent cependant des réglages particuliers.

Les réglages de la colonne primaire doivent en effet permettre d'obtenir un faisceau suffisamment fin pour atteindre une résolution latérale significative vis-à-vis de l'inclusion. Ces inclusions mesurent entre 5 et 10 μm de diamètre, une résolution latérale correcte nécessite donc un faisceau inférieur ou égal à 300 nm soit moins d'un dixième de la taille de l'inclusion. La résolution latérale pourrait être améliorée car le faisceau primaire peut mesurer jusqu'à 50 nm de diamètre. Cependant, un tel faisceau a une intensité limitée et n'abrase pratiquement pas la surface de l'échantillon, un problème lorsque l'on cherche à mesurer un échantillon de 5 à 10 μm de profondeur.

La résolution en profondeur est ici un paramètre critique. Afin d'obtenir des profils chimiques en profondeur précis, il faut une résolution de quelques dizaines de nanomètres. Celle-ci dépend de l'intensité et de la tension d'accélération du faisceau primaire. En effet, en plus de la vitesse à laquelle le faisceau abrase l'échantillon, l'impact du faisceau sur l'échantillon plante des ions (des ions Cs^+ et des atomes des couches de surface de l'échantillon), en profondeur dans l'échantillon, au lieu de les pulvériser. Ceci nuit à la résolution en profondeur de la mesure. Il faut donc un faisceau avec une intensité assez importante pour abraser l'échantillon, mais le plus faible possible pour ne pas altérer la résolution en profondeur de nos mesures.

De plus, une certaine résolution de masse est nécessaire pour distinguer correctement les éléments ou oxydes mesurés de leurs possibles interférences, notamment avec les composés carbonés (les échantillons sont recouverts de carbone). A titre d'exemple, $^{12}\text{C}_2^{16}\text{O}$ (12+12+16) possède presque la même masse que $^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}$ (24+16). Il faut donc une résolution de masse permettant de séparer ces deux signaux. Celle-ci est réglée à l'aide de fentes d'entrée et de sortie sur la colonne secondaire, qui contrôlent la transmission du faisceau.

Le comptage des ions, effectué après leur passage dans le spectromètre de masse, a lieu ici par multiplicateur d'électrons (EM).

C'est en gardant à l'esprit ces paramètres que nous avons mis en place les conditions analytiques nécessaires à la confection des images en 3D d'inclusions vitreuses, dont les détails se trouvent dans le **Chapitre 3** de ce manuscrit.

3. Analyses de volatils

L'analyse de volatils (ici Cl et S) dans les verres des inclusions nécessite l'utilisation de la source primaire césium car l'impact d'un faisceau primaire composé d'ions Cs^+ permet d'arracher plus facilement les ions négatifs du chlore et du soufre. Dans la mesure où S et Cl sont des éléments mineurs, voire des traces dans les inclusions vitreuses, le courant secondaire doit être suffisant pour assurer un comptage correct dans le bloc de détection.

D'autre part, cette fois-ci la résolution spatiale n'est pas discriminante puisqu'on cherche la teneur globale de volatils dans l'inclusion. La taille du faisceau n'est donc pas limitée à 200 nm et peut atteindre la taille des inclusions, soit environ 5 μm , voire même davantage puisque les olivines hôtes ne contiennent pas de S et Cl (des mesures dans l'olivine permettent de s'en assurer). Ainsi, le faisceau a été réglé de manière à mesurer entre 5 et 8 μm .

L'intensité du courant (de 0,6 à 1 nA) est plus de 5 fois supérieure à celle utilisée pour mesurer les majeurs puisque pour les analyses de volatils, l'inclusion peut être pulvérisée lors d'une seule et même mesure.

Les caractéristiques précises de ces mesures sont données dans le **Chapitre 4** de ce manuscrit.

4. Analyses d'éléments traces et de REE

Afin de mesurer les terres rares et les éléments traces dans les inclusions vitreuses et leurs olivines hôtes, le faisceau primaire est composé d'ions négatifs O^- dispensés par la source Duoplasmatron.

Les REE ont des numéros atomiques élevés et une résolution de masse conséquente (12 000) est nécessaire afin de séparer les pics correspondant aux terres rares de toute interférence. Les interférences difficiles à résoudre sont celles des oxydes et des dioxydes. Celles-ci sont nombreuses étant donné le numéro atomique élevé des terres rares.

De plus, les éléments mesurés sont à l'état de trace dans les échantillons étudiés ici. En conséquence, le signal atteignant le bloc de détection (après son traitement dans la colonne secondaire et la fermeture des fentes d'entrée et de sortie permettant l'optimisation de la résolution de masse) doit être suffisamment élevé pour compter les quelques parties par million qui concernent ces éléments. L'intensité du faisceau primaire doit donc être particulièrement élevée (entre 4,8 et 7,3 nA).

La taille du faisceau primaire n'est, une fois de plus, pas limitée par la taille des inclusions vitreuses. En effet, si les REE sont présents en petite quantité dans les inclusions vitreuses, elles sont présentes en quantité encore moindre dans les olivines, par près de deux ordres de grandeur. La taille du faisceau primaire est donc réglée autour de 15 μm .

5. Analyses isotopiques du magnésium

L'étude des whiskers d'olivine formés dans la platine chauffante nous a conduits à réaliser des mesures de l'isotopie du magnésium dans ces cristaux. On mesure alors des rapports isotopiques $\delta^{25}\text{Mg}$ et $\delta^{26}\text{Mg}$, qui s'écrivent selon les formules présentées en page suivante.

$$\delta^{25}\text{Mg} = \frac{(^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{ech}} - (^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{std}}}{(^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{std}}} \times 10^3$$

$$\delta^{26}\text{Mg} = \frac{(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{ech}} - (^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{std}}}{(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{std}}} \times 10^3$$

Lorsque l'on mesure des rapports isotopiques à la sonde ionique, ce ne sont pas les véritables rapports présents dans l'échantillon. En effet, les isotopes légers sont plus facilement émis que les éléments lourds car ils acquièrent une plus grande vitesse lors des chocs atomiques. Ceci conduit à l'existence d'un fractionnement instrumental δ_{inst} correspondant à la différence entre le rapport isotopique mesuré δ_{mes} et le rapport réel δ_{vrai} :

$$\delta_{\text{inst}} = \delta_{\text{mes}} - \delta_{\text{vrai}}$$

Les paramètres comme les valeurs de réglage des lentilles et des diaphragmes, ainsi que, de manière générale, les réglages de la colonne secondaire et la pression dans la chambre, influent sur la valeur du fractionnement instrumental. Dans le cas de mesures isotopiques, il est donc important que les standards et les échantillons soient mesurés dans les mêmes conditions. Idéalement, du fait de la différence entre les isotopes légers et les isotopes lourds, la structure cristalline doit également être identique entre les standards et les échantillons, ce qui signifie qu'ils doivent être de même nature (verre, minéral etc.) et posséder la même composition chimique. Ceci permet d'éviter l'apparition d'un effet de matrice altérant la justesse des mesures.

Afin de mesurer les 3 isotopes stables du magnésium, qui est un métal, dans une olivine forstéritique, un faisceau primaire composé d'ion O^+ est délivré par la source Duoplasmatron. Pour mesurer les teneurs de ces isotopes sans mesurer les interférences générées par les hydrures de magnésium, il faut une résolution de 5 000, ainsi qu'un vide poussé dans la chambre.

Le magnésium étant un élément majeur, le comptage s'effectue sur des cages de Faraday qui peuvent compter davantage d'ions que les multiplicateurs d'électrons. Du fait que les mesures ont lieu dans un cristal de 40 à 50 μm de large, la taille du faisceau n'est pas contrainte à quelques micromètres.

CHAPITRE 3 : IMAGERIE 3D D'INCLUSIONS VITREUSES CONTENUES DANS LES OLIVINES D'ALLENDE

I.	ABSTRACT	50
II.	INTRODUCTION.....	50
III.	ANALYTICAL METHODS.....	53
A.	Sample preparation	53
B.	SIMS analyses	53
IV.	RESULTS	56
A.	Chemical profiles at the interface glass inclusion-host olivine in synthetic samples.....	56
B.	Chemical profiles in natural samples.....	57
C.	Profiles comparison between synthetic glass inclusions and natural glass inclusions from Allende	59
V.	DISCUSSION	60
A.	Expected chemical compositions at the glass/olivine interface	60
B.	Analytic artefact.....	61
C.	Implications for the absence of a boundary layer.....	61
D.	Insight on parental magmas	62
VI.	CONCLUSION.....	63
VII.	ACKNOWLEDGEMENTS.....	63
VIII.	REFERENCES.....	63

Ce chapitre est axé sur l'étude du comportement chimique des éléments majeurs Si, Mg, Ca, Al, dans les inclusions vitreuses d'Allende. En particulier, on étudie ici la transition inclusion / olivine, qui peut nous renseigner sur les processus de formation de l'olivine. Pour ce faire, les premières images chimiques 3D d'inclusions vitreuses extra-terrestres ont été réalisées à la sonde ionique. Ces images ont permis de tracer des profils chimiques en profondeur pour les 4 oxydes MgO, SiO₂, CaO et Al₂O₃. Ces profils ont été comparés à des profils mesurés pour des inclusions magmatiques synthétiques piégées dans des olivines forstéritiques formées par cristallisation lente proche de l'équilibre dans un magma de composition CMAS.

Cette étude a fait l'objet d'un article que nous avons soumis au journal *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Il s'intitule : 3D-imaging of glass inclusions from Allende (CV3) olivine via SIMS: a new insight on chondrule formation conditions, c'est pourquoi j'ai choisi de présenter ce chapitre sous la forme de l'article soumis et en anglais.

3D-IMAGING OF GLASS INCLUSIONS FROM ALLENDE (CV3) OLIVINE via SIMS: A NEW INSIGHT ON CHONDRULE FORMATION CONDITIONS.

L. Florentin¹, E. Deloule¹, F. Faure¹, D. Mangin²

¹CRPG, UMR CNRS 5873, (Université de Lorraine BP20, 54501, Vandœuvre les Nancy, FRANCE),

²IJL, UMR CNRS 7198 (Université de Lorraine, Parc de Saurupt, 54000 Nancy, FRANCE)

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

I. ABSTRACT

Natural glass inclusions - hosted in Mg-rich olivines from Allende (CV3) type I chondrules - and synthetic melt inclusions - trapped in forsterite crystallized from CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) melts - were mapped by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) for CMAS major oxides. First ever 3D chemical images of extra-terrestrial glass inclusions were drawn, along with chemical depth profiles for each oxide. Results show similar patterns for synthetic glass inclusions (trapped in olivine formed by slow crystallization in a magmatic liquid) and natural inclusions from Allende olivines. In a both cases, no boundary layer or diffusion pattern was observed. The absence of boundary layer suggests that inclusions were trapped near equilibrium conditions with their hosts and thus that olivine hosts grew slowly in a homogeneous environment. This is a further argument in favor of olivine from chondrules formed initially from a slowly crystallized magma ocean on planetesimals.

II. INTRODUCTION

Chondrules are silicate blebs embedded, with Ca-Al rich inclusions (CAIs) and metal drops, in a fine grained more or less porous matrix. All together, they are the main components of the undifferentiated meteorites that are chondrites (*Zanda, 2004; Sears and Dodd, 1988*). Chondrules measure between 100 μ m and 1 cm diameter and display a wide range of textures, from glassy to porphyritic. They are thought to have formed by brief and repeated heating stages (*Hewins and Radomsky, 1990*). Porphyritic chondrules are often studied because they correspond to approximately 85% of all chondrule textural types in ordinary chondrites (*Gooding and Keil, 1981*). They are usually composed of olivines and pyroxenes surrounded

by a glassy mesostasis. They can be classified in function of their redox state (1) or of their mineralogy (2). (1) If they host metal (Fe-Ni) blebs, chondrules are classified "type I". In this case, olivines are forsteritic (i.e Mg-rich). If Fe is present as oxides, olivines are fayalitic (i.e. Fe-rich) and chondrules considered type II. (2) If they only contain olivine they are classified as PO (Porphyritic Olivine) chondrules, if they only contain pyroxene they are called PP (Porphyritic Pyroxene) chondrules, if they contain both, they are called POP (Porphyritic Olivine and Pyroxene) chondrules. However, their origin is still debated (*Grossman and Larimer, 1974; Wasson, 1993; Yu and Hewins, 1998; Connolly and Desch, 2004; Alexander et al., 2008; Chaussidon et al., 2008; Asphaug et al., 2011; Sanders and Scott, 2012; Fedkin and Grossman, 2013; Johnson et al., 2015, Florentin et al., 2016*). In order to understand how chondrules did form, it is necessary to understand the processes forming the minerals that they host, and among them olivines.

An approach to understand olivines formation is to study their glass inclusions. These glass inclusions are liquid blebs trapped inside of host-minerals while growing (*Roedder, 1979*). Such glass inclusions were observed inside olivines from chondrules (*Sorby 1864, Dodd 1969*). These inclusions are isolated and ovoid; they can host a shrinkage bubble and sometimes daughter minerals (*Fuchs et al., 1973*). These petrological features are common with primary terrestrial melt inclusions (*Roedder, 1981*). This suggests that both inclusions from terrestrial and extraterrestrial samples could behave similarly as a recorder of the growth environment of their olivine hosts.

Experimental work on olivine formation (*Faure and Schiano, 2005*) established that melt inclusions are not necessarily representative of the bulk magma from which they come, depending on the process that controls the olivine growth: diffusion or interface attachment. In the case of slow cooling rates, olivine grows by interface attachment processes (i.e. surface nucleation, screw dislocation or continuous growth mechanisms) and the liquid trapped within an olivine to constitute the melt inclusion is representative of the original melt. In contrast, when a crystal grows rapidly, olivine growth is controlled by diffusion and melt inclusions should trap a compositional boundary layer that develops at the crystal-liquid interface. If so, skeletal or dendritic olivine will be produced. The chemical composition of the inclusions will then not be representative of the bulk initial melt composition, even if the inclusion is experimentally re-homogenized. The entrapped melt inclusions will in fact be enriched in slowly diffusing rate incompatible elements rejected from the olivine structure such as Al and, to a lesser extent, Ca.

Inclusions hosted in Mg-rich olivines from type I chondrules have been thoroughly studied for the last few decades (*Fuchs et al., 1973; Grossman and Clark, 1978; Kurat et al., 1997; Varela et al., 2002; 2005; 2006; Varela and Kurat, 2009, Faure et al., 2012*). Glass inclusions were separated in four groups depending on their chemical composition: Al-rich, Al-poor, Na-rich and Si-rich (*Varela et al., 2002, Faure et al., 2017*). Varela et al. (2002) considered those chemical compositions as "exotic", meaning that they are not at equilibrium with their host olivine. More recently, it was showed that the exotic compositions recorded in Al-rich glass inclusions hosted in Mg-rich olivines could be reproduced experimentally by a slow growth of olivine from a CMAS liquid (*Faure et al., 2012*). According to Faure and Tissandier, (2014), the exotic compositions observed inside synthetic melt inclusions are due to metastable crystallization of olivine near equilibrium conditions on the walls of the inclusions. This result suggests that, as for terrestrial melt inclusions, the original magma compositions of exotic glass inclusions hosted in Mg-rich olivines of chondrules could be experimentally determined or recalculated. However, this requires, again as for terrestrial inclusions, that natural extraterrestrial inclusions did not trap a compositional boundary layer during their formation.

A study of inclusions from Semarkona type II chondrules by nanoSIMS, has shown that a two microns chemical zoning was present at the inclusion-olivine interface, attributed to diffusion (*Tronche et al., 2007*). No such data yet exist for type I chondrules whose origin is presently debated. To answer this capital question, we performed a comparative study between synthetic melt inclusions trapped in slowly grown olivine in controlled conditions (*Faure and Tissandier, 2014*) and natural glass inclusions from Allende (CV3) meteorite. Both inclusions types are studied in 3D via Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) to draw 3D images and chemical depth profiles in the inclusions, in order to demonstrate that no boundary layer is present at the glass inclusion-host olivine interface.

Though 2D-high resolution imaging via SIMS has been developed many years ago (*Levi-Setti et al., 1987*), no literature yet relates chemical 3D-imaging of melt inclusion. Nowadays, many techniques allow 2D or 3D chemical imaging, but only the ion probe provides a depth resolution high enough to spot an expected few tens of nanometers heterogeneity for non-conductive materials (*Adams and Barbante, 2012*). Furthermore, a 3D chemical imaging allows ensuring that no daughter crystal is present in the inclusion, in contrast with lateral profiling as proposed by *Tronche et al., 2007*. Consequently, this study is also an opportunity to develop analyses protocol to map inclusions in 3D via SIMS.

III. ANALYTICAL METHODS

A. Sample preparation

Five synthetic glass inclusions were selected from olivines experimentally produced by slowly cooling a CMAS liquid in a vertical furnace (charge number 16 in *Faure and Tissandier, 2014*). The starting glass material (47.32 wt. % SiO_2 , 11.96 wt. % Al_2O_3 , 12.21 wt. % CaO , 28.48 wt. % MgO) is chosen to be representative of the compositions of the primordial planetesimals that could produce Al-rich glass inclusions hosted in type I porphyritic olivine chondrules (*Faure et al., 2012*). This starting material was first heated during 1 h at 1540°C (4°C above the liquidus temperature) and was then cooled slowly at 2°C h⁻¹ down to 683°C (below the glass transition).

Seven natural glass inclusions were selected in olivine from type I chondrules hosted in thick sections of Allende (CV3) meteorite. A careful observation allowed to select only inclusions following already established pristine criteria (*Roedder, 1979*): isolated, with a retraction bubble and an ovoid shape, no visible leak or proximity of a fracture. They were also selected only when glassy (ie. no devitrification or visible daughter crystal). Every inclusion was brought at the surface by polishing with corundum discs. For the purpose of 3D mapping via Secondary Ion Mass Spectrometer (SIMS), only inclusions with size between 5 and 15 μm were considered. Every inclusion was then carbon coated and observed via SEM in order to ensure its glassy nature and to roughly estimate its chemical composition.

B. SIMS analyses

As the four CMAS oxides (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO and CaO) account for 88 to 98% of the whole inclusion composition for Allende inclusions (calculated from *Florentin et al., 2016*), only these four elements are analyzed. The elements were measured at the masses of ^{27}Al , ^{40}Ca , ^{26}Mg , ^{30}Si , ^{40}Ca and $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$, $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$ and $^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}$ with a 130 to 200 pA Cs^+ beam to provide 3D chemical images of a 20x20 to 30x30 μm area in using the CAMECA IMS 1280 at CRPG, Nancy (France) and the CAMECA IMS 7F at IJL, Nancy, (France). Typical settings for CAMECA IMS 1280 are an impact energy of 20 keV and a mass resolution of 5000. On the other hand, typical settings for CAMECA IMS 7F are an impact energy of 15 keV which allows a better depth resolution but a mass resolution between 2000 and 4000. In both cases, an increase in the resolution requires a decrease of the primary current. However in order to pulverize several μm it is necessary to keep the primary current up to around 150 pA.

Each mass (including one for the background) is measured for 10 seconds with a waiting time of 1 second. This results in a cycle lasting 1 minute and 39 seconds and sputtering between 20 and 30 nm depth. The diameter of the beam is at least 200 nm, thus depth profiles are preferred to lateral profiles as they can provide a better resolution.

For each sample, the whole remaining inclusion is sputtered, in order to collect 3D images of the transition zone between the inclusion and its host olivine. This resulted in acquisitions lasting from two to more than twenty-four hours, depending on settings of the probe and the size of the inclusion. Analyses are done for both elements and oxides in order to ensure that no interference due to carbon coating is measured.

Both 3D images and depth profiles are collected via WinImage® and Wincurve® softwares provided by CAMECA. A 3D image consists in a stacking of 2D data acquisition. For each acquired cycle (one cycle represents a few tens of nanometers) each pixel on the image contains counting information for the concerned element. Chemical depth profiles for an inclusion are extracted by compiling, for each cycle, data from an area drawn manually on the image of the inclusion (Figure 22 a and b).

Every depth profile is presented as a ratio oxide/silica in order to account for eventual internal shift from the probe. Every data is also normalized on typical oxide/SiO₂ ratio from the host olivine for results consistency.

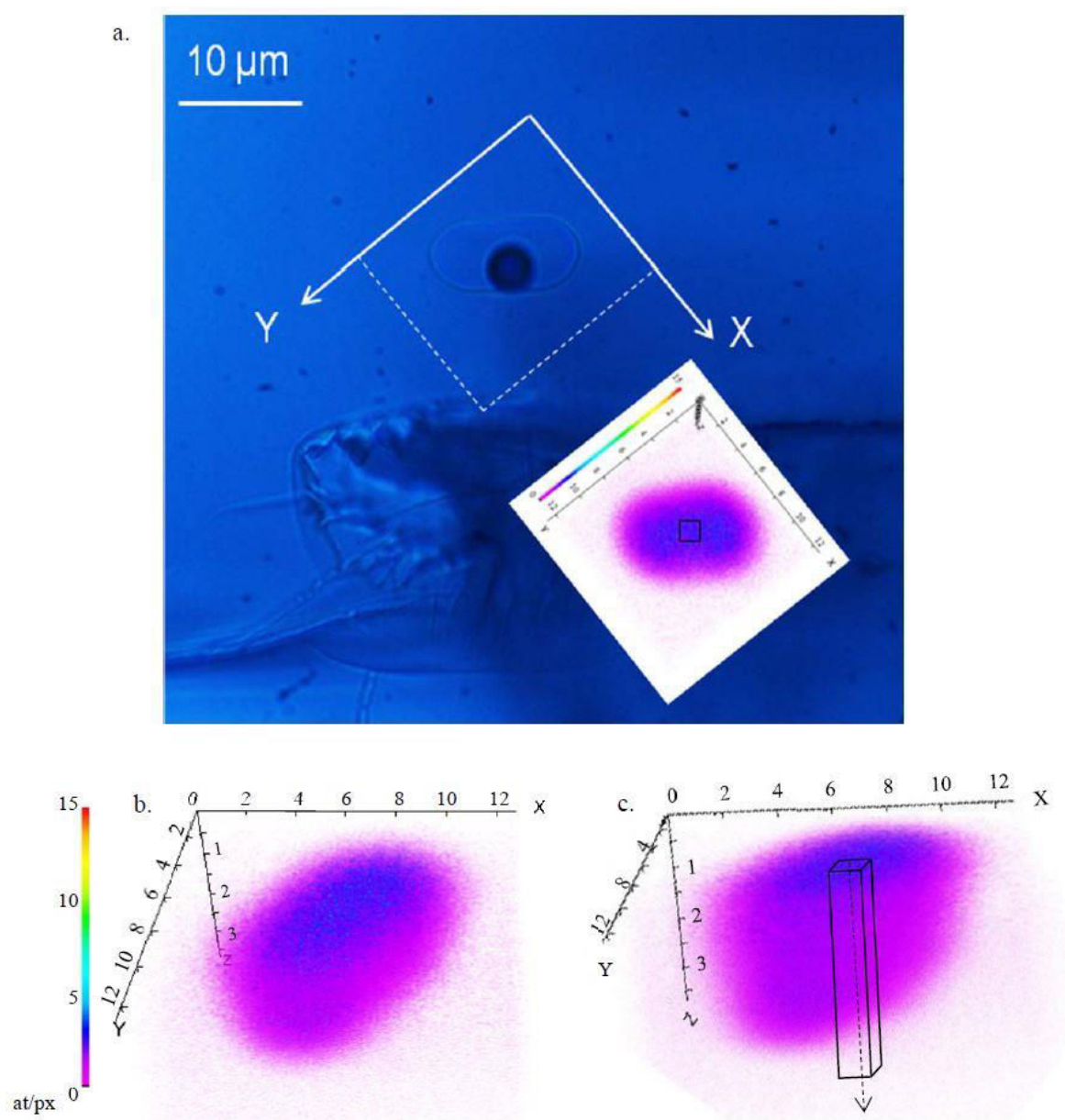


Figure 22: Microscopic photography of a synthetic melt inclusions and 3D-images of AlO inside the inclusion via SIMS. The color scale for 3D images corresponds to the number of atoms counted per pixel of the image. For all three images, the scale is in μm .

1a: Synthetic inclusion observed in transmitted light. Next to it, the matching surface image one cycle of acquisition) measured for Al by CAMECA IMS-1280. On this image is drawn the atoms counting area (black square) serving to draw the corresponding depth profile.

1b: 3D-image of AlO for the synthetic inclusion showed in Figure 1a.

1c: 3D image including the volume corresponding to the area used to draw a depth profile.

IV. RESULTS

Results come in the form of 3D images of half glass inclusions. The color scale for 3D images corresponds to the number of atoms counted per pixel of the image. Because of the rounded shape of the inclusion, the periphery of the inclusion seems depleted in AlO relatively to its center, but this is only a resolution issue, as the surrounding olivine contains no AlO. By selecting an area of around 1-2 μm in the center of the inclusion, it is possible to gather the counting for all the pixels of the area, for each element. For each level between the surface and the bottom of the inclusion, a depth profile can then be drawn for AlO, SiO, MgO and CaO and normalized by olivine standards oxide/SiO₂ ratio. This way, it is possible to draw patterns for X / SiO₂, "X" being Al₂O₃, MgO or CaO. It is worth noting that for all inclusions, the length and resolution of the depth profile depends on the size of the inclusion and consequently, the number of acquired cycles. Profiles from all inclusions classically display three distinct segments. The first one can be attributed to the inclusion and the last one to olivine thanks to 3D-images. The intermediate segment corresponds to a transition zone between glass and crystal.

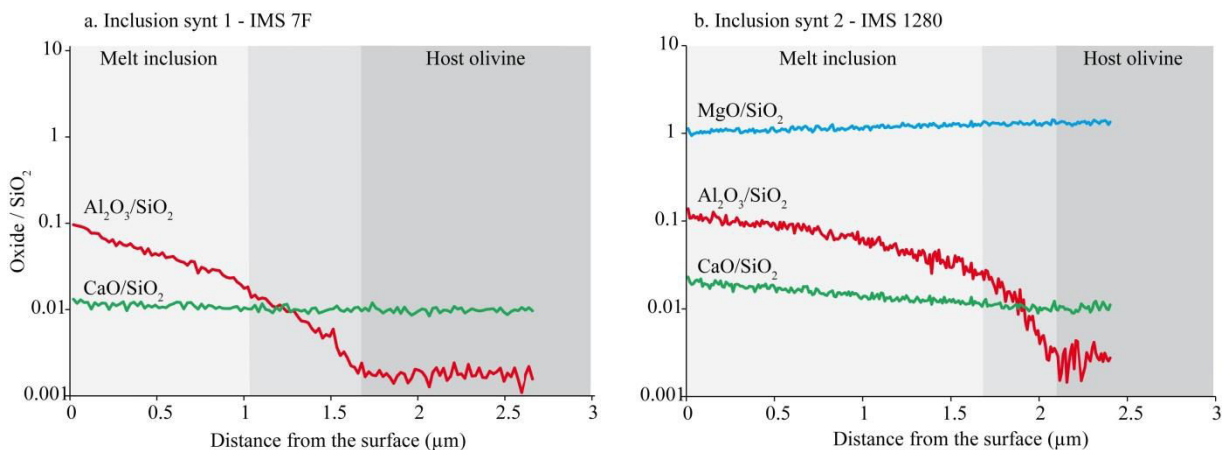


Figure 23: Depth profiles for Al₂O₃/SiO₂ CaO/SiO₂ in two synthetic inclusions.

Inclusion 1 was measured with 7F IMS (left), Inclusion 2 with 1280 IMS (right). MgO / SiO₂ ratio can be observed for inclusion 2. Both show the typical three different segments with a flat pattern for the olivine, a smooth slope for the glass inclusion and a steep slope the transition zone.

A. Chemical profiles at the interface glass inclusion-host olivine in synthetic samples

- Typical depth profiles for two synthetic inclusions are presented on the [Figure 23](#), one measured with the IMS 7F ion probe, the other with the IMS 1280 ion probe. Both inclusions are hosted in the same synthetic olivine. The profiles are representative of the overall analyses for synthetic glass inclusions. The two profiles show three distinct segments.

- The profile for the inclusion 1, analyzed with the IMS 7F ion probe, shows a nearly flat CaO with a CaO/SiO₂ ratio around 0.01. The pattern for the Al₂O₃ / SiO₂ ratio decreases

from 0.1 to 0.002. It shows a higher ratio in the melt inclusion than in the olivine. MgO measurements are not used, due to the interference with the C_2O (same mass) due to the carbon coating of the section. Because of the low resolution of the IMS 7F settings, it was not possible to separate the two signals.

- For this inclusion n°1, the transition zone is not clearly separated from the melt inclusion signal. This is due to the small size of the inclusion: the sputtering dug up 2.5 μm deep but the end of the inclusion is around 1.5 μm from the surface. The signal, especially for Al_2O_3/SiO_2 , does not correspond to a straight line dropping when the end of the inclusion is reached, but rather a smooth slope towards the end of the inclusion. The inclusion is so small and rounded (i.e. the bottom of the inclusion is not flat) that the signal recorded from the inclusion stops gradually.

- The depth profile for Al_2O_3 / SiO_2 ratio thus shows a slightly decreasing pattern towards the glass/olivine transition. The profile is flat in the olivine and shows a steeper slope at the interface.

- The inclusion n°2 was analyzed with the IMS 1280 ion probe. The signal for the CaO/SiO_2 remains around 0.03 and slowly decreases towards the bottom of the inclusion. Its value is slightly different from the value in the inclusion n°1, although they are supposed to have the same amounts of CaO and SiO_2 . This slight difference is most likely due to the fact that measurements were done with two different ion probes. The MgO / SiO_2 ratio for inclusion n°2 rises from 1 to 2 between the inclusion and the olivine. This observed ratio is unexpectedly high inside of the inclusion. This is due to a matrix effect: emission of MgO is different when it is in a glass and when it is in an olivine.

However, the pattern for the Al_2O_3/SiO_2 ratio shows the three distinct segments: a nearly flat pattern inside the inclusion and in the olivine and a steep slope in the transition zone.

If we take into account the size difference between the two inclusions, these results show that the depth profiles are similar for both inclusions in spite of the use of two different SIMS.

B. Chemical profiles in natural samples

Two typical depth profiles are shown in the [Figure 24](#). They are representative of the analyses of 5 Allende glass inclusions. Inclusions were analyzed from two distinct olivines but with the same 1280 ion probe. The chemical depth profiles show the typical three distinct segments: roughly flat in the glass inclusion, flat in the olivine and slopes in the steep transition zone. Results show that both inclusions show the same ratios of MgO/SiO_2 and CaO/SiO_2 and that

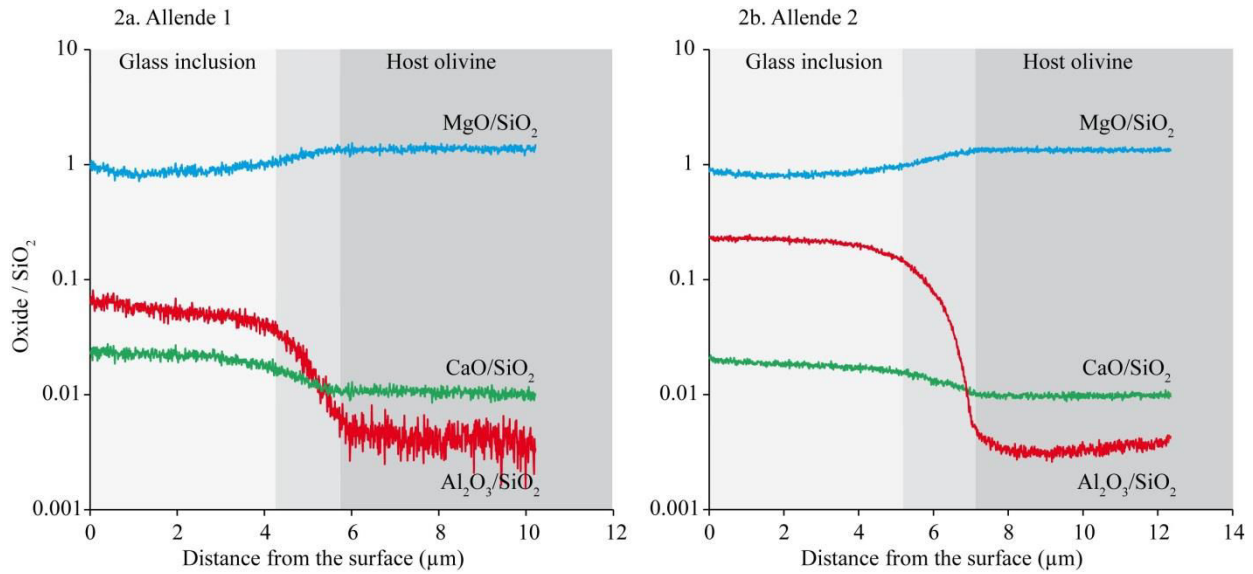


Figure 24: Depth profiles for inclusions from Allende's chondrules. Depth profiles for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, CaO/SiO_2 and MgO/SiO_2 ratios from two glass inclusions hosted in Allende's chondrules, Allende 1 (a). and Allende 2 (b.). Both are measured with 1280 ion probe.

the inclusion "Allende 1" shows a lower $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio than the inclusion "Allende 2". This reflects that Allende inclusions have a various range of compositions (Florentin *et al.*, 2016), consistent with Al-rich and Al-poor glass inclusions groups defined previously (Varela *et al.*, 2002). It can also be observed that the profiles have a much better definition than the profiles for synthetic inclusions. This is due to the size of the inclusions (15 to 20 μm for natural inclusions, 5 to 7 μm for synthetic ones).

Likewise, the slopes at the transition zone of the natural inclusions seem to be much steeper than those of the synthetic inclusions, but this is an effect of the total depth of analysis.

C. Profiles comparison between synthetic glass inclusions and natural glass inclusions from Allende

At the transition zone, depth profiles for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ratio from both synthetic and natural melt inclusion (Figure 25) show a similar evolution: a slight decrease when reaching the inclusions walls, a steep decrease in the transition zone and a flat pattern in the olivine. Synt1 and synt 2 patterns do not fit perfectly with each other. This may be attributed to the fact that both inclusions do not have the same size, thus the transition zone is not the same size either. This may also be due to the use of two different probes set with different settings. The profiles

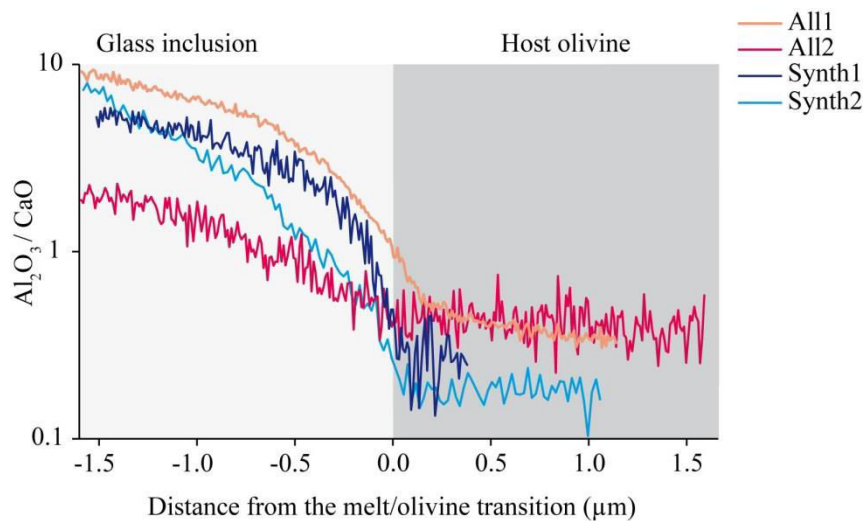


Figure 25: Shape of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ratios near the transition zones for both inclusions types.

Shape of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ratios near the transition zones for depth profiles of the two glasses inclusions from Allende (All 1 and All 2) presented in Figure 24 and the two synthetic inclusions (Synth 1 and Synth 2) presented in Figure 23. Only the transition zone is represented here in order to compare the behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ratios.

obtained on the Allende inclusions (All1 and All2) do not superimpose either. In this case, this can be attributed to the wide composition range of the glass inclusions in natural samples. Nevertheless, all profiles display the same trend, with a short transition zone.

Ca diffuses more than two times faster than Al in silicate melts (Liang *et al.*, 1996). Consequently, in case of a boundary layer due to diffusion, the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ratio is expected to be a good proxy to show the existence of a boundary layer, as the amount of Al_2O_3 should rise in regard of the amount of CaO near the transition zone. Thus, in case of a boundary layer due to diffusion, the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ratio should increase towards the wall of the inclusion, a pattern which is not observed here.

V. DISCUSSION

A. Expected chemical compositions at the glass/olivine interface

Depth profiles recorded in the glass inclusions depend on the processes implicated in the olivine growth. Three types of chemical profiles can be expected at the periphery of the inclusion (Figure 26). A flat profile is expected if the olivine growth is controlled by interface processes (Figure 26a). In this case, the olivine and the liquid are at equilibrium or near equilibrium conditions, at all times. An increase of the incompatible elements in the glass towards the glass / olivine transition zone should be recorded if the olivine grows rapidly (Figure 26c). In this case, Al and Ca, both incompatible elements in regard to olivine, are rejected from the olivine to the glass and a boundary layer can be observed. Finally, in case of fusion of the olivine walls around the inclusion, a decrease of the incompatible elements could be observed, due to enrichment of olivine component (Figure 26b). In this case, Mg and Si would be added to the liquid composition, which would increase the MgO amount and decrease the Al_2O_3 and CaO amounts in the glass towards the glass / olivine transition.

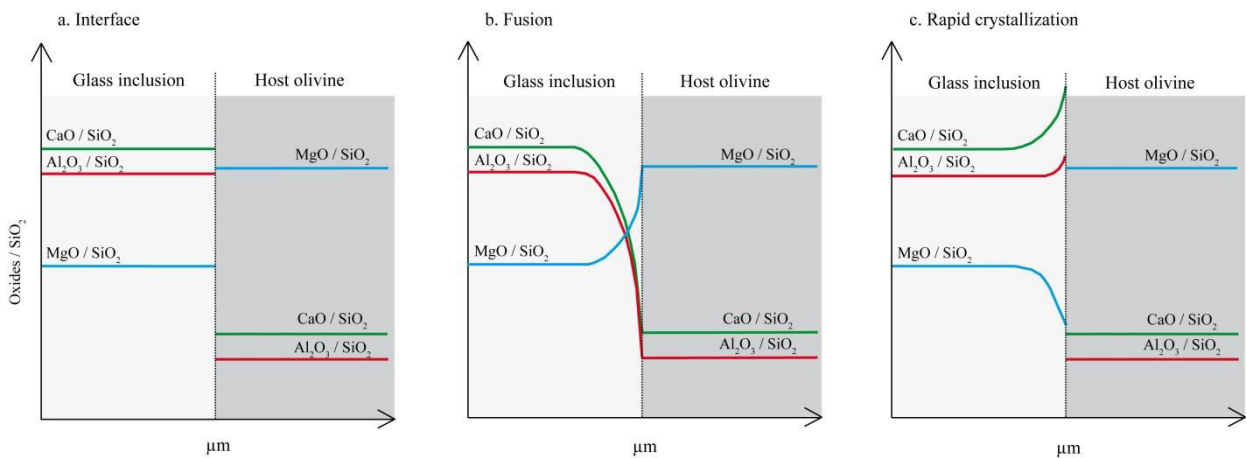


Figure 26: Sketches for theoretical depth profiles.

Sketches for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (red), CaO/SiO_2 (green) and MgO/SiO_2 (blue) in glassy inclusion (GI) and in olivine. (a.) is for olivine growth by interface attachment processes, (b.) is for fusion of the host olivine, (c.) is for rapid crystallization of the crystal and rejection of incompatible elements from the crystal in the liquid.

Our results show no increase in incompatible elements, which rules out the possibility of a boundary layer due to rapid growth trapped in the inclusion. They rather suggest a decrease in incompatible elements, which would indicate a reheating of the inclusion after trapping and fusion of olivine on the walls of the inclusion. This could be possible for Allende samples that may have a complex history (including multiple collisions on the parent body and entry in the

atmosphere of the Earth). However, synthetic glass inclusions show very similar profiles and were never reheated after the trapping of the inclusions, as described briefly in the above section and in details in *Faure and Tissandier, 2014*. Consequently, the observed decrease of incompatible elements at the interface olivine-glass inclusion may be the result of an analytic artifact.

B. Analytic artefact

For synthetic inclusions, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio patterns display two distinct segments: a nearly flat pattern inside of the inclusion and a steep slope at the transition zone (Figure 23). As stated in above sections, this transition zone can be attributed to a resolution issue. Indeed, depth profiles are calculated from an area rather than a discrete point. Consequently, as the bottom of the inclusion is not flat but rounded, the recorded abundances are expected to decrease slowly by the end of the inclusion. The steeper slope also reflects this process, emphasized by the small size of the synthetic inclusions. Furthermore, it was established that when sputtering, the beam implants some atoms further in the sample instead of removing them (*Wilson et al., 1989*). The tail is traditionally a few tens of nanometers, but because the beam was large and the current high, the depth of ion implantation is deeper and could reach hundreds of nm.

C. Implications for the absence of a boundary layer

When compared, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ratios for synthetic inclusions and Allende natural glass inclusions show a similar evolution at the transition zone, with only a slight dependence on the inclusions size (Figure 25). These results suggest that both natural and synthetic glass inclusions record a similar chemical behavior. If this is accurate, then the inclusions have not been affected by the complex history of the meteorite. Several reasons can be invoked to explain this. First of all, after their formation, chondrules do not support any high temperature event. The formation of the parent body and potential alteration events took place at much lower temperatures, thus only affecting the parent body on a local scale. As the olivines were selected from Allende's thick sections only when unaltered, it is expected that they did not suffer from low temperature alteration. Collisions between chondrites parent-body should also leave their marks, especially in terms of thermal changes. This is why olivines were also selected only when they looked pristine, and the fine grain matrix surrounding the chondrules, non-metamorphosed. Finally, concerning the entry of the meteorite in Earth atmosphere, the heat caused by friction is consequent. Not only does it melt part of the meteorite, it also

ablates it, according to a steady state continuous model (*Melcher, 1979*). Thus, most of the heated component does not remain attached to the falling rock. Analyses of the remnant magnetization of the Allende meteorite performed on taenite (*Butler, 1972*), shows that one outer mm of the sample records a terrestrial signal. The recorded Curie temperature (T_c , below which no remagnetization can happen) never exceeds 600°C. These results seem confirmed by Carporzen and coworkers (*Carporzen et al., 2011*) study of samples from Allende up to 10 cm away from the crust. The study shows that more than 95% of the natural remnant magnetization in interior samples is preterrestrial. This suggests that samples interior were never thermally altered by entering the Earth atmosphere. Thus, if the considered thick sections were cut a few mm to cm away from the periphery of the meteorite, the heating events posterior to the olivine formation should not alter the recording of the formation conditions of the olivines. Furthermore, the fact that the Allende meteorite is a fall and not a find is a very strong argument in favor of the absence of heavy weathering once on Earth.

Analogy between synthetic and natural glass inclusions suggests that glass inclusions hosted in olivines of Allende chondrite could be formed by slow crystallization of a magma ocean as already proposed by *Faure et al. (2012)*. In this case, olivine crystals would have grown slowly enough to trap, in the inclusions, the chemical composition of their growth environment. Thus, post-trapping processes such as daughter minerals crystallization, olivine overgrowth or formation of a shrinkage bubble should be reversible. The iron loss problem sometimes observed for terrestrial melt inclusions (*Danyushevsky et al., 2002*) should not be an issue as olivine crystal are extremely magnesian and extracted from type I chondrules in which Fe is in a reduced form. This suggest that experimental homogenization of these inclusions should allow retrieving the composition of the parent magma to olivine crystals.

D. Insight on parental magmas

Previous studies have shown the variable composition of glass inclusions in olivine from various chondrules, with a variable Al_2O_3/CaO ratio (*Varela et al., 2002; Varela et al., 2005*). A chondritic ratio, sometimes observed, suggests that only the olivine should fractionate in a melt of chondritic composition and that the olivine crystallization was slow enough to stay near equilibrium condition. The high observed ratio corresponds to low CaO content. If we consider the high Al_2O_3/CaO ratio as a potential result of a rapid growth and thus the presence of a boundary layer inside of the inclusion, it could explain the increase in Al_2O_3 and the decrease of CaO because diffusivity rate of Ca is more rapid than Al in silicate liquid.

However, these glass inclusions are traditionally unexpectedly rich in Na₂O too (Varela *et al.*, 2002; Varela *et al.*, 2005). But in case of a rapid growth of olivine, CaO and Na₂O should behave similarly as incompatible elements with high diffusion rates, and therefore Na₂O, as CaO should be low. Therefore, the high Al₂O₃/CaO ratio is probably not due to rapid growth of host olivine.

VI. CONCLUSION

This study shows the first high resolution (a few tens of nm) 3D-images and chemical depth profiles of glass inclusions. The comparison of synthetic inclusions trapped in slow growing olivine via a magmatic process and of natural glass inclusions from Allende chondrite shows that synthetic and natural samples behave similarly, especially concerning the absence of a boundary layer at the walls of inclusions. This suggests that both types of olivine (synthetic or from chondrules) were formed by the same process. In this case, olivine from chondrules could be formed by a magmatic process, allowing olivines to grow slowly and maintaining a metastable equilibrium with their surroundings. If so, olivines could be formed by slow crystallization of a magma ocean located on a planetesimal heated by ²⁶Al decayed (Sanders and Scott, 2012) and glass inclusions trapped in olivines from type I chondrules could help recover the olivine growth environment.

VII. ACKNOWLEDGEMENTS

This study is supported by the Programme National de Planétologie: PNP-INSU.

VIII. REFERENCES

- Adams, F., & Barbante, C., 2012. History and present status of imaging analysis. *Talanta*, **102**, 16–25. doi:10.1016/j.talanta.2012.06.057
- 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. doi: 10.1126/science.1156561
- Asphaug, E., Jutzi, M., & Movshovitz, N., 2011. Chondrule formation during planetesimal accretion. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **308**, (3-4), 369–379. doi:10.1016/j.epsl.2011.06.007
- Butler, R.F., 1972. Natural remnant magnetization and thermomagnetic properties of the Allende meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **17**, 120-128.

- Carporzen, L., Weiss, B.P., Elkins-Tanton, L.T., Shuster, D.L., Ebel, D., Gattacceca, J., 2011. Magnetic evidence for a partially differentiated carbonaceous chondrite parent body. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **108**, 16, 6386-6389.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 1924-1938.
- Connolly, H.C.Jr, Desch, S.J., 2004. On the origin of the "kleine Kügelchen" called Chondrules. *Chem. Erde*, **64**, 95-125.
- Danyushevsky, L.V., McNeill, A.W., Sobolev, A.V., 2002. Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications. *Chemical Geology*, **183**, 5-24.
- Dodd, R.T., 1969. Metamorphism of the ordinary chondrites: A review. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 161-203.
- Faure, F., Schiano, P., 2005. Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **220**, 331-344.
- 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 Planet. Sci. Lett.*, **319-320**, 1-8.
- Faure, F., Tissandier, L., 2014. Contrasted Liquid Lines of Descent Revealed by Olivine-hosted Melt Inclusions and the External Magma. *J. Petrol.*, **55**, 9, 1779-1798.
- Faure, F., Tissandier, L., Florentin, L., Devineau, K., in press. A magmatic origin for silica-rich glass inclusions hosted in porphyritic magnesian olivines in chondrules: an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- Florentin, L., Faure, F., Tissandier, L., Deloule E., Lequin, D., 2016. Heated olivine-hosted glass inclusions from Allende CV3 meteorite: insight on chondrules origin. *Lunar Planet. Sci. XLVII*. Lunar Planet. Inst., Houston.#1863 (abstr.).
- Fedkin, A.V., Grossman, L., 2013. Vapor saturation of sodium: Key to unlocking the origin of chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **112**, 226-250.
- Fuchs, L.H., Olsen, E., Jensen, K.J., 1973. Mineralogy, Mineral-Chemistry, and Composition of the Murchison (C2) Meteorite. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences*, **10**, 1-39.
- Grossman, L., Clark, S.P. Jr., 1978. High-temperature condensates in chondrites and the environment in which they formed. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **37**, 635-649.

- Grossman, L., Larimer, J.W., 1974. Early Chemical History of the Solar System. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **12**, 1, 71-101.
- Hewins, R.H, Radomsky, P.M., 1990. Temperature conditions for chondrule formation. *Meteoritics*. **25**, 309-318.
- Johnson, B.C., Minton, D.A., Melosh, H.J., Zuber, M.T., 2015. Impact jetting as the origin of chondrules. *Nature*, **517**, 339-341.
- Kurat, G., Varela, M.E., Hoppe, P., Clocchiatta, R., 1997. Glass inclusions in Renazzo olivine: condensates from the solar nebula ? *60th Ann. meeting of the Met. Soc. Maui, U. S. A.*, #5194 (abstr.).
- Levi-Setti, R., Chabala, J.M., Wang, Y.L., 1987. Aspects of high resolution imaging with a scanning ion microprobe. *Ultramicroscopy*, **24**, 97-114.
- Liang, Y., Richter, F.M., Davis, A.M., Watson, E.B., 1996. Diffusion in silicate melts: I. Self diffusion in CaO-Al₂O₃-SiO₂ at 1500°C and 1 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 4353-4367.
- Melcher, C.L., 1979. Kirin meteorite: temperature gradient produced during atmospheric passage. *Meteoritics*. **14**, 3, 309-316.
- Roedder E.. 1979. Origin and significance of magmatic inclusions. *Bull. Minéral.*, **102**, 487-510.
- Roedder, E., 1981. Significance of Ca-Al-rich silicate melt inclusions in olivine crystals from the Murchisson type II carbonaceous chondrite. *Bull. Minéral.*, **104**, 339-353.
- Sanders, I.S., Scott, E.R.D., 2012. The origin of chondrules and chondrites: Debris from low-velocity impacts between molten planetesimals? *Meteorit. Planet. Sci.*, **12**, 2170-2192.
- Sears, D.W.G., Dodd, R.T., 1988. Overview and classification of meteorites, in *Meteorites and the early solar system* (eds. J.F. Kerridge , M. Shapley Matthews). The university of Arizona press, Tuscon. pp. 3-31.
- Sorby, H.C, 1864. On the microscopical structure of meteorites. *Proc. Roy. Soc. Lond. A XIII*. #333 (abstr.).
- Tronche, E., Reinhardt, P., Mostefaoui, S., Guilhaumou, N., Robert, F., 2007. Melt inclusions in olivine crystals from chondrules: New insights from nanoscale concentration profiles in the Semarkona chondrite. *C. R. Geosc.i*, **339**, 667-673.
- Varela, M.E., Kurat, G., Hoppe, P., Brandstätter, F., 2002. Chemistry of glass inclusions in olivines of the CR chondrites Renazzo, Acfer 182 and El Djouf 001. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 1663-1679.

- Varela, M.E., Kurat, G., Zinner, E., 2005. A liquid-supported condensation of major minerals in the solar nebula: Evidence from glasses in the Kaba (CV3) chondrite. *Icarus*. **178**, 553-569.
- Varela, M.E., Kurat, G., Zinner, E., 2006. The primary liquid condensation model and the origin of barred olivine chondrules. *Icarus*. **184**, 344-364.
- Varela, M. E., Kurat, G., 2009. *Mitt. Österr. Miner.Ges.*, **155**, 279-320.
- Wasson, J.T., 1993. Constraints on chondrul origins. *Meteoritics*, **28**, 14-28.
- Wilson, R.G., Stevie, F.A., Magee, C.W., 1989. Secondary Ion Mass Spectrometry. 2.1-1. *New-York: Wiley*.
- Yu, Y., Hewins, R.H., 1998. Transient heating and chondrule formation: Evidence from sodium loss in flash heating simulation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 159-172.
- Zanda, B., 2004. Chondrules. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **224**, 1-17.

CHAPITRE 4 : L'ORIGINE DU SODIUM DANS LES INCLUSIONS VITREUSES DES OLIVINES D'ALLENDE ET DE JBILET WINSELWAN

I. RÉSUMÉ DE L'ARTICLE 68

II. ARTICLE SOUS PRESSE..... 68

Ce chapitre est axé sur l'étude de la composition chimique des inclusions vitreuses. Pour ce faire, des expériences ont été réalisées pour la première fois à très haute température, accompagnées d'observations in situ. Les résultats de cette étude font l'objet d'un article, soumis au journal Earth And Planetary Science Letters, qui est actuellement en révision. C'est pourquoi ce chapitre 4 se présente sous la forme de l'article sous presse. Les "Supplementary material" sont rassemblés en Annexe 4.

I. RÉSUMÉ DE L'ARTICLE

Les inclusions vitreuses piégées dans les olivines magnésiennes des chondres I des météorites d'Allende (CV3) et de Jbilet Winselwan (CM2) ont été analysées à la microsonde électronique pour les éléments majeurs et à la microsonde ionique pour les volatils (Cl et S). C'est la première fois ces éléments volatils sont analysés dans les inclusions vitreuses des olivines magnésiennes des chondres.

Les inclusions de Jbilet Winselwan sont pauvres en Na_2O alors que celles d'Allende en contiennent jusqu'à 8 wt%. La source du Na_2O est une question centrale à la compréhension de l'origine des chondres, du fait de la volatilité du Na à haute température. La grande variabilité des teneurs en Na_2O dans les inclusions vitreuses contenues dans les olivines des chondres a conduit à proposer que le sodium provenait d'interactions tardives entre les chondres et un gaz riche en Na et Si. Afin d'acquérir davantage d'information sur l'origine du Na_2O mesuré dans les inclusions vitreuses, des expériences de chauffe (jusqu'à 1 800 °C) ont été réalisées sur les inclusions d'Allende dans le but de contraindre la composition initiale des liquides piégés.

Nos résultats montrent que le sodium (bien que volatil), ne s'échappe pas des inclusions pendant leur chauffe, ce qui confirme que les inclusions se comportent en système fermé pour des éléments volatils comme le sodium. De plus, ces résultats suggèrent que les olivines des chondres de type I ont cristallisé lentement dans un environnement hétérogène contenant du sodium en quantité élevée.

Du fait que les olivines sont supposées se former à des températures auxquelles le sodium est volatil, cela implique :

- (1) que si l'environnement de croissance est un gaz, la pression partielle de Na autour de l'olivine en train de croître doit être supérieure (de plusieurs ordres de grandeur) aux valeurs canoniques de 10^{-12} à 10^{-9} bar.
- (2) qu'il pourrait y avoir deux origines distinctes pour le sodium : une origine indigène pour le sodium piégé dans les inclusions et une origine gazeuse pour le sodium mesuré dans la mésostase des chondres.

Etant donné que les teneurs élevées en sodium dans les inclusions ne peuvent être acquises à partir d'un environnement gazeux, ces résultats confortent l'hypothèse que les olivines auraient cristallisé à partir d'un planétésimal partiellement ou totalement fondu.

II. ARTICLE SOUS PRESSE



Contents lists available at ScienceDirect

Earth and Planetary Science Letters

www.elsevier.com/locate/epsl



Origin of Na in glass inclusions hosted in olivine from Allende CV3 and Jbilet Winselwan CM2: Implications for chondrule formation

L. Florentin*, F. Faure, E. Deloule, L. Tissandier, A. Gurenko, D. Lequin

CRPG, UMR 7358 CNRS, Université de Lorraine, BP20, Vandœuvre les Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 November 2016

Received in revised form 19 June 2017

Accepted 21 June 2017

Available online xxxx

Editor: F. Moynier

Keywords:

glass inclusion

chondrule

olivine

heating stage

Allende

Jbilet Winselwan

ABSTRACT

Glass inclusions trapped in Mg-rich olivines within type I chondrules from the Allende (CV3) and Jbilet Winselwan (CM2) chondrites were analyzed by EPMA (Electron Probe Microanalysis) for major elements and by SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) for Cl and S (analyzed here for the first time in chondrule-hosted glass inclusions). The inclusions from Jbilet Winselwan are poor in Na₂O, whereas those from Allende are Na-rich, displaying up to 8 wt.% Na₂O. The source of Na is a central issue in terms of chondrule origins because of the volatility of Na at high temperature. The wide scatter in Na₂O contents of olivine-hosted glass inclusions from chondrules has led the community to propose that Na₂O came from late interactions of chondrules with a Si/Na-rich gas. To gain new insights into the origins of the Na₂O recorded in glass inclusions, heating experiments (up to 1810 °C) were performed on Allende inclusions in an effort to constrain the initial composition of the trapped melts. Our results demonstrate that sodium (although volatile) does not escape from inclusions during heating, thus confirming that glass inclusions behave as closed systems. Furthermore, heated olivines still bear inclusions containing up to 7.2 wt.% of Na₂O. Olivines are thought to form at temperatures at which Na is volatile. This implies that (1) Na from glass inclusions cannot come from condensation but rather results from trapping in a Na-rich environment, which implies a high pressure, as in a melting planetesimal (2) there may be two distinct origins for the sodium: an indigenous origin for the sodium trapped inside glass inclusions and a gaseous origin for the sodium recorded in mesostasis from chondrules. Consequently, these results are in favor of a planetesimal origin for olivine from chondrules.

© 2017 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Undifferentiated meteorites, known as chondrites, are the main source of primitive extraterrestrial material that has fallen onto Earth. Chondrites consist of aggregates of various materials, including Ca-Al-rich inclusions (CAIs), chondrules, metal blebs and sulfides, all of which are embedded in a fine-grained matrix. Chondrites span a wide chemical diversity and record diverse alteration and metamorphism processes (Weisberg et al., 2006). The origin of chondrites is still under debate, as are the origins of their main components. In particular, the origin of chondrules has been fiercely discussed in recent decades. Chondrules are rounded igneous materials with sizes ranging from a few tens of μm to 1 cm (Friedrich et al., 2015, and references therein). Mineralogically, they are mainly composed of olivine and pyroxene embedded within varying amounts of glassy mesostasis. Some chondrules also

host carbonates and/or sulfides. Chondrules display a wide range of textures, from porphyritic to dendritic (Lofgren, 1989). Coarse-grained chondrules can be classified into two groups depending on the Fe redox state: if Fe is present as metal, they are considered type I chondrules; if Fe is present as oxides, they are classed as type II chondrules. In order to better constrain the environment in which chondrules grew, it is necessary to know their ages. Many short-lived (Davis and McKeegan, 2014, and references therein) and long-lived geochronometers (Wadhwa, 2013, and references therein) have been used to date the first solids in the solar system. ²⁶Al measurements show that most chondrules formed 2 to 3 Myr after the CAIs (McSween and Huss, 2010). Based on the condensation sequence of elements in the nebula (Grossman and Larimer, 1974), it has been proposed that olivine crystals in chondrules formed, like CAI, from condensation of dust and/or liquid in nebular gases (Grossman et al., 1988, and references therein). If so, a heat source would be required. Several candidates have been put forward over the last thirty years. Lightning (Love et al., 1995) was considered first, but was later rejected because experiments involving lightning over nanometric dust (Güttler et al., 2008) showed

* Corresponding author at: CRPG, 15 rue Notre Dame des Pauvres 54500, Vandœuvre-les-Nancy, France.

E-mail address: leaflo@crpg.cnrs-nancy.fr (L. Florentin).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2017.06.038>

0012-821X/© 2017 Published by Elsevier B.V.

that discharge heating lacked efficiency and that, in the case of aggregates, the resulting porosity was high and no fusion was observed. Furthermore, it was established that the cooling rates for chondrules were too high (less than one minute from peak to ambient temperature) with respect to observations (Desch et al., 2012, and references therein). Solar-heating models were also designed (Huss, 1988) but were not developed further. The X-wind model was later proposed by Shu et al. (1996), contemporaneously with the shockwave model of Desch and Connolly (2002) (gravitational instability-driven shocks) and the planetesimal bow shocks model of Weidenschilling et al. (1998). However, the X-wind model was criticized (Desch et al., 2012 and references therein) because of physical and thermal inconsistencies between the model and constraints derived from chondrule observations. Two models remain under consideration today as a potential heating source for chondrules formation via condensation: the shockwave model and the planetesimal bow shocks model. However the last one is less considered because it is not as well constrained (Desch et al., 2012).

However, coarsened grain olivines hosted in porphyritic chondrules have been proposed to originate from collision(s) of early planetesimals (Urey, 1967), and the decay of ^{26}Al to ^{26}Mg with a half-life of around 0.73 Myr could certainly explain the heating and partial or complete melting of early accreted bodies (Urey, 1955). It is generally acknowledged today that differentiated bodies formed early, after formation of the CAIs: iron meteorites are known to have formed in the first 2 Myr after CAI formation (Burkhardt et al., 2012) and the formation of olivine cumulates (considered to be the parent bodies of pallasites) has been dated to around 1.24 Myr after CAI formation (Baker et al., 2012). Calculations suggest that planetesimal differentiation started as early as 0.25 ± 0.15 Myr after CAI formation (Schiller et al., 2015). If these ages are accurate, then chondrules must have formed contemporaneously with or later than the oldest differentiated bodies. Therefore, it seems reasonable to regard porphyritic olivines in chondrites as the possible remains of early differentiated bodies instead of early condensates from the nebula. Furthermore, a gaseous origin for olivine raises several issues in terms of isotopic anomalies as well as petrology. Oxygen isotopes measured in Mg-rich olivine grains or aggregates from several chondrites (Libourel and Chaussidon, 2011) suggest that inefficient mixing in the disc and/or the break-up of planetary bodies are at the origin of these olivines. Moreover, it was experimentally determined (Hewins and Fox, 2004; Whattam et al., 2008) that the initial size of the chondrule precursor had a direct implication on the size of the final crystals and that porphyritic chondrules were hard to reconcile with a brief heating of fine grained particles. Finally, no experimental studies have so far been able to report gaseous syntheses of textures similar to those observed in chondrules, in particular because the grain sizes of the synthesized olivine crystals were too small by one order of magnitude (Kobatake et al., 2008).

Another important issue concerning a condensation origin for olivines from chondrules is the role of volatiles and especially sodium. Measurements in cores and rims of chondrule-hosted olivines reveal that both regions contain between 0.01 and 0.03 wt.% Na_2O (Alexander et al., 2008). At the condensation temperatures of Si and Mg in the solar nebula (~ 1300 K according to Grossman and Larimer, 1974), Na is still highly volatile (condensation temperature around 1150–1200 K) and is incompatible in olivine. Thus, integrating high amounts of sodium inside olivine crystals requires a high sodium partial pressure (Ebel and Grossman, 2000). However, recent dynamic models of the solar nebula were developed to account for sodium incorporation in a gaseous environment (Fedkin and Grossman, 2013). For type I chondrules and 90% sodium retention, the required total pressure around the chondrules would be between 15 bars (for a dust enrichment factor of 10^3) and 2 bars (for a dust enrichment factor of 4×10^3).

Fedkin and Grossman suggested that while such extreme conditions could not be produced in their models, they could be reached in an impact plume and thus a near planetesimal environment. Furthermore, they also showed that if chondrule material had undergone shock waves, then large internal isotopic variations in Fe, Si and Mg should be observed in natural samples, however this is not the case.

In order to determine the origin of olivine crystals in chondrules, another approach, involving a thorough study of glass inclusions hosted by olivine crystals, was first employed about forty years ago (Fuchs et al., 1973). Glass inclusions are magma droplets that have been trapped by growing host-minerals. They can be found in olivines present in chondrules, as aggregates, or isolated olivines in chondrites matrix. The first petrological studies of glass inclusions in extraterrestrial olivine (Dodds, 1969 and references therein) showed that they are similar to those in terrestrial olivines: spheroidal, isolated blebs that often display a shrinkage bubble and sometimes also contain small daughter crystals. Inclusions are therefore proposed to have recorded the composition of the melt from which their host olivine grew (Fuchs et al., 1973; Roedder, 1979). Like terrestrial inclusions, the pristine character of these inclusions indicates that they were not modified by irreversible processes such as iron loss (Danyushevsky et al., 2002) or hydrogen diffusion (Danyushevsky et al., 2002; Chen et al., 2011) after having been trapped. The chemical compositions of glass inclusions in olivines from chondrules were measured for the first time by Fuchs et al. (1973) and a wide variability was revealed. Glass inclusions hosted in olivines from aggregates, chondrules but also isolated in matrix from various types of chondrites (CV, CM, CR, CO, LL, CH) were also studied more recently (Varela and Kurat, 2009, and references therein). All types of Mg-rich olivines (isolated, from aggregates or from chondrules) contain inclusions with similar chemical compositions. These chemical compositions were termed “exotic” because the inclusions are not in chemical equilibrium with their host (Varela et al., 2002). Varela and collaborators separated these inclusions into three compositional groups: Al-rich glasses, Al-poor glasses, and Na-rich glasses. Na-rich glasses were thought to result from secondary Ca–Na exchange between glass and vapor and thus were considered not pristine. Al-poor inclusions, like neck inclusions (i.e. inclusions that are not fully closed) and mesostasis, are enriched in Si with respect to Al-rich inclusions. Therefore, as a first approximation, only Al-rich inclusions were considered pristine. Their exotic compositions, out of equilibrium with their host, led the authors to support the formation of olivine by condensation and to propose the open-system Liquid Condensation Model (Varela et al., 2005; Varela and Kurat, 2009). In this model, olivines grow from a nucleus inside a liquid droplet surrounded by vapor, and inclusions form from the trapping of a thin layer of liquid at the edge of a growing olivine. This outer layer exchanges with the surrounding gas, enriched in condensable elements, which allows olivine growth to continue.

A recent experimental study, based on their chemical compositions, proposes another possible origin for the observed glass inclusions. Glass inclusions with similar compositions, hosted in olivine, were synthesized by slow cooling of a liquid with CMAS composition (Faure et al., 2012). The authors therefore proposed that, despite their “exotic” compositions, glass inclusions (and their hosts) can in fact be formed by a magmatic process. With regards to the previously proposed planetesimal-oriented models, they suggested a small melted planetesimal as a possible origin. To this day, the debate over the two possible origins continues.

The present study focuses on glass inclusions from olivine crystals in type I chondrules and their relationships with sodium, with the aim of determining if the inclusions were likely or not to have recorded the environment in which the olivine grew. In particular,

our comparison of the behavior of sodium in chondrule mesostases and inclusions at high temperatures ($>1400^{\circ}\text{C}$ at which sodium is highly volatile) improves our understanding of the origin of the inclusions. Furthermore, the high-temperature heating of melt inclusions allows a better chemical study of the trapped liquids as certain features are associated with cooling; for example melt inclusions can form host-mineral overgrowths on their walls, retraction bubbles, and/or daughter crystals from the residual melt. In order to measure the composition of the liquid initially trapped, it is necessary to heat the inclusion, still sheltered in its host olivine. In doing so, the bubbles and daughter crystals that formed during cooling of the inclusion can be removed. Once the inclusion is as close as possible to homogeneity, a rapid quench prevents any recrystallization. This experiment is commonly performed on terrestrial samples to achieve complete homogenization of an inclusion (i.e. the disappearance of the bubble). It is usually performed in a heating stage, enabling the inclusion to be observed under a microscope while the crystal is under controlled temperature and $f\text{O}_2$ conditions (Danyushevsky et al., 2002 and references therein).

Heating experiments up to 1450°C have already been performed on glass inclusions from the Allende CV3 meteorite (Varela, 2008 and references therein). However, no optical changes were observed. Thus, in this study we focus on heating experiments conducted at up to $\sim 1800^{\circ}\text{C}$, allowing us to approach the supposed formation temperatures of olivine and reach a more homogeneous state for the inclusions. Experiments were performed using a new heating stage (Tissandier et al., 2017) on sections of the Allende CV3 and Jbilet Winselwan CM2 chondrites.

2. Analytical techniques

2.1. Samples preparation

Three thick sections of Allende (among which a section of Allende MNHN 2811 studied in Libourel and Chaussidon, 2011) and one thick section of Jbilet Winselwan were cut and polished with corundum discs. The sections were mapped with Scanning Electron Microscopy (SEM) in order to characterize each olivine (isolated or in a type I chondrule) hosting a glass inclusion. It is worth noting that the origin of isolated Mg-rich olivines in chondrite matrix has remained under debate for decades. However, it was recently suggested that these olivines share a common (although unknown) origin with Mg-rich olivines in chondrules due to their many similarities with those in type I chondrules. Nevertheless, the debate on their exact relationship is ongoing (Libourel and Chaussidon, 2011). Fo95 to Fo99 host olivines were first selected, and glass inclusions that exhibited the characteristics of primary (isolated, ovoid, closed etc.) and pristine inclusions (no fracture, no visible leak etc.) (Roedder, 1979) were then identified. The existing, wide set of major-element data for the chemical compositions of glass inclusions shows that they are characterized by MgO contents below 10 wt.% (Varela and Kurat, 2009 and references therein). As such, glass inclusions with high Mg values (10 wt.% or more, generally measured in very small inclusions) are assumed to have been contaminated with Mg from the host olivine underneath. For analytical purposes, only inclusions with a diameter above $5\text{ }\mu\text{m}$ were selected. The selected inclusions display diameters of 5 to $30\text{ }\mu\text{m}$. Around half contain a visible bubble with a size of around 10 to 15% of the total inclusion size. None of the inclusions exhibited any daughter minerals or were devitrified (Fig. 1). We also noted that the inclusions do not display a negative crystal shape.

The chondrules, olivines and inclusions from each section were mapped. Type I chondrule with no inclusions at the surface matching our criteria (i.e. porphyritic olivine chondrule (PO) or porphyritic olivine and pyroxene chondrule (POP), an Fo content from

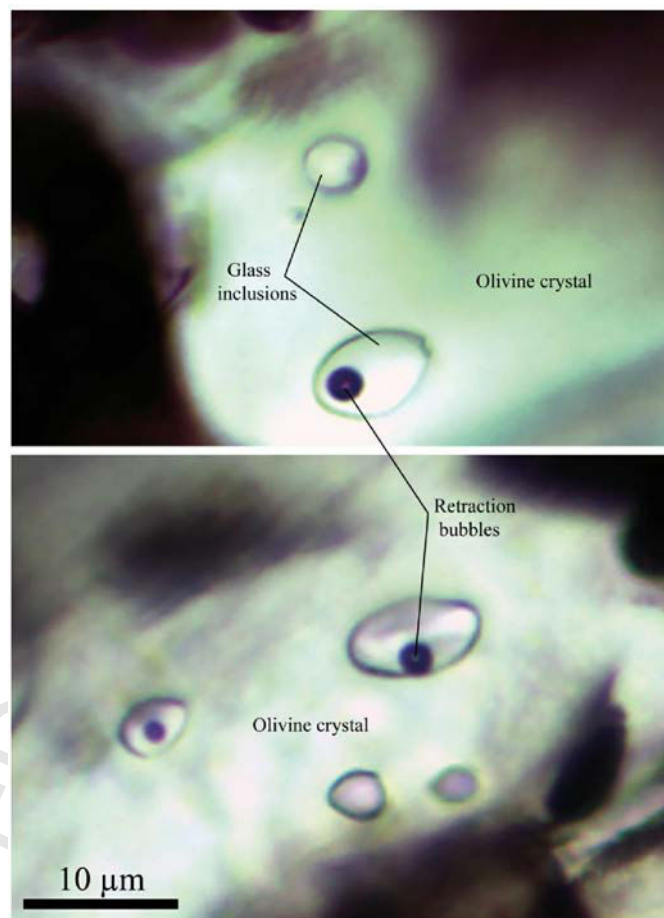


Fig. 1. Photographies of glass inclusions in olivines from type I chondrule pieces. Glass inclusions measure between 5 and $10\text{ }\mu\text{m}$, they are isolated and ovoid and have retraction bubbles.

Fo95 to Fo99, and no evidence of alteration) was carefully core-drilled with a *MicroMill Sampling System*. Chondrule pieces were removed from thick sections, and then polished with corundum on both sides. Observable glass inclusions were then mapped by optical microscopy under transmitted light. Samples consisting of single olivine or chondrule pieces were then heated.

In addition, the Allende MNHN 2811 thick section was used exclusively to study the chemical composition of unheated olivine-hosted glass inclusions from Allende chondrules.

2.2. Experimental protocol

Heating experiments were performed on chondrule pieces hosting glass inclusions using a new high temperature heating stage, developed at CRPG (Tissandier et al., 2017). Only the main details of the heating stage are described here. The furnace is made of tungsten ribbons. The resistance of tungsten allows a sample to be heated by thermal conduction and radiation. Samples ($100\text{--}400\text{ }\mu\text{m}$ -wide and $50\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ -thick) were stuck either directly onto a 0.025 mm thick, 1 mm wide tungsten ribbon or onto a 2 mm wide, $400\text{ }\mu\text{m}$ thick sapphire disk placed above the tungsten with polyvinyl alcohol. Synthetic forsterite grains, along with Au, Pd and Pt at the bottom and top of each crystal, were heated to experimentally determine the thermal gradient (around $0.9^{\circ}\text{C}/\mu\text{m}$).

Once the sample is inside the hermetic stage, a neutral atmosphere is set by fluxing Ar (133 cc/min). The exiting gas is measured continuously using an O_2 MicroPoas[®] type analyzer. The heating stage is heated to 70°C for several hours in order to desorb and remove the water from its walls. After this time, PO_2 in

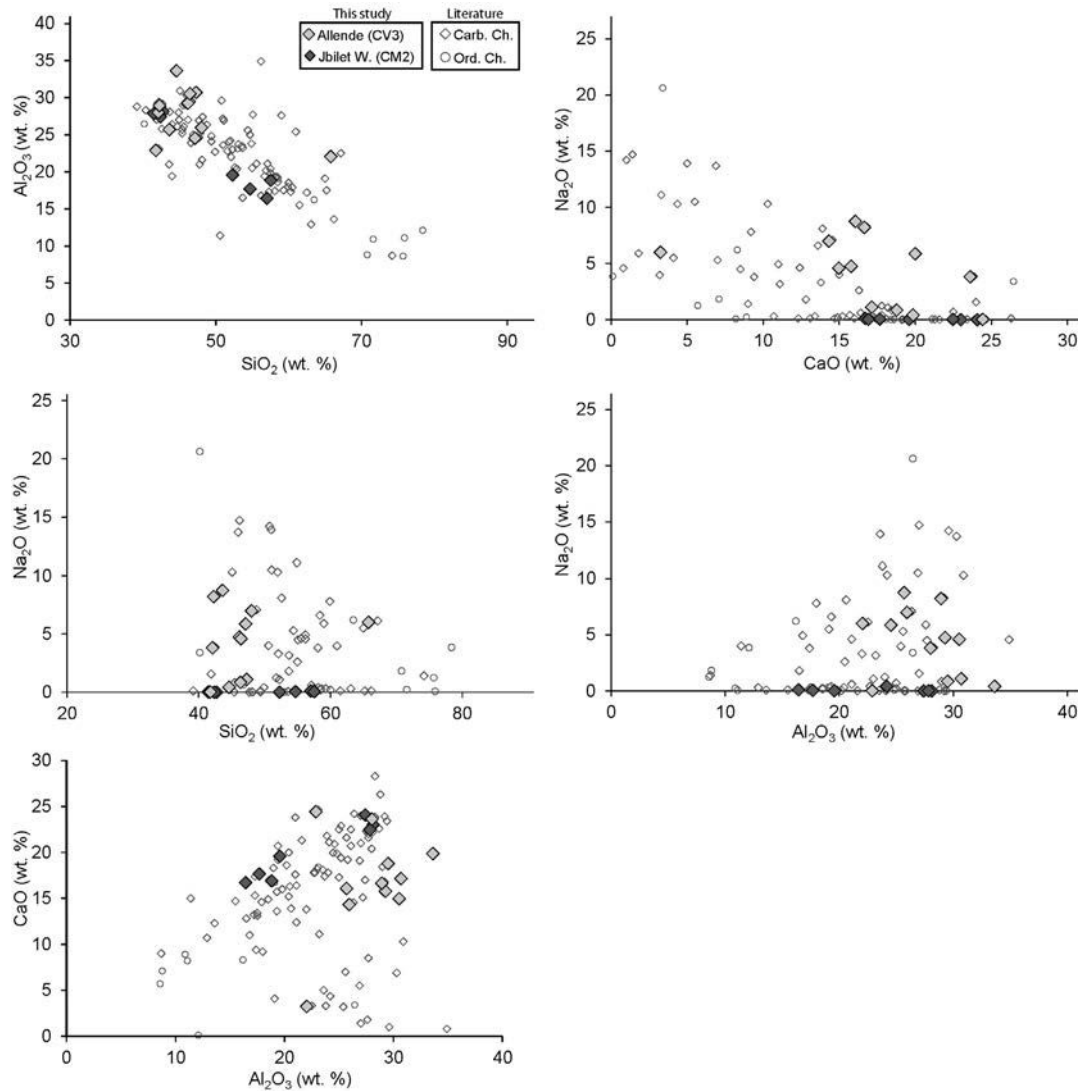


Fig. 2. Major element oxide data for unheated glass inclusions hosted in olivines from various chondrites. Data from previous studies are represented by grey unfilled symbols (Varela and Kurat, 2009 and references therein; Fuchs et al., 1973) and data from the present study are shown as light grey (Allende) and dark grey (Jbilet Winselwan) diamonds.

the furnace is stabilized at around 5.5×10^{-6} atm (values measured at 675 °C). Before beginning the heating process, a reducing atmosphere (25% CO–75% Ar vol.) is set inside the heating stage for a total flow of 133 cc/min. The O_2 partial pressure is below 10^{-22} atm (measured at 675 °C) at low temperature. At around 1300 °C, the mesostasis surrounding the sample and located in fractures starts to melt. Once molten, this mesostasis corresponds to a liquid that is not in equilibrium with olivine crystals. Thus, the olivine starts to react with the liquid and slowly melts. To avoid losing the crystal, the final temperature (1635, 1700 or 1800 °C) is reached rapidly (within a few minutes). The sample is then maintained at the final temperature for at least a full minute to make sure that the melts (including those inside the inclusions) are homogeneous. Afterwards, the sample is quenched by switching off the electric power and fluxing 1000 cc/min of He inside the furnace, instead of the 100 cc/min of Ar. During each experiment, calibrations were conducted using melting points of Au, Pd and Pt in order to define the relationship between the electric power and the sample temperature. The thermal gradient inside each sample was also determined from measurements on Pd under and above the sample. It is very difficult to establish the precise cooling rate,

but it is at least as fast as the quench rates available from existing heating stages.

After the quench, each sample is re-polished to remove part of the altered W filament, any external Fe small marbles that appear because of the highly reduced conditions, and sometimes also any olivine dendrites that appear from the melt (Supp. mat. 1).

2.3. Analytical techniques

2.3.1. EMPA

WDS analyses of major element abundances in unheated inclusions and host olivines from Jbilet Winselwan and in A1, A2 and A3 inclusions from Allende MNHN 2811 thick section were performed with a CAMECA SX100 at the Université de Lorraine (Service commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X) using a beam current of 10 nA, an accelerating voltage of 15 kV and a defocused beam. Na was measured first. The standards consisted of olivines (Fo81 to Fo100) from (i) a peridotite xenolith from Beaunit (Fo86); (ii) a peridotite xenolith (Fo84) from Ray Pic, Fournaise volcano (France); (iii) San Carlos (USA) (Fo81–84); (iv) one synthetic forsterite (Fo100); and (v) CMAS glasses with various amounts of Na_2O and K_2O (Supp. mat. 2), made at CRPG. The external relative errors for the electron microprobe data were

Table 1

Representative major and volatile element concentrations in glasses of unheated inclusions and in associated olivines from Allende (Allende MNHN 2811 section) and Jbilet Winselwan (EPMA in wt.%).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	Cl (ppm)	S (ppm)	Host	EMPA
Allende												
A1	43.64	25.70	0.46	2.55	16.06	8.76	0.39	97.5	62		POP	SX100
A2	44.62	33.62	0.38	0.70	19.85	0.41	0.04	99.6	46	172	PO	SX100
A3	41.78	22.88	0.34	9.36	24.42	0.02	0.00	98.8	70	202	IO	SX100
A3-ol	42.11	0.21	0.82	56.14	0.53	–	–	99.8			IO	JXA-8200
A4-1	47.28	30.70	0.29	3.38	17.14	1.10	0.00	99.9			PO	JXA-8200
A4-2	46.34	29.51	0.52	3.85	18.78	0.85	0.01	99.8			PO	JXA-8200
A4-3	65.78	22.05	0.26	1.38	3.25	6.00	0.42	99.1	104 b.d		PO	JXA-8200
A4-ol	42.13	0.20	1.11	55.79	0.25	–	–	99.5			PO	JXA-8200
A5	47.14	24.53	0.50	0.57	19.99	5.87	0.05	98.6	83	323	PO	JXA-8200
A5-ol	42.06	0.10	2.15	55.12	0.36	–	–	99.8			PO	JXA-8200
A6	46.18	29.27	0.36	2.29	15.78	4.75	0.13	98.8	349	340	PO	JXA-8200
A6-ol	42.20	0.14	1.26	55.80	0.32	–	–	99.7			PO	JXA-8200
A7	42.12	28.02	0.24	0.66	23.62	3.82	0.03	98.5	69	29	IO	JXA-8200
A7-ol	41.78	0.13	3.08	54.29	0.43	–	–	99.7			IO	JXA-8200
A8-1	42.27	28.93	0.80	2.00	16.64	8.21	0.08	98.9			IO	JXA-8200
A8-2	46.45	30.52	0.32	1.71	14.97	4.59	0.10	98.7			IO	JXA-8200
A8-3	48.04	25.95	0.31	3.26	14.33	6.99	0.14	99.0			IO	JXA-8200
A8-ol	42.09	0.28	1.02	55.85	0.56	–	–	99.8			IO	JXA-8200
Jbilet Winselwan												
J1-1	42.75	28.13	0.54	3.47	23.01	b.d	b.d	97.9	54	280	IO	SX100
J1-2	42.39	27.42	0.41	3.81	24.08	b.d	0.01	98.1	35	546	IO	SX100
J1-3	41.49	27.84	0.34	5.83	22.48	0.03	b.d	98.0			IO	SX100
J2	57.04	16.43	0.63	7.30	16.71	0.10	0.07	98.3	750	309	POP	SX100
J3	43.40	24.16	0.64	10.82	19.72	0.41	0.05	99.2			IO	SX100
J4	54.70	17.69	0.42	8.49	17.66	0.05	b.d	99.0	65		IO	SX100
J5	57.55	18.82	0.67	4.84	16.91	0.03	0.04	98.9			PO	SX100
J6	52.30	19.58	0.37	6.71	19.59	0.01	0.03	98.6	89	24	PO	SX100
Errors												
Olivine	0.99		4.10	0.55	15.00							EMPA
Glass	0.73	0.50		1.46	1.27	2.61	6.60					EMPA
Olivine	1.87		3.64	1.69								SEM EDS
Glass	0.67	1.45		3.86	2.50	5.09	6.92					SEM EDS

Sample names correspond to the initial letter of the host meteorite, then the number of the host olivine, and finally, when applicable, the number of each inclusion measured in the same olivine. The suffix “-ol” corresponds to the composition of the host olivine. “b.d”: below detection limit; “–”: no measurement acquired. The last but one column presents the host object from which olivines were measured. “PO”: porphyritic olivine chondrule; “POP”: porphyritic olivine and pyroxene chondrule; “IO”: isolated olivine. “Errors” corresponds to the relative external error (%) for olivine and glass major element oxides measurements by EMPA and EDS.

calculated from repeated measurements on homogeneous crystals and glasses. Maximum standard deviations were assumed. The relative errors for the olivines were between 0.55% (MgO) and 15% (CaO), and the relative errors for the glasses were between 0.5% (Al₂O₃) and 6.6% (K₂O) (Table 1).

WDS analyses for every unheated inclusion and host-olivine in the Allende MNHN 2811 thick section except inclusions A1, A2 and A3 (i.e. for inclusions A4 to A8 and their olivine hosts) were determined using the JEOL Superprobe JXA-8200 electron microprobe at the Max Planck Institute for Chemistry in Mainz (Germany). For glass inclusions, we applied a 15 kV and 12 nA electron beam defocused to 2–5 μ m, depending on the inclusion size, with peak and background counting times of 60 s and 30 s, respectively. Host olivines were analyzed in accordance with the technique described in Sobolev et al. (2007), using a 20 kV and 300 nA electron beam. Long and equal peak and background counting times of 60 to 120 s were applied during analysis of olivines. The counted X-ray intensities were subject to a ZAF (i.e. atomic number, absorption, fluorescence) matrix correction algorithm (e.g., Reed, 2005). A set of reference materials (natural and synthetic oxides, minerals and glasses; Micro-Analysis Consultants Ltd, Cambridgeshire, UK) and the Smithsonian Institution standard set for electron microprobe analysis (Jarosewich et al., 1980) were used for routine calibration and monitoring of instrument stability.

2.3.2. SEM-EDS

The heated inclusions from this study, extracted from two thick sections of Allende, were analyzed on a JEOL JSM-6510 SEM equipped with a Bruker Quantax EDS, at CRPG. Each measure-

ment was calibrated with the same standards as those described for the CAMECA SX100 electron microprobe. EDS calibration consists of making a standards bank that is then available for further measurements. A beam voltage of 15 kV and a current of 30.5 pA were used during measurements of both standards and samples.

Errors for EDS measurements were calculated following the same method as that used for EMPA measurements. Errors for olivine ranged from 1.69% (MgO) to 3.64% (FeO) and those for glasses from 0.67% (SiO₂) to 6.92% (K₂O) (Table 1).

2.3.3. SIMS

Glass inclusions from the Allende and Jbilet Winselwan sections were analyzed for volatiles (Cl and S) with the IMS 1280 Secondary Ion Mass Spectrometer (SIMS) at the French national SIMS facility (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, Nancy) during three analytical sessions, following the protocol of Hauri (2002). A 0.6 to 1 nA primary beam of Cs⁺ ions was focused on a 5–8 μ m diameter area, with an electron gun to avoid any sample electrostatic charging. Prior to analysis, a 5 $\times$ 5 μ m raster was used at each spot for 30 seconds in order to pre-sputter through the carbon coating and remove surface contamination. The sample chamber vacuum was kept below 1 $\times$ 10^{–8} torr using a liquid nitrogen trap. Each analysis consisted of ten scans, with counting times of 4 seconds for the scan at each peak and a counting rate of up to a few 10⁵ counts per second. Synthetic and natural glasses were used as reference materials (Supp. mat. 3). The reported error includes internal and external errors.

Table 2

Representative major element concentrations in glasses from heated inclusions (GI) in olivine from Allende (EDS wt.%).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total	T (°C)	GI size (μm)	S.H.
H1-1	43.09	19.11	8.47	14.64	10.72	2.43	0.39	98.86	1090	4.5	TR
H1-2	42.72	20.67	10.83	10.39	9.33	4.31	0.70	98.94	1090	4.2	TR
H1-3	48.24	15.67	3.14	16.50	12.63	3.82	b.d	100.00	1090	6.2	TR
H2-1	50.07	14.62	2.40	21.77	3.10	7.18	0.35	99.49	1700	9.18	Sap.
H2-2	42.44	7.28	1.42	42.17	3.84	2.24	b.d	99.39	1700	3.7	Sap.
H2-3	46.61	23.86	1.61	19.54	7.77	b.d	b.d	99.39	1700	4.2	Sap.
H2-4	48.77	24.58	1.08	11.92	11.67	0.94	b.d	98.96	1700	8	Sap.
H3-1	43.42	13.66	5.34	20.51	15.67	0.70	b.d	99.29	1810	4.06	TR
H3-2	36.73	22.55	11.95	11.48	15.47	1.08	b.d	99.26	1810	5.94	TR
H3-3	39.57	5.88	6.14	44.91	3.49	b.d	b.d	100.00	1810	3.7	TR
H4-1	46.91	28.19	3.70	16.06	4.72	b.d	b.d	99.58	1635	7.24	Sap.
H4-2	46.55	28.42	2.37	16.09	5.89	b.d	b.d	99.32	1635	7.8	Sap.
H4-3	48.51	21.41	1.53	20.81	6.81	b.d	b.d	99.07	1635	8.5	Sap.
H4-4	43.66	30.84	1.04	20.04	4.43	b.d	b.d	100.01	1635	8.1	Sap.
H5-1	46.43	0.21	3.77	49.09	0.50	b.d	b.d	100.00	1540	2.5	TR

"b.d": below detection limit. Sample names: H + number of experiment – number of inclusion. T is the final temperature reached in the inclusion; sample holders (S.H.) were either tungsten ribbon (TR) or sapphire (Sap.). It is worth noting that H2-2, H3-3 and H5-1 were not considered in the discussion because the amount of MgO was considered to be too high probably as a result of contamination from the olivine beneath the inclusion.

3. Results

3.1. Non-heated inclusions

Measured major elements in glass inclusions from Allende chondrules (Table 1) display wide variations in the amounts of SiO₂ (41.5 to 65.8 wt.%), Na₂O (0 to 8.8 wt.%), CaO (3.25 to 23.6 wt.%) and Al₂O₃ (22.2 to 33.6 wt.%). Jbilet Winselwan glass inclusions also display some scatter in SiO₂ (41.5 to 57.6 wt.%), Al₂O₃ (16.4 to 28.1 wt.%) and CaO (16.7 to 24.1 wt.%), but very little or no scatter in Na₂O (all collected data were below 0.05 wt.%). It can be noted that glass inclusions from both chondrites showed small amounts of MgO (from 0.7 to 10.82 wt.%). However, as stated in the previous section, inclusions with MgO values above 10 wt.% (see J3 in Table 1) were considered to have been contaminated by the olivine underneath and were therefore eliminated from the data set. The measured compositions of non-heated inclusions cover the range of literature values, suggesting that the chosen inclusions are a representative set (Fig. 2, Table 1). We observe low values and little data dispersion but no correlation between Cl and S in glass inclusions.

3.2. Heated inclusions

Complete homogenization of melt inclusions (i.e. bubble disappearance) was not observed during heating of the Allende samples in the laboratory experiments. When possible, inclusions were mapped after heating and compared with their initial shapes and sizes, and no clear change in size was observed. No daughter crystals or devitrification stages were seen in the inclusions during heating. A wide range of chemical compositions was observed for heated inclusions, only a little narrower than the range observed for unheated inclusions (Table 2).

The MgO and SiO₂ contents of heated inclusions are increased by nearly 10 wt.% relative to unheated inclusions. This brings the liquid closer to the forsterite end-member (Fig. 3). Given the high heating temperatures, such compositions were to be expected because of re-melting of some of the olivine overgrowth on the walls of the inclusions. However, the amounts of MgO are not consistent with the temperature reached by the inclusions. Observations after cooling revealed the presence of dendritic textures in the glasses surrounding the host crystals (Supp. mat. 1). Formation of dendritic crystals in the outer glasses surrounding the host olivines may also point to a degree of olivine crystallization inside the inclusion cavity during quenching. Thus, the measured MgO contents of glass inclusions, up to 20 wt.% MgO, can only be considered as minimum values for the initial magma trapped in the olivine. These

results may also have been affected by a delay in the melting of the olivine overgrowth, which would also have led to underestimation of the initial MgO contents of the inclusions.

Heated inclusions display Na₂O values of between 0 and 7.2 wt.% (Table 2). The scatter is in agreement with unheated inclusions, as in previous heating inclusions studies (Varela, 2008). When measured, the glasses surrounding the olivine or chondrule pieces were mostly poorer in Na₂O but richer in SiO₂ and MgO. Similarly, the heated glass inclusions were consistently MgO rich but the Na₂O contents were sometimes also high, up to 7.2 wt.%. It is worth noting that some of the surrounding glasses were found to contain up to 1.8 wt.% Na₂O (see H5 in Supp. mat. 4). However, this was rare and can be attributed to the relatively low peak temperature of the experiment combined with the short amount of time at peak temperature, in agreement with previous experimental results (Yu and Hewins, 1998).

In several of the experiments performed directly on tungsten ribbons, up to 23 wt.% W was measured in the glass surrounding the host crystal (e.g., H3 and H5 vs. H4 in Supp. mat. 4). This tungsten was derived from the reaction between the furnace and the liquid surrounding the olivine. In contrast, tungsten was absent in all glass inclusions. Regardless, the glass inclusions discussed hereafter were selected on the basis of them being distinct from the glass surrounding their host olivine.

3.3. Data processing and modeling

The measured chemical composition of glass inclusions can be reprocessed in order to virtually re-melt any possible olivine overgrowth on inclusion walls. A simple calculation is used to add MgO and SiO₂ (in olivine proportions) to the chemical composition of each glass inclusion. In doing so, we can step by step simulate the dissolution of olivine in the inclusion. MgO and SiO₂ are added until MgO contents of 20, 25, 30, 35 and 40 wt.% are reached (Fig. 3, Fig. 4). These values were chosen to be consistent with the proposed range of composition for magma oceans on early planetesimals molten by short-lived radioactivity (Sanders and Scott, 2012). The range of compositions of such magmas was estimated to be between 23 and 41 wt.% MgO from the dispersion of chondrule glass inclusion compositions (Faure et al., 2012). If we consider the initial composition of the olivine growth environment to be roughly Cl-like (as shown in Fig. 3), then any modeling above 40 wt.% MgO would not faithfully represent the initially trapped melt. Thus, we considered 40 wt.% to be the maximum possible value for the initial melt trapped in the host crystal. The addition of olivine to the melt leads to a reduction in the data

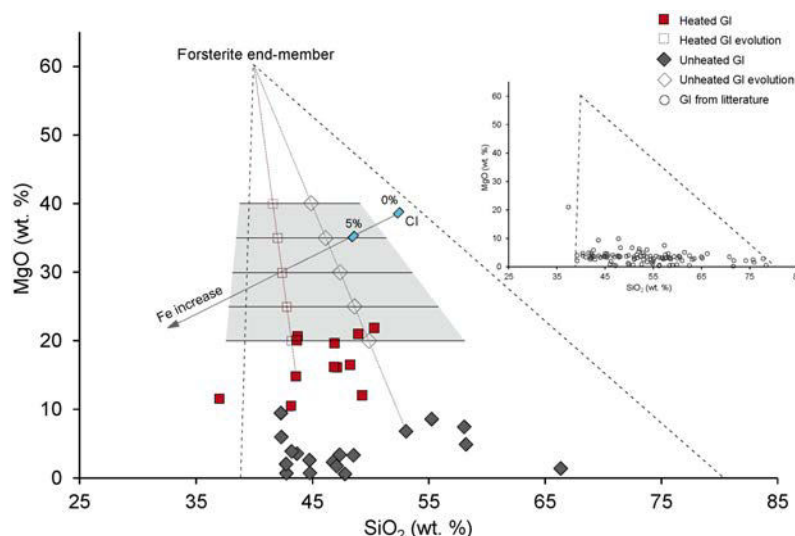


Fig. 3. MgO versus SiO₂ concentrations in heated (red squares) and unheated inclusions from this study (grey diamonds). The forsterite end-member is shown, as well as the solar composition (CI), represented by blue rectangles. The CI was assumed to contain no volatiles and to be a function of the FeS content. Virtual SiO₂ amounts were calculated for various MgO contents. Diamonds correspond to calculations from unheated inclusions from this study. Calculations from heated inclusions are represented by squares. Each calculation is marked by a horizontal plain line. The grey envelope corresponds to the field of data obtained by modeling for both heated and unheated inclusions. Data for unheated inclusions from the literature (grey circles) are from Varela and Kurat (2009). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

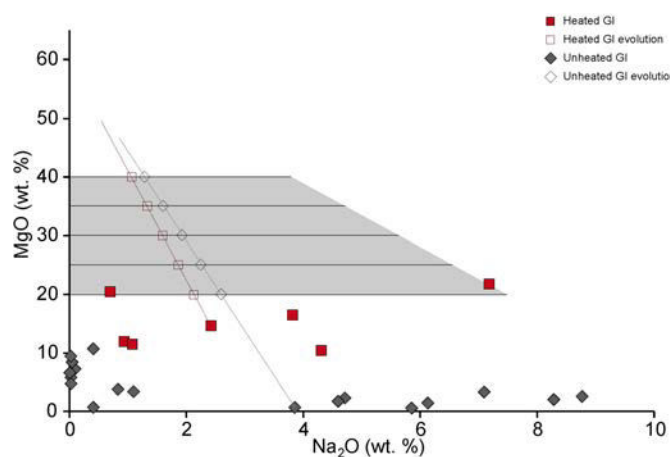


Fig. 4. MgO concentrations of heated (red squares) and unheated (grey diamonds) inclusions from this study, as a function of Na₂O. Data fields for calculations with a fixed amount of MgO are represented by solid grey lines. Examples of Na₂O evolution for a heated (red) and an unheated (grey) inclusion are shown as open symbols. The compositional area for Na₂O for both heated and unheated inclusions is also shown in grey. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

dispersion for refractory elements (6.36 to 15.43 wt.% Al₂O₃ and 1.63 to 9.78 wt.% CaO). SiO₂ variability remains between the inclusions (40–55 wt.%), and even between inclusions within the same chondrule or even the same olivine (Supp. mat. 5 and 6). This variability may even be larger if we also include glass inclusions in the literature with higher SiO₂ contents (Fig. 3). We also note that, despite the dilution of alkaline elements with the addition of olivine, the glasses still contain up to 3.79 wt.% Na₂O (Fig. 4).

4. Discussion

In the light of the experiments and the reprocessed data, it is now possible to discuss how these inclusions can provide insights into olivine (and therefore chondrule) formation processes. We will discuss in turn the closed system behavior of the inclusion, the origin of Na and the origin of the heterogeneous distribution of Na among inclusions.

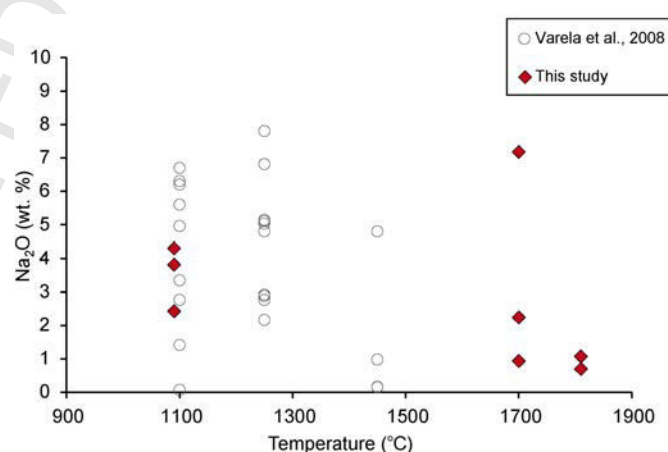


Fig. 5. Na₂O of each heated glass inclusion shown as a function of the maximum heating temperature of the experiment.

4.1. Closed system behavior

The compositions of the heated glass inclusions are different from those of heated surrounding glasses, especially in terms of Na₂O: while the concentration of Na₂O in the heated inclusions remains no less than 3.79 wt.% (Fig. 4), the adjacent mesostasis glasses contain no more Na₂O after heating. Previous experiments have established that Na₂O is fully removed from type I chondrules within a few seconds if they undergo high temperature events (Yu and Hewins, 1998), as we observed for H3 inclusions (Supp. mat. 4).

The presence of sodium in the inclusions despite the high-temperature heating of olivine (Fig. 5) supports, as was proposed by Varela (2008 and references therein), arguments in favor of Na₂O being indigenous and inclusions behaving as closed systems.

Since the inclusions remain hermetic during and after heating, this rules out the possibility that the inclusions might gain some Na₂O during post-entrapment history. If so, then the composition of inclusions, and especially the amounts of and variations in Na₂O contents, can be considered representative of the environment where the host olivine was formed.

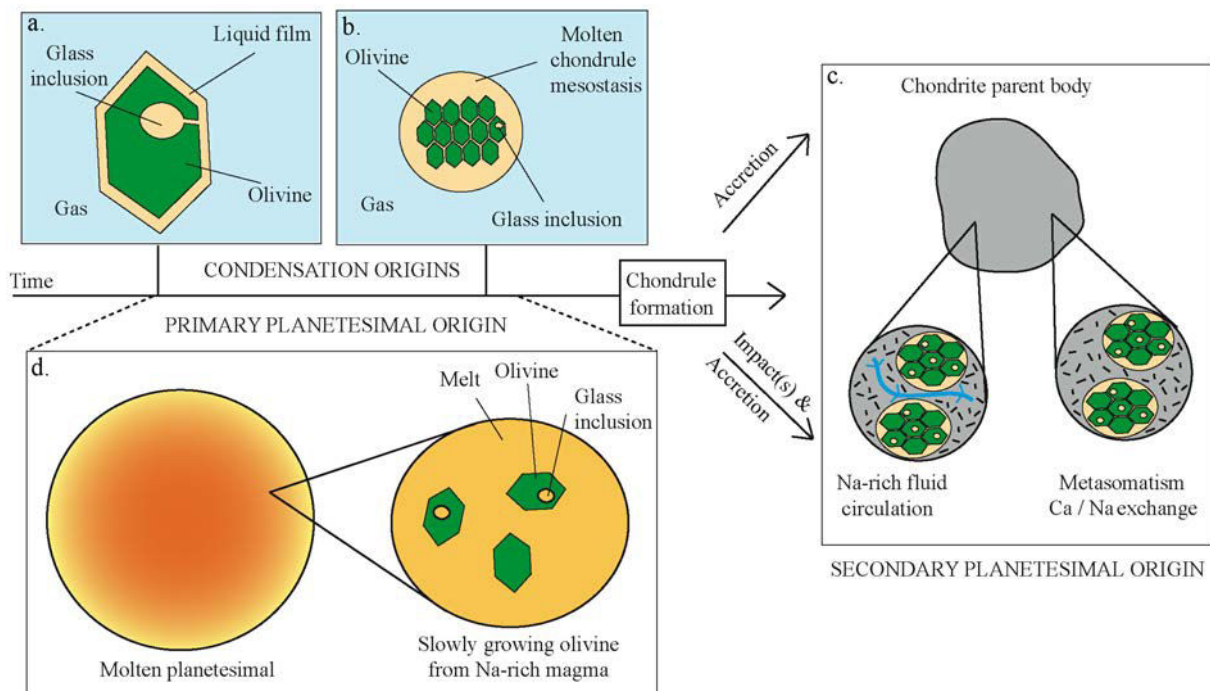


Fig. 6. Schematic drawing of the four possible origins for Na incorporation in glass inclusions hosted in olivines from type I chondrules, discussed in the present paper. Two of them are condensation origins: from a liquid film surrounding a growing olivine (a) or from a chondrule mesostasis (b), and two are planetary origins (c) and (d). One is a primary origin: Na is present in the molten planetesimal when glass inclusions are trapped in their host (d). The last possible origin for Na in glass inclusions is a secondary planetesimal origin: chondrules are affected by fluid circulation or metasomatism on the parent body, which would mobilize Na (c).

4.2. Possible origin of sodium in chondrule-hosted glass inclusions

The discussed origins for sodium origin in chondrule-hosted glass inclusions are summarized in the schematic drawing in Fig. 6.

4.2.1. Chondrule mesostasis

The chemical compositions of mesostases from PO and POP chondrules were compared to the composition of glass inclusions hosted in olivines from these chondrules (Faure et al., 2017). The composition of mesostasis is richer in MgO than the composition of glass inclusions. Thus, if glass inclusions came from the chondrule mesostasis (Fig. 6b), this would mean that overtime, the melt enriched in MgO. This would suggest that olivine did not crystallize but melted in the mesostasis, a texture which is not commonly observed in chondrules. Thus, Mg-poor glass inclusions are not linked to chondrule mesostasis. Furthermore, mesostases for all PO, POP, PP type I chondrules display a positive correlation between Na_2O and SiO_2 (Libourel et al., 2003). If the glass inclusions had sampled chondrule mesostases, a similar correlation would be expected for the inclusions, however no such correlation is observed. Furthermore, core-to-rim chemical zoning was observed in the mesostasis of multiple individual chondrules of the Semarkona meteorite (Mathieu, 2009), with a Na_2O , K_2O and SiO_2 enrichment observed in the chondrule periphery. If inclusions and chondrule mesostasis had the same origin, they should exhibit similar depletion in alkaline elements as they would have been exposed at similar high temperatures and thus the alkalis would have evaporated. If so, alkalis should not be present in either the inclusions or the glass surrounding the olivine. Flash-heating, along with flash-cooling, was proposed to explain the high amounts of K and Na inside chondrules despite the high amount of heating (Wood, 1988; Hewins, 1991). However, more recently, simulation experiments (Yu and Hewins, 1998) suggested that retaining Na in type I chondrules is difficult, however transient the heating. It was also stated that in order to stabilize such high amounts of Na in chondrules, a local dust enrichment of 500 (Ebel and Grossman, 2000) to 10,000

(Alexander et al., 2008) times higher than the canonical nebula, is necessary. Given these arguments, it is very unlikely that glass inclusions originated from chondrule mesostasis.

4.2.2. Primary Liquid Condensation Model (PLCM)

Glass inclusions from chondrule-hosted olivine were proposed to have formed according to the PLCM model proposed by Varela and Kurat (2009) (Fig. 6a). Consequently, it should be possible to experimentally reproduce olivine crystals in a gaseous environment with similar size and shape to those observed in type I chondrules. Sodium should condense from a gas and behave like other volatile elements. So far, only whisker textures have been obtained when combining gas and liquid to synthesize olivine (Kobatake et al., 2008). If we consider an open system and inclusions trapped from an environment controlled by gas, then we should observe a relationship between elements as a function of their volatility. Na and Cl have a comparable condensation temperature (respectively 958 and 948 K for 50% of condensation) at equilibrium for a solar system composition gas (Lodders, 2003). Consequently, in case of a gaseous origin for both of them, a correlation should be visible. However, we observed no such correlations between the volatile elements (Cl, S) (Table 1), or between these volatiles and Na_2O .

Furthermore, if the model were correct, then we would need to address the question of how sodium is integrated into the chondrule. For sodium integration at high temperature, sodium volatility is an issue. At temperatures high enough to condense Mg and Si, it is not possible to condense Na. At intermediate temperatures in terms of olivine formation, we would expect to see a correlation between sodium and late condensing elements such as Si and K, as was suggested by Libourel and Krot (2007). This is not observed in the inclusions. Consequently, Na enrichment in the inclusion melt cannot be explained by condensation.

4.2.3. Na from secondary processes

If the sodium had been added late by fluid alteration, as was proposed by Kurat and Kracher (1980), then Na_2O should have

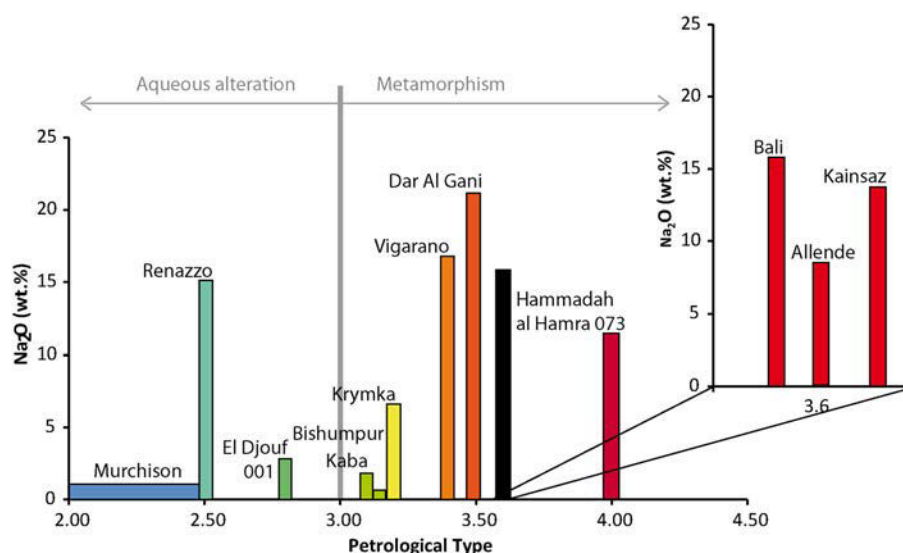


Fig. 7. Na₂O amounts (in wt.%) in glass inclusions hosted in olivines from Mg-rich olivines of various chondrites in function of the petrologic type of each corresponding chondrite. Na₂O amounts for glass inclusions come from Varelá and Kurat (2009), and references therein. Petrologic types come from Bonal et al. (2006) (Kaba, Vigarano, Allende, Bali), Alexander et al. (2013) (Murchison, Renazzo), Harju et al. (2014) (El Djouf 001), Zanda et al. (2006) (Bishampur and Krimka), Pogge von Strandmann et al. (2011) (Kainsaz) and Weckwerth and Weber (1998) (Hammadah el Hamra).

evaporated when glass inclusions were heated (Fig. 6c). This was not observed here. An origin from metasomatic alteration was proposed by Varelá et al. (2002) (Fig. 6c), consisting of Ca–Na exchange between glass and a Na-rich vapor phase. It was proposed that this process could occur inside glass inclusions hosted in olivine, especially within cracks, which they reported were commonly observed near Na-rich inclusions. However, sodium concentrations inside glass inclusions remain at levels of up to 7.2 wt.% Na₂O after the high temperature experiments, whereas Na₂O is close to 0 wt.% in mesostasis glasses (Supp. mat. 4). It is therefore clear that mesostasis glasses and inclusions do not behave similarly at high temperatures with regards to sodium.

Finally, high amounts of Na₂O were measured in glass inclusions from various carbonaceous meteorites (Allende, Axtell, Bali, Ningqiang, Mokoia and Vigarano) by Varelá and Kurat (2009) (Fig. 7). Results show that the content of Na₂O does not seem correlated with chondrite petrologic type.

As such, it appears difficult to explain the presence of sodium by a process posterior to olivine crystal formation.

4.2.4. A Na-rich growth environment

Our data suggest that the environment in which these olivines grew was Na-rich, as was first suggested from analyses in Alexander et al. (2008). As detailed in the previous sections, such amounts of Na cannot be preserved within a chondrule that evolves in a gaseous environment under pressures below 2 to 15 bar (implying a high dust/gas ratio) (calculations from Fedkin and Grossman, 2013). Alexander et al. (2008) proposed that chondrules can form after jets from impact plumes. If so, the olivines in these chondrules would have formed before impact, via magmatic liquid from a planetesimal (Fig. 6d). A similar model for chondrule formation was also suggested after observation of triple junctions between olivine crystals in chondrules (Libourel and Krot, 2007). This hypothesis is also in agreement with the findings of an experimental study of glass inclusions by Faure et al. (2012). A magmatic environment fairly rich in Na might be found in a small planetesimal large enough to melt via ²⁶Al decay and in the course of differentiation. Glass inclusions exhibit between 0 and nearly 4.6 wt.% Na₂O for 35 wt.% MgO. This would imply, at least for the olivines from Allende, that the parent planetesimal melted with a non-negligible, but not unexpectedly high, amount of sodium.

For comparison, terrestrial primitive mantle is thought to have contained around 1.44 wt.% Na₂O (calculation after McDonough and Sun, 1995). If we consider a similar starting composition for a planetesimal, then glass inclusions with the observed compositions could be obtained through a partial melting process. Indeed, values for heated melt inclusions from olivine phenocrysts in terrestrial peridotite xenoliths (which correspond to incipient melting of Earth mantle) also display a comparable wide range of Na₂O (from 0 wt.% to 7.4 wt.%) (Schiano et al., 1998).

Furthermore, a higher Na₂O content could also be explained by the fact that at this stage of the early solar system, planetesimals have short lifetimes, preventing most Na evaporation or remobilization in a forming crust.

4.3. A Na-rich heterogeneous growth environment

An important question that remains unresolved concerns the origin of the heterogeneous composition of the glass inclusions.

4.3.1. Partial melting

If the olivine crystals in chondrules came from a small melted planetesimal, then their growth during a partial-melting process could explain the high compositional variability observed in the glass inclusions in that the inclusions would have probed various stages of melting. In such a case, sodium would have behaved as an incompatible element and the amount of sodium in the glass inclusions would thus be a direct consequence of the degree of partial melting. During the first melting stage, the melt would be strongly enriched in Na. As more of the mantle material melted, the amount of Na in the resulting liquid would have progressively decreased. Thus, the higher the sodium content, the more primitive the inclusion.

4.3.2. Molten planetesimal

The compositional scatter recorded in glass inclusions might also be explained by a completely melted planetesimal. In such a case, chemical variations could result from variations in the depth of crystal formation, time, and/or local heterogeneities. These heterogeneities could come from the accretion of a small planetesimal with a different chemical composition, or from multiple collisions between objects with varying chemical compositions. These collisions are not scarce enough to allow planetesimal homogenization

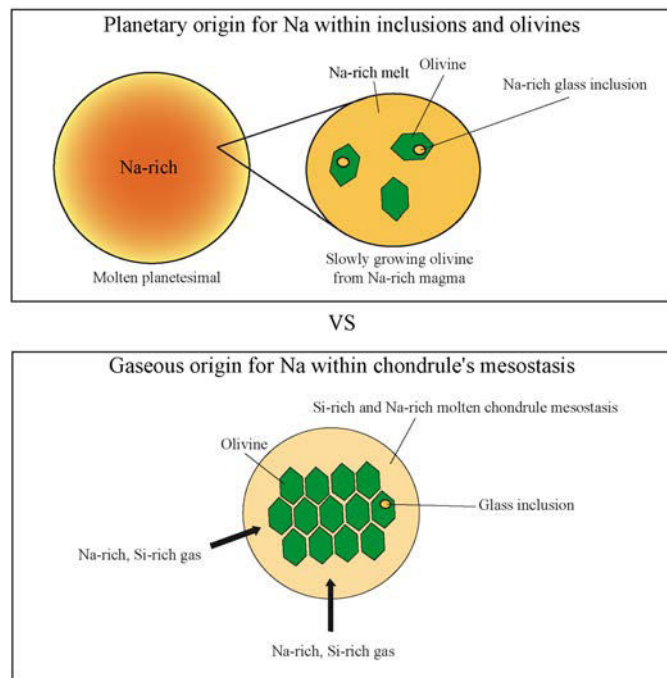


Fig. 8. Schematic drawing of our proposed scenario of Na origin in chondrules. Na from glass inclusions originate from a planetesimal and Na from chondrule mesostasis has a secondary origin: the gas surrounding the forming chondrule. Hence, Na from glass inclusions was present before the chondrule formation, whereas the Na from chondrule mesostasis was incorporated during chondrule formation.

(Sanders and Scott, 2012). Such heterogeneity could also explain the low sodium contents of the Jbilet Winselwan CM2 chondrite; there would be no reason to expect similar compositions from one meteorite to another. However, in order to explain the glass compositions, the sodium must have stayed inside the molten planetesimal and not evaporated at its surface. Some models propose that at their periphery, planetesimals rapidly form a somewhat hermetic crust of chondritic material (Elkins-Tanton et al., 2011) or dust (Sanders and Scott, 2012) that prevents volatiles from leaving the planetesimal interior. Regardless, the amounts of volatiles measured inside the inclusions (S, Cl) suggest that there was no magma degassing and, as such, no evolution of the magma, such as via fractional crystallization. This is confirmed by the absence of a correlation between Na_2O and MgO , which would be expected in the case of simultaneous magma evolution and inclusion entrapment within host olivines. This is a further argument in favor of a heterogeneous environment prior to any differentiation process.

4.4. Two distinct origins for chondrule-hosted Na

These results also indicate that there are probably two origins for the sodium found in chondrules (Fig. 8). (1) The first is a possible late entry of sodium into chondrules, associated with chondrule rather than olivine formation. In this case, the sodium would have come from a silica-rich gas, as suggested by the Si-Na zoning observed in the mesostasis of PO, POP and PP chondrules (Tissandier et al., 2002; Mathieu, 2009). This origin for sodium has already been proposed for type II chondrules (Hewins et al., 2012), where it is consistent with the high-Na in their mesostases and the low-Na in the hosted glass inclusions.

(2) The second is a primary origin for the Na retained in glass inclusions in olivines of type I chondrules, as is suggested by our data, which indicate that the Na_2O was already present during olivine formation. This suggests that the olivines formed via a magmatic process, as was proposed by Faure et al. (2012). A planetesimal origin, with high temperatures generated by ^{26}Al decay

and/or frequent impacts, as described in Asphaug et al. (2011), is a reasonable hypothesis for crystal formation. ^{26}Al decay and collisions could indeed trigger the formation of magma. The high temperatures and the specific composition of the magma could result in the crystallization of olivine. In such a case, the growing olivine would trap liquid that had a final anorthite-rich composition due to metastable olivine crystallization on the rims of inclusions (Faure et al., 2012; Faure and Tissandier, 2014).

5. Conclusion

This study confirms that even after high-temperature heating of their host olivines, glass inclusions can still contain up to 3.79 wt.% Na_2O , which is volatile at high temperatures. This suggests (1) that inclusions behave as closed systems, and (2) that they were able to record the formation environment of their host olivine. Because of the behavior of Na, the olivines in type I chondrules are unlikely to have formed from chondrule mesostases or surrounding gases.

These results also highlight the complexity of sodium origins, in that there were probably two sources of the sodium in chondrules: a late entry of sodium into chondrules from a silica-rich gas, which is recorded in glasses from chondrule mesostasis; and (2) a primary origin for Na, captured during crystal formation and retained in glass inclusions hosted in olivines from type I chondrules. Our data also highlight the heterogeneous distribution of Na within glass inclusions. Partial melting or impact(s) between different objects could account for the variable Na_2O enrichments in Allende (CV3), which contains glass inclusions relatively rich in Na_2O , and Jbilet Winselwan (CM2), which contains inclusions with almost no Na_2O . The high variability in Na_2O within inclusions from the same chondrite, or even the same chondrule, can also be explained by the short life of the planetesimal and the many impact events that prevented homogenization of the object.

Acknowledgements

Many thanks to Alice Williams for revising the English. We also want to thank Damien Cividini for his valuable skills concerning the Microdrill[®]. Finally, we want to thank Alan Rubin and an anonymous reviewer for their fruitful reviews and advice. This study is supported by the Programme National de Planétologie: PNP-INSU. It is the CRPG contribution N°XXXX.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2017.06.038>.

Uncited references

(Hewins and Connolly, 2005) (Krot et al., 1998) (Libourel et al., 2006) (McSween and Jr., 1977)

References

- 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. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1156561>.
- Alexander, C.M.O.D., Howard, K.T., Bowden, R., Fogel, M.L., 2013. The classification of CM and CR chondrites using bulk H, C and N abundances and isotopic compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 123, 244–260.
- Asphaug, E., Jutzi, M., Movshovitz, N., 2011. Chondrule formation during planetesimal accretion. *Earth Planet. Sci. Lett.* 308 (3–4), 369–379. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2011.06.007>.
- Baker, J.A., Schiller, M., Bizzarro, M., 2012. ^{26}Al – ^{26}Mg deficit dating ultramafic meteorites and silicate planetesimal differentiation in the early Solar System? *Geochim. Cosmochim. Acta* 77, 415–431. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.030>.

- Bonal, L., Quirico, E., Bourrot-Denise, M., Montagnac, G., 2006. Detritation of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1849–1863.
- Burkhardt, C., Kleine, T., Dauphas, N., Wieler, R., 2012. Nucleosynthetic tungsten isotope anomalies in acid leachates of the Murchison chondrite: implication for hafnium–tungsten chronometry. *Astrophys. J. Lett.* 753 (L6), 6. <http://dx.doi.org/10.1088/2041-8205/753/1/L6>.
- Chen, Y., Provost, A., Schiano, P., 2011. The rate of water loss from olivine-hosted melt inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 162, 625–636. <http://dx.doi.org/10.1007/s00410-011-0616-5>.
- Danyushevsky, L.V., McNeill, A.W., Sobolev, A.V., 2002. Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications. *Chem. Geol.* 183 (1–4), 5–24. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00369-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00369-2).
- Davis, A.M., McKeegan, K.D., 2014. Short-Lived Radionuclides and Early Solar System Chronology. *Treatise on Geochemistry*, vol. 1, 2nd ed. Elsevier Ltd., pp. 361–395.
- 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. *Meteorit. Planet. Sci.* 37 (2), 183–207. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1945-5100.2002.tb01104.x>.
- Desch, S.J., Morris, M.A., Connolly, H.C., Boss, A.P., 2012. The importance of experiments: constraints on chondrule formation models. *Meteorit. Planet. Sci.* 47 (7), 1139–1156. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1945-5100.2012.01357.x>.
- Dodd, R.T., 1969. Metamorphism of the ordinary chondrites: a review. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 161–203. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(69\)90138-0](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(69)90138-0).
- Ebel, D.S., Grossman, L., 2000. Condensation in dust-enriched systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2), 339–366. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00284-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00284-7).
- Elkins-Tanton, L.T., Weiss, B.P., Zuber, M.T., 2011. Chondrites as samples of differentiated planetesimals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 305, 1–10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2011.03.010>.
- 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 Planet. Sci. Lett.* 319–320, 1–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2011.12.013>.
- Faure, F., Tissandier, L., 2014. Contrasted liquid lines of descent revealed by olivine-hosted melt inclusions and the external magma. *J. Petrol.* 35, 1779–1798. <http://dx.doi.org/10.1093/ptrology/egu041>.
- Faure, F., Tissandier, L., Florentin, L., Devineau, K., 2017. A magmatic origin for silica-rich glass inclusions hosted in porphyritic magnesian olivines in chondrules: an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 204, 19–31.
- Fedkin, A.V., Grossman, L., 2013. Vapor saturation of sodium: key to unlocking the origin of chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 112, 226–250. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.020>.
- Friedrich, J.J.M., Weisberg, M.M.K., Ebel, D.S.D., Biltz, A.E., Corbett, B.M., Iotzov, I.V., Khan, W.S., Wolman, M.D., 2015. Chondrule size and related physical properties: a compilation and evaluation of current data across all meteorite groups. *Chem. Erde* 75 (4), 419–443. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2014.08.003>.
- Fuchs, L.H., Olsen, E., Jensen, K.J., 1973. Mineralogy, mineral-chemistry, and composition of the Murchison (C2) meteorite. *Smithson. Contrib. Earth Sci.* 10, 1–39. <http://dx.doi.org/10.5479/si.00810274.10.1>.
- Grossman, L., Larimer, J.W., 1974. Early chemical history of the solar system. *Rev. Geophys.* 12 (1), 71–101. <http://dx.doi.org/10.1029/RG012i001p00071>.
- Grossman, J.N., Rubin, A.E., Nagahara, N., King, E.A., 1988. Properties of chondrules. In: Kerridge, J.F., Matthews, M.S. (Eds.), *Meteorites and the Early Solar System*. University of Arizona Press, pp. 680–696.
- Güttler, C., Poppe, T., Wasson, J.T., Blum, J., 2008. Exposing metal and silicate charges to electrical discharges: did chondrules form by nebular lightning? *Icarus* 195, 504–510. <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2007.11.021>.
- Harju, E.R., Rubin, A.E., Ahn, I., Choi, B.-G., Ziegler, K., Wasson, J.T., 2014. Progressive aqueous alteration of CR carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 139, 267–292.
- Hauri, E., 2002. SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2: isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions. *Chem. Geol.* 183 (1–4), 115–141. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00374-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00374-6).
- Hewins, R.H., 1991. Retention of sodium during chondrule melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (4), 935–942. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90152-U](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(91)90152-U).
- Hewins, R.H., Connolly, H.C., 2005. Experimental constraints on chondrule formation. In: *Chondrites and the Protoplanetary Disk*. In: ASP Conference Series, vol. 341, pp. 286–316.
- Hewins, R.H., Fox, G.E., 2004. Chondrule textures and precursor grain size: an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (4), 917–926.
- Hewins, R.H., Zanda, B., Bendersky, C., 2012. Evaporation and recondensation of sodium in Semarkona Type II chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* 78, 1–17.
- Huss, G.R., 1988. The role of the presolar dust in the formation of the solar system. *Earth Moon Planets* 40, 165–211.
- Jarosewich, E.J., Nelen, J.A., Norberg, J.A., 1980. Reference samples for electron microprobe analyses. *Geostand. Newsl.* 4, 43–47.
- 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 (1), 208–217. <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2008.06.006>.
- Krot, A.N., Petráev, 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. *Meteorit. Planet. Sci.* 33, 1065–1085.
- Kurat, G., Kracher, A., 1980. Basalts in the Lancé Carbonaceous chondrite. *Z. Naturforsch. A* 35, 180–190.
- Libourel, G., Chaussidon, M., 2011. Oxygen isotopic constraints on the origin of Mg-rich olivines from chondritic meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 301 (1–2), 9–21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2010.11.009>.
- Libourel, G., Krot, A.N., Tissandier, L., 2003. Evidence for high temperature condensation of moderately-volatile elements during chondrule formation. In: *Lunar and Planetary Science Conference XXXIV*. n° 1558.
- Libourel, G., Krot, A.N., Tissandier, L., 2006. Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 251 (3–4), 232–240. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2006.09.011>.
- Libourel, G., Krot, A.N., 2007. Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. *Earth Planet. Sci. Lett.* 254 (1–2), 1–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2006.11.013>.
- Lodders, K., 2003. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *Astrophys. J.* 591, 1220–1247.
- Lofgren, G., 1989. Dynamic crystallization of chondrule melts of porphyritic olivine composition: textures experimental and natural. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 461–470.
- Love, S.G., Keil, K., Scott, E.R.D., 1995. Electrical discharge heating of chondrules in the solar nebula. *Icarus* 115, 97–108. <http://dx.doi.org/10.1006/icor.1995.1081>.
- Mathieu, R., 2009. Solubilité du Sodium dans les Silicates Fondus. Ph.D. thesis. INPL-CRPG Nancy.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120 (94), 223–253. Retrieved from [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4).
- McSweeney Jr., H.Y., 1977. On the nature and origin of isolated grains in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 411–418.
- McSweeney Jr., H.Y., Huss, G.R., 2010. Chronology of the solar system from radioactive isotopes. In: McSweeney Jr., H.Y., Huss, G.R. (Eds.), *Cosmochemistry*. Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-87862-3, pp. 308–353.
- Pogge von Strandmann, P.A.E., Elliott, T., Marschall, H.R., Coath, C., Lai, Yi-Lai, Joffcoate, A.B., Ionov, D.A., 2011. Variations of Li and Mg isotope ratios in bulk chondrites and mantle xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 5247–5268.
- Reed, S.J.B., 2005. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge University Press, Cambridge, p. 192.
- Roedder, E., 1979. Origin and significance of magmatic inclusions. *Bull. Mineral.* 102, 487–510.
- Sanders, I.S., Scott, E.R.D., 2012. The origin of chondrules and chondrites: debris from low-velocity impacts between molten planetesimals? *Meteorit. Planet. Sci.* 47 (12), 2170–2192. <http://dx.doi.org/10.1111/maps.12002>.
- Schiano, P., Bourdon, B., Clocchiatti, R., Massare, D., Varela, M.E., Bottinga, Y., 1998. Low-degree partial melting trends recorded in upper mantle minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 160, 537–550.
- Schiller, M., Connelly, J.N., Glad, A.C., Mikouchi, T., Bizzarro, M., 2015. Early accretion of protoplanets inferred from a reduced inner solar system ²⁶Al inventory. *Earth Planet. Sci. Lett.* 420, 45–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2015.03.028>.
- Shu, F.H., Shang, H., Lee, T., 1996. Toward an astrophysical theory of chondrites. *Science* 271, 1545–1552.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Kuzmin, D.V., Yaxley, G.M., Arndt, N.T., Chung, S.-L., Danyushevsky, L.V., Elliott, T., Frey, F.A., Garcia, M.O., Gurenko, A.A., Kamenetsky, V.S., Kerr, A.C., Krivolutskaia, N.A., Matvienkov, V.V., Nikogosian, I.K., Rocholl, A., Sigurdsson, I.A., Sushchevskaya, N.M., Teklay, M., 2007. The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science* 316, 412–417.
- Tissandier, L., Florentin, L., Lequin, D., Ballot, P., Faure, F., 2017. A new heating stage for high temperature/low fO₂ conditions. *J. Cryst. Growth* 458, 72–79. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.043>.
- Tissandier, L., Libourel, G., Robert, F., 2002. Gas–melt interactions and their bearing on chondrule formation. *Meteorit. Planet. Sci.* 37, 1377–1389.
- Urey, H.C., 1955. The cosmic abundances of potassium, uranium, and thorium and the heat balances of the Earth, the Moon and Mars. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 41, 127–144.
- Urey, H.C., 1967. Parent bodies of the meteorites and the origin of chondrules. *Icarus* 7, 350–359.
- Varela, M.E., Kurat, G., Hoppe, P., Brandstätter, F., 2002. Chemistry of glass inclusions in olivines of the CR chondrites Renazzo, Acfer 182, and El Djouf 001. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (9), 1663–1679.
- Varela, M.E., Kurat, G., Zinner, E., 2005. A liquid-supported condensation of major minerals in the solar nebula: evidence from glasses in the Kaba (CV3) chondrite. *Icarus* 178 (2), 553–569. <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2005.05.001>.
- Varela, M.E., 2008. Heating experiments on glass inclusions in Allende (CV3) olivines: clues to the formation conditions of chondrules? *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 3170–3183. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2008.04.018>.
- Varela, M.E., Kurat, G., 2009. Glasses in meteorites and the Primary Liquid Condensation Model. *Mitt. Österr. Mineral. Ges.* 155, 279–320.

- Wadhwa, M., 2013. Solar system time scales from long-lived radioisotopes in meteorites and planetary materials. In: Holland, H., Turekian, K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, vol. 1, 2nd edition. Elsevier Ltd., pp. 397–418.
- Weckwerth, G., Weber, D., 1998. Hammadah al Hamra 073, the third member of the coolidge-type group: implications for element fractionation trends in carbonaceous chondrites. In: *Lunar and Planetary Science Conference XXIX*. n° 1739.
- Weidenschilling, S.J., Marzari, F., Hood, L.L., 1998. The origin of chondrules at Jovian resonances. *Science* 279, 681–684.
- Weisberg, M.K., McCoy, T.J., Krot, A.N., 2006. Systematics and evaluation of meteorite classification. In: Dante, S., McSween Jr., L., McSween Jr., H.Y. (Eds.), *Meteorites and the Early Solar System II*. The University of Arizona Press, Tucson, Arizona.
- Whattam, C.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 Planet. Sci. Lett.* 269, 200–211.
- Wood, J.A., 1988. Chondritic meteorites and the solar nebula. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 16, 53–72.
- Yu, Y., Hewins, R.H., 1998. Transient heating and chondrule formation: evidence from sodium loss in flash heating simulation experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1), 159–172. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00321-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00321-9).
- Zanda, B., Hewins, R.H., Bourot-Denise, M., Bland, P.A., Albarede, F., 2006. Formation of solar nebula reservoirs by mixing chondritic components. *Earth Planet. Sci. Lett.* 248, 650–660.

CHAPITRE 5 : TENEURS EN ÉLÉMENTS TRACES DANS LES INCLUSIONS VITREUSES ET LEURS OLIVINES HÔTES, D'ALLENDE

I.	ETAT DE L'ART	81
A.	Les REE	81
B.	Les REE dans les inclusions	81
II.	TECHNIQUES ANALYTIQUES.....	86
A.	Préparation des échantillons et analyse des majeurs	86
B.	Réglages de la sonde ionique	88
III.	RÉSULTATS	93
IV.	DISCUSSION	96
A.	Comparaison avec les données de la littérature	97
B.	Coefficients de partage olivine - inclusion	98
C.	Composition du magma parent.....	101
D.	Implications sur la formation des olivines et des chondres	106
V.	CONCLUSION.....	108

Ce chapitre s'attache à l'étude des éléments traces dans les inclusions vitreuses et leurs olivines hôtes, contenues dans les chondres de type I d'Allende. À l'image des études sur les inclusions magmatiques terrestres (*Sobolev, 1996 ; Schiano, 2003 ; Pettke et al., 2004 ; Gurenko et al., 2005 ; Le Voyer et al., 2008 ; Trua et al., 2010*), le comportement des REE peut permettre de mieux contraindre l'environnement et les processus impliqués dans la formation de ces olivines.

I. ETAT DE L'ART

A. Les REE

Les terres rares (REE en anglais pour "Rare Earth Elements") sont des éléments de la famille des lanthanides (en plus du Scandium et de l'Yttrium, deux métaux de transition). Les terres rares se divisent en terres rares dites légères ("LREE" pour "light REE") qui se composent de La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd et en terres rares dites lourdes ("HREE" pour "Heavy REE") composées de Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y. Le Scandium n'appartient ni à l'un ni à l'autre de ces groupes. Les REE ont une structure électronique trivalente (3^+) commune, mais dans des conditions réductrices, l'euporium (Eu) peut se présenter sous forme de cation divalent, une forme sous laquelle il est compatible et se substitue au Ca^{2+} dans le plagioclase notamment. Le cérium peut aussi occasionnellement devenir tétravalent.

Les REE sont présents à l'état de trace dans le système solaire car leurs concentrations sont très faibles. Ils sont pour la plupart incompatibles dans une grande partie des minéraux parce que leur rayon ionique est important, ce qui rend leur intégration dans la maille cristalline difficile. Du fait de leur rayon atomique plus important, les LREE sont encore plus incompatibles que les HREE.

B. Les REE dans les inclusions

La mesure des REE peut s'effectuer selon différentes méthodes. La mesure in situ, utilisée lors de cette étude, nécessite l'utilisation d'un spectromètre de masse, ici une sonde ionique, du fait de la présence des REE en très petite quantité. La sensibilité de la méthode dépend du type d'instrument et des conditions analytiques utilisées (filtrage en énergie sur les instruments à petit rayon (type IMS 3f), haute résolution de masse pour les instruments à grand rayon (type IMS1270)). Dans la mesure où les inclusions sont de petite taille, très peu d'analyses ont été réalisées sur les REE dans les inclusions vitreuses des olivines des chondres.

Les premières analyses en REE des inclusions vitreuses et de leur olivine hôte magnésienne (Fo99) issues d'un agrégat à gros grains de la météorite Renazzo (CR) ont été présentées en 1997 (*Kurat et al., 1997*) ([Figure 27](#)).

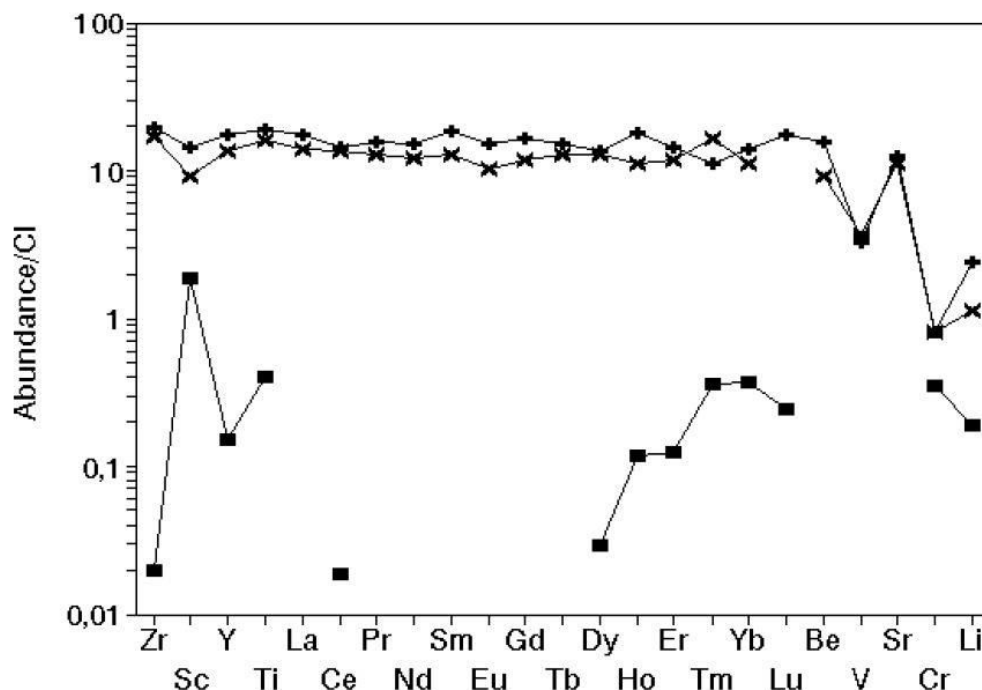


Figure 27 : Premières mesures des abondances élémentaires, normalisées aux CI, de deux inclusions vitreuses et de leur olivine hôte provenant de la chondrite CR Renazzo (d'après Kurat et al., 1997). Les deux inclusions vitreuses sont représentées avec des croix pour figurés et l'olivine hôte est représentée avec des figurés rectangulaires.

Ces analyses, effectuées à la sonde ionique IMS 3f, présentent des inclusions enrichies dix à vingt fois environ par rapport à la composition solaire (CI), à l'exception du Cr et du Li (qui ne sont pas des REE). Les inclusions sont également enrichies 10 à 1000 fois par rapport à leur olivine hôte.

L'absence de fractionnement entre les terres rares, l'indépendance entre la teneur en REE et la taille des inclusions, ainsi que la ressemblance de ces mesures avec de précédentes mesures de mésostases de chondres dans la chondrite Allende (CV3) ([Figure 28](#)) (*Kurat et al., 1992*), conduit les auteurs à penser que l'enrichissement des inclusions en éléments traces, réfractaires, ne peut être dû ni à un événement de fusion partielle, ni à l'expulsion des éléments incompatibles de l'olivine hôte.

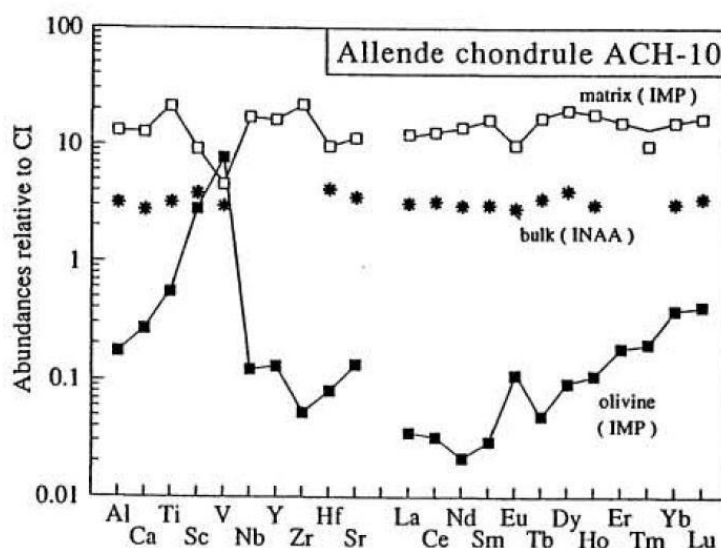


Figure 28 : Abondances élémentaires dans le chondre ACH-10 bulk, la matrice du chondre (qui correspond ici à la mésostase) et l'olivine, normalisées à la composition solaire (CI) (de Palme et al., 1981) (d'après Kurat et al., 1992).

Selon ces auteurs, les compositions des inclusions vitreuses, ainsi que celles des mésostases vitreuses des chondres (appelées "matrix" dans la Figure 28), représenteraient plutôt les teneurs moyennes d'un grand réservoir, qui pourrait correspondre à l'environnement nébulaire local dans lequel se sont formés les chondres en question. L'appauvrissement des inclusions en éléments réfractaires plus volatils que le Sr (Cr, alcalins etc.) est interprété comme résultant d'un fractionnement gazeux. La légère anomalie négative de V suggère, selon Kurat et collaborateurs, que la formation de ces inclusions a eu lieu dans un environnement réducteur.

Les éléments traces dans les olivines sont également fractionnés, mais en quantités trop élevées par rapport aux inclusions pour correspondre à un équilibre liquide silicaté / olivine. Les auteurs interprètent ceci comme la preuve d'une formation par condensation. Les inclusions ne représenteraient donc pas le liquide à partir duquel les olivines ont grandi mais plutôt un film liquide autour des olivines, qui permettrait aux cristaux de croître à partir de vapeur. Ce procédé porte le nom de "Liquid Phase Epitaxy" (LPE). En 2000, Weinbruch et collaborateurs (Weinbruch et al., 2000) analysent une inclusion vitreuse présente dans une olivine réfractaire d'Allende à la sonde ionique 3f. Cette analyse est la première mesure dont les données chiffrées sont accessibles. Weinbruch et collaborateurs proposent que les teneurs en REE mesurées dans les inclusions soient trop faibles pour représenter le liquide à partir duquel les olivines auraient cristallisé. Ils suggèrent donc également que les olivines réfractaires soient plutôt formées à partir de condensats. Cependant, les auteurs concluent en rappelant que la formation d'olivine de taille considérable (100 μm et plus) à partir d'un gaz solaire nécessite que le refroidissement soit lent. En conséquence, les éléments réfractaires (Ca, Al, REE) devraient condenser sous forme de phases séparées, comme c'est le cas dans les CAIs. Ils envisagent que la forstérite se soit condensée autour de phases réfractaires comme des liquides riches en Ca et Al qui pourraient être à l'origine des inclusions vitreuses

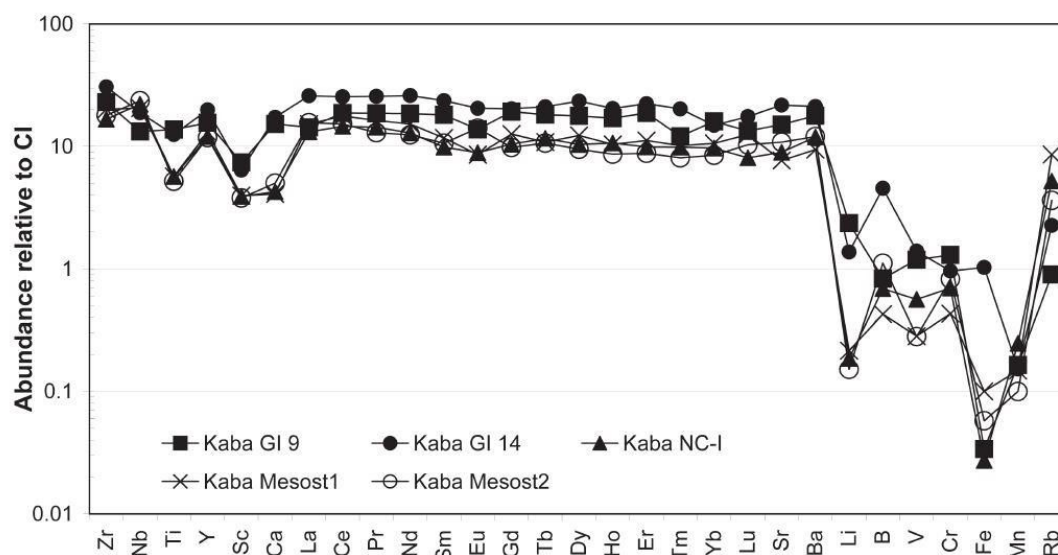


Figure 30: Abondances élémentaires normalisées à la composition solaire (CI) de verres d'inclusions vitreuses primaires (GI), d'une "neck-inclusion" (NC-I) et de verres de mésostase (Mesost) dans un chondre PO de la chondrite Kaba (CV3) (d'après *Varela and Kurat, 2009* et références incluses)

La majeure partie des analyses montre une anomalie négative en Sc, parfois accompagnée d'une légère anomalie négative en Ti et en Eu. Les verres de mésostase présentent quant à eux une anomalie négative en Ca et des abondances généralement variables en éléments volatils. Tous les verres ouverts (mésostase et inclusions ouvertes) montrent généralement un enrichissement en éléments modérément volatils et volatils par rapport aux inclusions vitreuses, ce que les auteurs interprètent comme de l'altération métasomatique dans la nébuleuse. Ces mêmes verres (mésostase et inclusions ouvertes) présentent également des variations chimiques considérées comme chaotiques et présentées comme la signature d'un (ou plusieurs) procédé(s) secondaire(s).

Les inclusions vitreuses, fermées, reflètent un procédé antérieur à celui (ou ceux) enregistré(s) par les verres en système ouvert (mésostase et inclusions ouvertes). Ces auteurs suggèrent que les teneurs mesurées dans les inclusions vitreuses représentent un fractionnement vapeur-liquide plutôt qu'une cristallisation d'olivine à partir d'un liquide (*Varela et al., 2002a*). Comme souligné par Kurat et collaborateurs (1997), les olivines sont en effet très enrichies en REE par rapport aux verres des inclusions. Les coefficients de partage déterminés à partir de ces mesures sont beaucoup plus élevés que ceux des systèmes magmatiques connus sur Terre. Dans le cas de la météorite de Kaba par exemple, les abondances très élevées en Nb, Sm, Gd, Ho, Er, Ti et Yb dans les olivines nécessiteraient des teneurs dans les inclusions entre 30 et 200 x CI, ce qui est loin des 10 x CI observées. Ceci suggère donc un déséquilibre entre les olivines et les verres co-existants (tous verres confondus) (*Varela et al., 2005*). L'anomalie négative en V est attribuée à une condensation en conditions réductrices.

Varela et collaborateurs proposent donc que les objets riches en olivines des chondrites (chondres et agrégats) se soient formés via le modèle de condensation de liquide primordial PLC (Primary Liquid Condensation), présenté précédemment.

Ce modèle est basé sur 16 mesures effectuées sur 4 météorites (Bishumpur, Kaba, Allende, Renazzo). Afin d'approfondir cet aspect de l'étude des météorites, nous avons choisi de mesurer les éléments traces dans de nouveaux échantillons. Pour les mesures, l'utilisation de la sonde ionique CAMECA 1280 permet une précision largement supérieure à toutes les données acquises jusqu'ici. Dans les chapitres précédents, nous avons pu rassembler un faisceau d'arguments en faveur d'une origine magmatique pour les inclusions piégées dans les olivines magnésiennes des chondres d'Allende. Ces analyses pourront donc nous permettre de préciser la composition du magma parent, et plus largement, l'environnement de formation des olivines des chondres de type I d'Allende.

II. TECHNIQUES ANALYTIQUES

A. Préparation des échantillons et analyse des majeurs

Deux sections épaisses d'Allende (CV3) ont été polies sur des tapis au corindon puis recouvertes d'une fine couche de carbone.

Les deux sections ont été cartées au MEB afin de localiser les inclusions vitreuses et de mesurer leur composition, ainsi que celles de leurs olivines hôtes. Les éléments majeurs (MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Na_2O , K_2O , TiO_2 et Cr_2O_3) ont ainsi pu être mesurés pour 15 inclusions et 11 olivines, issues de 13 objets d'Allende (Table 5, page suivante).

Ces objets rassemblent des chondres porphyritiques à olivine "PO", à pyroxène "POP" entiers ou en morceaux, des agrégats d'olivines granoblastiques "GOA" et des olivines isolées.

Les mesures au MEB ont été effectuées avec une gamme de témoins servant de standards (trois verres CMAS avec des teneurs variables de Na et K) et plusieurs olivines terrestres, naturelles ou synthétiques avec des Mg# entre 80 et 100, en suivant le même protocole que celui décrit dans le **Chapitre 4** de ce manuscrit.

Nom	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	Total	Fo	Taille	Bulle	Chondre
Incl A	51.91	24.75	0.62	0.85	13.79	6.82	0.27	0.41	0.58	100		8.2	Non	GOA
Ol A	39.95		4.03	56.02						100	0.92			GOA
Incl B	62.85	17.33	0.79	1.64	13.10	3.56	0.04	0.37	0.31	100		6	Non	POP piece
Ol B	39.73		7.32	52.95						100	0.85			POP piece
Incl C*	54.69	24.93		1.09	9.38	7.49	0.27	0.45	1.69	100		16	Non	POP piece
Ol C	39.77		2.21	58.02						100	0.95			POP piece
Incl D	46.54	27.69	0.85	0.66	15.85	7.04	0.23	0.53	0.60	100		10.7	Non	PO piece
Ol D	39.37	0.47	5.74	54.43						100	0.88			PO piece
Incl E1	59.58	21.29	0.75	1.54	10.67	5.05	0.10	0.40	0.62	100		6	Oui	POP piece
Incl E2	58.54	22.40	0.90	0.73	12.12	4.21		0.34	0.75	100		3.8	Non	POP piece
Incl E3	58.58	18.50	0.61	0.60	16.80	4.59		0.33		100		6.4	?	POP piece
Ol E1	39.37	0.00	5.97	54.50	0.16					100	0.88			POP piece
Ol E2	39.03		9.96	51.02						100	0.80			POP piece
Ol E3	39.26		8.94	51.79						100	0.82			POP piece
Incl F	62.65	21.93		1.33	8.43	3.94	0.40	0.28	1.04	100		7	Non	PO piece
Ol F	39.96	0.31	0.97	58.76						100	0.98			PO piece
Incl G	49.53	18.27	0.74	7.66	16.61	6.61		0.59		100		3.2	Non	PO
Ol G1	40.21		4.62	55.17						100	0.90			PO
Ol G2	39.70		3.47	56.47	0.36					100	0.93			PO
Ol G3	39.70		5.23	55.07						100	0.89			PO
Incl H1	62.23	22.08	0.75	2.14	2.65	8.06	0.94	1.14		100		5.5	?	GOA
Incl H2	58.09	21.55			7.96	12.40				100		5	?	GOA
Ol H	39.43		6.75	53.82						100	0.86			GOA
Incl I	38.07	24.58	6.70	5.26	17.57	3.76	0.80	0.00	3.26	100		10	Oui	Ol is.
Ol I	41.72		0.89	57.39						100	0.98			Ol is.
Incl J	55.44	20.94		0.77	13.69	9.16				100		6	Non	GOA
Ol J	41.63		3.52	54.85						100	0.92			POP
Incl K1	51.66	18.56		6.26	17.63	5.89				100		4.5	Non	POP
Incl K2	53.70	20.80		3.27	18.24	3.98				100		5	Oui	POP
Ol L	41.76		2.35	55.89						100	0.95			POP piece

Table 5 : Abondances en éléments majeurs (wt%) dans les inclusions et leurs olivines hôtes. Les noms correspondent à la nature de l'objet qu'ils décrivent "Incl" pour inclusion vitreuse, "Ol" pour olivine. Chaque lettre correspond à un objet (olivine isolée, chondre ou agrégat) de la météorite.

La colonne "chondre" correspond à la nature de l'objet contenant l'olivine et son / ses inclusion(s) : Agrégat d'olivine granoblastique "GOA", chondre porphyrique à olivine (PO), ou à olivine et pyroxène (POP) entiers ou en morceaux "piece", olivine isolée "Ol is."

La "taille" (en µm) correspond à la longueur de l'inclusion (mesure effectuée dans son grand axe). La colonne "Fo" correspond au Fo# de l'olivine hôte concernée.

L'inclusion C est marquée d'une étoile car elle est polyphasée et ne correspond donc pas à une inclusion vitreuse

B. Réglages de la sonde ionique

Les mesures ont été réalisées avec une source O^- , un courant primaire entre 4,8 et 7,3 nA, et une taille du faisceau d'environ 15 μm . Les ions secondaires positifs sont mesurés sans filtrage en énergie et une résolution de masse ($M/\Delta M$) de 12000 (Figure 31).

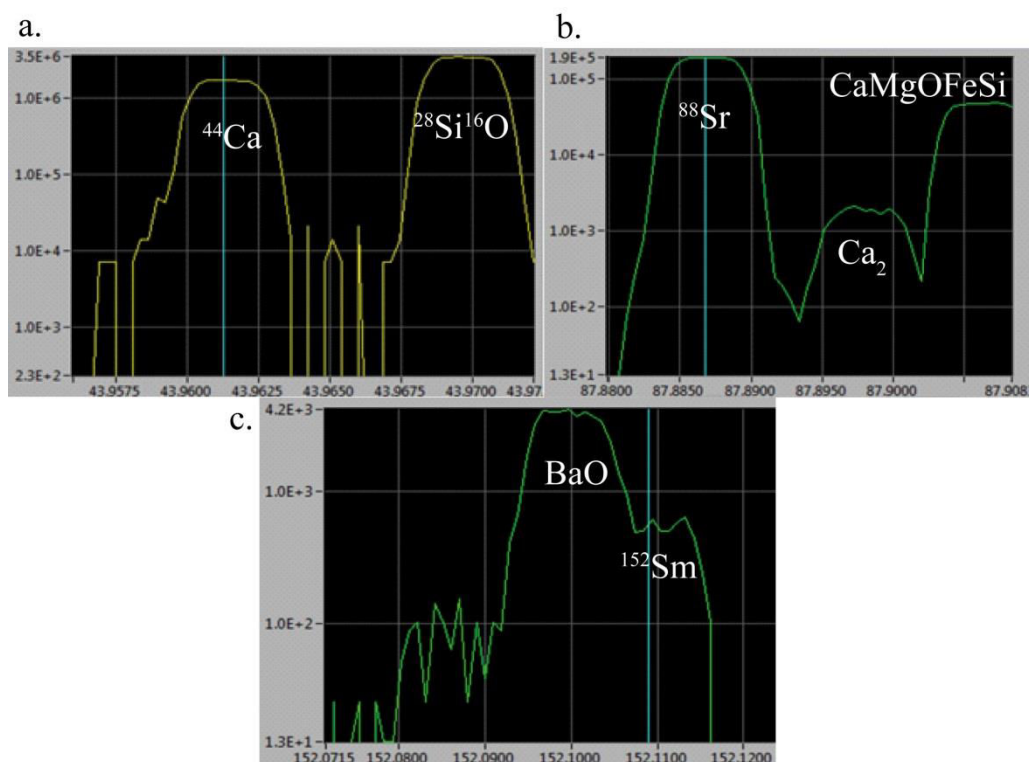


Figure 31: Effet de la résolution de masse sur la séparation des oxydes et des métaux. Une résolution de masse minimale de 10000 est nécessaire pour séparer les oxydes et les métaux (a., b.), sauf pour séparer les oxydes de LREE des HREE (c.). Spectres de masse à $M/\Delta M \approx 10000$. Les ions primaires sont O^- , le courant à 13 kV pour 20 nA. Les spectres ont été acquis à partir d'un verre basaltique, sur l'IMS 1270 E7 (les résultats sont similaires pour l'IMS 1280).

Avant chaque mesure, le faisceau primaire est centré dans les diaphragmes de champ et les centrages en énergie et en masse sont contrôlés automatiquement. La taille du faisceau est supérieure à la taille des inclusions. Cependant, les données présentées dans la littérature suggèrent que les teneurs attendues dans les inclusions sont supérieures de deux ordres de grandeur par rapport aux teneurs dans les olivines. Ainsi, lors de la mesure d'un mélange inclusion / olivine, les teneurs en REE dans l'olivine ne devraient pas avoir d'effet significatif sur les teneurs mesurées pour les inclusions. La haute résolution de masse permet quant à elle une meilleure transmission que le filtrage en énergie et une séparation totale des interférences (Figure 32). Le vide dans la chambre échantillon est maintenue à 5×10^{-9} torr environ.

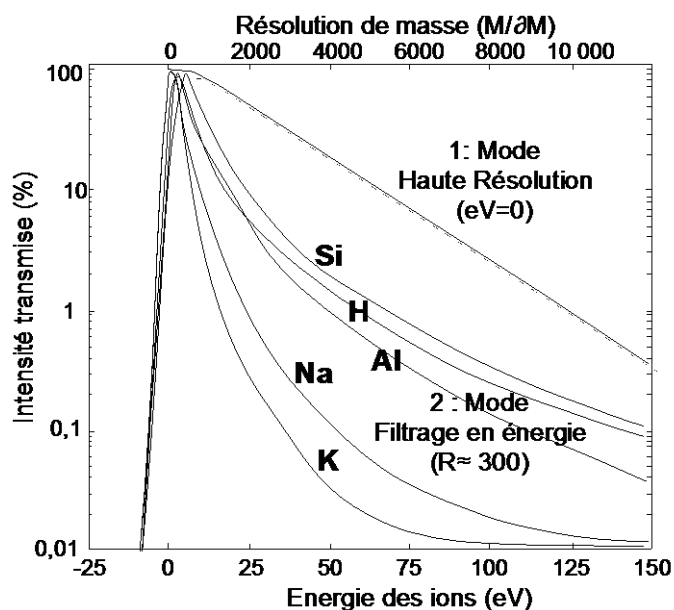


Figure 32 : Evolution du signal en fonction de la résolution de masse sur l'IMS 1270. Résolution de masse en fonction de l'intensité transmise (Etienne Deloule, communication personnelle)

Les éléments mesurés sont les suivants : ^{30}Si , ^{45}Sc , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{90}Zr , ^{93}Nb , ^{138}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{147}Sm , ^{149}Sm , ^{151}Eu , ^{153}Eu , ^{158}Gd , ^{163}Dy , ^{167}Er , ^{172}Yb , ^{174}Yb , ^{175}Lu , ^{180}Hf au cours de deux sessions distinctes. ^{45}Sc , ^{151}Eu , ^{174}Yb et ^{85}Rb n'ont été mesurés que lors de l'une de ces deux sessions et sont donc absents d'une partie des résultats. Deux isotopes de Nd, Sm, Eu et Yb sont mesurés dans le but de comparer leurs teneurs respectives et de pouvoir ainsi s'assurer que les pics ne sont pas décalés.

Toutes les teneurs sont normalisées par rapport à un standard interne : la silice. Cette normalisation a pour objectif d'éliminer les variations liées à l'intensité ou au centrage du faisceau primaire. Afin de prendre en compte l'effet de matrice attribuable à la grande variabilité de composition en silice des inclusions, nous avons utilisé des standards de verre dont la composition en silice varie de 50,3 à 75,6 wt%. Il s'agit des standards KL2G, T1G, StHs, ATHO-G, GOR128-G et ML3B (Jochum *et al.*, 2006). À partir de ces standards, l'abondance de chaque élément dans les échantillons peut être déterminée, en fonction de la teneur en SiO_2 de l'objet mesuré (Figure 33).

Sur cette Figure 33, on peut constater que pour certains éléments, les valeurs mesurées sur les standards sont assez dispersées, ce qui est dû à la faible quantité de signal enregistré. Cette dispersion permet de définir l'erreur externe sur nos mesures qui varie entre 0,15 et 1,92% (d'erreur relative). On peut également voir sur ces différents graphiques que les différents standards sont alignés sur une même droite. Cet alignement des standards signifie qu'on n'enregistre pas d'effet de matrice lié à la teneur en silice, alors que les teneurs en SiO_2 des standards varient entre 50,3 et 75,6 wt%,.

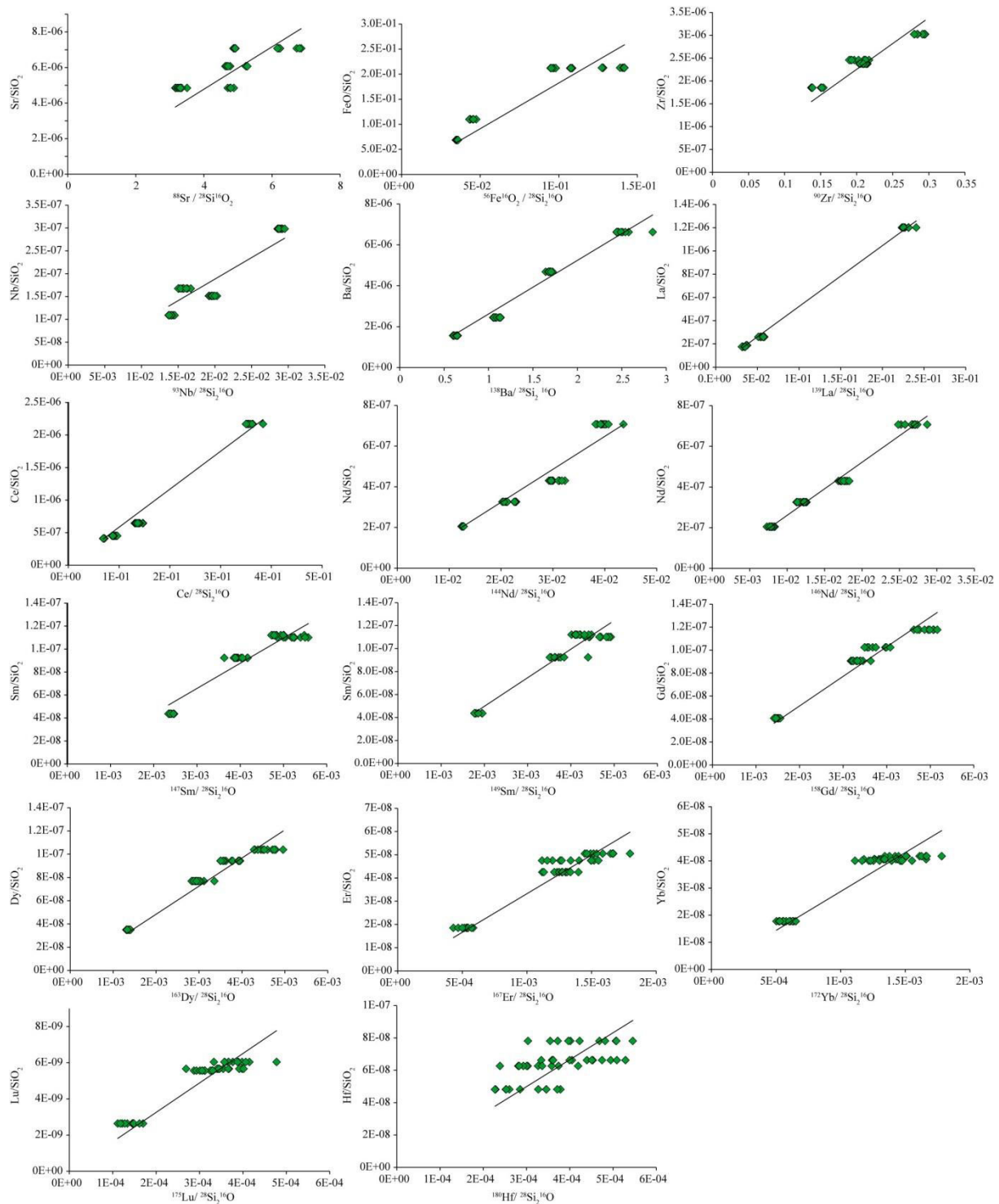


Figure 33 : Courbe de tendance tracée à partir des standards KL2G, T1G, ATHO-G, GOR128-G, StHs et ML3B. En abscisse se trouve la valeur mesurée et en ordonnée la valeur vraie des standards. La courbe de tendance est une droite passant par l'origine et permet de calculer une teneur vraie de REE qui tient compte de la teneur en SiO₂ de l'échantillon.

Du fait de la petite taille des inclusions étudiées, les analyses sont effectuées à 5 μm près. La localisation exacte de chaque point de mesure est donc ensuite vérifiée au MEB afin de s'assurer que chaque mesure correspond bien à une inclusion.

L'ensemble des données est présenté dans le Tableau 6.

L'erreur absolue présentée dans ce tableau est calculée à 2σ et tient compte de l'erreur externe et de l'erreur interne. L'erreur externe est calculée à partir des standards et correspond à l'écart à la valeur moyenne. Pour chaque échantillon, l'erreur externe appliquée est celle calculée pour le standard dont la teneur en SiO_2 est la plus proche de celle de l'échantillon. L'erreur interne correspond à l'erreur statistique sur le rapport mesuré et compte en général pour une large majorité de l'erreur finale.

On peut observer que pour certains éléments, les erreurs se rapprochent, voire dépassent les 100%. Ceci est dû à la faible teneur en REE mesurée, qui est proche de la limite de résolution de la sonde ionique. Il sera tenu compte de ces erreurs lors du traitement de ces résultats et de leur interprétation. Néanmoins, on peut noter que malgré ces erreurs parfois élevées, ces teneurs sont les plus précises qui existent à ce jour dans la littérature à notre connaissance.

Nom El	Incl A	O/A	Incl B	O/B	Incl C*	Incl D	O/D	O/E1	Incl E2	O/E2	Incl E3	O/E3	Incl F	O/F1	O/F2	Incl G	O/G	O/G2	Incl H1	Incl H2	O/H	Incl I	O/I	Incl J	O/J	Incl K1	Incl K2	O/L	O/M1	O/M2	O/M3	O/I N1	O/I N2	O/I N3	O/I N4	Mat1	Mat2	Mat3
Ca (%)	3.800	0.287	1.068	0.217	3.278	7.559	0.116	0.195	5.964	0.189	3.971	0.341	4.056	0.440	0.632	0.843	0.441	0.448	4.740	3.396	1.455	13.297	1.207	2.307	1.111	3.213	2.274	1.183	0.824	0.514	0.641	0.305	0.834	0.750	0.683	1.098	0.329	5.078
Ti (%)	0.193	0.040	0.062	0.004	0.817	1.075	0.006	0.002	0.978	0.003	0.986	0.013	0.211	0.044	0.006	0.283	0.006	0.005	0.006	0.030	0.012	0.009	0.008	0.014	0.003	0.354	0.032	0.387	0.006	0.030	0.012	0.009	0.008	0.014	0.003	0.354	0.032	0.387
	0.257	0.043	0.171	0.014	0.347	0.608	0.034	0.008	0.299	0.008	0.219	0.038	0.039	0.070	0.055	0.065	0.050	0.049	0.066	0.052	0.046	0.046	0.056	0.062	0.044	0.142	0.118	0.174	0.066	0.052	0.046	0.046	0.056	0.062	0.044	0.142	0.118	0.174
	0.027	0.004	0.007	0.002	0.084	0.086	0.004	0.000	0.042	0.001	0.060	0.002	0.010	0.006	0.001	0.023	0.001	0.001	0.003	0.004	0.007	0.004	0.001	0.001	0.001	0.010	0.010	0.010	0.003	0.004	0.007	0.004	0.001	0.002	0.001	0.010	0.010	0.010
Sc	18.189	5.413	16.290	3.355	27.738	23.820	4.729	2.344	18.114	3.142	10.606	3.703	30.650	11.093	11.091	8.474	9.541	10.151	30.689	33.943	0.308	211.20	11.301	22.863	5.180	9.263	5.074	2.325	22.825	10.934	19.661	8.863	22.954	21.047	6.761	11.686	10.074	9.396
Rb	0.529	2.225	0.675	0.191	0.295	0.580	0.154	0.458	1.151	0.900	0.956	0.784	1.759	0.071	0.217	0.490	0.347	0.314	0.805	0.899	0.079	15.684	0.695	0.700	0.680	2.261	4.101	0.789	0.546	0.287	0.953	0.933	0.500	0.417	0.223	1.324	0.273	0.701
	0.085	0.192	0.099	0.017	0.073	0.094	0.094	0.041	0.167	0.056	0.110	0.055	0.326	0.014	0.025	0.053	0.024	0.049	0.008	0.019	0.013	0.031	0.023	0.023	0.014	0.587	0.121	0.283	0.046	0.107	0.153	0.066	0.083	0.056	0.043	0.594	4.535	4.380
Sr	14.955	11.086	1.016	0.129	36.157	76.923	0.055	20.215	0.043	5.199	1.316	20.322	0.156	0.037	4.484	1.916	1.899	0.008	2.922	0.020	1.960	0.274	1.863	0.081	0.019	3.409	0.507	2.163	0.013	0.532	0.178	0.154	0.036	0.007	0.016	1.575	1.927	3.053
Zr	15.875	2.417	2.532	0.193	26.840	38.900	0.053	13.220	0.113	10.853	7.169	31.502	0.538	0.190	1.061	0.160	0.127	15.423	17.166	0.132	91.824	0.334	8.472	1.506	9.612	4.295	2.235	0.042	0.204	0.130	0.177	0.107	0.134	0.102	19.979	18.301	13.530	
	2.633	0.661	0.853	0.106	9.281	9.418	0.014	2.053	0.064	4.364	1.070	1.697	0.339	0.146	0.652	0.049	0.070	1.246	0.759	0.077	7.202	0.999	0.379	1.260	1.632	2.268	0.134	0.083	0.183	0.076	0.355	0.032	0.100	0.085	5.430	1.293	1.795	
Nb	1.322	0.401	0.317	0.009	1.663	0.512	0.864	0.015	0.292	0.371	1.679	0.020	0.014	0.147	0.008	0.060	0.060	0.060	0.3540	3.080	0.057	3.601	0.161	1.417	0.469	0.520	0.350	0.212	0.026	0.022	0.051	0.168	0.014	1.806	0.600	0.822		
	0.349	0.151	0.185	0.019	0.608	0.221	0.162	0.030	0.097	0.069	0.315	0.019	0.019	0.038	0.015	0.047	0.235	0.253	0.026	0.514	0.033	0.066	0.112	0.133	0.256	0.039	0.033	0.028	0.013	0.256	0.039	0.033	0.337	0.028	0.818	0.134	0.124	
Ba	4.307	5.823	0.183	0.044	9.039	20.619	0.012	6.803	0.012	1.132	0.876	34.789	0.193	0.046	0.224	0.307	0.726	12.410	15.353	0.065	98.147	1.848	10.912	3.247	6.272	1.771	1.264	0.061	0.065	0.361	0.091	0.057	0.045	0.050	1.997	1.213	2.756	
	0.871	0.772	0.075	0.015	2.928	4.961	0.010	0.828	0.007	0.301	0.150	0.869	0.085	0.007	0.058	0.038	0.069	0.369	0.693	0.030	9.054	0.096	0.484	0.410	1.342	1.641	0.335	0.012	0.036	0.224	0.036	0.019	0.023	0.015	0.207	0.111	1.692	
La	1.617	0.283	0.062	0.006	2.665	3.710	0.015	2.705	0.007	0.938	0.296	3.762	0.111	0.039	0.245	0.013	0.049	1.241	1.885	0.005	12.406	0.130	0.874	0.097	1.059	0.246	0.222	0.081	0.058	0.063	0.076	0.084	0.052	0.610	0.307	0.914		
	0.174	0.027	0.031	0.008	0.528	0.870	0.009	0.564	0.007	0.253	0.328	0.049	0.009	0.180	0.011	0.023	0.093	0.123	0.005	1.390	0.023	0.071	0.032	0.252	0.190	0.047	0.032	0.040	0.020	0.035	0.054	0.024	0.189	0.064	0.093			
Ce	4.310	2.222	0.655	1.296	7.448	9.992	1.319	7.864	1.222	3.939	3.054	8.536	2.749	4.115	3.686	2.907	3.014	5.336	7.112	2.010	25.547	2.718	3.757	2.290	6.793	2.857	2.909	4.571	2.841	3.585	5.110	3.937	4.050	4.098	2.513	11.950		
	0.336	0.202	0.310	0.100	1.200	0.736	0.145	1.022	0.075	0.850	0.171	0.580	0.304	0.171	0.335	0.188	0.122	0.333	0.390	0.101	2.269	0.094	0.219	0.142	0.460	0.619	0.278	0.215	0.330	0.355	0.361	0.193	0.097	0.791	0.136	0.973		
Nd	2.561	1.429	0.038	1.418	3.528	6.045	0.650	3.094	0.583	2.005	1.422	4.736	0.740	0.570	0.911	0.659	0.728	2.232	0.951	0.137	17.426	0.123	1.556	0.090	2.180	0.494	0.152	0.963	1.179	1.290	0.757	1.126	0.859	2.170	1.124	0.981		
	0.473	0.410	0.077	0.325	1.196	1.332	0.067	0.429	0.200	0.692	0.213	0.485	0.121	0.124	0.106	0.189	0.251	0.263	0.257	0.028	1.822	0.027	0.229	0.026	0.245	0.458	0.035	0.341	0.168	0.196	0.178	0.341	0.153	0.405	0.392	0.246		
Sm	0.911	0.214	0.227	0.880	1.857	0.102	0.311	0.132	0.222	0.571	0.542	0.087	0.421	0.066	0.114	0.149	0.100	0.062	0.306	0.281	0.050	0.650	0.058	0.111	0.119	0.134	0.104	0.062	0.112	0.138	0.107	0.076	0.150	0.096	0.312	0.054	0.169	
	0.243	0.068	0.059	0.277	0.727	0.095	0.046	0.017	0.052	0.061	0.0059	0.045	0.061	0.0059	0.045	0.061	0.0059	0.045	1.503	0.846	0.017	6.842	0.043	0.717	0.482	0.153	0.183	0.052	0.066	0.043	0.033	0.223	0.019	0.054	0.050	0.182	0.296	0.299
Eu	1.238	0.080	0.086	2.107	3.460	0.629	2.988	2.350	0.438	3.739	0.063	0.042	0.263	0.022	0.022	0.044	0.044	0.044	0.426	0.227	0.009	0.722	0.015	0.143	0.085	0.161	0.053	0.066	0.043	0.033	0.223	0.019	0.054	0.050	0.182	0.296	0.299	
Gd	0.262	0.079	0.172	0.681	0.586	2.887	2.440	0.583	3.190	0.210	0.029	0.120	0.020	0.011	0.2313	1.716	0.137	9.855	0.140	1.152	0.039	0.088	0.046	0.252	0.200	0.062	0.044	0.059	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043
Dy	1.434	0.114	0.095	0.012	1.918	2.633	0.328	0.085	0.122	0.024	0.603	0.746	0.227	0.098	0.242	0.638	0.126	0.026	0.021	0.328	0.186	0.040	1.152	0.039	0.088	0.046	0.252	0.200	0.062	0.044	0.059	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043
Er	1.041	0.019	0.146	0.057	1.120	1.495	1.837	0.013	1.821	0.274	2.268	0.091	0.052	0.082	0.094	0.042	1.552	0.383	0.022	5.161	0.012	0.671	0.033	0.258	0.143	0.044	0.027	0.160	0.083	0.083	0.083	0.083	0.083	0.083	0.083	0.083	0.083	
	0.498	0.038	0.186	0.051	0.482	0.432	0.685	0.026	0.982	0.056	0.245	0.078	0.035	0.065	0.069	0.059	0.052	0.092	0.012	0.631	0.011	0.187	0.040	0.221	0.191	0.014	0.055	0.083	0.083	0.083	0.083	0.083	0.083	0.083	0.083	0.083	0.083	
Yb	0.910	0.045	0.186	0.035	1.281	1.706	0.030	2.074	0.010	2.512	0.439	2.563	0.139	0.053	0.158	0.098	0.078	1.486	1.859	0.079	5.062	0.038	0.582	0.000	0.463	0.266	0.190	0.033	0.074	0.101	0.144	0.243	0.085	0.127	0.398	0.448		
	0.197	0.046	0.119	0.032	0.539	0.310	0.028	0.715	0.021	1.025	0.173	0.298	0.059	0.042	0.145	0.031	0.055	0.352	0.321	0.015	0.965	0.024	0.076	0.000	0.164	0.149	0.040	0.043	0.055	0.053	0.044	0.129	0.084	0.164	0.178	0.070		
Lu	0.100	0.062	0.080	0.052	0.088	0.061	0.061	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016		
Hf	0.533	0.062	0.359	0.877	0.127	0.357	0.891	0.428	0.299	0.214	0.994	0.222	0.015	0.195	0.061	0.373	0.035	0.013	0.308	0.133	0.009	0.853	0.003	0.134	0.007	0.075	0.048	0.021	0.023	0.029	0.022	0.012	0.023	0.011	0.044	0.012	0.011	
	0.530	0.062	0.359	0.877	0.127	0.357	0.891	0.428	0.299	0.214	0.994	0.222	0.01																									

III. RÉSULTATS

Deux campagnes d'analyses ont permis de mesurer les teneurs en REE dans les inclusions et leurs olivines hôtes (Tableau 6). On peut noter que les barres d'erreur n'apparaissent pas sur les diagrammes suivants. Ceci est un choix motivé par le fait que ces diagrammes sont présentés selon une échelle logarithmique, sur laquelle les barres d'erreur sont difficilement lisibles. Les abondances mesurées sont d'un à deux ordres de grandeur plus élevées pour les inclusions que pour les olivines.

En normalisant les teneurs par rapport à la composition solaire (CI) on constate que les inclusions (Figure 34) sont toutes enrichies jusqu'à deux ordres de grandeur par rapport aux valeurs solaires, à l'exception des teneurs en Fe et en Rb qui sont inférieures aux teneurs solaires.

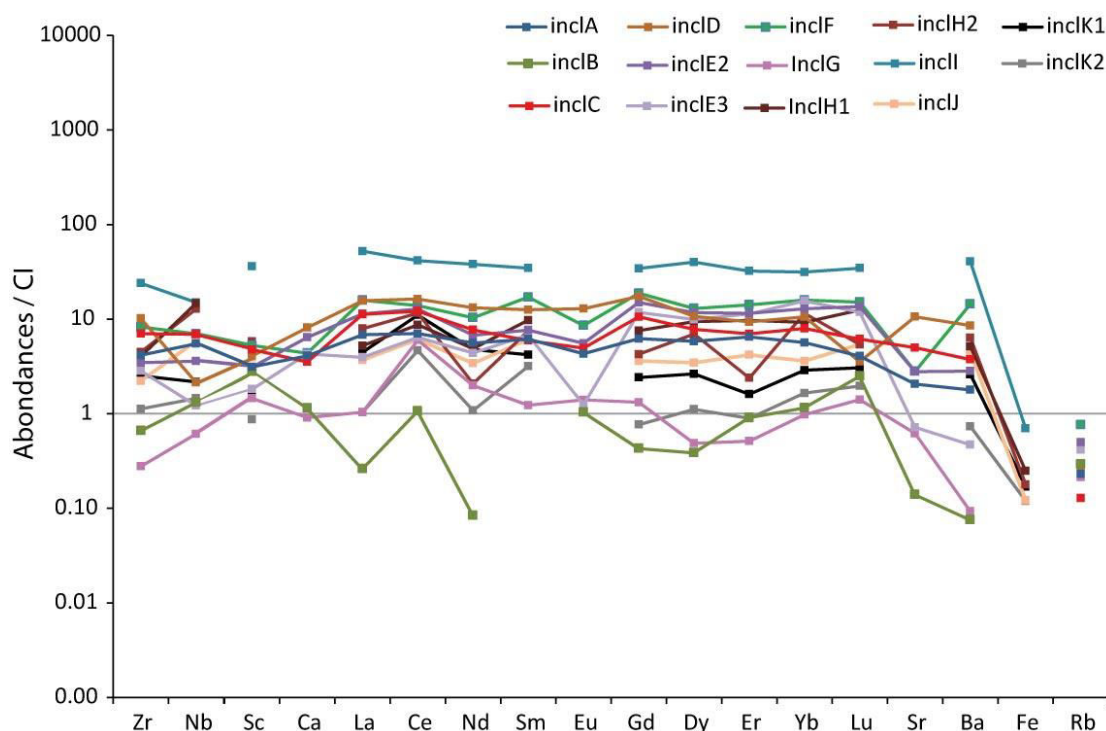


Figure 34 : Abondances en éléments traces dans les inclusions d'Allende, normalisées aux valeurs solaires (CI) (Anders and Grevesse, 1987). Les éléments traces sont rangés par ordre de volatilité croissante sauf les REE qui sont rangés par numéro atomique croissant.

Les olivines (Figure 35, en page suivante) sont enrichies en (Ce et Sm) et sont appauvries d'un à deux ordres de grandeur en (Zr, Nb, Ca, La, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, St, Ba, Fe et Rb). On peut noter que les inclusions B et G présentent une tendance plus proche des olivines que des autres inclusions.

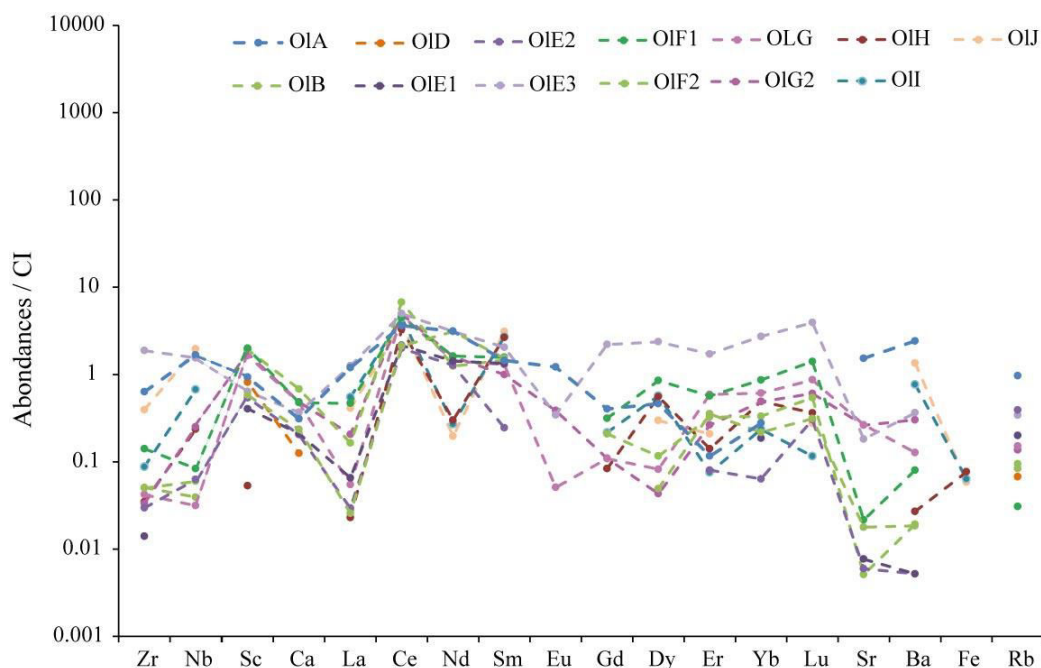


Figure 35 : Teneurs en éléments traces dans les olivines hôtes des inclusions dans Allende, normalisées aux valeurs solaires (CI). Les éléments traces sont rangés par ordre de volatilité croissante sauf les REE qui sont rangés par numéro atomique croissant

La comparaison des gammes de teneurs correspondant respectivement aux inclusions et olivines (Figure 36) révèle que les teneurs en traces dans les inclusions sont globalement supérieures à celles dans les olivines, à l'exception du Rb qui est présent en quantité similaire dans les deux objets.

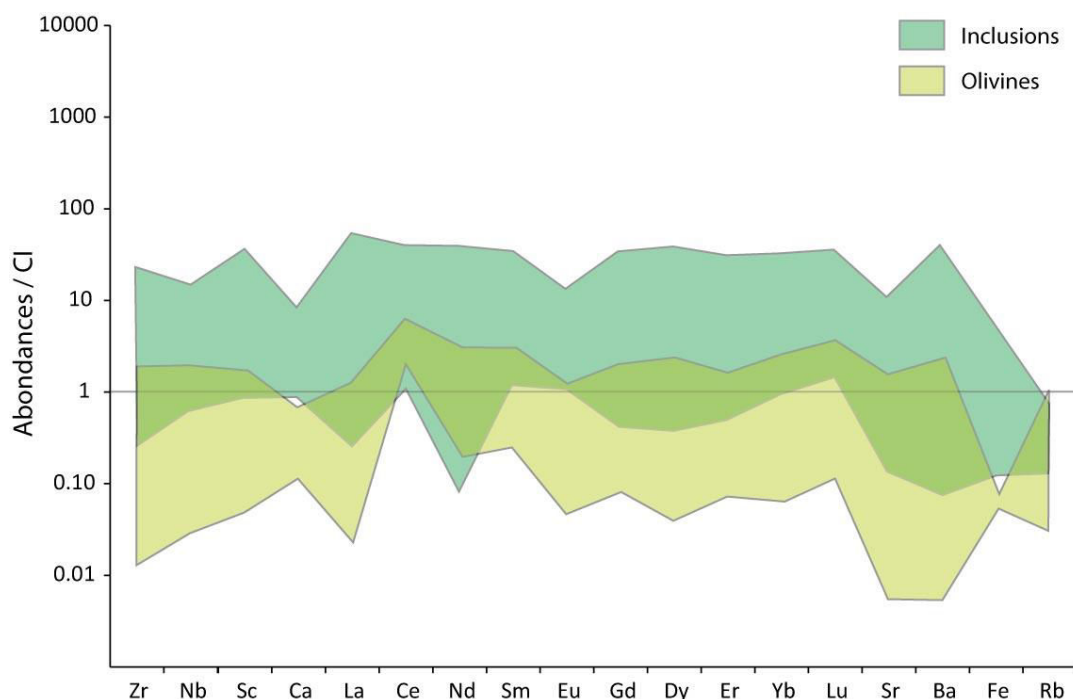


Figure 36 : Comparaison des gammes de teneurs en éléments traces dans les inclusions et dans les olivines hôtes des chondres d'Allende. Teneurs normalisées aux teneurs solaires (CI) (Anders and Grevesse, 1987). Les éléments traces sont rangés par ordre de volatilité croissante sauf les REE qui sont rangés par numéro atomique croissant.

La comparaison précise des teneurs entre une inclusion et son olivine hôte (Figure 37 a-e), permet d'observer que les profils des REE (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) sont plus plats pour les inclusions que pour les olivines. Ceci peut être expliqué par les faibles teneurs mesurées pour les olivines, ce qui contraint une erreur plus importante sur la mesure des REE dans les olivines que dans les inclusions. Les inclusions sont en effet toujours enrichies d'au moins un ordre de grandeur par rapport aux olivines.

Les trois mesures effectuées lors de cette étude dans la matrice d'Allende (Figure 37 f) se situent globalement dans la même gamme de teneurs que celles observées pour les inclusions. Toutefois ces teneurs sont proches des teneurs maximales observées pour les olivines.

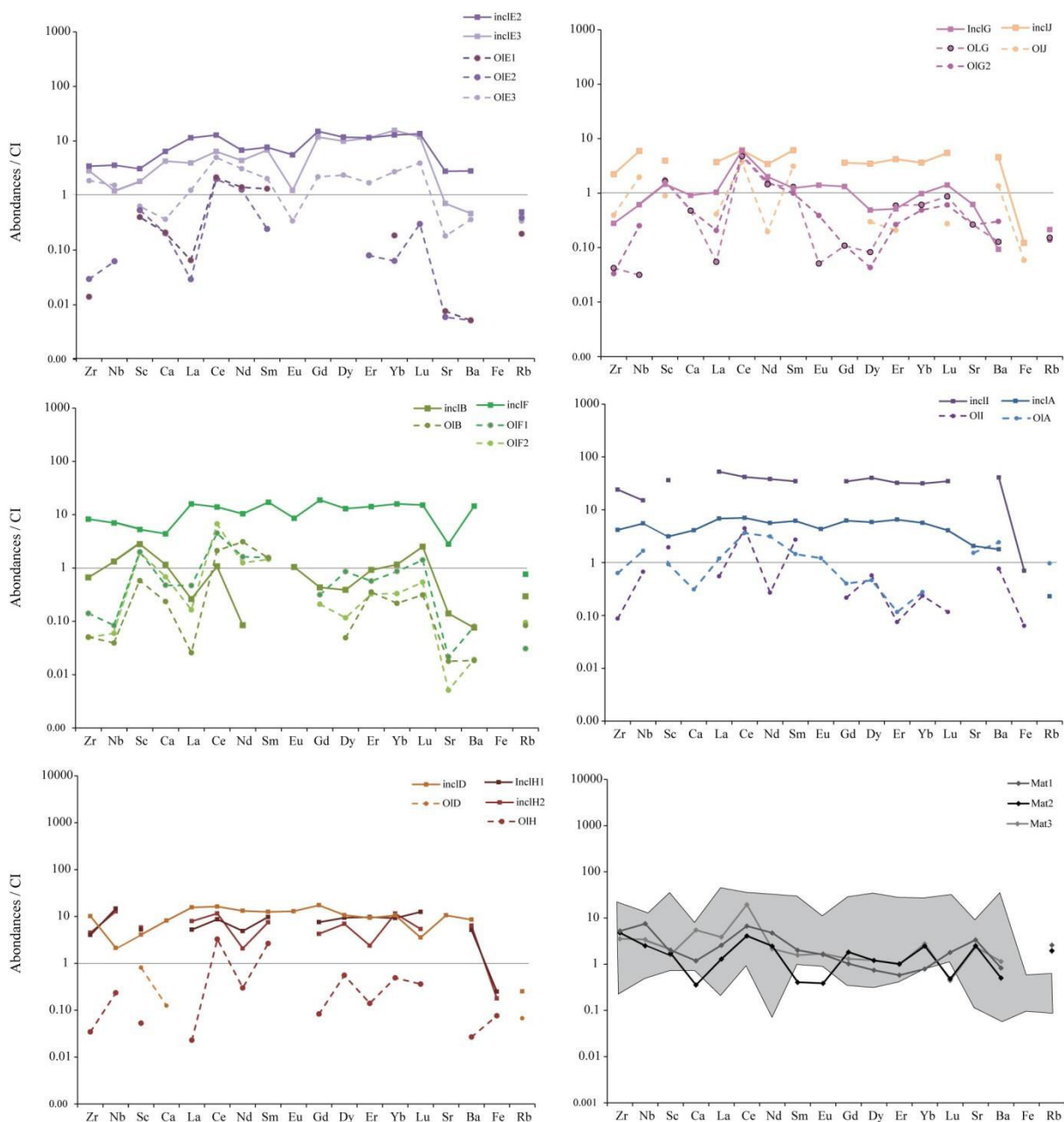


Figure 37: (a)-(e) Teneurs en REE dans les inclusions vitreuses et leurs olivines hôtes, contenues dans les chondres d'Allende. Les teneurs sont normalisées aux teneurs solaires (CI) (Anders and Grevesse, 1989). (f) Gamme des teneurs dans les inclusions d'Allende comparées aux teneurs mesurées dans la matrice d'Allende lors de cette étude, normalisées aux valeurs solaires (CI).

Au sein d'une même olivine (Figure 38), les teneurs sont relativement homogènes, à l'exception de Sm, Eu, Dy, Er et Yb qui présentent des variations inférieures à un ordre de grandeur.

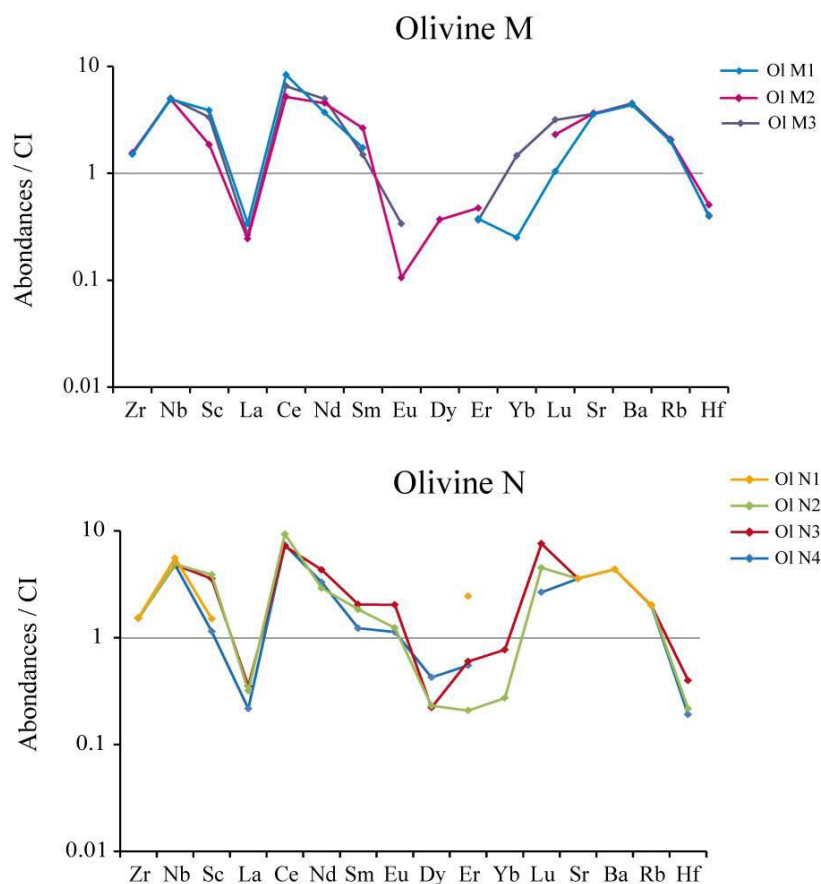


Figure 38 : Abondances en éléments traces normalisées aux CI pour différentes mesures dans deux olivines M et N.

IV. DISCUSSION

La mesure des teneurs en éléments trace et REE dans 15 nouvelles inclusions vitreuses multiplie presque par deux la quantité de données existant dans la littérature, puisque l'ensemble des études réalisées jusqu'ici rassemble un total de 16 inclusions dans Allende (1), Kaba (4), Renazzo (10) et Bishumpur (1) (Weinbruch *et al.*, 2000; Varela *et al.*, 2002a; Varela *et al.*, 2005; Varela and Kurat, 2009). A la lumière de ces nouvelles données, une nouvelle discussion concernant l'apport des traces sur la formation des olivines hôtes de ces inclusions peut être engagée. Dans le reste de ce chapitre, toute référence à la mesure des REE dans une inclusion d'Allende par Weinbruch et collaborateurs sera précisée. Toute référence plus générale à "Allende" correspondra aux mesures réalisées dans l'étude présente.

A. Comparaison avec les données de la littérature

La comparaison des teneurs de la littérature avec celles acquises lors de la mesure des inclusions d'Allende (Figure 39), permet de constater que les teneurs de la littérature sont globalement plus élevées que celles de cette étude (y compris en tenant compte de l'erreur sur les mesures de cette étude).

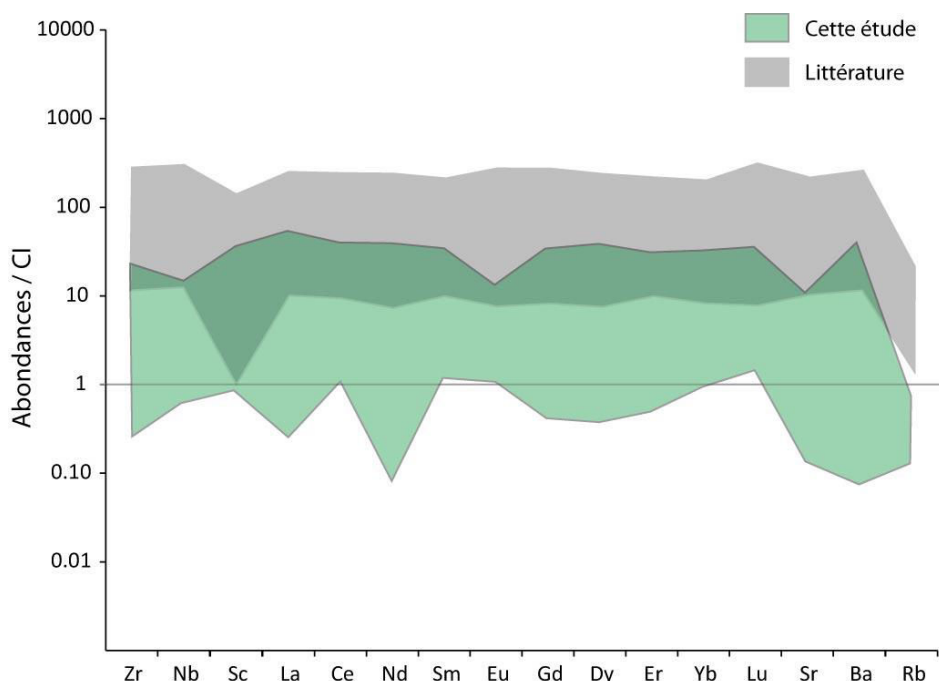


Figure 39 : Diagramme des teneurs en éléments traces des inclusions vitreuses de cette étude et comparées aux teneurs existant dans la littérature (Weinbruch, 2000; Varela et al., 2002 a,b, Varela et al., 2005; Varela et al., 2009). Toutes les teneurs sont normalisées aux valeurs solaires (CI) (Anders and Grevesse, 1989).

Cependant, les deux gammes de valeurs se chevauchent. Dans le détail, trois mesures, présentes uniquement dans la review de Varela et Kurat (2009), ainsi que la mesure effectuée par Weinbruch (2000) dans une inclusion d'Allende, présentent des teneurs similaires à celles des inclusions de cette étude. Les autres teneurs de la littérature (Varela et al., 2002a, Varela et al., 2005) sont plus élevées. En particulier, les teneurs pour les inclusions de Renazzo et Kaba semblent plus élevées que celles d'Allende d'environ un ordre de grandeur.

Les teneurs en REE mesurées dans les olivines de cette étude sont similaires avec les quelques données disponibles dans la littérature (Figure 40). En particulier, les teneurs en Ca, Sc, La, Dy, Er, Yb, Lu et Rb mesurées dans cette étude varient de moins d'un ordre de grandeur par rapport aux données de la littérature. Dans la mesure où ces teneurs sont proches de la limite de détection des machines utilisées, un écart d'un ordre de grandeur d'une mesure à l'autre ne paraît pas aberrant et ne permet pas d'établir que les teneurs mesurées d'une olivine à l'autre sont significativement différentes. Il en va de même pour les teneurs mesurées au sein d'une même olivine.

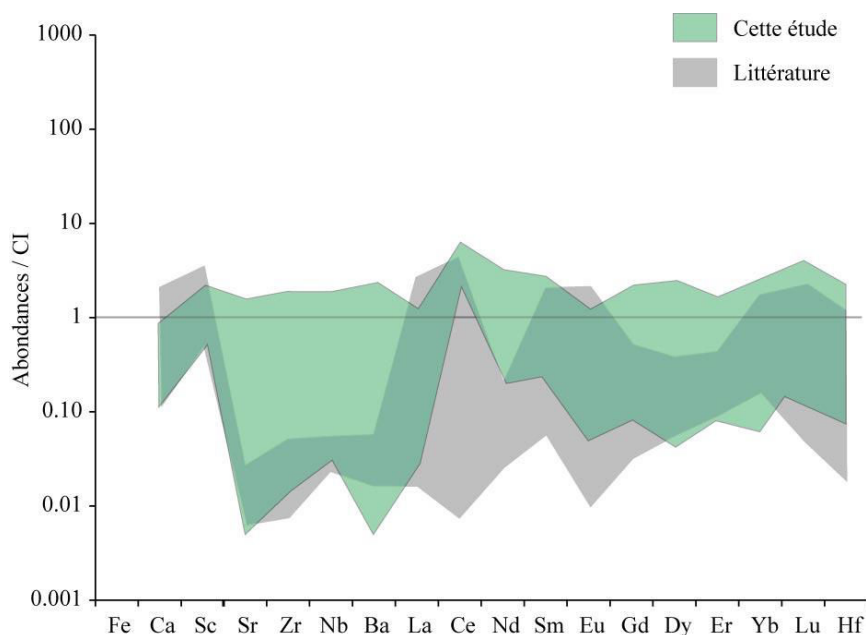


Figure 40 : Abondances en éléments traces dans les olivines de cette étude et de la littérature (Weinbruch *et al.*, 2000, Varela *et al.*, 2005, Jacquet *et al.*, 2012), normalisées aux valeurs solaires (CI) (Anders and Grevesse, 1989).

Cependant, la comparaison avec les données de la littérature est délicate, dans la mesure où il s'agit de mesures effectuées avec des machines et des méthodes différentes, sur des inclusions différentes dans des olivines différentes, issues de météorites différentes. Comme l'explique l'introduction de ce chapitre, les quelques données en REE disponibles dans la littérature pour les inclusions vitreuses ont été acquises à l'aide d'une sonde ionique IMS 3f. Celle-ci peut atteindre une précision allant jusqu'au ppm grâce à des mesures longues (de l'ordre de l'heure) et avec de forts courants (20 nA). De ce fait, la mesure de petites inclusions correspond à la limite de la sensibilité de la machine. En revanche, avec une sonde ionique IMS 1280, il est possible de mesurer en quelques minutes jusqu'à quelques centaines de coups (pour des teneurs de moins d'un ppm) grâce aux réglages mis en place pour cette étude. La meilleure sensibilité de la sonde 1280 permet donc de mieux mesurer des teneurs faibles sur des petits objets, mais une comparaison précise entre ces données acquises à la sonde ionique 1280 et les données de la littérature est difficile.

B. Coefficients de partage olivine - inclusion

Un grand nombre d'arguments (texture, chimie des majeurs) suggère que les olivines observées dans Allende lors de cette étude sont issues de la cristallisation d'un magma. Si cela s'avère exact, les morphologies des cristaux d'olivine suggèrent que celles-ci pourraient avoir poussé dans des conditions proches de l'équilibre. Dans ce cas, le partage des terres rares entre les olivines et leur liquide parent, représenté par les inclusions vitreuses qu'elles portent, doit être contrôlé par le coefficient de partage, D de chaque élément trace e . Ces coefficients de partage apparents peuvent être calculés à partir des teneurs en REE dans les inclusions et dans leurs olivines hôtes.

$$D^e = C_{\text{incl}}^e / C_{\text{ol}}^e$$

avec C_{incl}^i la concentration en une REE i dans l'inclusion et C_{ol}^e la concentration en un élément trace e dans l'olivine.

Les teneurs en REE dans une inclusion sont supérieures à celles mesurées dans les olivines. Ainsi, une erreur importante pour une concentration en REE dans une inclusion peut avoir un impact important sur la fiabilité de la valeur du coefficient de partage associé. Afin d'obtenir un coefficient de partage dont la valeur est fiable, les erreurs calculées pour chaque élément du couple olivine / inclusion ont été additionnées. Seuls les couples inclusion / olivine dont l'erreur totale additionnée est inférieure 50% de la teneur en REE dans l'inclusion ont été considérées pour le calcul des coefficients de partage (Tableau 7). Un tableau récapitulant l'ensemble des coefficients de partage et de l'erreur relative qui leur est associée est consultable en [Annexe 5](#).

Nom	DA	DB	DD	DE2	DE3	DF	DG	DH1	DH2	DI	DJ
Fe (%)								0.307	0.428	0.091	0.481
err %								9.70	9.86	11.99	7.59
Ca (%)	0.08	0.20	0.02	0.03		0.11	0.52				
err %	18.85	7.43	19.03	17.74		15.10	35.02				
Ti (%)	0.17	0.08	0.06	0.03	0.17	0.20	0.77				
err %	20.89	19.32	26.25	23.55	31.29	10.86	38.04				
Sc	0.30	0.21	0.20	0.17	0.35	0.38	1.13	0.01	0.01	0.05	0.23
err %	10.82	9.26	23.67	14.93	21.56	5.05	9.60	28.34	28.37	13.57	16.19
Rb	4.21	0.28		0.78	0.82	0.04	0.71				
err %	24.75	23.64		20.70	18.60	37.74	17.74				
Sr	0.74	0.13									
err %	33.14	36.97									
Zr	0.15									0.00	
err %	43.92									37.38	
Nb										0.04	0.33
err %										34.52	28.49
Ba	1.35				0.77	0.01	1.37	0.01		0.02	0.30
err %	33.48				43.77	46.85	38.42	49.73		14.42	17.07
La	0.18				0.32					0.01	0.11
err %	20.45				38.18					29.15	41.23
Ce	0.52			0.16	0.78	0.32	0.79	0.38	0.28	0.11	0.61
err %	16.88			19.18	27.16	17.85	15.54	11.26	10.52	12.35	12.04
Nd	0.56			0.19	0.71	0.16	0.72	0.06	0.14	0.01	0.06
err %	47.15			48.23	49.50	26.64	40.40	32.31	47.55	32.27	43.85
Sm						0.09		0.27	0.35	0.08	0.51
err %						45.17		34.01	38.09	27.27	38.12
Gd										0.01	
err %										45.79	
Dy								0.06	0.08	0.01	
err %								43.56	40.20	39.33	
Yb								0.05	0.04		
err %								42.68	36.27		

Tableau 7: Valeurs des coefficients de partage (D) pour chaque couple inclusion / olivine et pour chaque élément trace mesuré. L'erreur relative (en %) correspond à la somme des erreurs relatives pour la concentration en REE dans l'inclusion et la concentration en REE dans l'olivine hôte.

Des coefficients de partages ont été calculés par McKenzie and O'nions à partir de MORB et en supposant une génération de liquide par cristallisation fractionnée (McKenzie and O'nions, 1991). D'autres coefficients ont été déterminés empiriquement à partir de minéraux produits lors de la cristallisation dynamique d'un liquide de composition chimique proche des chondres PO et BO (Kennedy et al., 1993). Les coefficients de partage calculés par McKenzie et O'nions et ceux mesurés par Kennedy et collaborateurs peuvent être comparés avec ceux calculés à partir des mesures de ces études dans les inclusions et leurs olivines hôtes (Figure 41).

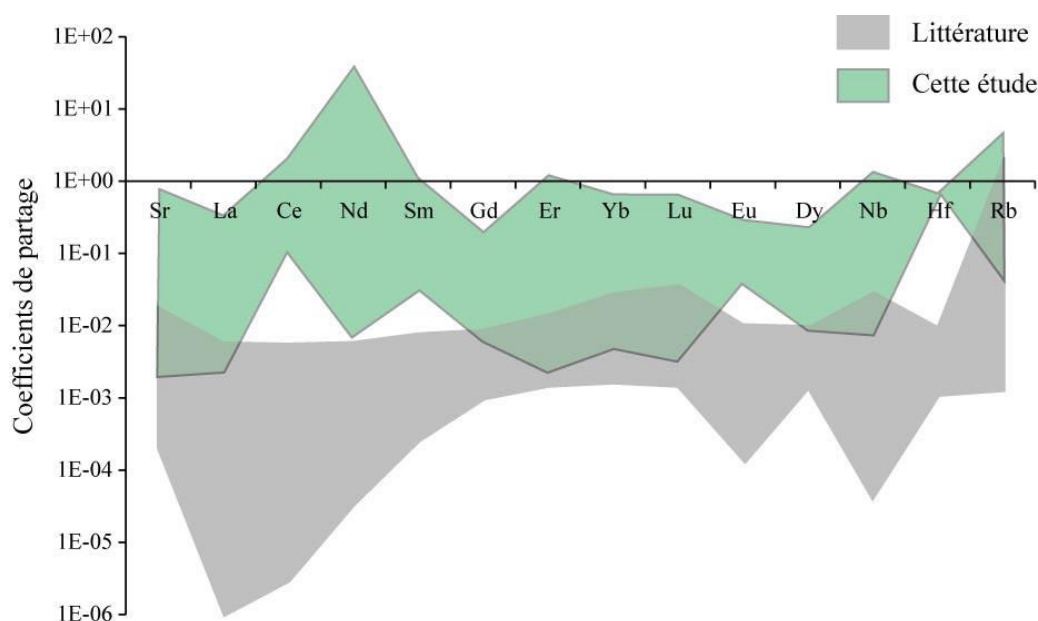


Figure 41 : Champ représentant la gamme des coefficients de partage olivine-inclusions calculés à partir des mesures de cette étude (vert), comparés au champ représentants la gamme de coefficients de partage olivine - liquide déterminés empiriquement par McKenzie and O'nions, (1991), et Kennedy et al., (1993) (gris).

On peut noter que même en tenant compte de l'erreur de chaque coefficient de partage, le champ représenté dans la Figure 41 n'est que très légèrement modifié, du fait de l'échelle logarithmique du graphique.

Les coefficients de partage calculés à partir des teneurs en REE mesurées dans cette étude sont plus élevés que ceux proposés par la littérature. Néanmoins, ces derniers comme ceux de cette étude, se répartissent sur plusieurs ordres de grandeur en fonction de la composition du liquide de départ et de la cinétique de cristallisation des minéraux. Les coefficients de partage de la littérature présentés ici proviennent de liquides dont la composition initiale n'est pas forcément celle des échantillons naturels de cette étude, ce qui pourrait expliquer pourquoi les coefficients de partage de la littérature sont moins élevés que ceux de cette étude.

En particulier, certains paramètres chimiques peuvent influencer sur le partage des REE entre olivine et liquide. Un modèle empirique réalisé par Bédard, permet de calculer les coefficients de partage entre olivine et liquide silicaté à partir de données existantes sur des magmas

terrestres (*Bédard, 2005*). Le modèle montre que les valeurs des coefficients de partage olivine / liquide augmentent avec la diminution de la température et la teneur en MgO dans le liquide, et avec l'augmentation de la teneur en silice dans le liquide. Si la dernière étape de cristallisation des olivines se déroule dans des conditions d'équilibre métastable, comme suggéré par Faure et collaborateurs (*Faure et al., 2012*), les olivines et les bordures en olivine des inclusions devraient être en contact avec un magma pauvre en MgO. Ceci pourrait influencer sur la compatibilité des éléments traces dans l'olivine. Selon le modèle de Bédard, la variation de la pression n'influe pas de manière significative sur les coefficients de partage olivines / liquide, ce qui est en accord avec l'étude de Blinova et Herd, basée sur l'évolution des coefficients de partages en REE d'olivine et de pyroxène, cristallisés à partir d'un liquide de composition shergottitique à des pressions entre 1 et 2 GPa (*Blinova et Herd, 2009*).

C. Composition du magma parent

Comme il a été exposé précédemment dans la **section I-2** (Les REE dans les inclusions) de ce chapitre, l'enrichissement en REE mesuré dans les olivines, trop important par rapport aux verres des inclusions est l'argument qui permet de réfuter tout lien génétique par simple fractionnement géochimique liquide-cristal entre l'inclusion et son olivine hôte (*Kurat et al., 1997; Varela et al., 2002a*). Un modèle de condensation ad hoc (Primary Liquid Condensation) serait le seul à même d'expliquer, par du fractionnement vapeur-liquide, les abondances en REE extrêmement élevées mesurées dans les olivines par rapport aux verres des inclusions. Cependant, un tel mécanisme devrait impliquer un fractionnement en fonction de la température de condensation, ce qui n'est observable, ni sur les données de la littérature, ni sur les données de cette étude. En revanche, ces nouvelles mesures, obtenues avec une meilleure précision, permettent de tester à nouveau la faisabilité d'un fractionnement géochimique liquide-cristal. En utilisant les teneurs en REE dans les olivines et les inclusions de cette étude ainsi que leurs coefficients de partage, on peut calculer le taux de cristallisation X d'olivine à partir d'un magma initial.

$$C_{\text{incl}}^i / C_{\text{liq}}^i = (1 - X)^{D-1}$$

avec C_{incl}^i la teneur en un REE i dans une inclusion, C_{liq}^i la teneur en REE i dans le liquide initial et D le coefficient de partage entre l'olivine et l'inclusion pour ce REE.

Pour ce faire, il faut choisir une composition de magma parent. Il pourrait être tentant de choisir comme magma parent la composition globale du chondre renfermant l'olivine hôte. Cependant, plusieurs études montrent que les olivines sont souvent en déséquilibre chimique et parfois isotopique avec les autres constituants du chondre : mésostase et/ou pyroxène (*Jacquet et al., 2012; Krot et al., 2009 et références incluses*). Ceci exclut la possibilité que la composition du chondre dans son ensemble corresponde au magma parent de l'olivine.

En revanche, des arguments texturaux suggèrent que certaines olivines hôtes pourraient être des reliques d'anciens corps (planétésimaux) (*Libourel et Krot, 2007*) qui se seraient formés très tôt et qui auraient ainsi pu fondre partiellement ou totalement, sous l'effet de la désintégration de l'²⁶Al (*Urey, 1955; Sanders et Scott, 2012 et références incluses*). Des

travaux expérimentaux, visant à reproduire les compositions exotiques des inclusions vitreuses, semblent confirmer l'hypothèse selon laquelle les olivines seraient issues de la cristallisation lente d'un magma dont la composition pourrait être celle du planétésimal (à l'exception de la phase métallique). Ce dernier serait alors totalement fondu (*Faure et al., 2012*). De plus, il a été montré que les inclusions riches en silice pouvaient correspondre à la cristallisation de corps qui avaient la composition des CI (aux volatils et phases métalliques près). Cela impliquerait l'existence de magmas parentaux non fractionnés, c'est-à-dire de magmas primaires ayant la composition du système solaire (*Faure et al., in press*). Par conséquent, il semble pertinent de choisir la composition des CI comme le liquide initial pour le calcul du taux de cristallisation.

D'autre part, étant donné que les mesures de terres rares ont été réalisées sur des échantillons d'Allende, un liquide initial de composition CV a également été considéré pour calculer les taux de cristallisation (*Kallemeyn et Wasson, 1981*).

Les taux de cristallisation apparents ont été calculés à partir des éléments La, Sm, Yb et Lu, car les teneurs ont pu être mesurées dans un maximum de couples olivine / inclusion. Ce calcul dépend des teneurs dans les inclusions et dans leurs olivines hôtes, ainsi que du coefficient de partage apparent qui en découle. Étant donné que les teneurs mesurées dans les inclusions et dans les olivines sont seulement de quelques ppm à dizaines de ppm, il existe des variations de quelques % entre les taux calculés pour un couple olivine-inclusion, selon l'élément qu'on considère (Tableau 8).

Ces calculs ont été réalisés sur les 8 couples olivine / inclusion pour lesquels les données étaient complètes. Les taux de cristallisation s'échelonnent de 50% à 96% pour un liquide départ de composition CV et de 77% à 98% (Tableau 8) pour un liquide de départ de composition CI. Ces taux de cristallisation très élevés pourraient expliquer l'appauvrissement en Mg observé dans les inclusions vitreuses d'Allende. Un tableau rassemblant les taux de cristallisation maximums et minimums tenant compte des erreurs relatives est présenté en Annexe 6.

CI											CV										
Nom	A	B	E2	E3	F	G	H1	H2	I	J	Nom	A	B	E2	E3	F	G	H1	H2	I	J
Nb									94%	93%	Nb									86%	74%
Ba					93%	100%	81%		98%	88%	Ba					87%	100%	62%		95%	69%
La	90%			87%					98%	77%	La	76%			61%					96%	48%
Ce	98%		95%	100%	98%	100%	97%	97%	98%	99%	Ce	92%		89%	99%	94%	99%	90%	91%	97%	94%
Nd	98%		91%	99%	94%		82%		97%	73%	Nd	89%		76%	92%	85%		59%		95%	40%
Sm					96%		96%	96%	98%	97%	Sm					90%		88%	86%	95%	88%
Gd									97%		Gd									94%	
Dy							91%	88%	98%		Dy							81%	75%	95%	
Yb								92%	97%		Yb								84%	94%	

Tableau 8 : Taux de cristallisation calculés pour chaque couple olivine / inclusion avec différents REE (Nb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb) et pour des magmas initiaux de compositions respectives CI et CV. Chaque colonne du tableau correspond à un couple olivine / inclusion.

Du fait de la linéarité de l'équation de calcul des taux de cristallisation, les teneurs calculées avec l'erreur correspondent aux valeurs minimums et aux maximums.

À partir de ces taux de cristallisation, il est possible de recalculer une composition initiale théorique en éléments majeurs d'un liquide parent (Tableau 9).

Considérons que les inclusions vitreuses ont piégé la composition du magma au moment de la formation de leur olivine hôte.

CV, selon Ce										CI, selon Ce											
	Incl A	Incl B	Incl E2	Incl E3	Incl F	Incl G	Incl H1	Incl H2	Incl I	Incl J		Incl A	Incl B	Incl E2	Incl E3	Incl F	Incl G	Incl H1	Incl H2	Incl I	Incl J
SiO2	46.35		43.64	49.38	49.65	51.53	45.14	52.19	49.20	39.17	SiO2	46.17		46.30	49.33	50.79	49.78	47.05	49.71	45.89	41.73
Al2O3	12.91		14.73	11.25	9.54	11.04	9.62	11.67	10.96	12.71	Al2O3	12.53		12.26	9.26	11.40	8.86	11.77	10.62	11.57	11.25
FeO	0.32		0.45	0.45	0.31	0.00	0.39	0.40	0.00	3.46	FeO	0.31		0.49	0.30	0.00	0.36	0.40	0.00	3.15	0.00
MgO	29.35		28.68	30.33	29.46	30.68	32.61	30.07	29.48	31.94	MgO	30.26		31.60	30.40	30.85	29.74	35.07	29.64	27.81	34.75
CaO	7.19		8.43	6.09	8.67	4.24	8.75	1.40	4.05	9.09	CaO	6.98		6.63	8.41	4.38	8.06	1.41	3.92	8.27	7.35
Na2O	3.56		3.75	2.12	2.37	1.98	3.48	4.26	6.31	1.94	Na2O	3.45		2.31	2.30	2.05	3.21	4.30	6.11	1.77	4.92
Cr2O3	0.30		0.32	0.38	0.00	0.52	0.00	0.00	0.00	1.69	Cr2O3	0.30		0.41	0.00	0.54	0.00	0.00	0.00	1.53	0.00
Total	100		100	100	100	100	100	100	100	100	Total	100		100	100	100	100	100	100	100	100
CV, selon Nd										CI, selon Nd											
	Incl A	Incl B	Incl E2	Incl E3	Incl F	Incl G	Incl H1	Incl H2	Incl I	Incl J		Incl A	Incl B	Incl E2	Incl E3	Incl F	Incl G	Incl H1	Incl H2	Incl I	Incl J
SiO2	46.47		43.90	49.75	50.14		46.16		49.30	38.84	SiO2	46.17		46.46	49.36	51.03		47.68		45.92	42.01
Al2O3	13.15		15.79	11.70	10.03		11.53		11.08	17.70	Al2O3	12.55		12.58	9.29	11.65		12.82		11.63	13.10
FeO	0.33		0.49	0.47	0.33		0.47			4.82	FeO	0.32		0.51	0.30	0.00		0.44		3.17	0.00
MgO	28.80		26.43	29.16	27.90		27.18		29.16	20.92	MgO	30.22		30.86	30.31	30.20		32.85		27.66	30.60
CaO	7.32		9.04	6.33	9.11		10.49		4.09	12.66	CaO	6.99		6.81	8.44	4.48		1.54		8.31	8.56
Na2O	3.62		4.02	2.20	2.49		4.17		6.37	2.71	Na2O	3.46		2.37	2.30	2.09		4.68		1.78	5.73
Cr2O3	0.31		0.34	0.39						2.35	Cr2O3	0.30		0.42	0.00	0.55		0.00		1.54	0.00
Total	100		100	100	100		100		100	100	Total	100		100	100	100		100		100	100

Tableau 9 : Composition en éléments majeurs des liquides initiaux calculés à partir des taux de cristallisation déterminés à l'aide des teneurs en Lu. Les teneurs sont en wt %.

À l'aide du taux de cristallisation calculé pour chaque couple inclusion / olivine, il est donc possible de rajouter artificiellement de l'olivine à la composition en majeurs des inclusions vitreuses. Ceci correspond à une dissolution artificielle d'olivine dans le magma, ce qui permet de remonter à la composition chimique en éléments majeurs des liquides parents des olivines.

Les teneurs ont été calculées à partir des taux de cristallisation en Ce et Nd, les deux éléments dont les erreurs relatives sont les plus basses.

Les teneurs des liquides parents théoriques, peuvent être replacées dans le tétraèdre CMAS (Ca, Mg, Al, Si). Pour ce faire, les teneurs normatives peuvent être calculées à partir des compositions complètes en éléments majeurs. Ceci permet de déterminer la projection de la composition chimique dans un plan du tétraèdre. Étant donnée la composition des inclusions et celles des liquides parents, deux plans peuvent en particulier être retenus pour les compositions étudiées ici : le plan Fo-An-Di (Forstérite, Anorthite, Diopside) et le plan Fo-An-Si (Forstérite, Anorthite, Silice). Le choix de la projection des compositions dans l'un ou l'autre de ces plans dépend des calculs normatifs. Le plan le plus pertinent est celui pour lequel la somme des teneurs correspondant à chaque pôle du plan est la plus proche de 100 (%) (Tableau 10).

CI, selon Ce											CV, selon Ce										
	Incl A	Incl B	Incl E2	Incl E3	Incl F	Incl G	Incl H1	Incl H2	Incl I	Incl J		Incl A	Incl B	Incl E2	Incl E3	Incl F	Incl G	Incl H1	Incl H2	Incl I	Incl J
An	39.19		37.88	29.05	38.87	28.65	40.08	38.28	37.11	32.53	An	40.64		44.12	36.82	30.14	38.18	28.48	44.7	39.25	36.16
Di	0.39		-0.49	14.73	-9.12	14.59	-24.41	-9.80	8.66	4.76	Di	0.4		1.394	-0.45	15.31	-8.97	14.49	-27.2	-10	8.456
Fo	60.41		62.61	56.22	70.25	56.77	84.32	71.52	54.24	62.72	Fo	58.96		54.49	63.63	54.55	70.78	57.03	82.51	70.78	55.38
An	35.76		34.41	29.87	29.70	28.74	27.96	28.60	36.63	33.89	An	36.9		42.66	31.51	30.95	28.81	31.72	27.76	29.51	40.9
Fo	55.13		56.87	57.80	53.68	56.94	58.82	53.44	53.54	65.34	Fo	53.54		52.69	54.46	56.03	53.4	63.52	51.24	53.22	62.63
Qtz	9.11		8.72	12.33	16.62	14.32	13.22	17.96	9.82	0.78	Qtz	9.552		4.646	14.04	13.02	17.79	4.761	21	17.26	-3.52
An	35.64		34.56	25.94	31.93	25.07	33.70	30.86	33.75	32.29	An	36.77		42.09	31.63	26.75	30.9	27.31	33.4	31.92	37.33
Di	0.36		-0.45	13.15	-7.49	12.76	-20.52	-7.90	7.87	4.72	Di	0.362		1.33	-0.39	13.58	-7.26	13.9	-20.3	-8.15	8.728
Fo	54.93		57.12	50.20	57.70	49.67	70.89	57.66	49.33	62.25	Fo	53.35		51.99	54.67	48.42	57.28	54.69	61.65	57.56	57.16
Qtz	9.08		8.76	10.71	17.86	12.50	15.93	19.38	9.05	0.74	Qtz	9.517		4.585	14.09	11.25	19.08	4.099	25.27	18.67	-3.22
CI, selon Nd											CV, selon Nd										
	Incl A	Incl B	Incl E2	Incl E3	Incl F	Incl G	Incl H1	Incl H2	Incl I	Incl J		Incl A	Incl B	Incl E2	Incl E3	Incl F	Incl G	Incl H1	Incl H2	Incl I	Incl J
An	39.26		39.05	29.16	40.00				37.34	38.57	An	41.54		47.8	38.68	32.04		35.04		39.83	52.25
Di	0.39		-0.48	14.80	-9.37				8.70	5.65	Di	0.393		1.525	-0.49	16.25		17.89		-10.2	12.22
Fo	60.35		61.43	56.04	69.37				53.97	55.79	Fo	58.07		50.68	61.81	51.72		47.07		70.36	35.53
An	35.82		35.34	29.99	30.33				36.84	40.15	An	37.61		45.94	32.8	32.85		39.64		29.82	61.27
Fo	55.06		55.59	57.63	52.60				53.26	58.07	Fo	52.57		48.71	52.41	53.04		53.24		52.68	41.66
Qtz	9.12		9.07	12.38	17.07				9.90	1.78	Qtz	9.819		5.354	14.79	14.11		7.124		17.49	-2.94
An	35.70		35.49	26.03	32.65				33.93	37.92	An	37.48		45.28	32.93	28.16		32.97		32.29	53.59
Di	0.35		-0.43	13.21	-7.64				7.90	5.55	Di	0.354		1.444	-0.42	14.28		16.83		-8.26	12.54
Fo	54.86		55.83	50.02	56.62				49.05	54.85	Fo	52.38		48	52.63	45.46		44.28		57.04	36.44
Qtz	9.09		9.11	10.75	18.38				9.11	1.68	Qtz	9.784		5.277	14.85	12.09		5.926		18.94	-2.57

Tableau 10 : Récapitulatif des calculs normatifs en Forstérite, Anorthite, Diopside et Silice, pour chaque liquide parent déterminé à partir des teneurs dans les inclusions vitreuses et leur olivine hôte.

La majeure partie des compositions théoriques des liquides parents présente une sous-saturation en diopside (normatif). Le plan de projection le plus judicieux est donc le plan Fo-An-Si (Figure 42, 48). C'est dans ce même plan qu'il est le plus pertinent de placer les compositions globales CI et CV.

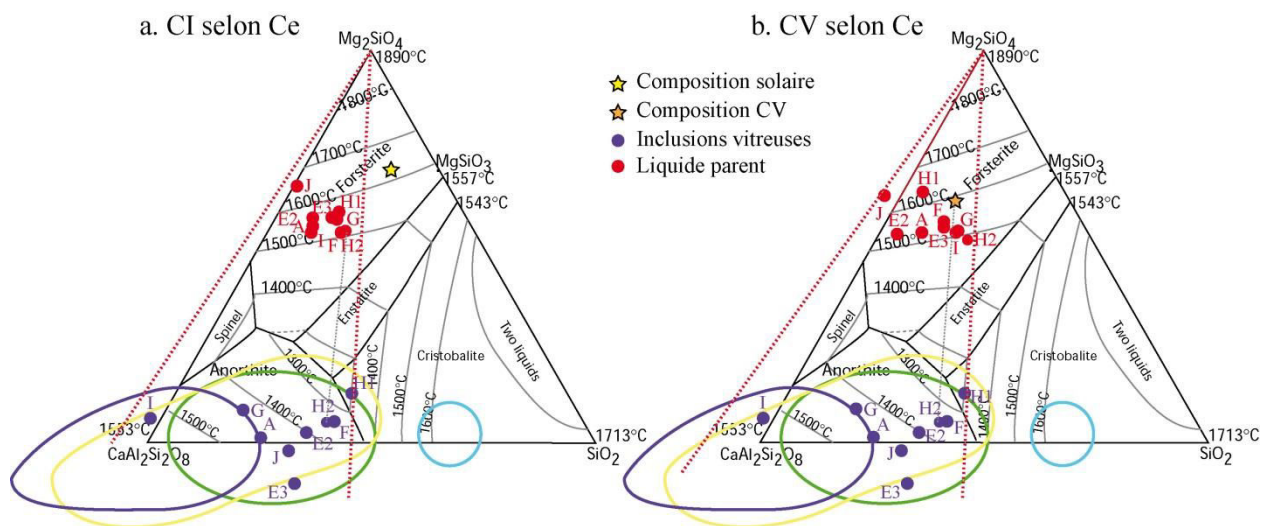


Figure 42: Compositions normatives des liquides parents théoriques calculées à partir des inclusions étudiées et des taux de cristallisation pour Ce, projetées dans le plan forstérite-anorthite-silice. Une partie des données sort du diagramme car il s'agit d'une projection. (a) Compositions calculées pour une composition de départ CI (b) Compositions calculées pour une composition de départ CV

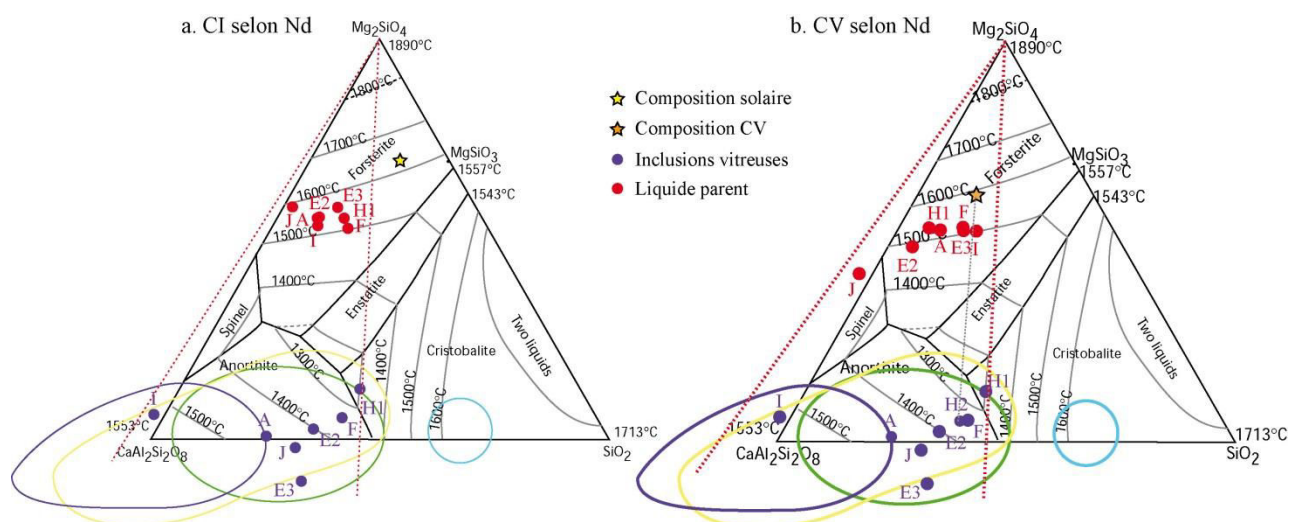


Figure 43 : Compositions normatives des liquides parents théoriques calculées à partir des inclusions étudiées et des taux de cristallisation pour Nd, projetées dans le plan forsterite-anorthite-silice. Une partie des données sort du diagramme car il s'agit d'une projection. (a) Compositions calculées pour une composition de départ CI (b) Compositions calculées pour une composition de départ CV.

La projection de la composition des liquides parents théoriques pour les couples olivine / inclusion A, E2, E3, F, G, H1, H2, I et J et pour des teneurs en Ce (Figure 42) ou Nd (Figure 48) dans le plan Fo-An-Si du tétraèdre CMAS, permet d'observer que ces liquides se situent dans le champ de stabilité de la forstérite, pour les deux types de liquides initiaux considérés (CV et CI).

Dans la mesure où on suppose ici que ces liquides ont cristallisé uniquement de l'olivine, la thermodynamique impose que la composition de départ de l'océan magmatique (CV ou CI) soit alignée avec (1) les liquides parents des inclusions, (2) les compositions finales des inclusions et (3) le pôle forstéritique. Or on observe que la composition CI n'est pas alignée avec les autres compositions placées dans le plan Fo-An-Si. Ceci suggère, du point de vue de la thermodynamique, que le planétésimal parent n'est pas de composition CI.

En revanche, la composition globale des CV semble s'aligner avec les compositions de liquides parents théoriques, le pôle forstéritique et la composition finale des inclusions. Ceci suggère que la composition initiale de l'océan magmatique pourrait être une composition de CV.

Les études expérimentales récentes, qui reproduisent le champ compositionnel des inclusions à partir de cristallisation lente d'olivine dans un liquide de composition CMAS (Faure et al., 2012; Faure et al., 2017), prédisent un champ compositionnel similaire à celui observé ici pour les liquides parents des olivines naturelles des chondres.

De plus, la gamme compositionnelle des liquides parents calculés à partir de la mesure des REE recouvre la gamme mesurée dans les inclusions vitreuses chauffées via la platine chauffante, décrites dans le **Chapitre 4** de ce manuscrit.

Ces arguments semblent donc confirmer que ces olivines se sont formées par cristallisation lente d'un magma dont les inclusions auraient conservé des informations.

D. Implications sur la formation des olivines et des chondres

En admettant que ces liquides parents calculés correspondent effectivement aux liquides parents des olivines, leurs compositions nous permettent d'établir une température approximative pour la formation des différentes olivines. En effet, d'après leurs positions respectives dans les plans Fo-An-Si et Fo-An-Di, la température de formation des olivines varie entre 1500 °C environ et 1600°C.

Les résultats montrent que les inclusions des olivines d'Allende sont enrichies de deux ordres de grandeur par rapport aux valeurs solaires à l'exception des teneurs en Fe et Rb. Si l'on considère les valeurs solaires comme teneurs de départ, cet enrichissement est attendu dans le liquide du fait que les REE sont incompatibles. Rb est le plus volatil des éléments traces mesurés ici. L'appauvrissement en Rb par rapport aux valeurs solaires peut donc s'expliquer par le fait que le couple olivine / inclusion se soit formé dans des conditions pour lesquelles Rb n'est présent que sous forme gazeuse. L'appauvrissement en Fe peut également s'expliquer par une température de volatilisation relativement basse. Il peut également s'expliquer par une croissance des olivines dans un environnement réduit, qui permettrait au fer d'être sous forme métallique et de se regrouper en billes de métal, comme suggéré par l'anomalie négative en V mesurée par Kurat (*Kurat et al., 1997*). Ces appauvrissements en Rb et Fe sont également enregistrés dans la littérature. Dans le cas de la formation d'olivine dans un océan magmatique de composition CI en termes de REE, l'enrichissement en REE dans les inclusions est conjugué à un appauvrissement en REE dans les olivines, du fait du caractère incompatible des REE. L'enrichissement en Ce et Sm enregistré dans les olivines par rapport aux autres REE pourrait être lié à leur diffusion plus lente que les autres REE depuis les inclusions jusqu'au sein de leurs olivines hôtes (*Spandler et al., 2007*). Néanmoins, ces enrichissements ne s'observent pas dans toutes les olivines (*Kurat et al., 1992*).

On observe qu'à partir d'une gamme de composition restreinte, proche de la composition des CV, il est possible de piéger des inclusions dont les compositions s'étendent sur toute la gamme des inclusions Al-rich, Al-poor et Na-rich présentées dans la littérature. La cristallisation lente d'olivine en équilibre métastable (*Faure et al., 2012*) avec un magma de composition CV permet donc de former l'ensemble des inclusions observées dans les olivines des chondres. Ceci peut s'expliquer par le fait que les olivines ont pu se former à des moments différents au sein de magmas de compositions différentes. Par exemple, à la périphérie du planétésimal les magmas peuvent être enrichis en éléments réfractaires (Al et Ca) et appauvris en volatils par évaporation (Rb, Na, ou même Si ou Mg), ce qui permet d'expliquer la formation des inclusions riches en Al, alors qu'à plus grande profondeur, les magmas peuvent être plus riches en volatils (notamment en Na).

Le diagramme CMAS montre que pour un liquide initial de composition CV comme de composition CI, les liquides parents calculés pour les inclusions présentent des teneurs proches de la composition globale des CV (Figure 44).

De plus, ce diagramme permet d'observer que pour atteindre la composition des magmas parents des inclusions d'Allende à partir d'un magma de composition solaire CI, il suffit d'appauvrir le magma en Mg et en Si. Un tel appauvrissement pourrait s'opérer lors de la différenciation d'un planétésimal par évaporation (de Mg et Si).

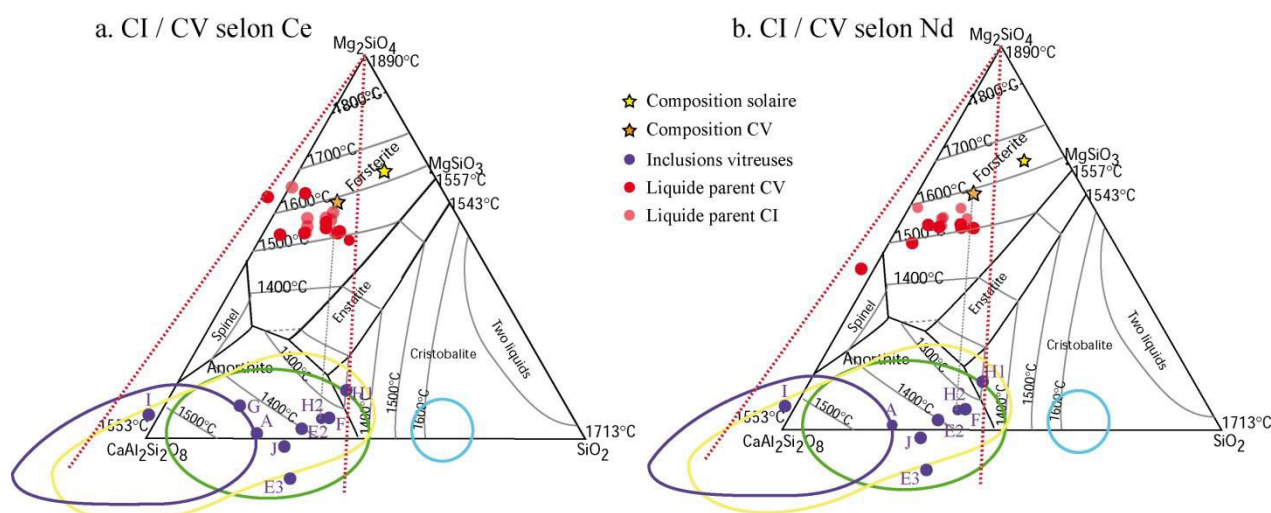


Figure 44 : Compositions normatives des liquides parents théoriques calculées à partir des inclusions étudiées avec des compositions de liquides initiaux CI et CV, pour les taux de cristallisation associés aux REE Ce et Nd et projetées dans le plan Fo-An-Si.

Dans l'hypothèse d'un planétésimal de composition CI, celui-ci peut se différencier par évaporation et ainsi créer une zonation de magmas avec une zone riche en Al et Ca à proximité de la surface où Mg et Si sont évaporés, ainsi qu'une zone plus en profondeur, enrichie en Si, Mg et volatils et donc moins riche en Al. On peut donc également expliquer la variabilité compositionnelle des inclusions par la cristallisation d'olivines dans un océan magmatique sur un planétésimal de composition CI en cours de différenciation par évaporation.

Une fois les olivines formées, un impact pourrait permettre la dislocation du planétésimal. L'éjection de minéraux (olivine notamment), de liquides et gaz (Mg, Si et volatils) suite à un impact pourrait alors permettre la formation de chondres (*Hutchison et al., 2005 ; Sanders et Scott, 2012 ; Johnson et al., 2015*). La formation des chondres à partir d'un planétésimal permettrait en effet d'expliquer les différentes textures observées dans les chondres, notamment, les textures porphyritiques et les joints triples observés par Libourel et Krot (2007). La formation du chondre, à proximité de la zone d'impact, dans un environnement riche en gaz, permet également l'enrichissement de la mésostase en volatils (Si et Na notamment), comme suggéré dans le **Chapitre 4** de cette étude.

La formation de chondrites à partir de l'impact de planétésimaux différenciés et fondu, par accréation de poussières issues de l'impact pourrait expliquer le fait que la composition des liquides parents soit proche de la composition globale d'une CV (comme Allende). Ceci pourrait également permettre d'expliquer la complémentarité chimique entre chondre / matrice soulignée par de nombreuses études (*Palme et al., 2015 et références incluses*).

V. CONCLUSION

Les mesures de REE réalisées au cours de cette étude au sein d'inclusions vitreuses et de leurs olivines hôtes provenant de chondres d'Allende enrichissent considérablement la base de données déjà présente dans la littérature. Les teneurs en REE sont enrichies dans les inclusions par rapport aux olivines, mais les coefficients de partage ne correspondent pas à ceux décrits dans la littérature pour une cristallisation lente d'olivine. Néanmoins, dans la littérature comme dans cette étude, les coefficients de partage varient de deux à trois ordres de grandeur pour des objets similaires. Les coefficients de partage calculés au cours de cette étude sont plus élevés que ceux de la littérature, ce qui signifie que les olivines sont riches en REE par rapport aux inclusions qu'elles contiennent (par rapport aux coefficients de partage de la littérature). Cet enrichissement pourrait être dû aux faibles teneurs de MgO dans le liquide résiduel dans lequel l'olivine poursuit sa cristallisation dans des conditions proche d'un équilibre métastable.

Les teneurs en REE dans les olivines et les inclusions permettent de calculer un taux de cristallisation, en considérant un liquide initial de composition CI puis CV. À partir de ces taux de cristallisation, la composition en éléments majeurs des liquides parents théoriques des inclusions peut être déterminée. Celle-ci suggère la croissance des olivines et le piégeage des inclusions dans un océan magmatique de composition CV.

Les compositions des liquides parents théoriques de ces olivines correspondent aux prédictions des études expérimentales reproduisant la gamme de composition "exotique" de ces inclusions vitreuses des olivines des chondres. À partir de ce planétésimal fondu de composition globale proche de celle des CV, ou à partir d'un planétésimal de composition CI différencié par évaporation, il est possible de cristalliser des olivines en équilibre métastable avec un magma à des températures entre 1450 et 1600°C. Au cours de leur cristallisation, les olivines piégeraient alors, selon leur localisation par rapport à la surface du planétésimal, et son état de différenciation, des inclusions dont les teneurs en éléments majeurs peuvent correspondre à toute la gamme compositionnelle présente dans la littérature (Al-rich, Al-poor, Na-rich). En effet, le magma proche de la surface, appauvri en Mg, Si et volatil serait enrichi en Ca et Al et permettrait le piégeage d'inclusions riches en Al, alors que les olivines cristallisant à plus grande profondeur pourraient piéger des inclusions plus riches en Si et Na et appauvries en Al.

Dans le cas de la météorite Allende, la composition des inclusions magmatiques suggère également que la chondrite a pu se former à partir d'un impact d'un planétésimal de composition globale CV. La formation d'une chondrite à partir de la pulvérisation d'un

planétésimal permettrait d'expliquer la complémentarité entre chondre et matrice souvent observée au sein des chondrites.

CHAPITRE 6 : SYNTHÈSE DE WHISKERS DE FORSTÉRITE ET DE PÉRICLASE À HAUTE TEMPÉRATURE

I.	UN BREF ÉTAT DE L'ART	113
A.	Whisker : définition et caractéristiques.....	113
B.	Environnements de croissance naturelle des whiskers.....	114
C.	Mécanismes de croissance des whiskers	114
1.	Les modèles de dislocation	115
2.	Les modèles de (re) cristallisation	115
3.	Les modèles liés au stress.....	116
4.	La croissance des whiskers, un mystère encore entier.....	117
D.	Synthèse expérimentale des whiskers.....	117
1.	Le cas des whiskers de métal.....	117
2.	Synthèse et utilisation industrielle des whiskers de périclase.....	117
3.	Synthèse de whiskers organiques.....	119
4.	Synthèse d'autre whiskers, oxydes et silicates	119
II.	MATÉRIEL ET ANALYSES.....	120
A.	Échantillons de départ	120
B.	Dispositif expérimental	120
C.	Techniques analytiques.....	124
1.	SIMS	125
III.	RÉSULTATS	126
A.	Morphologie / Croissance	126
1.	Cas du périclase	127
2.	Cas de la forstérite.....	128
B.	Isotopie du magnésium.....	130
IV.	DISCUSSION	133
A.	Un nouvel environnement propice à la croissance des cristaux de périclase	133
B.	Nouveau protocole de synthèse de cristaux d'olivine en milieu réduit et à très haute température ...	134
C.	Absence de liquide lors de la formation des cristaux.....	135
D.	Implications sur la formation des olivines extra-terrestres	135
E.	Implication pour la synthèse industrielle de whiskers	136

V.	CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	137
A.	Conclusions	137
B.	Perspectives	137
1.	Synthèse de whiskers et croissance contrôlée	137
2.	Un outil pour étudier le mécanisme de la formation des whiskers.....	137
3.	Une nouvelle approche pour l'étude structurale des olivines.....	138
4.	Vers un nouveau modèle de formation des cristaux à partir de gaz	138

Durant les expériences menées sur la platine à très haute température, l'utilisation de disques réfractaires comme porte-échantillon a entraîné la formation de cristaux en forme d'aiguille par condensation directe de gaz. On parle de "whisker".

Ces cristaux sont des sous-produits indésirables de l'expérience, car ils rendent impossible l'observation à haute température d'inclusions vitreuses via une platine chauffante. Cependant, si la fabrication de ce type de cristal est possible via une grande variété de protocoles, elle reste complexe. En particulier, les mécanismes de formation de cristaux sont peu renseignés du point de vue cristallographique. La formation des whiskers est donc en elle-même un sujet d'étude à part entière.

I. UN BREF ÉTAT DE L'ART

A. Whisker : définition et caractéristiques

L'utilisation du mot "whisker" ("barbe" ou "poil" en français) s'est répandue dans la communauté scientifique depuis plusieurs décennies mais il s'agit d'un abus de langage. Le terme correct est celui de "whisker monocristallin". Ainsi, un "whisker" est un cristal unique qui a grandi sous forme de filament à la surface d'un solide. Ces whiskers mesurent généralement entre quelques dizaines de nm et quelques centaines de μm de long et entre quelques nm et quelques dizaines de μm d'épaisseur (Figure 45). Ils peuvent être pleins ou creux.

Les whiskers sont des cristaux connus pour posséder une force élastique très élevée (10-20 GPa). Leur forme en filament et leur taille leur confèrent également des propriétés optiques particulières. Les whiskers (de métaux notamment) sont aussi connus dans la communauté industrielle par leur capacité à croître de manière dite "spontanée", un autre abus de langage signifiant "à température, pression et humidité ambiantes". Ce phénomène a lieu le plus souvent sur des substrats métalliques. Depuis quelques dizaines d'années, les whiskers sont utilisés en électronique pour leurs particularités optiques et mécaniques.

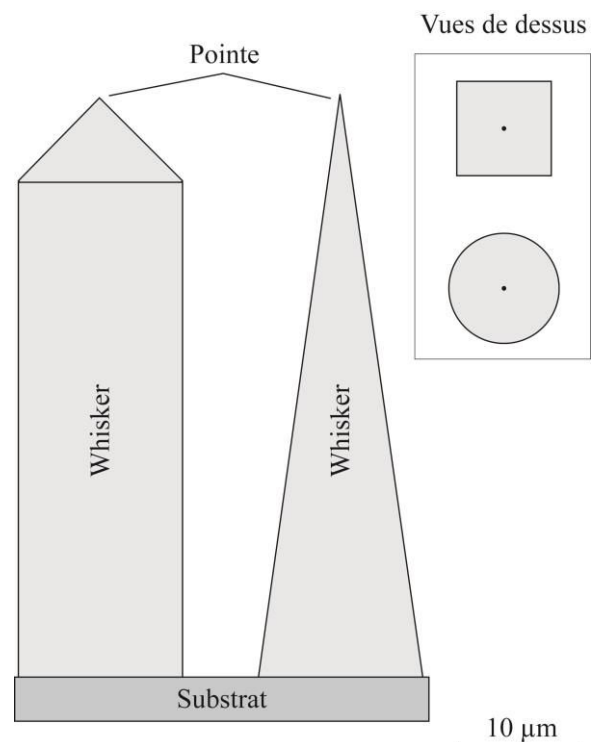


Figure 45 : Schéma simplifié d'un whisker. Celui-ci se présente le plus souvent muni d'une pointe avec un filament cylindrique ou à faces géométriques. Il peut être plein ou creux.

B. Environnements de croissance naturelle des whiskers

On observe la formation naturelle de whiskers de matériaux variés, de nombreux métaux mais aussi de graphite, d'alumine, de silicates, d'oxydes, de sels etc.

La première observation scientifique de whisker est une description de "cheveux d'argents" par Lazarus Ercker dans son traité sur les minerais et la métallurgie "*Beschreibung allerfürnemisten mineralischen*" en 1574.

Si la formation de ces whiskers n'est pas provoquée directement par l'homme, elle est souvent observée sur des appareils électroniques mis au point par l'homme (Figure 46). Les équipements militaires, médicaux, industriels et énergétiques ainsi que les satellites commerciaux en orbite subissent en effet régulièrement des avaries dues à la croissance spontanée de whiskers de métaux sur une surface métallique, en général un film de métal. En plus des problèmes de fonctionnement que cela engendre pour le matériel électronique, l'ingestion de particules fines peut être déplorée dans certains cas, comme celui du plomb ou plus récemment de l'étain (Zhang *et al.*, 2015 et références incluses).

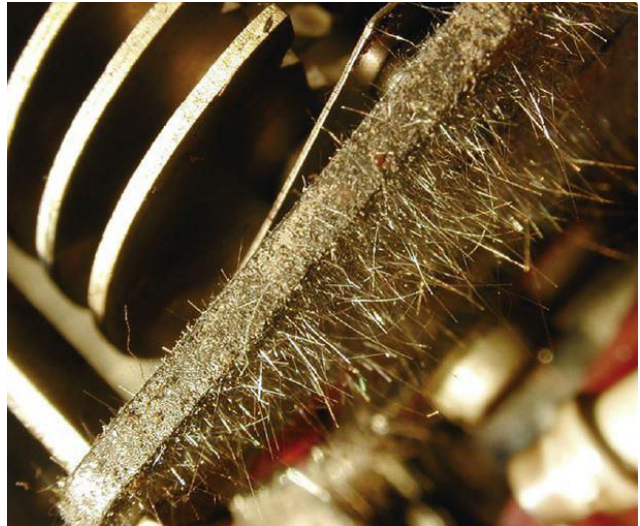


Figure 46 : Observation de whiskers d'étain sur un condensateur (d'après Zhang *et al.*, 2015). Les whiskers (les filaments de métal) ici mesurent quelques millimètres.

Des whiskers ont également été observés dans les chondrites. Dans la météorite d'Orgueil, des cristaux dits "en colonnes à pyramides terminales aigües" de magnétite, assimilées à des whiskers, ont été observés au microscope pétrographique (Jedwab, 1971). En outre, la présence de whiskers de pyroxène a été constatée dans des micrométéorites poreuses collectées dans la stratosphère (Bradley *et al.*, 1983) et dans des sections fines de poussière interplanétaire (IDP pour interplanetary dust particles) (Bradley, 1988). Des whiskers d'olivine ont également été observés dans la matrice de la chondrite Allende (Nozawa *et al.*, 2008).

C. Mécanismes de croissance des whiskers

Les paramètres de formation et de croissance des whiskers sont étudiés depuis plus de 70 ans. Les communautés académique et industrielle se sont d'abord concentrées surtout sur les whiskers de métaux purs (Sears, 1955 et références incluses), puis les alliages et les sels à basse température (Shichiri and Kato, 1965).

Au cours des dernières décennies, des dizaines de modèles ont vu le jour, proposant la croissance des whiskers comme due à des dislocations (*Frank, 1953*), à la recristallisation (*Fisher et al., 1954*), au stress compressif (*Cheng et al., 2002*) ou encore à des effets d'énergie de surface (*Ma et al., 2012*) pour ne citer que les plus répandus.

1. Les modèles de dislocation

Dans les années 1950, des mécanismes basés sur la théorie de la dislocation ont été proposés et développés. Ceux-ci reposent sur la théorie de la croissance des cristaux à partir d'atomes migrant à travers une dislocation au centre du whisker. Ainsi, un atome qui se condense sur le whisker migre jusqu'à sa pointe. Le cristal grandit donc par la pointe (*Peach, 1952*). Dès 1953, il a été montré que les whiskers croissaient depuis leur base et non depuis la pointe (*Koonce and Arnold, 1954*). Un mécanisme de dislocation alternatif de croissance de whiskers par la base a immédiatement été proposé par Franks (*1956*), qui imagine une dislocation *coin* accrochée à une dislocation *vis* avec un angle droit par rapport à la surface. La dislocation *coin* rotative reste donc dans le même plan après chaque rotation, ce qui permet d'ajouter un niveau d'atomes à la base du whisker à chaque révolution. A la même période, Eshelby propose indépendamment un autre mécanisme de croissance par la base (*Eshelby, 1953*), reposant sur la présence d'une dislocation dite "*de Frank-Read*". Celle-ci se situe à la base d'un whisker sur un plan glissant actif lors de l'application d'un stress. Lors de l'application d'un stress critique, le segment de dislocation peut générer des boucles de dislocations (*Shimokawa and Kitada, 2014*). Cependant, tous ces modèles sont restés purement théoriques car aucune preuve expérimentale n'a pu être apportée en leur faveur. Au contraire, les flexions angulaires formées pendant la croissance des whiskers par exemple, apparaîtraient par la base (*Baker, 1957*), ce qui suggère que ces whiskers ne sont pas la continuation d'une structure cristalline du substrat. Cela rend donc la croissance des whiskers incompatible avec les modèles de croissance via dislocation. Aujourd'hui, l'opinion générale des théoriciens est que la dislocation n'intervient pas dans la croissance des whiskers.

2. Les modèles de (re) cristallisation

Fisher et collaborateurs (*Fisher et al., 1954*) proposent que lors de l'application d'une pression de serrage sur un substrat, l'extrusion de whiskers s'accompagne du stockage d'une grande quantité d'énergie qui permettrait de nombreux phénomènes de recristallisation. Ellis et collaborateurs (*Ellis et al., 1958*) ont donc suggéré que les processus de recristallisation pourraient avoir un rôle clé dans la croissance des whiskers en se basant sur cette étude de Fisher et collaborateurs. Depuis, plusieurs autres études montrent que l'application de forces compressives peut favoriser la croissance des whiskers (*Glazunova, 1962; Pitt et al., 1964*). En théorie, si l'on se base sur le mécanisme de recristallisation, l'augmentation de la température devrait accélérer la recristallisation et donc la vitesse de croissance des whiskers. Cependant, il a été montré que l'augmentation de la température pouvait diminuer (*Tu, 1994*) voire arrêter complètement (*McDowell, 1993*) la production de whiskers. Le mécanisme de recristallisation n'est donc pas soutenu par les résultats expérimentaux.

Si les whiskers grandissent parfois en solution, ils peuvent aussi être associés au modèle de croissance vapeur-liquide-solide ou VLS (*Wagner and Ellis, 1964*). En effet lors de la synthèse de whiskers de métaux, de sels ou même de silicates, une phase liquide (autre qu'un bain) est parfois présente. Les whiskers peuvent grandir à partir d'un condensat liquide qui peut être observé sous forme de solide amorphe sur les parois des whiskers (*Kobatake et al., 2008*). La croissance VLS peut se résumer en quatre étapes : (1) le transport de masse dans la phase gaz ; (2) la condensation à l'interface liquide-gaz ; (3) la diffusion dans la phase liquide ; (4) l'incorporation de matériel à la maille cristalline (*Givargizov, 1975*) (*Figure 47*). Ces études conduisent la communauté scientifique à penser que les whiskers pourraient être formés par des mécanismes liés à un stress, que l'on peut voir comme un gradient (ici chimique).

3. Les modèles liés au stress

Généralement, les modèles liés au stress, donc à l'existence d'un gradient (d'origine chimique, mécanique, thermique ou électrique), proposent que la formation des whiskers soit le résultat d'un mécanisme de relâchement du stress. Une des pierres angulaires des expériences sur la théorie du stress est la striation longitudinale présente sur la surface des whiskers, qui est généralement traduite comme étant une marque d'extrusion quand le whisker est né d'une force compressive (*Barsoum et al., 2004, Cheng et al., 2002*). Les modèles sont multiples et dépendent notamment de l'origine du stress (thermique, chimique, mécanique ou électrique). C'est le cas des modèles concernant la croissance des whiskers creux de matériaux organiques. Dette et collaborateurs (*Dette et al., 2010*), proposent que ces cristaux tubulaires soient formés par immersion de cristaux hydratés dans un antisolvant (solvant dans lequel le composé n'est pas ou peu soluble) ce qui génère un changement de phase. Ces auteurs suggèrent que la quantité d'eau incorporée lors du procédé a un rôle prépondérant sur l'inhibition ou l'accélération de la croissance des cristaux. Martins et collaborateurs (*Martins et al., 2011*), parviennent également à synthétiser des whiskers creux d'une douzaine de composés organiques présentant différentes structures chimiques, habitus cristallins et points de fusion. Leur processus de synthèse repose uniquement sur la présence d'une fine couche de poudre et l'existence d'un gradient de température défini en fonction de la température de fusion du composé concerné et de la température ambiante. La synthèse a alors lieu à une température proche de la température de fusion.

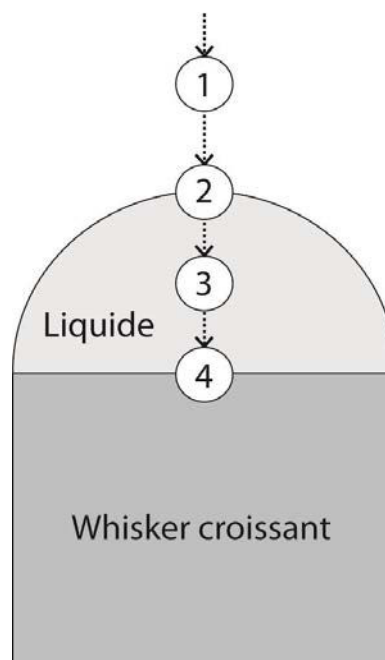


Figure 47 : Étapes de croissance de whisker via le procédé VLS (modifié d'après *Givargizov, 1975*). (1) transport de masse dans la phase gaz ; (2) réaction chimique à l'interface liquide-gaz ; (3) diffusion dans la phase liquide ; (4) incorporation de matériel dans la maille cristalline.

Cependant d'autres expériences continuent d'apporter des résultats en défaveur de ces modèles pour ce qui concerne les whiskers pleins (*Chen and Wilcox, 2005 ; Jiang and Xian, 2008*).

Il semble que le consensus actuellement accepté par la communauté scientifique quant à la croissance des whiskers soit le suivant : la croissance des whiskers est en premier lieu induite par un procédé généré par un stress (*Zhang et al., 2015*). Cependant ces mêmes auteurs soulèvent la question de savoir si le stress est le facteur principal de la croissance ou simplement un facteur accélérant la croissance.

4. La croissance des whiskers, un mystère encore entier

Ainsi après près de 70 ans d'étude il n'existe pas encore aujourd'hui de consensus précis quant au(x) phénomène(s) permettant la croissance des whiskers, toutes espèces confondues. Une des raisons principales compliquant la tâche des chercheurs comme des industriels est le temps d'incubation des whiskers. En effet les whiskers peuvent croître en quelques minutes aussi bien qu'en quelques années voire décennies, ce qui pose un problème majeur pour les appareils électroniques. Pour ajouter à cette durée inconnue, certains paramètres pouvant être associés à la croissance, tels que la température, le taux d'humidité ou encore le stress doivent être maîtrisés et ne le sont pas encore. L'extraordinaire diversité des substrats sur lesquels grandissent les whiskers ainsi que les traitements infligés à ces substrats compliquent encore davantage notre compréhension du phénomène. Peu d'études comparatives ont été menées sur des substrats de natures variées. La conclusion qui semble se dessiner aujourd'hui en regard de ces observations est que plusieurs processus sont sans doute impliqués et qu'ils sont fonction de la nature des cristaux, ainsi que des conditions dans lesquelles ils croissent.

D. Synthèse expérimentale des whiskers

1. Le cas des whiskers de métal

Si la communauté scientifique est toujours à la recherche des processus permettant la formation des whiskers, les 70 ans de recherche brossés dans le paragraphe précédent ont néanmoins permis de développer de nombreuses techniques de synthèse expérimentale de whiskers de métaux. Ces techniques incluent souvent un bain de croissance ou un environnement gazeux sursaturé. Des whiskers creux ont également été synthétisés. Des cristaux de ZnO creux peuvent être formés par oxydation de vapeur de ZnSe dans des tubes de quartz à 1 150 °C (*Iwanaga and Shibata, 1974*) ou par chauffage de dyhydrate de zinc et de composés bromés en milieu aqueux et à pH basique, autour de 150 °C pendant 12 h (*Hou et al., 2005*). Des whiskers creux de GeO₂ ont été synthétisés par mise sous pression en enclume diamant (5 GPa) et chauffage à haute température par laser (3 000 K) d'une plaque de GeO₂ entourée de KClO₄ pendant une seconde (*Niwa et al., 2010*).

2. Synthèse et utilisation industrielle des whiskers de périclase

Les whiskers de périclase (MgO) possèdent un point de fusion élevé (2 800 °C) et sont résistants à la corrosion. En renforçant des céramiques par des whiskers de MgO, on peut par exemple améliorer leurs propriétés mécaniques.

De plus, les composites whiskers / céramiques possèdent des propriétés superconductrices intéressantes (*Yuan et al., 1995*). Ils sont donc incorporés dans des composés superconducteurs pour en améliorer les propriétés.

Les whiskers de MgO peuvent être synthétisés par diverses méthodes dont voici quelques exemples récents :

- Anodisation de cristaux de MgO, en milieu oxydant (pH = 13) puis formation des whiskers par chauffage entre 100 et 350 °C via un système de cuisson thermique rapide (Rapid Thermal Annealing). Les whiskers finaux mesurent jusqu'à 20 µm (*Hahn et al., 2008*) ou entre 15 et 110 µm de long (*Wen et al., 2015*) ;
- Mise en solution de carbonate de sodium et de chlorure de magnésium jusqu'à apparition d'un précipité collecté, lavé puis séché à 80 °C pendant 4 h. Formation de whiskers jusqu'à environ 50 µm de long par calcination de ces précurseurs à 700 °C pendant 3 h (*Wang and Xue, 2006*) ;
- Hydrolyse de chlorure de magnésium puis chauffage du précipité à 1 000 °C sous atmosphère neutre (N₂) permettant la formation des whiskers de 100 à 300 µm. Lavage du chlore et nettoyage à l'éthanol du produit, puis séchage à 50 °C (*Brubaker, 1970 ; He et al., 2008*) ;
- Conversion de whiskers d'hydroxydes de Mg par épisodes de lavages de quelques minutes à plusieurs dizaines d'heures et de chauffages de plusieurs heures jusqu'à 1 000 °C (*He et al., 2008*). Les whiskers mesurent 3 à 10 µm ;
- Frittage in situ d'un mélange d'alliage de magnésium en poudre et de H₃BO₃ dans un environnement neutre (Ar) à 800 °C pendant 4 h. Ceci permet la formation de micro-whiskers de 1-3 µm de long (*Chen et al., 2014*).

Généralement, ces protocoles de synthèse durent entre plusieurs heures et plusieurs jours, impliquent l'utilisation de poudres et/ou des solutions salines et sont constitués de divers épisodes de lavages et de chauffages à des températures basses (20 °C) à moyennes (1 000 °C au maximum) (Tableau 11).

Auteurs	Taille max (µm)	Méthode de synthèse	T max °C	Durée	Substrat
Hahn et al., 2008	20	Anodisation cristaux MgO	350	quelques h	En suspension
Wen et al., 2015	110	Anodisation cristaux MgO	350	quelques h	En suspension
Wang and Xue, 2006	50	Calcination	700	7h	En suspension
Chen et al., 2014	3	frittage alliage Mg + H ₃ BO ₃	800	16h	En suspension
He et al., 2008	300	Hydrolyse chlorure de Mg	1000	qq heures	Alumine
He et al., 2008	10	Conversion whiskers brucite	1000	plusieurs jours	En suspension

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des méthodes de synthèse récentes des whiskers de MgO

Wang et Xue ont montré que la concentration de matériel de base ainsi que les temps de réaction influent sur la morphologie finale des cristaux (*Wang and Xue, 2006*). À ce jour, les mécanismes de formation des whiskers de MgO sont encore mal connus et sont donc très étudiés.

3. Synthèse de whiskers organiques

Des cristaux aciculaires creux de composés organiques ont également été synthétisés par échange de solvants en milieu aqueux à basse température (*Mallet et al., 2004, Dette et al., 2010*). Des whiskers d'une douzaine de composés organiques (glycine, acide salicylique, saccharine, barbitol, phénobarbital, dérivatifs d'hydantoïne, acide succinique, caféine, théophylline anhydre, acétamide et acétanilide) ont également été formés en soumettant une fine couche de poudre à un gradient de température, dépendant de la température de fusion du composé considéré (*Martins et al., 2011*).

Ce chapitre est consacré à l'étude des whiskers de forstérite et de périclase obtenus lors d'expériences dans la platine chauffante ultra haute température.

4. Synthèse d'autre whiskers, oxydes et silicates

Des whiskers similaires à ceux observés dans les chondrites peuvent être reproduits expérimentalement : des whiskers de spinel ont été condensés à 1 250 °C à partir de gaz de composition solaire (*Toppani et al., 2006*), et des cristaux aciculaires d'olivine ont été reproduits expérimentalement par chauffage laser d'une bille silicatée (pour simuler le flash-heating) à des températures allant jusqu'à 1 890 °C (*Kobatake et al., 2008*). Des whiskers de forstérite d'environ 1 µm de long ont également été obtenus par chauffage de tubes de quartz sur lesquels était déposée une couche de MgO générée par l'évaporation de MgB₂. Ces whiskers se sont formés dans un environnement oxydant (Ar + O₂), à 1 000 °C et 2 Torr durant 2 h (*Kim et Shim, 2007*). Plus récemment, des whiskers de forstérite (Mg₂SiO₄) ont également été produits en atmosphère réductrice à partir de l'évaporation de poudre de MgO et d'une fine feuille de silice recouverte d'une couche de Mg. La synthèse a lieu dans un four à 1 100 °C avec un flux constant N₂, H₂, sans catalyseur et avec un refroidissement rapide (2 h) en environnement neutre (Ar) (*Zampiva et al., 2014*) (Figure 48).

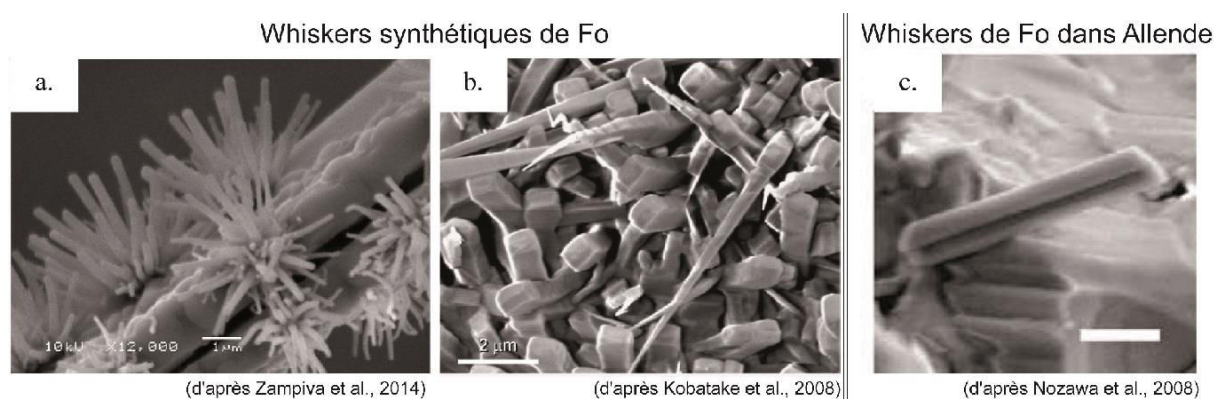


Figure 48 : Images de whisker de forstérite au MEB. À gauche, whiskers synthétisés expérimentalement (a. et b.); à droite, des whiskers de forstérite dans la matrice de la chondrite Allende (c.).

À l'issue de cette expérience, des whiskers de forstérite mesurant jusqu'à 3,5 μm de long ont été formés. Les caractéristiques des synthèses de whiskers de forstérite sont rassemblées dans le Tableau 12.

Auteurs	Taille max	Méthode de synthèse	T max °C	Durée	Substrat
Kobatake et al., 2008		Chauflage laser de bille silicatée	1890	quelques min	Polycristalline Fo
Kim and Shim, 2007	1 μm	Evaporation MgB_2	1000	2h	Quartz recouvert d'or
Zampiva et al., 2014	2 mm, 200 nm	Chauflage MgO sur feuille SiO_2	1100	2h	Fo / Silice

Tableau 12: Tableau récapitulatif des méthodes de synthèse de whiskers de forstérite

II. MATÉRIEL ET ANALYSES

A. Échantillons de départ

Le matériel de départ (périclase et forstérite) est un matériel synthétique. Les cristaux de périclase (MgO) proviennent du commerce (Neyco®, MgO pur à 99,9+%, granules de 1-3 mm). Ceux qui sont utilisés ici sont triés de manière à mesurer 2 mm de large et entre 200 et 500 μm d'épaisseur.

Les disques de forstérites de 200 μm à 500 μm d'épaisseur sont découpés à partir d'un même bâton de forstérite synthétique dont le diamètre mesure 2 mm. Ce barreau de forstérite a été synthétisé en 2008 au laboratoire de cristallographie de l'Institut Néel de Grenoble, par fusion au laser d'un barreau fritté dans un four à image.

B. Dispositif expérimental

Lors de nos expériences, des disques de forstérite et de périclase d'épaisseurs variables sont placés à haute température. Dans le dispositif expérimental initial de la platine, les disques servent de porte-échantillon et portent des morceaux de chondres, échantillons chauffés présentés dans les chapitres précédents. Dans ce chapitre, l'étude porte sur les disques de forstérite et de périclase eux-mêmes, qui seront donc dorénavant considérés comme "échantillons". Ces disques réfractaires sont donc chauffés dans la platine chauffante (Tissandier et al., 2017) par les filaments de tungstène sur lesquels ils sont placés. Ainsi, il existe un gradient de température entre la base et le sommet du disque, dépendant de son épaisseur. Les expériences sont réalisées sous atmosphère neutre ou réductrice (mélange de 133 cc, 1/4 CO , 3/4 Ar) et une montée en température manuelle de l'échantillon entre la température ambiante (20°C) et la température finale (entre 1 865 °C et 2 650 °C à la base de l'échantillon) est réalisée. Une fois la température finale atteinte, une trempe est réalisée en coupant l'alimentation des filaments de tungstène et en injectant de l'hélium (1 l/min) dans l'enceinte du four.

Dans le cas du MgO , différents paramètres ont été testés afin de définir les conditions de formation des whiskers.

Les disques de périclase (MgO) ont été chauffés sous différentes conditions. Le four de la platine a été muni de rubans de W ou de Rh, des échantillons de différentes épaisseurs ont été chauffés et l'atmosphère à l'intérieur de la platine a été réglée neutre ou réductrice (Tableau 13).

Expérience	Filament	T ech (°C)	T filament (°C)	Ep ech (µm)	Cond. atm
1	W	1654	<i>2534</i>	800	red
2	W	1655	<i>2642</i>	517	red
3	W	1588	<i>2153</i>	296	red
4	W	>1064	2000	500	red
5	Rh	1926	<i>2276</i>	296 (?)	red
6	Rh	<1550		<500	neutres
7	Rh	<1550		<500	neutres

Tableau 13 : Conditions expérimentales pour la synthèse de whiskers de MgO, rassemblant le type de filament utilisé, la température à la surface de l'échantillon et celle sur le filament au moment de l'apparition des whiskers, l'épaisseur de l'échantillon et les conditions redox dans la platine ("red" : conditions réductrices). Les températures en italique sont calculées à partir de la température estimée lors de l'expérience et du gradient de température dans le cristal, estimé lors des expériences, soit 2°C/µm.

Lorsque l'expérience est réalisée en conditions réductrices, la fO_2 à l'intérieur de la platine correspond à $\log fO_2 = -8,76$ environ à 2 000 °C (*Tissandier et al., 2017*). Pour chaque expérience, la température a été estimée à partir de point d'Au, Pd, Pt, posés sur le morceau de MgO ou directement sur le filament, et la température de l'autre surface (respectivement le filament ou le morceau de MgO) en a été déduite par application du gradient de température dans le cristal de MgO, estimée empiriquement à 2°C/µm.

Dans le cas des expériences 6 et 7, la température au niveau des filaments n'a pas pu être établie précisément car les filaments s'oxydent lors de la chauffe, ce qui crée des hétérogénéités visibles à l'œil nu quant à la luminosité du filament.

En conséquence, on suppose que la température au niveau des points d'or, palladium et platine, qui servent à la calibration, ne permet pas de déterminer avec précision celle de l'échantillon. L'expérience n°4 du Tableau 13 correspond aux images présentées en Figure 49, page suivante.

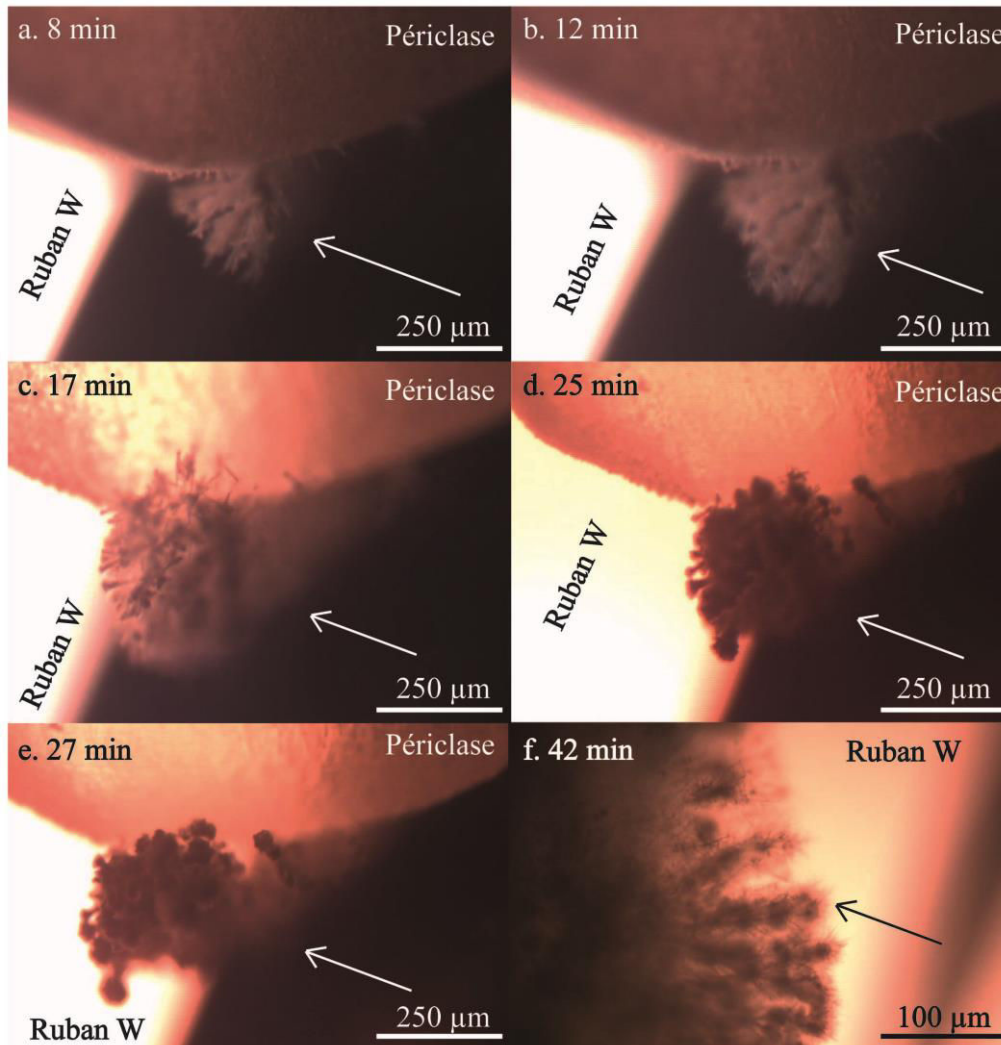


Figure 49 : Photographies au microscope optique in situ de la formation de whiskers de périclase dans la platine chauffante (Tableau 16, expérience n°4). On observe le disque posé sur un filament de W. Les whiskers grandissent au fur et à mesure que le temps passe et que la température monte. Les photos de a. à e. montrent l'évolution des whiskers sans changement majeur d'angle de vue. La photo f. présente un zoom sur les whiskers. La température à 0 min est estimée à 2 000 °C sur le filament.

Dans le cas du Mg_2SiO_4 , les expériences ont été réalisées en milieu réduit, soit avec un $\log f_{\text{O}_2} = -8,76$ environ à 2 000 °C (Tissandier et al., 2017) et uniquement avec un four composé de W (Tableau 14). Les températures à la surface supérieure de l'échantillon ont été estimées avec les points d'Au, Pd et Pt et les températures à la base du cristal (donc au niveau du filament) ont été calculées à partir du gradient thermique de l'olivine que nous avons estimé empiriquement à 0,95 °C/μm. L'expérience n°3 du Tableau 14 correspond aux images présentées en Figure 50.

Expérience	Filament	T _{ech} (°C)	T _{filament} (°C)	Ep _{ech} (μm)	Cond. atm
1	W	1646	<i>2049</i>	424	red
2	W	1646	<i>1865</i>	230	red
3	W	1604	<i>1984</i>	400	red

Tableau 14 : Conditions expérimentales pour la synthèse de whiskers de Mg_2SiO_4 , rassemblant le type de filament utilisé, la température à la surface de l'échantillon, celle sur le filament, l'épaisseur de l'échantillon et les conditions redox dans la platine ("red" : conditions réductrices). Les valeurs en italique correspondent aux valeurs calculées à partir du gradient de température dans le cristal, estimée grâce à nos expériences à $0,95^\circ\text{C}/\mu\text{m}$ environ.

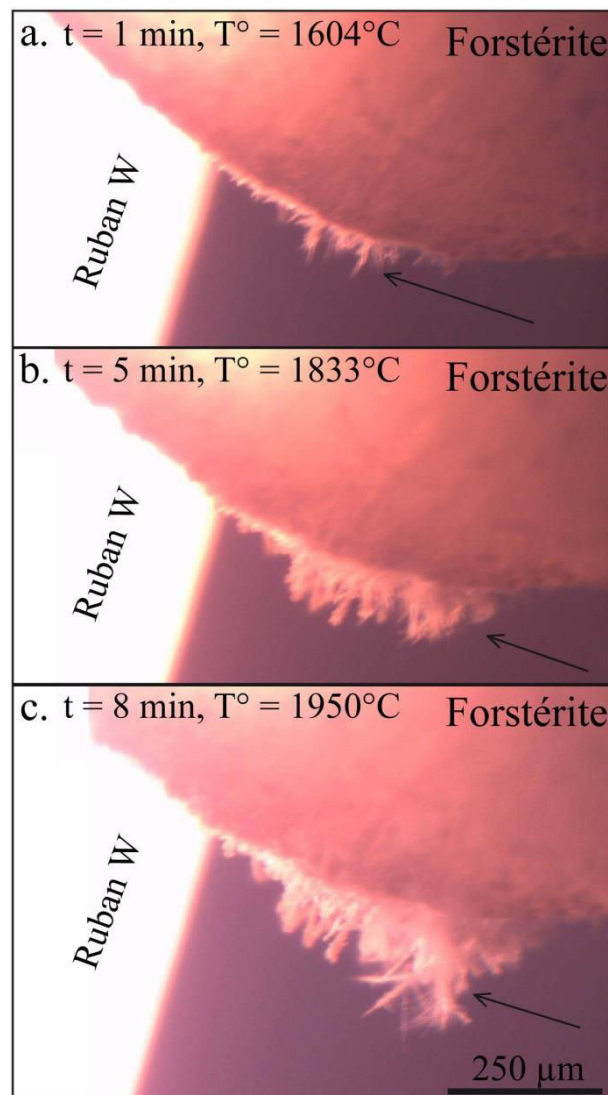


Figure 50 : Photos au microscope optique in situ d'une expérience de chauffe d'un disque de forstérite à la platine chauffante. On observe le disque posé sur le ruban de tungstène et la pousse des whiskers de forstérite au fur et à mesure de la montée en température. Les caractéristiques de l'expérience sont présentées dans le [Tableau 17](#), expérience n°3.

C. Techniques analytiques

Au cours des expériences, les whiskers ont été observés in situ au microscope optique, muni d'un filtre (Nd 16) du fait de la luminosité élevée du tungstène du four (Figure 49, Figure 50).

Après les expériences, les whiskers ont été étudiés au microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-6510 du CRPG équipé d'un Brucker Quantax EDS (Figure 51).

Les whiskers ont été observés directement sur leur support, c'est-à-dire le disque sur lequel ils se sont formés. Des mesures des éléments majeurs ont également été réalisées sur les surfaces planes des whiskers afin d'établir leur composition (Figure 51).

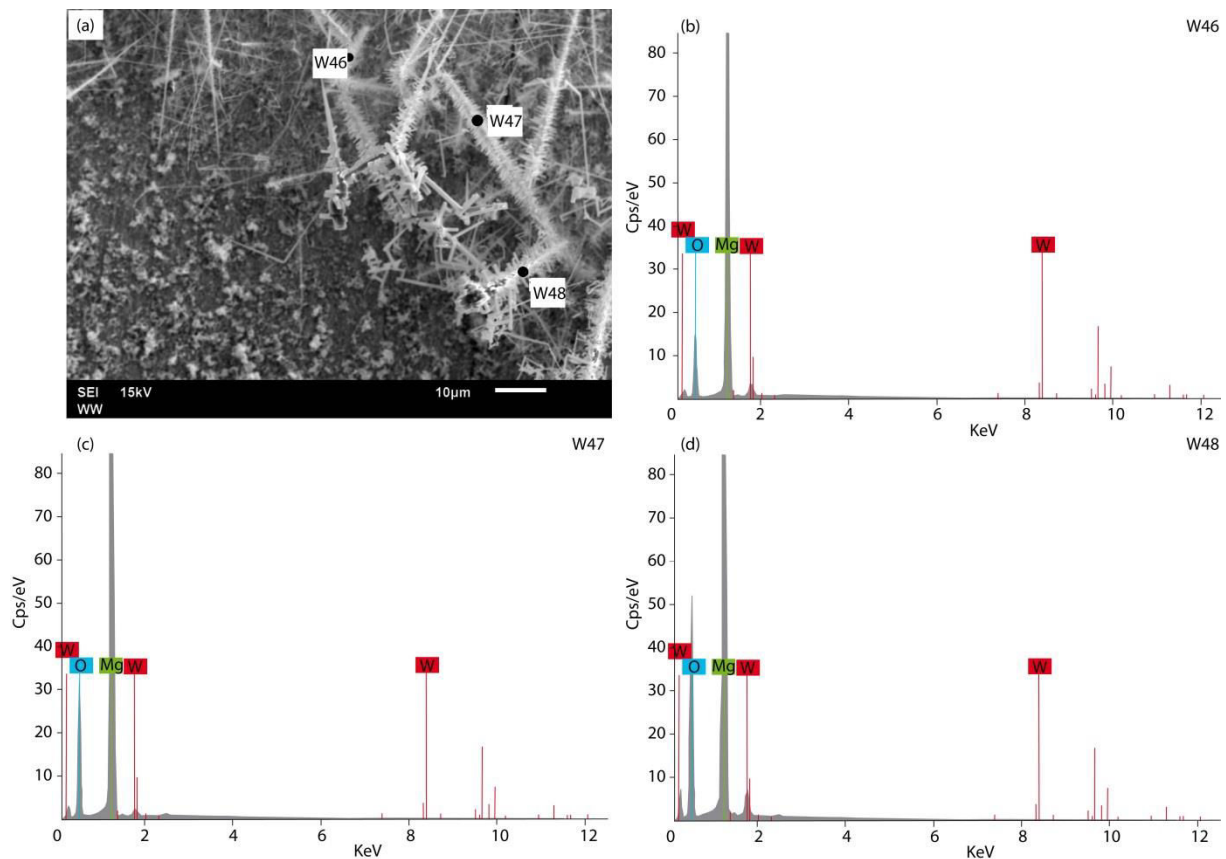


Figure 51 : (a) Image MEB en électrons secondaires de whiskers de MgO. (b), (c), (d), résultats d'analyses EDS respectives W46, W47 et W48, tous trois dépourvus de tungstène, or, palladium ou platine.

1. SIMS

Des mesures des trois isotopes du magnésium (^{24}Mg , ^{25}Mg et ^{26}Mg) dans les disques de forstérite non chauffés, ainsi que dans les disques de forstérite chauffés et dans les whiskers résultants ont été réalisées avec la microsonde ionique CAMECA-1 280. Les mesures ont été réalisées en multi-collection, sur 3 cages de Faraday, avec un faisceau primaire O^- et une résolution de 4 000. Le protocole utilisé correspond à celui développé dans Luu et al., (2013).

Des olivines de San Carlos ont été utilisées comme standard.

Le disque d'olivine chauffé a été poli afin de pouvoir être analysé à la sonde ionique. En conséquence, la zone d'analyse ne correspond pas à la zone en cours d'évaporation au moment de la trempe. Les analyses ont été réalisées sur la surface inférieure de cette olivine.

Les whiskers ont quant à eux été grattés du disque sur lequel ils se sont formés et mis en résine. Les mesures ont été réalisées sur différents whiskers de taille supérieure à celle du faisceau (20 μm). Cependant il est difficile de localiser exactement la mesure par rapport à la pointe ou la base d'un whisker étant donné qu'ils poussent dans de nombreuses directions.

Etant donné que ces mesures sont exploratoires, qu'elles ont pour objectif une comparaison entre les cristaux initiaux et finaux qui sont tous des cristaux de forstérite (Mg_2SiO_4) ayant donc exactement la même teneur en Mg, nous avons choisi de normaliser les données par la valeur moyenne de l'olivine de départ non chauffée, ce qui permet de travailler en comparant la valeur de l'olivine de départ non chauffée que l'on nommera "oln" pour "olivine non chauffée", avec celles de l'olivine chauffée ("olc" pour olivine chauffée) et celles des whiskers "wh".

Pour chaque mesure, on calcule un $\delta^{25}\text{Mg}$ et un $\delta^{26}\text{Mg}$. À partir de ces valeurs, on calcule pour chaque isotope un $\Delta\text{Mg}_{\text{wh-oln}}$ et un $\Delta\text{Mg}_{\text{olc-oln}}$ qui permettent de voir l'évolution de la composition isotopique des différents objets par rapport à l'olivine initiale non chauffée.

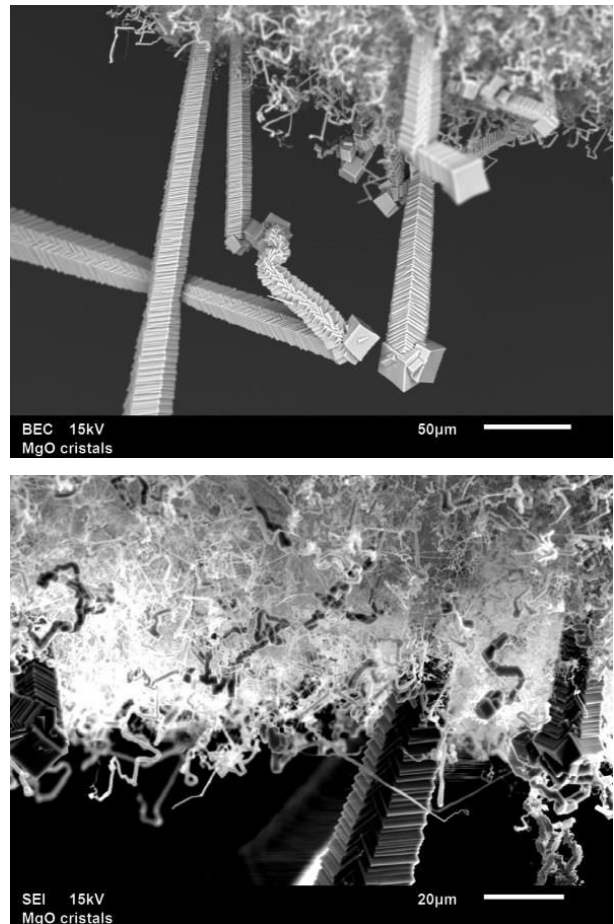


Figure 52 : Images MEB en électrons rétrodiffusés (haut) et secondaires (bas) de whiskers de périclase.

$$\delta^{25}\text{Mg} = \frac{(^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{ech}} - (^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{std}}}{(^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{std}}} \times 10^3$$

$$\delta^{26}\text{Mg} = \frac{(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{ech}} - (^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{std}}}{(^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg})_{\text{std}}} \times 10^3$$

$$\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{wh-oln}} = \delta^{26}\text{Mg}_{\text{wh}} - \delta^{26}\text{Mg}_{\text{oln}}$$

$$\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{olc-oln}} = \delta^{26}\text{Mg}_{\text{olc}} - \delta^{26}\text{Mg}_{\text{oln}}$$

Les valeurs de $\Delta\text{Mg}_{\text{wh-oln}}$ et $\Delta\text{Mg}_{\text{olc-oln}}$ sont présentées dans le reste de ce chapitre avec leurs barres d'erreurs, calculées à 2 sigmas et tenant compte de l'erreur interne et externe de la mesure.

III. RÉSULTATS

A. Morphologie / Croissance

Tout au long de l'expérience, c'est-à-dire au fur et à mesure de l'augmentation de la température, les whiskers apparaissent à la base des disques et se répandent sur la tranche du disque jusqu'à sa surface. Certains cristaux apparaissent et ceux déjà existants épaississent. Dans certains cas, on a pu également observer la formation de whiskers à l'extrémité des filaments de tungstène, donc sur un substrat différent de la nature du whisker lui-même.

L'analyse EDS des whiskers (par exemple de MgO dans la [Figure 51](#)) permet de confirmer que les whiskers correspondent à un cristal pur correspondant au minéral de départ utilisé (forstérite et périclase). On constate en particulier l'absence de signal en or, palladium, platine qui ont pourtant fondu et auraient pu s'évaporer et se recondenser. En revanche, on trouve des traces de tungstène qui pourraient être dues à une évaporation minime du filament.

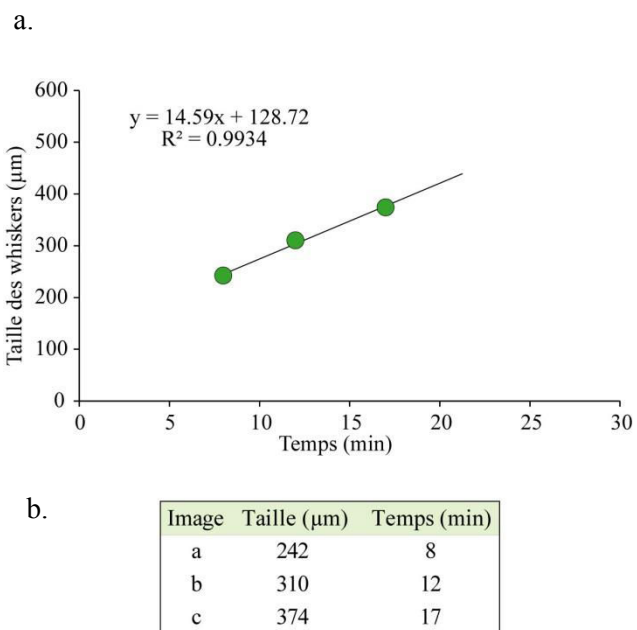


Figure 53 : Vitesse de croissance des whiskers de MgO en fonction du temps écoulé depuis l'apparition des premiers whiskers. (a.) Vitesse de croissance des whiskers tirée de trois mesures de whiskers (sur les images a, b et c de la Figure 49). (b.) Tableau récapitulatif des tailles et aires mesurées sur les trois images

1. Cas du périclase

Le tableau récapitulant les essais effectués avec les différents paramètres (Tableau 13) nous permet d'observer que la température d'apparition des whiskers dépend de la fO_2 dans la platine puisqu'elle diminue de plus de 100 °C lorsque l'atmosphère est neutre plutôt que réductrice (i.e. un $\log (fO_2)$ de -9,6 environ pour un four à 1 800 °C). On observe que le disque de périclase fond au niveau de points de contact avec le tungstène et que les whiskers se forment sur les bords du cristal ou à sa surface (plus froid que le point de fusion).

Le point de fusion théorique du périclase est 2 800 °C. Cependant, la température déterminée par le tungstène lors de la fusion du périclase est inférieure de plusieurs centaines de degrés. La fusion du périclase montre que la température calculée est inférieure à celle atteinte à la base du disque réfractaire. Ceci peut s'expliquer par le fait que le tungstène a une température plus élevée au centre du dispositif (là où se situe le disque) qu'à la périphérie du four (là où sont posés les points d'or, palladium et platine). La différence de température peut aussi s'expliquer par l'existence d'irrégularités sur le disque qui permet l'augmentation locale de la température.

Etant donnée la taille finale des whiskers et le temps de condensation entre le premier whisker observé et la fin de l'expérience, il est possible pour une expérience donnée de déterminer une vitesse de croissance approximative de ces whiskers. Dans le cas des whiskers de MgO, une première estimation, réalisée à partir des images a. b. et c. (prises de vue avec une mise au point strictement identique) de la Figure 49, donne une estimation de la vitesse de croissance des whiskers de MgO de 14,6 $\mu\text{m}/\text{min}$ environ (Figure 53).

L'imagerie MEB en électrons secondaires comme en électrons rétrodiffusés des whiskers de MgO (Figure 52) permet de constater la diversité de tailles et de morphologies des cristaux. On peut en effet distinguer une grande disparité dans la taille des whiskers dont les longueurs vont de quelques microns à quelques centaines de microns et les épaisseurs d'un micron à quelques dizaines de microns.

On peut également noter que si certains whiskers semblent grandir de manière rectiligne, d'autres suivent une croissance plus complexe. Lors du polissage des whiskers en résine pour les mesures à la sonde ionique, nous n'avons pas observé de preuves certaines que les whiskers soient creux. Cependant, l'imagerie MEB semble montrer que certains whiskers de MgO sont creux (Figure 54 :).

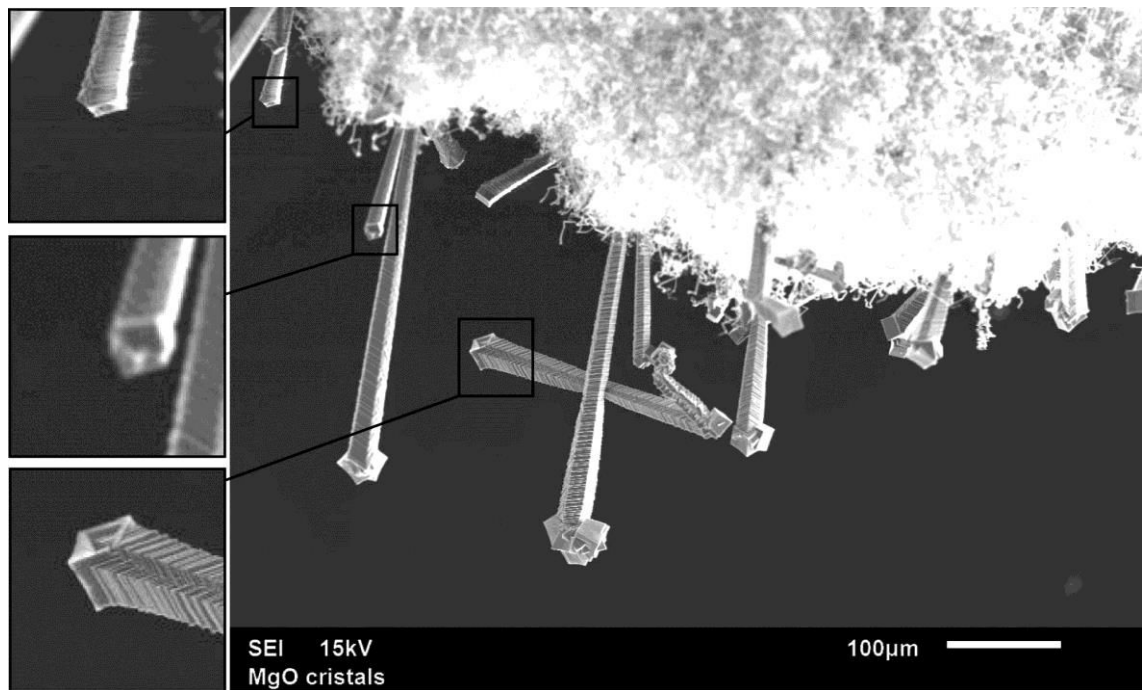


Figure 54 : Imagerie MEB de whiskers de périclase (MgO) en électrons secondaires. Certains whiskers semblent être creux lorsqu'on regarde leur pointe.

2. Cas de la forstérite

Dans le cas de la forstérite, les whiskers apparaissent lorsque la température atteint 1 640 °C à la surface du disque et dépasse 1 900 °C à la base du disque qui est en contact avec le tungstène. Ces températures sont cohérentes avec la température de fusion théorique de la forstérite (1 890 °C). La vitesse de croissance observée pour les whiskers d'olivine est légèrement inférieure à celle observée pour les whiskers de MgO puisqu'elle est calculée, en mesurant les tailles moyennes des cristaux au cours de l'expérience présentée en Figure 50 grâce aux images a. b. et c, à une moyenne de 8,5 µm/min. (Figure 55).

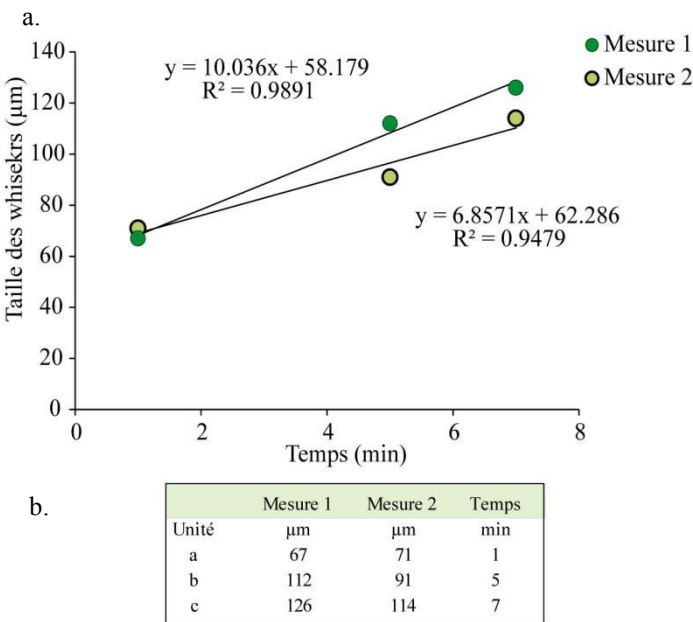


Figure 55 : Vitesse de croissance des whiskers de Mg₂SiO₄ en fonction du temps écoulé depuis l'apparition des premiers whiskers. (a) Vitesse de croissance des whiskers tirée de trois mesures de whiskers (sur les images a, b et c de la Figure 50). (b) Tableau récapitulatif des aires et des tailles mesurées sur ces trois images.

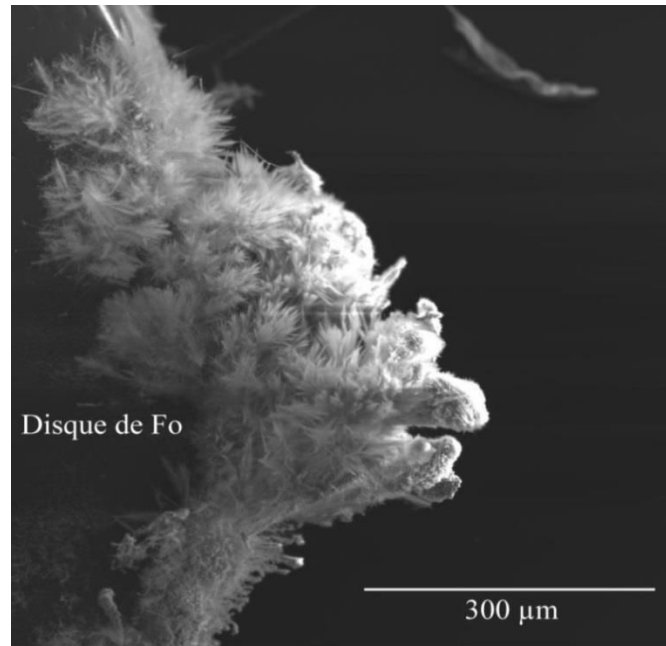


Figure 56 : Image en électrons secondaires de whiskers de Mg_2SiO_4 .

L'imagerie MEB en électrons secondaires des whiskers de Mg_2SiO_4 (Figure 56) permet également de constater que la taille des whiskers s'étale entre quelques micromètres et plus de 100 μm et que l'épaisseur des whiskers peut varier d'un ordre de grandeur (de quelques microns à quelques dizaines de microns). Les whiskers du haut de l'image sont très long et fins alors que ceux du bas de l'image semblent plus épais et plus courts. On peut donc constater que les whiskers les plus longs ne sont pas nécessairement les plus larges.

Dans les deux cas, on observe à l'échelle du micromètre, l'absence de phase amorphe (donc a priori de liquide) à proximité des whiskers.

B. Isotopie du magnésium

Les teneurs mesurées sont rassemblées en annexe (Annexe 5: Tableau récapitulatif des taux de cristallisation selon Ce et Nd et les erreurs relatives associées)

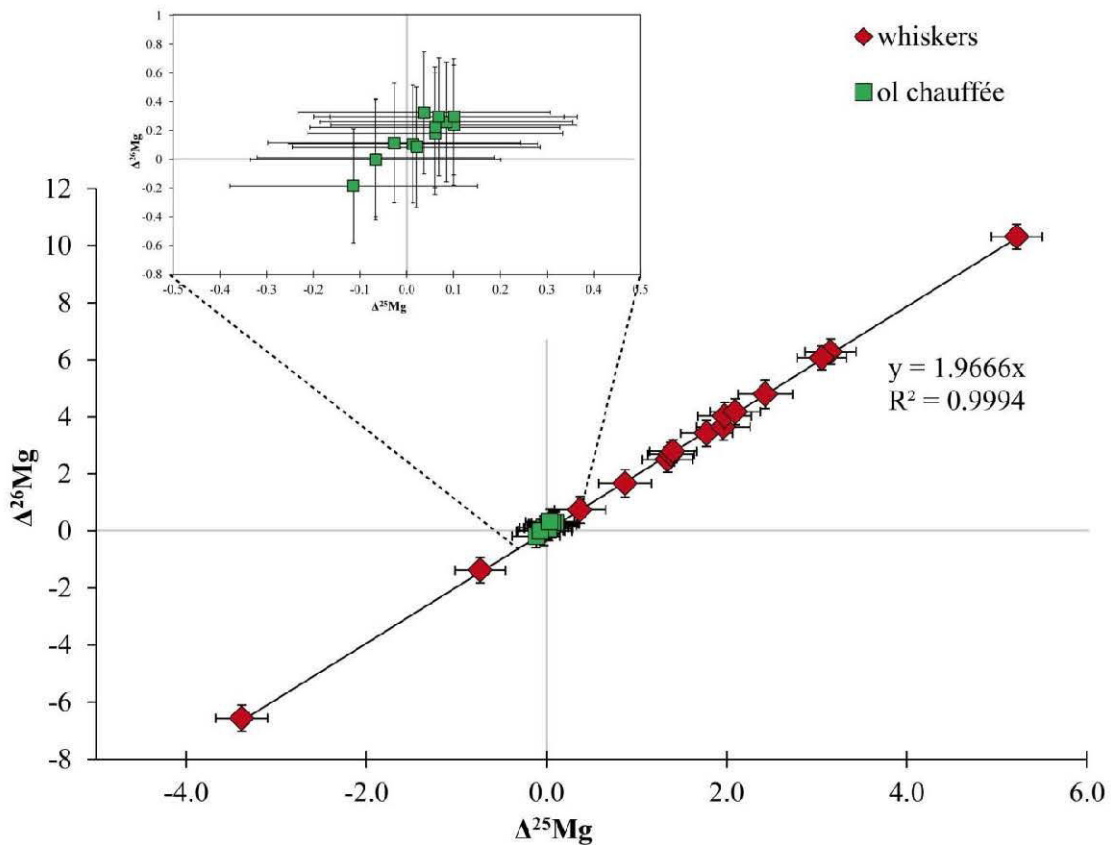


Figure 57 : $\Delta^{26}\text{Mg}$ en fonction du $\Delta^{25}\text{Mg}$ pour les disques de forstérite non chauffés, chauffés et les whiskers formés à partir de ces disques. Les ratios isotopiques mesurés pour les whiskers s'alignent sur une droite de pente 1,917 avec un $R^2=0,9988$.

Nom	InclA/OIA	InclB/OIB	InclD/OLD	InclE2/OIE2	InclE3/OIE3	InclF/OIF1	InclG/OLG	InclH1/OIH	InclH2/OIH	InclI/OII	InclJ/OIJ
Fe (%)								0.307	0.428	0.091	0.481
err %								9.70	9.86	11.99	7.59
Ca (%)	0.08	0.20	0.02	0.03		0.11	0.52				
err %	18.85	7.43	19.03	17.74		15.10	35.02				
Ti (%)	0.17	0.08	0.06	0.03	0.17	0.20	0.77				
err %	20.89	19.32	26.25	23.55	31.29	10.86	38.04				
Sc	0.30	0.21	0.20	0.17	0.35	0.38	1.13	0.01	0.01	0.05	0.23
err %	10.82	9.26	23.67	14.93	21.56	5.05	9.60	28.34	28.37	13.57	16.19
Rb	4.21	0.28	0.27	0.78	0.82	0.04	0.71				
err %	24.75	23.64	77.42	20.70	18.60	37.74	17.74				
Sr	0.74	0.13		0.00	0.25	0.01	0.43				
err %	33.14	36.97		61.89	85.15	61.17	102.47				
Zr	0.15	0.08		0.01	0.66	0.02	0.15	0.01	0.01	0.00	0.18
err %	43.92	88.61		72.47	55.13	68.52	91.85	66.49	62.83	37.38	88.16
Nb	0.30	0.03		0.02	1.27	0.01	0.05	0.02	0.02	0.04	0.33
err %	64.04	259.28		221.94	51.75	111.59	229.45	52.82	54.38	34.52	28.49
Ba	1.35	0.24		0.00	0.77	0.01	1.37	0.01	0.00	0.02	0.30
err %	33.48	76.04		69.75	43.77	46.85	38.42	49.73	51.27	14.42	17.07
La	0.18	0.10		0.00	0.32	0.03	0.05	0.00	0.00	0.01	0.11
err %	20.45	185.47		122.32	38.18	52.74	158.77	96.89	95.91	29.15	41.23
Ce	0.52	1.98		0.16	0.78	0.32	0.79	0.38	0.28	0.11	0.61
err %	16.88	55.06		19.18	27.16	17.85	15.54	11.26	10.52	12.35	12.04
Nd	0.56	36.86		0.19	0.71	0.16	0.72	0.06	0.14	0.01	0.06
err %	47.15	223.24		48.23	49.50	26.64	40.40	32.31	47.55	32.27	43.85
Sm	0.24			0.03	0.30	0.09	1.05	0.27	0.35	0.08	0.51
err %	95.70			166.08	82.58	45.17	134.27	34.01	38.09	27.27	38.12
Eu	0.28				0.28		0.04				
err %	72.41				153.82		283.03				
Gd	0.06				0.19	0.02	0.08	0.01	0.02	0.01	
err %	120.47				72.00	113.61	302.03	84.48	83.00	45.79	
Dy	0.08	0.13			0.24	0.07	0.17	0.06	0.08	0.01	0.09
err %	97.92	330.64			86.59	80.20	231.77	43.56	40.20	39.33	73.33
Er	0.02	0.39		0.01	0.15	0.04	1.15	0.01	0.06	0.00	0.05
err %	250.63	217.82		242.97	74.48	96.90	152.76	85.23	75.71	105.50	146.65
Yb	0.05	0.19		0.00	0.17	0.05	0.62	0.05	0.04	0.01	
err %	124.47	155.14		240.37	80.23	54.19	123.98	42.68	36.27	83.29	

Annexe 6: Taux de cristallisation minimum et maximum selon Ce et Nd pour chaque couple inclusion / olivine

CI											CV										
Nom	A	B	E2	E3	F	G	H1	H2	I	J	Nom	A	B	E2	E3	F	G	H1	H2	I	J
Nb									94%	93%	Nb									86%	74%
Ba					93%	100%	81%		98%	88%	Ba					87%	100%	62%		95%	69%
La	90%			87%					98%	77%	La	76%			61%					96%	48%
Ce	98%		95%	100%	98%	100%	97%	97%	98%	99%	Ce	92%		89%	99%	94%	99%	90%	91%	97%	94%
Nd	98%		91%	99%	94%		82%		97%	73%	Nd	89%		76%	92%	85%		59%		95%	40%
Sm					96%		96%	96%	98%	97%	Sm					90%		88%	86%	95%	88%
Gd									97%		Gd									94%	
Dy							91%	88%	98%		Dy							81%	75%	95%	
Yb								92%	97%		Yb								84%	94%	
CI (+err)											CV (+err)										
Nom	A	B	E2	E3	F	G	H1	H2	I	J	Nom	A	B	E2	E3	F	G	H1	H2	I	J
Nb									95%	96%	Nb									88%	81%
Ba				99%	93%	91%	81%		98%	91%	Ba				100%	87%	96%	63%		96%	74%
La	92%			94%					98%	81%	La	81%			79%					97%	54%
Ce	99%		96%	100%	99%	100%	98%	97%	99%	100%	Ce	96%		91%	100%	96%	100%	93%	93%	97%	97%
Nd	100%		94%		95%		84%		98%	77%	Nd	100%		83%		88%		64%		95%	49%
Sm					97%		98%	99%	98%	100%	Sm					92%		93%	95%	96%	98%
Gd									97%		Gd									95%	
Dy							93%	90%	98%		Dy							85%	79%	96%	
Yb								94%	97%		Yb								87%	95%	
CI (-err)											CV (-err)										
Nom	A	B	E2	E3	F	G	H1	H2	I	J	Nom	A	B	E2	E3	F	G	H1	H2	I	J
Nb									93%	90%	Nb									82%	68%
Ba					93%		80%		97%	86%	Ba					86%		61%		95%	65%
La	88%			73%					98%	73%	La	71%			34%					96%	41%
Ce	96%		94%	98%	97%	99%	96%	96%	98%	98%	Ce	87%		86%	88%	92%	95%	88%	90%	96%	90%
Nd	88%		86%	81%	92%		78%		97%	67%	Nd	66%		67%	38%	81%		52%		94%	28%
Sm					94%		92%	89%	97%	91%	Sm					87%		79%	71%	94%	74%
Gd									97%		Gd									94%	
Dy							88%	85%	97%		Dy							77%	70%	95%	
Yb								90%	96%		Yb								80%	92%	

Annexe 7 - Analyses des rapports isotopiques du Mg dans les whiskers d'olivine et les olivines parentes, à la sonde ionique). On constate que les gammes de valeurs mesurées pour le disque d'olivine chauffé (Figure 57) sont réparties sur moins de 1 ‰, donc assez proches des valeurs de l'olivine non chauffée. Les valeurs de $\Delta\text{Mg}_{\text{olc-oln}}$ sont majoritairement positives. Comme les rapports isotopiques $\delta^{25}\text{Mg}$ et $\delta^{26}\text{Mg}$ sont négatifs pour les deux olivines, cela signifie que les rapports isotopiques de l'olivine chauffée sont légèrement inférieurs à ceux de l'olivine initiale (non chauffée). L'évolution isotopique du Mg due à la formation des whiskers génère une gamme de valeurs qui évolue sur une droite de pente $1,966 \pm 0,01$. Elles se répartissent de part et d'autre des valeurs de l'olivine initiale. Les valeurs s'étendent d'environ - 4‰ à + 6 ‰ par rapport au $\delta^{25}\text{Mg}$ de l'olivine initiale, et d'environ - 7 ‰ à + 10 ‰ par rapport au $\delta^{26}\text{Mg}$ de l'olivine initiale. La majorité des mesures montrent donc un enrichissement en éléments lourds par rapport à l'olivine départ, deux mesures montrent un fractionnement nul par rapport à l'olivine initiale et deux mesures montrent un enrichissement en éléments légers. Ceci représente un étalement significatif par rapport aux barres d'erreurs.

IV. DISCUSSION

A. Un nouvel environnement propice à la croissance des cristaux de périclase

La synthèse de whiskers n'étant pas l'objet principal de cette thèse, peu d'expériences ont été réalisées sur le sujet. Néanmoins, les résultats présentés ici nous permettent de définir un nouvel environnement propice à la croissance de whiskers de périclase.

Pour ce qui est des whiskers de MgO, nous avons développé un protocole de synthèse de cristaux purs pouvant mesurer plusieurs centaines de micromètres de long, sans l'intervention de liquide, en milieu réduit ($\log f_{\text{O}_2} = -7$ environ) et à une température nettement supérieure à celle nécessaire dans les autres protocoles de synthèse qui ne dépasse jamais 1 000 °C et est même souvent inférieure (entre 100 °C et 700 °C). Ce protocole est également assez rapide par rapport à ceux présentés dans l'introduction de ce chapitre puisque les whiskers atteignent une taille de plusieurs centaines de micromètres en moins d'une heure (alors que les autres protocoles peuvent durer plusieurs heures voire plusieurs jours). De par le fait que la synthèse se déroule dans la platine chauffante, elle est observable in situ. Les hublots présents sur la platine permettent de contrôler visuellement l'état de la synthèse, ainsi que l'orientation des cristaux, leur taille, la vitesse de croissance et l'état général de l'enceinte. Ceci permet donc une optimisation très rapide d'un protocole, d'une part car l'expérience peut être interrompue dès que les cristaux ont atteint la taille souhaitée, d'autre part parce que certains paramètres contrôlant la croissance (flux de gaz et température notamment), peuvent être modifiés en temps réel et leurs effets observés immédiatement. Ce protocole est donc extrêmement adaptable aux besoins de l'utilisateur.

B. Nouveau protocole de synthèse de cristaux d'olivine en milieu réduit et à très haute température

En ce qui concerne l'olivine, nous avons également développé un protocole de synthèse de cristaux purs en milieu réduit, sans intervention de liquide, de courte durée (moins d'une heure), à très haute température et observable in situ. Lorsque Kobatake et collaborateurs décrivent les whiskers formés par condensation (*Kobatake et al., 2008*), ils insistent sur le fait que ceux-ci ont la morphologie typique des cristaux formés à partir de vapeur via une phase liquide (le mécanisme VLS). Les autres cristaux synthétisés par ces auteurs sont facettés et ne présentent pas les caractéristiques des whiskers. Les cristaux synthétisés dans la platine, à l'inverse, sont bien des whiskers mais ne présentent pas de signe d'implication d'un mécanisme VLS (pas de goutte de verre sur les faces des cristaux ni à leur base). Le processus de formation des whiskers de Kobatake et collaborateurs est donc vraisemblablement différent de celui permettant la formation de nos whiskers de forstérite.

En termes de rapports isotopiques, l'olivine chauffée présente des valeurs légèrement plus faibles que celles de l'olivine initiale (non chauffée).

Si l'on considère uniquement un procédé d'évaporation, l'olivine chauffée subit l'évaporation de ses éléments légers et donc s'enrichit en éléments lourds par rapport à l'olivine initiale. Dans ce cas, les valeurs de l'olivine chauffée devraient être plus élevées que celles de l'olivine non chauffée et $\Delta^{25}\text{Mg}_{\text{olc-oln}}$ et $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{olc-oln}}$ devraient être négatifs. A l'inverse, ils sont plutôt positifs.

L'olivine initiale a été formée par chauffage au laser d'un barreau fritté (on parle de "*floating zone*"). Peu d'études existent sur le sujet mais une étude montre que lors de la formation de cristaux de silice par *floating zone* (*Morishita and Satoh, 2003*), on observe un fractionnement et une zonation des isotopes du silicium. Ces auteurs suggèrent que ce fractionnement dépend des conditions de croissance, de la vitesse de rotation et du facteur de fractionnement entre le cristal et son liquide. Dans la mesure où la dispersion des rapports $\delta^{25}\text{Mg}$ et $\delta^{26}\text{Mg}$ mesurées dans l'olivine initiale est de moins d'1 ‰ (Annexe 7), ce qui est supérieur à l'écart enregistré entre l'olivine initiale et l'olivine chauffée, on peut se demander si l'écart observé n'est pas simplement un artéfact de la fabrication du barreau de l'olivine.

Les whiskers issus de la chauffe d'olivine présentent quant à eux des rapports isotopiques répartis selon une droite sur laquelle on trouve également les valeurs des ratios isotopiques du disque d'olivine dont ils sont issus. Cette répartition des valeurs selon une même droite de pente ≈ 2 montre que lors de leur formation, les whiskers ont enregistré des fractionnements isotopiques dépendants de la masse (*White, 2005*). Ceci suggère que ces cristaux se forment par évaporation (enrichissement du gaz en éléments légers) et condensation (enrichissement des cristaux en éléments lourds). L'absence d'observation de verre ou de goutte sur les whiskers suggère que la formation des cristaux a eu lieu sans intervention de liquide.

La majeure partie des mesures indique un fractionnement nul ou enrichi en éléments lourds par rapport à l'olivine de départ. Dans les cas d'une évaporation, on s'attend à enrichir le gaz

en éléments légers plutôt qu'en éléments lourds. Lors d'une recondensation, ce sont préférentiellement les éléments lourds qui se condensent. À l'équilibre, le fractionnement des whiskers après condensation devrait donc être plus léger, ou nul par rapport à l'olivine évaporée. Afin que le fractionnement isotopique des whiskers soit enrichi en éléments lourds, il faudrait que le fractionnement lié à l'évaporation de l'olivine soit moins important que celui lié à la condensation. Aux températures auxquelles ont lieu nos expériences, le fractionnement du Mg augmente avec la diminution de la température (*Dominguez et al., 2010*). Il est donc possible que lors de la recondensation des cristaux, à 300 °C de moins que sous le cristal d'olivine, le fractionnement soit assez important pour enrichir les whiskers en éléments lourds par rapport à l'olivine de départ. De plus, étant donné la vitesse de croissance des whiskers, ceux-ci n'ont sans doute pas grandi à l'équilibre avec le gaz environnant. Les phénomènes cinétiques contrôlant leur formation ne permettent pas nécessairement un fractionnement idéal tel que décrit par la thermodynamique.

Ce fractionnement total observé dans nos whiskers est d'environ 20 ‰ pour $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{wh-oln}}$. D'après le modèle de fractionnement du ^{26}Mg lors de l'évaporation de la forstérite dans un gaz de composition nébulaire non fractionné et à une pression totale de 10^{-3} bar, présenté par Tsuchiyama et collaborateurs (*Tsuchiyama et al., 1999*), ce résultat correspond à un fractionnement partiel plutôt qu'à un fractionnement de Rayleigh, ce qui est cohérent, d'après ces mêmes auteurs, avec un phénomène d'évaporation à haute température ayant lieu en quelques minutes à dizaines de minutes pour des petits volumes d'olivine évaporés.

C. Absence de liquide lors de la formation des cristaux

Ces premières expériences de synthèse de whiskers d'olivine à haute température, à 1 atm en environnement réduit et uniquement à partir d'olivine suggèrent qu'il est possible de faire croître des cristaux d'olivine dans du gaz à haute température sans impliquer la présence d'un liquide en contact direct avec les cristaux. Nos résultats confirment donc ceux obtenus par (*Zampiva et al., 2014*). Dans la mesure où il est aussi possible de synthétiser des whiskers à l'aide de liquide, parce qu'ils servent de germe au whisker (*Kim and Shim, 2007*) ou parce que les cristaux poussent à partir d'une goutte (*Kobatake et al., 2008*), ces résultats tendent à conforter le consensus général qui suggère qu'il est possible de synthétiser des whiskers par différents procédés dépendant des conditions environnantes : la pression, la température, la $f\text{O}_2$, la nature des précurseurs (en termes d'assemblage atomique et d'affinité moléculaire) et leur état (solide, liquide, gaz).

D. Implications sur la formation des olivines extra-terrestres

Les cristaux ne semblent pas se former à l'aide de liquide. En conséquence, on peut supposer que les whiskers observés dans la matrice de chondrites sont des cristaux qui ont poussé dans un environnement sursaturé en éléments nécessaires à leur formation (Mg, O et Si pour la forstérite). De plus, tous les whiskers de la littérature à notre connaissance ont besoin d'un substrat pour grandir, de nature identique ou différente de la leur. Ils ont donc forcément poussé à partir d'une génération antérieure de cristaux. À ce titre, malgré le fait qu'ils se soient

formés par condensation, il est donc possible qu'ils ne représentent pas la génération la plus primitive de cristaux.

Cependant, l'existence de whiskers dans les chondrites tend à prouver que certains cristaux d'olivine se sont bel et bien formés par condensation.

Dans la mesure où les whiskers formés dans la platine chauffante croissent relativement rapidement, on peut également attendre qu'en prolongeant l'expérience, ceux-ci puissent murir pour ne plus former qu'un plus grand cristal (mesurant une centaine de μm), qui pourrait atteindre une homogénéité structurale à l'occasion d'un passage à haute température. Cela permettrait alors de former, par condensation, des cristaux de taille comparable à ceux observés dans les chondrites. Dans ce cas, certains cristaux observés dans les chondrites, de taille supérieure aux whiskers, ont pu se former par condensation, comme les cristaux présents dans les CAI (*Davis et al., 2005 et références incluses*) ou les AOA (agrégats d'olivine améboïdes) (*Scott and Krott, 2014 et références incluses*), dont l'origine par condensation est supposées. Néanmoins, dans le cadre de la formation des chondres, il reste à expliquer la taille des cristaux et la formation d'inclusions vitreuses. En particulier, la formation d'inclusions riches en sodium (très volatil à haute température), dont nous avons montré qu'elles se sont vraisemblablement formées au moment de la formation des olivines (*Florentin et al., en révision*), nécessite une pression partielle très élevée en sodium (et donc élevée en générale) dans l'environnement direct de formation des cristaux, ce que l'on trouve difficilement dans la nébuleuse solaire (*Fedkin and Grossman, 2013*).

E. Implication pour la synthèse industrielle de whiskers

Ce protocole permet une synthèse avec un minimum de perte, puisque d'une part une quantité assez faible d'olivine semble être perdue par fusion, et que d'autre part, il est possible de récupérer et recycler, après expérience, les cristaux qui n'ont pas été évaporés pour former des whiskers. Cependant, nous avons vu que lors de leur formation, les whiskers présentaient un fractionnement isotopique lié à l'évaporation de leur cristal père et à leur propre condensation. Les applications possibles pour ces whiskers doivent donc tenir compte de l'hétérogénéité isotopique des whiskers entre eux et même peut-être au sein des whiskers eux-mêmes. Les cristaux peuvent atteindre des tailles considérables (plusieurs centaines de micromètres) en moins d'une heure, ce qui fait de ce protocole l'un des plus rapides de la littérature.

Cependant, la nécessité d'atteindre une température élevée peut se révéler être un problème en termes énergétiques, bien que la synthèse semble fonctionner grâce à l'existence d'un gradient au sein du four (ce qui permet de ne pas avoir à le chauffer de manière homogène dans le cadre d'une production à l'échelle industrielle).

De plus, la forme complexe des whiskers et en particulier la variété d'angles observés lors de leur croissance peut aussi être un problème si les whiskers sont synthétisés à des fins d'optique ou de mécanique.

V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

A. Conclusions

Au cours de cette étude nous avons mis en place un nouveau protocole expérimental afin de synthétiser des whiskers à priori purs de forstérite et de périclase dont la croissance est observable et dont la température et l'atmosphère sont contrôlables in situ. Ces whiskers sont formés à partir de cristaux purs, respectivement de forstérite ou de périclase à haute température ($>2\,800\text{ °C}$) et en environnement réduit. Ce protocole atteint donc des températures jamais atteintes dans d'autres protocoles de la littérature et ne nécessite pas de mélange de matériel, ni de nettoyage des produits. De plus, les cristaux se forment avec un taux de croissance relativement rapide.

Ce protocole permet de synthétiser des cristaux de 100 à 300 μm de long, et quelques μm d'épaisseur, dont certains semblent creux, en une heure.

Il semble possible de synthétiser ces whiskers sans intervention de phase liquide.

Dans le cas des whiskers d'olivine, cette synthèse nous permet de proposer de nouvelles contraintes quant à la formation des whiskers observés dans les chondrites.

B. Perspectives

Les résultats présentés ici ne sont encore que des résultats préliminaires, qui posent d'ores et déjà de nombreuses questions et ouvrent de nombreuses portes présentées dans les paragraphes suivants.

1. Synthèse de whiskers et croissance contrôlée

De par le fait que la croissance des whiskers peut être contrôlée en temps réel, et observée au microscope, l'étude de whiskers de silicates et d'oxydes présentée ici, pourrait permettre d'aborder la question du mécanisme de formation des whiskers sous un nouvel angle. En effet, en utilisant la platine il est possible de contrôler la vitesse de croissance des whiskers et de localiser précisément les sites de croissance.

2. Un outil pour étudier le mécanisme de la formation des whiskers

L'utilisation de la platine chauffante permet d'observer in situ la croissance des whiskers. On peut donc imaginer la mise en place de protocoles permettant de localiser plus précisément le lieu de démarrage de croissance des whiskers.

Du fait de la configuration de la platine, et de son double gradient de température horizontal et vertical, on peut également imaginer des protocoles permettant de déterminer si la direction de croissance de whiskers (ainsi que l'orientation des angles observés au sein des whiskers) peut être contrôlée. En installant les filaments de tungstène différemment, on peut aussi

imaginer contrôler davantage le gradient au niveau du disque lui-même afin de mieux contrôler les paramètres de formation des whiskers.

3. Une nouvelle approche pour l'étude structurale des olivines

L'étude des faces des whiskers (d'olivine notamment) pourrait également permettre de mettre en relation la croissance de ces cristaux avec la structure particulière de l'olivine. En effet, comme trois axes distincts composent sa maille, il pourrait être intéressant de savoir comment est orienté le whisker et si sa croissance est favorisée dans un axe par rapport à un autre.

4. Vers un nouveau modèle de formation des cristaux à partir de gaz

Il serait intéressant de prolonger les expériences sur des durées plus longues, ou à température constante afin d'appréhender l'évolution des whiskers, individuellement comme collectivement. Est-il possible que ceux-ci puissent murir à la manière des cristaux dendritiques pour finir par former des cristaux automorphes ?

D'autre part, l'étude d'autres conditions expérimentales (pression, atmosphère, filament, taille et nature de l'échantillon de départ etc.) pourrait permettre de mieux appréhender les conditions optimales de croissance de ces whiskers et donc permettre de poser des contraintes sur leurs conditions de formation ainsi que celles des whiskers observés dans les chondrites.

L'idée du murissement des whiskers pourrait être poussée afin de savoir s'il est possible de former des cristaux de tailles et surtout de formes comparables à celles des AOA. Pour les agrégats d'olivines améboïdes (AOA), supposés formés par condensation, que l'on trouve dans les chondrites, le ratio $\delta^{26}\text{Mg}$ des AOA a été mesuré dans une étude récente (*Krot et al., 2014*). Ces ratios ont été mesurés dans les anorthites de six AOA riches en anorthite de la météorite Acfer 214 (CH), ce qui rend compliqué la comparaison avec nos expériences. On peut toutefois noter qu'ils présentent une dispersion de données sur 240 ‰, ce qui est dix fois supérieur à nos observations (réparties sur 20 ‰ environ). L'absence de données en $\delta^{25}\text{Mg}$ ne permet pas une comparaison complète, cependant, dans la mesure où, à haute température, le fractionnement du Mg augmente avec la diminution de la température (*Dominguez et al., 2010*), il est possible qu'un tel fractionnement soit accessible à plus basse température.

CONCLUSIONS

Cette étude permet de mieux appréhender les inclusions vitreuses piégées dans les olivines magnésiennes des chondres de type I d'Allende. Grâce à l'acquisition de teneurs chimiques globales en éléments majeurs, en volatils ainsi qu'en éléments traces pour les inclusions et leurs olivines hôtes, elle permet d'ajouter un faisceau d'arguments supplémentaires en faveur d'une origine magmatique et héritée plutôt que qu'une origine magmatique au sein du chondre ou encore une origine gazeuse pour ces olivines.

- Des images chimiques en 3D ainsi que des profils chimiques en profondeur ont pu être tracés pour la première fois au sein des inclusions, avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres. Ces profils ont permis d'étudier le comportement chimique des éléments majeurs à l'interface entre l'inclusion et son olivine hôte. Les résultats montrent que les inclusions naturelles d'Allende possèdent un comportement chimique semblable à celui d'inclusions magmatiques, piégées dans des olivines synthétisées par cristallisation lente dans un magma de composition CMAS. En particulier, on remarque l'absence de couche limite à l'interface entre l'inclusion et son olivine hôte. Ce comportement similaire suggère que les deux types d'olivines ont été formés par le même procédé, ici une cristallisation magmatique permettant aux olivines de croître lentement en conservant un équilibre métastable avec leur environnement proche. Ceci signifie que les olivines magnésiennes des chondres pourraient s'être formées dans un environnement magmatique à refroidissement lent, comme par exemple un planétésimal fondu (comme le suggère la texture des olivines), et que les inclusions piégées dans les chondres de type I sont à même d'avoir enregistré des informations sur l'environnement de croissance de l'olivine.

Pour ce qui concerne la technique d'imagerie 3D en elle-même, ces premiers résultats permettent d'accéder à une précision chimique de quelques dizaines de nanomètres pour des éléments majeurs, mais il est possible d'imaginer la mesure d'éléments trace, ou légers, voire même d'isotopie, afin d'étudier par exemple des processus de zonation ou de diffusion.

- Les teneurs globales en éléments majeurs ont également été mesurées dans les inclusions d'Allende (CV3) et de Jbilet Winselwan (CM2), ainsi que, pour la première fois les teneurs en volatils (Cl et S). Ces teneurs en éléments majeurs s'inscrivent dans la gamme des teneurs déjà présentes dans la littérature, ce qui signifie qu'Allende présente des inclusions représentatives des autres chondrites étudiées. Afin de remonter à la composition initiale des inclusions, celles-ci ont été placées dans une platine ultra-haute température et chauffées avec leurs olivines hôtes. Après la chauffe, les inclusions contiennent encore jusqu'à 3,79 wt% de Na_2O qui est pourtant un élément volatil à de telles températures. Ceci suggère que les inclusions fonctionnent en système fermé et qu'elles ont ainsi pu piéger les environnements de formations de leurs hôtes. Le fait que le sodium ne s'évapore pas à haute température permet aussi de s'assurer qu'il ne s'agit pas d'un apport de sodium lié à un procédé d'altération postérieur à la formation des olivines. Du fait que le sodium est un élément volatil à la température de formation des olivines, la richesse des inclusions en sodium peut difficilement

s'expliquer par une origine gazeuse des olivines ou une formation des olivines à partir de la mésostase du chondre. En effet, une pression partielle importante en Na est nécessaire pour conserver autant de Na_2O dans l'environnement proche de l'olivine. Comme suggéré par de nombreuses études (Alexander, 2008 ; Sanders et Scott, 2012, Faure et Tissandier, 2014; Faure et al., 2017), un planétésimal ou une zone d'impact sont les deux lieux les plus propices à la formation d'olivines dans de telles conditions de pressions partielles en sodium.

Ces résultats permettent également de souligner que l'origine du sodium présent dans les chondres est sans doute complexe, en cela que l'on peut distinguer deux sources de sodium : (1) une source gazeuse, montrée par une entrée tardive de sodium dans les chondres à partir d'un gaz, également riche en silice et enregistrée dans les verres des mésostases des chondres et (2) une origine magmatique, primaire, du sodium piégé lors de la formation des cristaux d'olivine et conservé dans les inclusions vitreuses des chondres de type I.

Enfin, les résultats montrent également une répartition hétérogène du sodium dans les inclusions vitreuses. Ces enrichissements variables (les inclusions dans Allende sont plutôt riches en Na_2O alors que celles contenues dans Jbilet Winselwan sont toutes pauvres en Na_2O) pourraient s'expliquer par fusion partielle ou par impacts entre différents objets. La variabilité du sodium au sein des inclusions provenant d'une même chondrite, voire d'un même chondre, pourrait également s'expliquer par une vie courte du planétésimal et un grand nombre d'impacts empêchant l'homogénéisation de celui-ci.

- Les mesures de REE dans les inclusions vitreuses et leurs olivines hôtes, issues de chondres d'Allende, doublent presque la base de données déjà présente dans la littérature. Ces nouvelles données sont plus précises que celles acquises jusqu'ici, ce qui rend compliquée toute comparaison avec des données de la littérature. Ces mesures nous renseignent néanmoins sur les conditions de formation des olivines contenant ces inclusions.

Les résultats montrent des teneurs en REE dans les inclusions plus riches que leurs olivines. Dans la littérature comme dans cette étude, les coefficients de partage varient de deux à trois ordres de grandeur pour des objets similaires. Les coefficients de partage calculés au cours de cette étude sont toutefois plus élevés que ceux de la littérature, ce qui signifie que les olivines sont riches en REE par rapport aux inclusions qu'elles contiennent (par rapport aux coefficients de partage de la littérature). Cet enrichissement pourrait s'expliquer par les basses teneurs en MgO du liquide dans lequel l'olivine poursuit sa cristallisation dans des conditions proches d'un équilibre métastable.

Grâce aux teneurs en REE dans les olivines et les inclusions, un taux de cristallisation a pu être calculé, en considérant un liquide initial de composition CI puis CV. À partir de ces taux de cristallisation, il est possible de déterminer la composition en éléments majeurs des liquides parents théoriques d'un couple olivine / inclusion. Les compositions calculées suggèrent plutôt la croissance des olivines et le piégeage des inclusions dans un océan

magmatique de composition CV, néanmoins une cristallisation à partir d'un planétésimal de composition CI différencié par évaporation est également possible.

De plus, les compositions des liquides parents théoriques de ces olivines correspondent aux prédictions des études expérimentales reproduisant la gamme de compositions "exotiques" des inclusions vitreuses. Ceci permet donc non seulement de confirmer, par une nouvelle méthode, les prédictions de ces études mais aussi de préciser le champ compositionnel du magma parent des olivines (au moins pour le cas d'Allende). A partir de ce liquide de composition proche de la composition globale des CV, il semble donc possible de cristalliser des olivines à des températures entre 1 500 et 1 600 °C, en piégeant des inclusions dont les compositions échantillonnent toute la gamme présente dans la littérature (Al-rich, Al-poor, Na-rich), grâce à l'évolution, dans le temps et selon la profondeur, du magma dans lequel se forment les olivines.

Dans le cas de la météorite Allende, un magma initial correspondant à une composition globale de CV suggère que la chondrite a pu se former à partir d'un impact d'un planétésimal de composition globale CV. La formation d'une chondrite à partir de la pulvérisation d'un planétésimal permettrait également d'expliquer la complémentarité entre chondre et matrice souvent observée au sein des chondrites (*Palme et al., 2015*).

Cette étude permet donc de compléter les études expérimentales réalisées sur les inclusions vitreuses des chondres, en apportant un nouveau faisceau d'arguments, tous en faveur de la formation des olivines des chondres par un procédé magmatique de cristallisation lente d'olivine en équilibre métastable dans un magma de composition chondritique (ici plutôt de composition CV). La formation des olivines par ce procédé, suggéré par plusieurs études expérimentales, est donc confirmée et même précisée par l'étude chimique des inclusions et de leurs hôtes (absence de couche limite, comportement du sodium, répartition des REE). Ce procédé permet en effet d'expliquer l'ensemble de la gamme compositionnelle observée au sein des inclusions. La formation des chondres, puis des chondrites, par projections d'impact de planétésimaux de ce genre, pourrait permettre d'expliquer la complémentarité chondre / matrice souvent observée au sein des chondrites.

D'un point de vue technique, ce projet a également été le théâtre du développement d'une nouvelle platine chauffante haute température, permettant de réaliser des expériences à des températures dépassant 2800°C et en environnement neutre à réduit, avec observation in situ des échantillons au microscope. Cette platine ouvre la porte à un nouveau champ d'études, à la fois parce que c'est la première à atteindre une telle température, mais aussi parce qu'elle permet des expériences en milieu réduit.

De plus, la disposition de l'échantillon sur le porte échantillon permet l'existence d'un gradient thermique à la fois latéral et sur l'axe vertical, qui permet d'étudier la migration d'inclusion ou la croissance cristalline.

Lors du développement de cette platine, la formation de whiskers de périclase et d'olivine a pu être observée. Grâce à la facilité de leur synthèse dans cette patine, leur vitesse de croissance a pu être contrainte.

La poursuite de l'étude de ces whiskers permettra (1) de contraindre les paramètres adéquats pour leur synthèse, (2) de pouvoir étudier en détail la naissance de ces cristaux, qui reste assez mal comprise dans la communauté scientifique aujourd'hui.

RÉFÉRENCES

- Adams, F., & Barbante, C., 2012. History and present status of imaging analysis. *Talanta*. **102**, 16–25. doi: 10.1016/j.talanta.2012.06.057
- 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. doi: 10.1126/science.1156561
- Amelin, Y., Krot, A.N., Hutcheon, I.D., Ulyanov, A.A., 2002. Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminium-rich inclusions. *Science*. **297**, 5587, 1678-1683.
- Amelin, Y., Kaltenback, A., Iizuka, T., Stirling, C.H., Ireland, T.R., Petaev, M., Jacobsen, S.B., 2010. U-Pb chronology of the Solar System's oldest solids with variable $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$. *Earth and Planetary Science Letters*. **300**, 343-350.
- Anders, E., Grevesse, N., 1989., 197-214. Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **53**
- André, P., Ward-Thompson, D., Barsony, M., 1993. Submillimeter continuum observations of ρ ophiuchi A: the candidate protostar VLA 1623 ans prestellar clumps. *The astrophysical Journal*. **406**, 122-141.
- Asphaug, E., Jutzi, M., Movshovitz, N., 2011. Chondrule formation during planetesimal accretion. *Earth and Planetary Science Letters*. **308(3-4)**, 369–379. doi: 10.1016/j.epsl.2011.06.007
- Baker, G., 1957. Angular bends in whiskers. *Acta Metallurgica*. **5**, 353-357.
- Baker, J.A., Schiller, M., Bizzarron M., 2012. ^{26}Al - ^{26}Mg deficit dating ultramafic meteorites and silicate planetesimal differentiation in the early Solar System ? *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **77**, 415-431.
- Barsoum, M., Hoffman, E., Doherty, R., Gupta, S., Zavaliangos, A., 2004. Driving force and mechanism for spontaneous metal whisker formation. *Physical Review Letters*. **93**, 20.
- Bédard, J.H., 2005. Partitioning coefficients between olivine and silicate melts. *Lithos*, **83**, 394-419.
- Blinova, A., Herd, D.K., 2009. Experimental study of polybaric REE partitioning between olivine, pyroxene and melt of the Yamato 980459 composition: insights into the petrogenesis of depleted shergottites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 3471-3492.
- Bowen, N. L., Schairer, J.F., 1936. The problem of the intrusion of dunite in the light of the olivine diagram. *Report of XVI international geological congress, Washington*. **886**.
- Bradley, J.P., Brownlee, D.D., Veblen, D.R., 1983. Pyroxene whiskers and platelets in interplanetary dust: evidence of vapour phase growth. *Nature*. **301**, 473-477.
- Bradley, J.P., 1988. Analysis of chondritic interplanetary dust thin-sections. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **52**, 4, 889-900.
- Brubaker, B.D., April 1970. (The Down Chemical Company), US patent 3711599, 13.

- Burkhardt, C., Kleine, T., Bourdon, B., Palme, H., Zipfel, J., Friedrich, J.M., Ebel, D.S., 2008. Hf-W mineral isochron for Ca,Al-rich inclusions: Age of the solar system and the timing of core formation in planetesimals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **72**, 6177-6197.
- Burkhardt, C., Kleine, T., Dauphas, N., Weiler, R., 2012. Nucleosynthetic tungsten isotope anomalies in acid leachates of the Murchison chondrite : implications for Hafnium-Tungsten chronometry. *The Astrophysical Journal Letters*. **753:L6**, (6pp).
- Butler, R.F., 1972. Natural remnant magnetization and thermomagnetic properties of the Allende meteorite. *Earth and Planetary Science Letters*. **17**, 120-128.
- Carporzen, L., Weiss, B.P., Elkins-Tanton, L.T., Shuster, D.L., Ebel, D., Gattacceca, J., 2011. Magnetic evidence for a partially differentiated carbonaceous chondrite parent body. *Proceedings of the National Academy of Science of the U. S. A.* **108**, 16, 6386-6389.
- 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, K., Wilcox, G., 2005. Observations of the spontaneous growth of tin whiskers on tin-manganese alloy. *Physical Review Letters*. **94**, 66104.
- Chen, S., Zhang D., Li, J., Sun G., 2014. In-situ formation of MgO whiskers on the surface of magnesium. *Powder Technology*. **253**, 677-680.
- Chen, Y., Provost, A., Schiano, P., Cluzel, N., 2011. The rate of water loss from olivine-hosted melt inclusions. *Contribution to mineralogy and petrology*. **162**, 625-636.
- Cheng, Y.T., Weiner, A.M., Wong, C.A., Balogh, M.P., Lukitsch, M.J., 2002. Stress-induced growth of bismuth nanowires. *Applied Physics Letters*. **81**, 3248-3259.
- Ciesla, F.J., Hood, L.L., Weidenschilling, S.J., 2004. Evaluating planetesimal bow shock as site for chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Science*. **39**, 11, 1809-1821.
- Connolly, H.C.Jr, Desch, S.J., 2004. On the origin of the "kleine Kügelchen" called Chondrules. *Chem. Erde*. **64**, 95-125.
- Connolly, H.C.Jr, Hewins, R.H., 1995. Chondrules as products of dust collisions with totally molten droplets within a dust-rich nebular environment: An experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **59**, 15, 3231-3246.
- Connelly, J.N., Bizzarro, M., Krot, A.N., Nordlunds, A., Wielandt, D., Ivanova, M.A., 2012. The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science*. **338**, 651-655.
- Crutcher, R.M., 2004. What drives a star formation. *Astrophysics and Space Science*. **292**, 225-237.
- Danyushevsky, L. V, McNeill, A. W., Sobolev, A. V., 2002. Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications. *Chemical Geology*. **183(1-4)**, 5-24.

- Davis A.M., Alexander, C.M.O'D., Nagahara, H., Richter, F.M., 2005. Evaporation and Condensation During CAI and Chondrule formation, in *Chondrites and the Protoplanetary Disk, ASP Conference Series* (Eds. Krot A.N., Scott, E.R.D. and B. Repurth), 341.
- Davis, A. M., McKeegan, K. D., 2014. *Short-Lived Radionuclides and Early Solar System Chronology. Treatise on Geochemistry* (2nd ed., Vol. 1). Elsevier Ltd, 361-395. doi: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00113-3
- Davy, H. (1822). On the State of Water and Aeriform Matter in Cavities Found in Certain Crystals. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. **112**, 367-376.
- 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**(2), 183–207. doi: 10.1111/j.1945-5100.2002.tb01104.x
- Desch, S. J., Morris, M. A., Connolly, H. C. J., Boss, A. P., 2010. A Critical Examination of the X-Wind Model for Chondrule and Calcium-rich, Aluminum-rich Inclusion Formation and Radionuclide Production. *The Astrophysical Journal*. **1996**, 692–711. doi: 10.1088/0004-637X/725/1/692
- 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**(7), 1139–1156. doi:10.1111/j.1945-5100.2012.01357.x
- Dette S.S., Stelzer, T., Jones, M.J., Coquerel, G., Ulrich, J., 2010. Fascinating control of crystalline microstructures. *Chemical Engineering Research and Design*. **88**, 1158-1162.
- Dodd, R. T., 1969. Metamorphism of the ordinary chondrites: A review. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **33**, 161–203.
- Dominguez, G., Wilkins, G., Thiemens, M.H., 2010. Modeling the isotopic fractionation of magnesium and calcium in high temperature thermal gradients from first principles. *41th Lunar and Planetary Science Conference*. Abstract n° 2123.
- Druitt, T.H., Mercier, M., Florentin, L., Deloule, E., Cluzel, N., Flaherty, T., Médard, E., Cadoux, A., 2016. Magma storage and Extraction Associated with Plinian and Interplinian Activity at Santorini Caldera (Greece). *Journal of Petrology*. **57**(3), 461-494.
- Ebel, D. S., Grossman, L., 2000. Condensation in dust-enriched systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **64**(2), 339–366.
- Ellis, W., Gibbons, D., Treuting, R., 1958. In *Growth and Perfection of Crystals* (Eds. Doremus, R.H., Roberts, B.W., Turnbull, D.), John Wiley, New-York, 1958, 102-120.
- Elkins-Tanton, L. T., Weiss, B., P., Zuber, M. T., 2011. Chondrites as samples of differentiated planetesimals. *Earth and Planetary Science Letters*. **305**, 1-10. doi: 10.1016/j.epsl.2011.03.010
- Ercker, L., 1574. *Beschreibung allerfürnemisten mineralischen*.
- Eshelby, J.D., 1953. A tentative theory of metallic whisker growth. *Physical Review*. **91**, 755-756.

- Faure, F., Schiano, P., 2005. Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation. *Earth and Planetary Science Letters*. **220**, 331-344.
- 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*. **319-320**, 1–8. doi: 10.1016/j.epsl.2011.12.013
- Faure, F., Tissandier, L., 2014. Contrasted liquid lines of descent revealed by olivine-hosted melt inclusions and the external magma. *Journal of Petrology*. **35**, 1779-1798. doi: 10.1093/petrology/egu041
- Faure, F., Tissandier, L., Florentin, L., Devineau, K., in press. A magmatic origin for silica-rich glass inclusions hosted in porphyritic magnesian olivines in chondrules: an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. doi: 10.1016/j.gca.2017.01.034
- Fedkin, A. V., Grossman, L., Ciesla, F. J., Simon, S. B., 2012. Mineralogical and isotopic constraints on chondrule formation from shock wave thermal histories. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **87**, 81–116.
- Fedkin, A. V., Grossman, L., 2013. Vapor saturation of sodium: Key to unlocking the origin of chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **112**, 226–250.
- Fisher R.M., Darken, L.S., Carroll, K.G., 1954. Accelerated growth of tin whiskers. *Acta Metallurgica*. **2(3)**, 368-369.
- Florentin, L., Faure, F., Tissandier, L., Deloule E., Lequin, D., 2016. Heated olivine-hosted glass inclusions from Allende CV3 meteorite: insight on chondrules origin. *Lunar Planet. Sci. XLVII*. Lunar Planet. Inst., Houston.#1863 (abstr.).
- Florentin L., Faure F., Deloule E., Tissandier, L., Gurenko, A., Lequin, D., en révision. Origin of Na in glass inclusions hosted in olivine from Allende CV3 and Jbilet Winselwan CM2: implications for chondrule formation. *Earth and Planetary Science Letters*.
- Frank F.C., 1953. On Tin whiskers. *Philosophical magazine*. **44(355)**, 854-860.
- Franks, J., 1956. Metal whiskers. *Nature*. **177**, 984.
- Frezzoti M-L., 2001. Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology. *Lithos*. **55**, 273-299.
- Friedrich, J. J. M., Weisberg, M. M. K., Ebel, D. S. D., Biltz, A. E., Corbett, B. M., Iotzov, I. V., Khan W. S., Wolman, M. D., 2015. Chondrule size and related physical properties: A compilation and evaluation of current data across all meteorite groups. *Chemie Der Erde-Geochemistry*. **75(4)**, 419–443. doi: 10.1016/j.chemer.2014.08.003
- Fuchs, L. H., Olsen, E., Jensen, K. J., 1973. Mineralogy, Mineral-Chemistry, and Composition of the Murchison (C2) Meteorite. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences*. **10**, 1–39. doi: 10.5479/si.00810274.10.1

- Givargizov, E.I., 1975. Fundamental aspects of VLS growth. *Journal of Crystal Growth*. **31**, 20-30.
- Glazunova, V.K., 1962. A study on the influence of certain factors on the growth of filamentary tin crystals. *Kristallografiya*. **7**, 761-768.
- Gounelle, M., Young, E.D., Shaha, A., Tonui, E., Kearsley, A., 2007. Magnesium isotopic constraints on the origin of CB_b chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*. **256**, 521-533.
- Grady, M.M., 2000. Catalogue of MEteorites. Cambridge, England, p 689. Cambridge University Press.
- Greshake, A., Krot, A.N., Weisberg, M.K., Zolensky, M.E., Keil, K., 2002. Heavily-hydrated lithic clases in CH chondrites and the related, metal-rich chondrites Queen Alexandra Range 94411 and Hammadah al Hamra 237. *Meteoritics and Planetary Science*. **37**, 281-293.
- Grossman, L., Larimer, J. W., 1974. Early chemical history of the solar system. *Reviews of Geophysics*. **12**(1), 71–101. doi: 10.1029/RG012i001p00071
- Grossman, L., Clark, S.P. Jr., 1978. High-temperature condensates in chondrites and the environment in which they formed. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **37**, 635-649.
- Grossman J. N., Rubin A. E., Nagahara N., King E. A., 1988. Properties of chondrules. In *Meteorites and the Early Solar System* (eds. J. F. Kerridge and M. S. Matthews). University of Arizona Press, pp. 680–696
- Gurenko, A.A., Trumbull, R.B., Thomas, R., Lindsay, J.M., 2005. A melt inclusion record of volatiles, Trace elements and Li-B isotope variations in a single magma system from the Plat Pays Volcanic Complex, Dominica, Lesser Antilles. *Journal of Petrology*. **46**, 12, 2495-2526.
- Güttler, C., Poppe, T., Wasson, J. T., & Blum, J., 2008. Exposing metal and silicate charges to electrical discharges : Did chondrules form by nebular lightning ? *Icarus*. **195**, 504–510. doi: 10.1016/j.icarus.2007.11.021
- Hahn, R., Brunner, J.G., Kunze, J., Schmuki, P., Virtanen, S., 2008. A novel approach for the formation of Mg(OH)₂/MgO nanowhiskers on magnesium: Rapid anodization in chloride containing solutions. *Electrochemistry Communications*. **10**, 288-292.
- Hauri, E., 2002. SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2: isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions. *Chemical Geology*. **183**(1-4), 115–141. doi: 10.1016/S0009-2541(01)00374-6
- He, Y., Wang, J., Deng, H., Yin, Q., Gong, J., 2008. Comparison of different methods to prepare MgO whiskers. *Ceramics International*. **34**, 1399-1403.
- Hernández, J., Calvet, N., Briceño, C., Hartmann, L., Viva, A.K., Muzerolle, J., Downes, J., Allende, L., Gutermuth, R., 2007. Spitzer observations aof the Orion OB1 ssociation : disk census in the low-mass stars. *The Astrophysical Journal*. **671**, 1784-1799.

- Hewins, R.H, Radomsky, P.M., 1990. Temperature conditions for chondrule formation. *Meteoritics*. **25**, 309-318.
- Hewins, R. H., 1991. Retention of sodium during chondrule melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **55(4)**, 935–942. doi: 10.1016/0016-7037(91)90152-U
- Hewins, R., H., 1996. Chondrules and the protoplanetary disk : an overview. In R.H. Hewins, R.H., Jones and E.R.D., Scott : *Chondrules and the protoplanetary disk*, Cambridge University Press (Eds), 3-9.
- Hewins, R.H., 2005. Experimental constraints on chondrule formation. *In Chondrites and the protoplanetary Disk, ASP conference series, A.N. Krot, E.R.D. Scott, B. Reipurth (Eds.)*. 341.
- Hewins, R. H., Connolly, H. C., 2005. Experimental Constraints on Chondrule Formation. *Chondrites and the Protoplanetary Disk, ASP Conference Series*. **341**, 286–316.
- Hewins, R. H., Zanda, B., Bendersky, C., 2012. Evaporation and recondensation of sodium in Semarkona Type II chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **78**, 1-17.
- Hou, H., Xie, Y., Li, Q., 2005. Structure-directing self-organized one-dimensional ZnO single-crystal whiskers. *Solid State Sciences*. **7**, 45-51.
- Huss, G., 1988. The role of presolar dust in the formation of the solar system. *Earth, Moon, and Planets*. **40**, 165-211.
- 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, ASP Conference Series*. 341, 933-950.
- Invanova, A.M., 2016. Ca-Al-rich inclusions in carbonaceous chondrites: the oldest system objects. *Geochemistry International*. **54(5)**, 387-402.
- Iwanaga, H., Shibata, N., 1974. Growth mechanism of hollow ZnO crystals from ZnSe. *Journal of Crystal Growth*. **24/25**, 357-361.
- Jacquet, E., Alard, O., Gounelle, M., 2012. Chondrule trace element geochemistry at the mineral scale. *Meteoritics & Planetary Science*. **47**, 1695-1714.
- Jedwab, J., 1971. La Magnétite de la Météorite D'Orgueil Vue au Microscope Electronique à Balayage. *Icarus*. **15**, 319-340.
- Jiang, B., Xian, A.P., 2008. Whisker growth on tin finishes of different electrolytes. *Microelectronics Reliability*. **48(1)**, 105-110.
- Jochum, K.P., Stoll, B., Herwig, K., Willbold, M., Hofmann, A.W., 2006. MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference value for element concentrations and isotope ratios. *Geochemistry Geophysics Geosystems*. **7(2)**, pp44. doi:10.1029/2005GC001060
- Johnson, B.C., Minton, D.A., Melosh, H.J., Zuber, M.T., 2015. Impact jetting as the origin of chondrules. *Nature*. **517**, 339-341.

- Jones, R.H., 1994. Petrology of FeO-poor, porphyritic pyroxene chondrules in the Semarkona chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 5325-5340.
- Jarosewich, E.J., Nelen, J.A., Norberg, J.A., 1980. Reference samples for electron microprobe analyses. *Geostandard Newsletter*. **4**, 43-47.
- Kallemeyn, G.W., Wasson, J.T., 1981. The compositional classification of chondrites - I. The carbonaceous chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **45**, 1217-1230.
- Kennedy, A.K., Lofgren, G.E., Waserburg, 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.
- Kim, H.W., Shim, S.H., 2007. Fabrication and structural characterization of Mg₂SiO₄ nanowires. *Applied Physics A*, **A86**, 361-364.
- Kobatake, H., Tsukamoto, K., Nozawa, J., Nagashima, K., Satoh, H., Dold, P., 2008. Crystallization of cosmic dust from highly supersaturated silicate vapor in a rapid cooled environment. *Icarus*. **198**, 208-217. doi: 10.1016/j.icarus.2008.06.006
- Koonce, S.E., Arnold, S.M., 1954. Metal whiskers. *Journal of Applied Physics*. **25**, 134.
- Krot, A.N., Amelin, Y., Cassen, P., Meibom, A., 2005. Young chondrules in CB chondrites formed by a giant impact in the early Solar System. *Nature*. **436**, 989-992.
- Krot, A.N., Amelin, Y., Bland, P., Ciesla, F.J., Connelly, J., Davis, A.M., Huss, G.R., Hutcheon, I.D., Makide, K., Nagashima, K., Nyquist, L.E., Russell, S.S., Scott, E.R.D., Thrane, K., Yurimoto, H., Yin, Q.-Z., 2009. Origin and chronology of chondritic components : A review. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **73**, 4963-4997.
- Krot, A.N., Nagashima, K., Petaev, M.I., 2012. Isotopically uniform, ¹⁶O-depleted calcium, aluminium-rich inclusions in CH and CB carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **83**, 159-178.
- Krot A.N., Changkun, P., Nagashima, K., 2014. Amoeboid olivine aggregates from CH carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **139**, 131-153.
- Kurat G., Kracher A., 1980. Basalts in the Lancé Carbonaceous chondrite. *Zeitschrift für Naturforschung*. **35a**, 180-190.
- Kurat, G., Brandstätter, F., Zinner, E., Palme, H., Spettel, B., 1992. A SIMS study of some Allende chondrules: support for the new chondrule model. Lunar Planetary Science Conference XXIII, Houston, USA. Abstr. 745.
- Kurat, G., Varela, M.E., Hoppe, P., Clocchiatta, R., 1997. Glass inclusions in Renazzo olivine: condensates from the solar nebula ? *60th Ann. meeting of the Met. Soc. Maui, U. S. A.*, #5194 (abstr.).
- Levi-Setti, R., Chabala, J.M., Wang, Y.L., 1987. Aspects of high resolution imaging with a scanning ion microprobe. *Ultramicroscopy*. **24**, 97-114.
- Le Voyer, M., Rose-Koga, E., Laubier, M., Schiano, P., 2008. Petrogenesis of arc lavas from the Rucu Pichincha and Pan de Azucar volcanoes (Ecuadorian arc): Major, trace element,

- and boron isotope evidences from olivine-hosted melt inclusions. *Geochemistry Geophysics Geosystems*. **9(12)**, pp27.
- Liang, Y., Richter, F.M., Davis, A.M., Watson, E.B., 1996. Diffusion in silicate melts: I. Self diffusion in CaO-Al₂O₃-SiO₂ at 1500°C and 1 GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **60**, 4353-4367.
- Libourel, G., Chaussidon, M., 2011. Oxygen isotopic constraints on the origin of Mg-rich olivines from chondritic meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*. **301(1-2)**, 9–21.
- Libourel, G., Krot, A. N., Tissandier, L., 2003. Evidence for high temperature condensation of moderately-volatile elements during chondrule formation. In *Lunar and planetary science conference XXXIV*.n°1558.
- Libourel, G., Krot, A. N., Tissandier, L., 2006. Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth and Planetary Science Letters*. **251(3-4)**, 232-240. doi:10.1016/j.epsl.2006.09.011
- 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(1-2)**, 1–8.
- Lodders, K., 2003. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal*. **591**, 1220-1247.
- Love, S. G., Keil, K., Scott, E. R. D., 1995. Electrical discharge heating of chondrules in the solar nebula. *Icarus*. **115**, 97–108.
- Lowenstern, J.B., 1995. Applications of silicate melt inclusions to the study of magmatic volatiles. In: J.F.H. Thompson (ed). *Magma, Fluids and Ore Deposits*. Mineralogical Association of Canada Short Course. **23**, 71-99.
- Luu, T-H., Chaussidon, M., Mishra, R.K., Rollion-Bard, C., Villeneuve, J., Srinivasan, G., Birck, J-L., 2013. High precision Mg isotope measurements of meteoritic samples by secondary ion mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **28(1)**, 67-76.
- Ma Y., Li, J., Lui, W., Shi, Y., 2012. A large-scale fabrication of flower-like submicrometer-sized tungsten whiskers via metal catalysis. *Nanoscale Research Letters*. **7**, 325-331.
- Mallet, F., Petit, S., Lafont, S., Billot, P., Lemarchand, D., Coquerel, G., 2004. Crystal growth mechanism in a solution of hollow whiskers of molecular compounds. *Crystal growth & Design*. **4(5)**, 965-969.
- Marrocchi, Y., Chaussidon, M., 2015. A systematic for oxygen isotopic variation in meteoritic chondrules. *Earth and Planetary Science Letters*. **430**, 308-315.
- Martins, D., Stelzer, T., Ulrich, J., Coquerel, G., 2011. Formation of Crystalline Hollow Whiskers as Relics of Organic Dissipative Structures. *Crystal Growth & Design*. **11**, 3020-3026.

- Mathieu, R., 2009. Solubilité du sodium dans les silicates fondus. Ph.D. thesis, INPL-CRPG Nancy.
- McDowell, M.E., 1993. Tin whiskers: a case study. *IEEE Aerospace Application Conference Digest*. 207-215.
- McDonough, W. F., Sun, S. S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*. **120(94)**, 223–253. doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4
- McKenzie, D., and O'nions, R.K., 1991. Partial melt distributions from inversion of Rare Earth Element concentrations. *Journal of Petrology*. **32**, 1021-1091.
- McSween H. Y., Jr., 1977. On the nature and origin of isolated grains in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **41**, 411-418.
- McSween H., Y., Jr, Huss, G., R., 2010. Cosmochemistry. *Cambridge University Press*. ISBN 978-0-521-87862-3).
- Melcher, C.L., 1979. Kirin meteorite: temperature gradient produced during atmospheric passage. *Meteoritics*. **14**, 3, 309-316.
- Métrich, N., Wallace, P.J., 2008. Volatile abundances in basaltic magmas and their degassing paths tracked by melt inclusions. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. **69**, 363-402.
- Morishita, Y., Satoh, H., 2003. Silicon isotope fractionation during FZ growth of silicon crystals. *Applied Surface Science*. **203-204**, 802-805.
- Nichols, R.H. Jr., 2006. Chronological constraints on planetesimal accretion. In Lauretta, D.S., McSween, H.Y.Jr, (Eds): Meteorites and the early solar system II. *Tucson, Arizona: The University of Arizona Press*. 463-472.
- Niwa, K., Ikegaya, H., Hasegawa, M., Ohsuna, T., Yagi, T., 2010. Submicron rectangular hollow tube crystals of rutil-type GeO₂. *Journal of Crystal Growth*. **312**, 1731-1735.
- Nozawa, J., Tsukamoto, K., Kobatake, H., Yamada, J., Satoh, H., Nagashima, K., Miura, H., Kimura, Y., 2008. AFM study on surface nanotopography of matrix olivines in Allende carbonaceous chondrite. *Icarus*. **204**, 681-868.
- Palme, H., 1988. Chemical abundances in meteorites. In G. Klare (Eds), *Reviews in Modern Astronomy*, Springer, Berlin, 28-51.
- Palme, H., Hezel, D.C., Ebel, D.S., 2015. The origin of chondrules : constraints from matrix composition and matrix-chondrule complementarity. *Earth and Planetary Science Letters*. **411**, 11-19.
- Paterson, C., 1956. Age of meteorites and the earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **10**, 230-237.
- Peach, M.O., 1952. Mechanism of growth of whiskers on cadmium. *Journal of Applied Physics*. **23**, 1401-1403.
- Pettke, t., Halter, W.E., Webster, J.D., Aigner-Torres, M., Heinrich, C.A., 2004. Accurate quantification of melt inclusion chemistry by LA-ICPMS: a comparison with EMP and SIMS and advantages and possible limitations of these methods. *Lithos*. **78**, 333-361.

- Pitt, C.H., Henning, R.G., 1964. Pressure-induced growth of metal whiskers. *Journal of Applied Physics*. **35**(2), 459.
- Reed, S.J.B., 2005. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. (Cambridge University Press), Cambridge, pp 192.
- Rice, K., 2014. A review on circumstellar disks. In Stamatellos, D., Goodwin, S., Ward-Thompson, D. (Eds Springer International Publishing) *The labyrinth of star formation. Astrophysics and Space Science Proceedings*, 36, 51-57. doi : 10.1007/978-3-319-03041-8
- Roedder, E., 1979. Origin and significance of magmatic inclusions. *Bulletin of Mineralogy*. **102**, 487–510.
- Roedder, E., 1981. Significance of Ca-Al-rich silicate melt inclusions in olivine crystals from the Murchisson type II carbonaceous chondrite. *Bulletin de Minéralogie*, **104**, 339-353.
- Rubin, A., 1999. Troilite in the chondrules of type -3 ordinary chondrites: implications for chondrule formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **69**, 4745-4746.
- 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**(12), 2170–2192. doi: 10.1111/maps.12002
- Schiano, P., Bourdon, B., Clocchiatti, R., Massare, D., Varela, M. E., Bottinga, Y., 1998. Low-degree partial melting trends recorded in upper mantle minerals. *Earth and Planetary Science Letters*. **160**, 537-550.
- Schiano, P., Boudron, B., 1999. On the preservation of mantle information in ultramafic nodules: glass inclusions within minerals versus interstitial glasses. *Earth and Planetary Science Letters*. **169**, 173-188.
- Schiano, P., 2003. Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals. *Earth-Science Reviews*. **63**, 121-144.
- Schiller, M., Connelly, J. N., Glad, A. C., Mikouchi, T., Bizzarro, M., 2015. Early accretion of protoplanets inferred from a reduced inner solar system ²⁶Al inventory. *Earth and Planetary Science Letters*. **420**, 45–54. doi: 10.1016/j.epsl.2015.03.028
- Scott, E.R.D., Krot, A.N., 2005. Chondritic Meteorites and the high-temperature nebular origins of their components. *Chondrites and the Protoplanetary Disk, ASP Conference Series*. **341**, 15-53.
- Scott E.R.D., Krot, A.N., 2014. Treatise on Geochemistry (2nd edition). *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. **1**, 65-137.
- Sears, G.W., 1955. A mechanism of whisker growth. *Acta Metallurgica*, 3, 367-369.
- Sears, D.W.G., Dodd, R.T., 1988. Overview and classification of meteorites, in *Meteorites and the early solar system* (eds. J.F. Kerridge , M. Shapley Matthews). The university of Arizona press, Tuscon. pp. 3-31.
- Shang, H., Shu, F.H., Lee, T., Glassgold, A.E., 2000. Protostellar winds and chondritic meteorites, formation of Solids: The first step. *Space Science Reviews*. **92**, 153-176.

- Shichiri, T., Kato, N., 1965. The growth and dissolution of NaCl whiskers in aqueous solution. *Acta Metallurgica*. **13**, 785-795.
- Shimokawa, K., and Kitada, S., 2014. Dislocation multiplication from the Frank-Read source in atomic models. *Material transactions*. **55**, 58-63.
- Shu, F.H., Adams, F.C., Lizano, S., 1987. Star formation in molecular clouds : observation and theory. *Annual Review of Astronomy and astrophysics*. **25**, 23-81.
- Shu, F. H., Shang, H., Lee, T., 1996. Toward an astrophysical theory of chondrites. *Science*. **271**, 1545-1552.
- Shu, F.H., Shang, H., 1997. Protostellar x-rays, jets and bipolar outflows, in Reipurth B., Bertout, C., *Herbig-Haro flows and the birth of low mass stars, proceedings of the 182nd symposium of the international astronomical union*, (Eds) Springer-Science+Business media, B.V. 225-239.
- Sobolev, A. V, Dmitriev, L. V, Barsukov, V. L., Nevzorov, V. N., & Slutsky, A. B., 1980. The formation conditions of the high-magnesium olivines from the monomineralic fraction of Luna 24 regolith. In *Lunar and Planetary Science conference XI*, 105–116.
- Sobolev, A.V., 1996. Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information. *Petrology*, **4(3)**, 209-220.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Kuzmin, D.V., Yaxley, G.M., Arndt, N.T., Chung, S.-L., Danyushevsky, L.V., Elliott, T., Frey, F.A., Garcia, M.O., Gurenko, A.A., Kamenetsky, V.S., Kerr, A.C., Krivolutskaya, N.A., Matvienkov, V.V., Nikogosian, I.K., Rocholl, A., Sigurdsson, I.A., Sushchevskaya, N.M., Teklay, M., 2007. The amount of recycled crust in sources of mantle-derived melts. *Science*. **316**, 412-417.
- Sorby, H. C., 1864. On the microscopical structure of meteorites. *Proceedings of the Royal Society of London*. **13**, 333-334.
- Spandler, C., O'Neill, H. St C., Kamenetsky, V.S., 2007. Survival times of anomalous melt inclusions from element diffusion in olivine and chromite. *Nature*. **447(17)**, 303-306.
- Tissandier, L., Libourel, G., Robert, F., 2002. Gas-melt interactions and their bearing on chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Sciences*. **37**, 1377–1389.
- Tissandier, L., Florentin L., Lequin, D., Ballot, P., Faure, F., 2017. A new heating stage for high Temperature / low fO₂ conditions. *Journal of Crystal Growth*. **458**, 72-79. doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.043
- Tissandier, L., Rollion-Bard, C., accepté. Influence of glass composition on secondary ion mass spectrometry instrumental mass fractionation for Si and Ca isotopic analyses. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. **31**, 1-13.
- Toppani, A., Libourel, G., Robert, F., Ghanbaja, J., 2006. Laboratory condensation of refractory dust in protosolar and circumstellar conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **70**, 5035-5060.

- Tronche, E., Reinhardt, P., Mostefaoui, S., Guilhaumou, N., Robert, F., 2007. Melt inclusions in olivine crystals from chondrules: New insights from nanoscale concentration profiles in the Semarkona chondrite. *Comptes Rendus Geoscience*. **339**, 667-673.
- Trua, T., Clocchiatti, R., Schiano, P., Ottolini, L., Marani, M., 2010. The heterogeneous nature of the Southern Tyrrhenian mantle: Evidence from olivine-hosted melt inclusions from back-arc magmas of the Marsili seamount. *Lithos*, **118**, 1-16.
- Tsuchiyama, A., Tachibana, S., Takahashi, T., 1999. Evaporation of forsterite in the primordial solar nebula; rates and accompanied isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **63**, 2451-2466.
- Tu, K.N., 1994. Irreversible-processes of spontaneous whisker growth in bimetallic Cu-Sn thin-film reactions. *Physical Review B*. **B49**, 2030-2034.
- Urey, H. C., 1955. The cosmic abundances of potassium, uranium, and thorium and the heat balances of the Earth, the Moon and Mars. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. **41**, 127–144.
- Urey, H. C., 1967. Parent bodies of the meteorites and the Origin of Chondrules. *Icarus*. **7**, 350-359.
- Varela, M. E., Metrich, N., Bonnin-Mosbah, M., Kurat, G., 2000. Carbon in glass inclusions of Allende, Vigarano, Bali, and Kaba (CV3) olivines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **64(22)**, 3923–3930.
- Varela, M. E., Kurat, G., Hoppe, P., Brandstatter, F., 2002a. Chemistry of glass inclusions in olivines of the CR chondrites Renazzo , Acfer 182 , and El Djouf 001. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **66(9)**, 1663–1679.
- Varela, M.E., Kurat, G., 2002b. Glasses in coarsed-grained micrometeorites. *Earth and Planetary Science Letters*. **284**, 208-218.
- Varela, M. E., Kurat, G., Zinner, E., 2005. A liquid-supported condensation of major minerals in the solar nebula: Evidence from glasses in the Kaba (CV3) chondrite. *Icarus*. **178(2)**, 553–569.
- Varela, M.E., Kurat, G., Zinner, E., 2006. The primary liquid condensation model and the origin of barred olivine chondrules. *Icarus*. **184**, 344-364.
- Varela, M. E., 2008. Heating experiments on glass inclusions in Allende (CV3) olivines: Clues to the formation conditions of chondrules? *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **72**, 3170–3183.
- Varela, M. E., & Kurat, G., 2009. Glasses in meteorites and the Primary Liquid Condensation Model. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*. **155**, 279–320.
- Villeneuve, J., 2010. Formation des chondres, précurseurs et chronologie. PhD thesis, INPL-CRPG Nancy.

- Villeneuve, J., Chaussidon, M., Libourel G., 2011. Magnesium isotopes constraints on the origin of Mg-rich olivines from the Ilende chondrite: Nebular versus planetary? *Earth and Planetary Science Letters*. **301**, 107-116.
- Wadhwa, M., 2014. Solar system time scales from long-lived radioisotopes in meteorites and planetary materials. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition*. **1**, 397-418.
- Wagner, R.S., Ellis, W.C., 1964. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*. **4(5)**, 89-90.
- Wang, X., Xue, D., 2006. Direct observation of the shape evolution of MgO whiskers in a solution system. *Material Letters*. **60**, 3160-3164.
- Wasson, J.T., Kallemeyn, G.W., 1988. Compositions of chondrite. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. **325(1587)**. 535-544. doi: 10.1098/rsta.1988.0066
- Wasson, J.T., 1993. Constraints on chondrul origins. *Meteoritics*. **28**, 14-28.
- Weidenschilling, S. J., Marzari, F., Hood, L. L., 1998. The Origin of Chondrules at Jovian Resonances. *Science*. **279**, 681–684.
- Weinbruch, S., Palme, H., Spettel, B., 2000. Refractory forsterite in primitive meteorites: condensates from the solar nebula? *Meteoritics & Planetary Science*. **35**, 161-171.
- Weisberg, M.K., McCoy, T.J., Krot, A.N., 2006. Systematics and evaluation of meteorite classification. In Lauretta, D.S., McSween, H.Y.Jr, (Eds): Meteorites and the early solar system II. *Tucson, Arizona: The University of Arizona Press*. 19-52.
- Wen, W., Lui, B., Qin, X., Li, C., Liu, M., Ding, S., Zhou, C., 2015. Strengthening and toughening of poly(L-lactide) composites by surface modified MgO whiskers. *Applied Surface Science*. **332**, 215-223.
- White, W.M., 2005. Geochemistry. Chapter 9: stable isotope geochemistry. Wiley-Blackwell, 358-414.
- Wilson, R.G., Stevie, F.A., Magee, C.W., 1989. Secondary Ion Mass Spectrometry. 2.1-1. *New-York: Wiley*.
- Wood, J. A., 1988. Chondritic meteorites and the solar nebula. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. **16**, 53–72.
- 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. doi: 10.1016/S0016-7037(97)00321-9
- Yuan, Y.S., Wong, M.S., Wang, S.S., 1995. Superconducting properties of MgO-whisker reinforced BPSCOO composite. *Physica C*. **250**, 235-240.
- Zampiva, R.Y.S., Acauan, L., Alves, A.K., Bergmann, C.P., 2014. Novel forsterite nanostructures with high aspect ratio via catalyst-free route. *Materials Research Bulletin*. **60**, 507-509.
- Zanda, B., 2004. Chondrules. *Earth and Planetary Science Letters*. **224**, 1-17.

- Zhang, P., Zhang, Y., Sun, Z., 2015. Spontaneous growth of metal whiskers on surfaces of solids: A review. *Journal of Materials Science & Technology*. **31**, 675-698
- Zinner, E. and Crozaz, G. (1986) A method for the quantitative measurement of Rare Earth Elements in the ion microprobe. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Process.* **69(1)**, 17-38.
- Zuckerman, B., Palmer, P., 1975. On the Orion infrared nebula/molecular cloud. *The Astrophysical Journal*. **199**, L35-L38.

ANNEXES

ANNEXE 1 - A MAGMATIC ORIGIN FOR SILICA-RICH GLASS INCLUSIONS HOSTED IN PORPHYRITIC MAGNESIAN OLIVINES IN CHONDRULES: AN EXPERIMENTAL STUDY

ANNEXE 2 - DESCRIPTION DES MÉTÉORITES

ANNEXE 3 - PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

ANNEXE 4 : SUPPLEMENTARY MATERIALS FOR "ORIGIN OF NA IN GLASS INCLUSIONS HOSTED IN OLIVINE FROM ALLENDE CV3 AND JBILET WINSELWAN CM2: IMPLICATIONS FOR CHONDRULE FORMATION

ANNEXE 5: TABLEAU RÉCAPITULATIF DES COEFFICIENTS DE PARTAGE ET LES ERREURS RELATIVES ASSOCIÉES

ANNEXE 6: TAUX DE CRISTALISATION MINIMUM ET MAXIMUM SELON CE ET ND POUR CHAQUE COUPLE INCLUSION / OLIVINE

ANNEXE 7 - ANALYSES DES RAPPORTS ISOTOPIQUES DU MG DANS LES WHISKERS D'OLIVINE ET LES OLIVINES PARENTES, À LA SONDE IONIQUE

**ANNEXE 1 - A MAGMATIC ORIGIN FOR SILICA-RICH GLASS INCLUSIONS HOSTED
IN PORPHYRITIC MAGNESIAN OLIVINES IN CHONDRULES: AN EXPERIMENTAL
STUDY**

A magmatic origin for silica-rich glass inclusions hosted in porphyritic magnesian olivines in chondrules: An experimental study

François Faure^{a,b,*}, Laurent Tissandier^{a,b}, Léa Florentin^{a,b}, Karine Devineau^{c,d}

^a Université de Lorraine, CRPG, UMR 7358, 15 rue Notre Dame des Pauvres, F-54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France

^b CNRS, CRPG, UMR 7358, 15 rue Notre Dame des Pauvres, F-54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France

^c Université de Lorraine, GeoRessources, UMR 7359, Faculté des Sciences et Technologies, rue Jacques Callot BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

^d CNRS, GeoRessources, UMR 7359, Faculté des Sciences et Technologies, rue Jacques Callot BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

Received 2 September 2016; accepted in revised form 12 January 2017; Available online 29 January 2017

Abstract

Rare silica-rich glass inclusions ($69 < \text{SiO}_2 < 82$ wt.%) are described within magnesian olivines of porphyritic Type IA chondrules. These glass inclusion compositions are clearly out of equilibrium with their host Mg-olivines and their presence within the olivines is generally attributed to an unclear secondary process such as a late interaction with nebular gases. We performed dynamic crystallisation experiments that demonstrate that these Si-rich glass inclusions are actually magmatic in origin and were trapped inside olivines that crystallized slowly from a magma with a CI, i.e. solar, composition. Their silica-rich compositions are the consequence of the small volumes of inclusions, which inhibit the nucleation of secondary crystalline phase (Ca-poor pyroxene) but allow olivine to continue to crystallize metastably on the walls of the inclusions. We suggest that Si-rich glass inclusions could be the only reliable relicts of what were the first magmas of the solar system, exhibiting a CI, i.e. non-fractionated, composition.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Glass inclusions; Chondrules; Chondrites

1. INTRODUCTION

Chondrites are the most primitive and oldest rocks formed in the Solar System. Chondrules, which can constitute up to 80 vol.% of a chondrite (Zanda, 2004), are essentially ferromagnesian silicate spherules of igneous origin and are classified as magnesian (type I) or ferroan (type II), though some rare silica-rich chondrules (>65 wt.%

SiO_2 in bulk) also exist (Brigham et al., 1986; Hezel et al., 2003, 2006). As well as showing large compositional variability, chondrules also vary in texture and can be divided into two types: (i) non-porphyritic chondrules, which exhibit cryptocrystalline and dendritic textures such as barred olivine and radial pyroxene; and (ii) porphyritic chondrules, which represent more than 80% of all chondrules (Grossman et al., 1988) and whose crystal shapes approach equilibrium implying that the chondrules were not completely melted prior to the onset of crystallization (Hewins et al., 2005).

Glass inclusions trapped within olivines of Type IA porphyritic chondrules (PO) are ubiquitous in carbonaceous

* Corresponding author at: Université de Lorraine, CRPG, UMR 7358, 15 rue Notre Dame des Pauvres, F-54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France.

E-mail address: ffaure@crpg.cnrs-nancy.fr (F. Faure).

and ordinary chondrites (CM, CR, CV, CO, CH and LL). These inclusions are traditionally classified into three groups according to their composition: Al-rich, Al-poor, and Na-rich (Varela et al., 2002). A fourth, silica-rich ($\text{SiO}_2 > 69$ wt.%), group can also be defined, and is separated from the other three groups by a compositional gap (Fig. 1A and B). Whatever the group considered, the glass inclusion compositions are clearly out of equilibrium with their host olivines.

Direct high temperature condensation, either from a gas or through a vapour-liquid-solid growth process, has been invoked to explain this disequilibrium (Fuchs et al., 1973; Grossman and Olsen, 1974; Varela et al., 2002, 2005). However, the grain sizes of euhedral olivines in PO chondrules are larger, by several orders of magnitude, than those of any silicates ever crystallized by condensation (Kobatake et al., 2008). It has also been proposed that the glass inclusions result from small volumes of parental liquid trapped by olivine crystal growth during chondrule formation (McSween, 1977). However, petrographic, chemical and isotopic observations demonstrate that chondrule mesostases are out of equilibrium with olivine and therefore residual mesostasis liquids cannot have crystallized olivines in type I chondrules (Libourel et al., 2006; Chaussidon et al., 2008; Marrocchi et al., 2016). Finally, Faure et al. (2012) proposed that the Al-rich glass inclusions hosted in olivine phenocrysts inside type I chondrules derived from magmatic cumulates formed in magma oceans on fully or partially molten planetesimals. This is consistent with their experimental results, in which Al-rich glass inclusions seated in large (500 μm to 1 mm) olivine crystals were reproduced through simple magmatic crystallization. The large crystal sizes and the composition of the inclusions can be explained by simple slow cooling of a magma that continues its crystallisation in a metastable state. However,

if the Al-rich glass inclusions are hosted in olivine derived from fragments of magmatic cumulates, then the Al-poor, Na-rich and Si-rich glass inclusions might have resulted from late interactions with nebular gases (Sears et al., 1996). Though such interactions can explain the correlated chemical zoning in Na and Si observed in the mesostases of some chondrules (Matsunami et al., 1993), they fail to explain the presence of vitreous Na-rich inclusions that are completely isolated from the mesostases (Varela, 2008; Florentin et al., 2016) or hosted in Na-rich olivines that could only have grown from a Na-containing melt (Alexander et al., 2008). Moreover, the silica-rich liquids observed in the mesostases of chondrules would have induced dissolution of the host olivines rather than allowing the growth step required for the trapping of the inclusions (Soulié et al., 2012). This is consistent with the chemical compositions of type IA chondrule mesostases, which are generally more enriched in MgO than the glass inclusions due to the dissolution of olivine (Fig. 2). A secondary origin due to late interaction of the chondrules with a nebular gas is therefore a highly questionable explanation for the compositions of these glass inclusions.

If Si-rich glass inclusions are primary and were trapped in olivines during magmatic crystallization, then, as previously shown for Al-rich inclusions (Faure et al., 2012), the chemical composition of the parental magma should lie on the subtraction line between Si-rich inclusions and olivines (Fig. 1B). The limited chemical variability of Si-rich inclusions constrains the bulk compositions of the primary magmas to a narrow domain (located between the two red lines). Importantly, the bulk chemical compositions of chondrites (if metallic iron is disregarded), and most notably CI chondrites, also plot within this small domain (Fig. 1B). CI chondrites are considered to be chemically representative of the volatile-free Sun and thus of the neb-

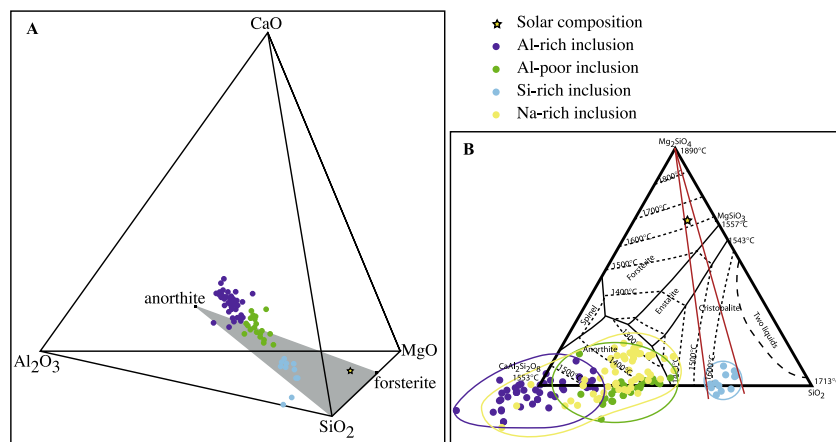


Fig. 1. Compositions of glass inclusions hosted in olivines of porphyritic Type 1A chondrules, projected on the CMAS system. (A) Locations of Al-rich, Al-poor and Si-rich glass inclusions in the CMAS system and their relationship to the forsterite-anorthite-silica plane used in this study (data from Krot et al., 2004; Libourel et al., 2006; Varela et al., 2002, 2003, 2005; Fuchs et al., 1973; Anders and Grevesse, 1989; Makjanic et al., 1989; Varela, 2008; Varela and Kurat, 2009; Pack et al., 2004). (B) Normative compositions of the four types of glass inclusion and the solar composition, projected onto the forsterite-anorthite-silica plane. Silica-rich glass inclusions are isolated from the other three groups and thus constitute a fourth type of glass inclusion. Magma compositions capable of producing silica-rich inclusions must be located along olivine subtraction lines that link the silica-rich inclusion field with the olivine field (between the two red lines). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

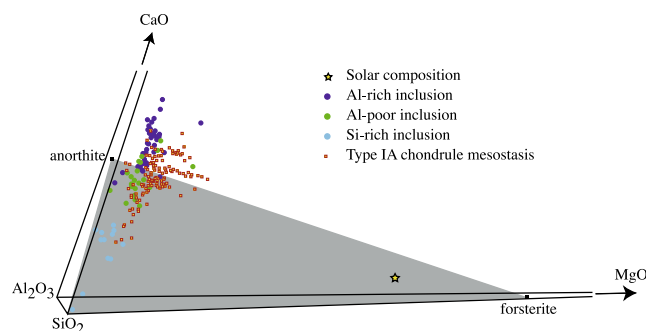


Fig. 2. Compositions of glass mesostasis in type IA chondrules, projected onto the CMAS system. Glass mesostases are generally more enriched in the forsterite component than the glass inclusions. Data from Libourel et al. (2006), Jones and Scott (1989), Alexander et al. (2005, 2008), Nagahara et al. (2008), Berlin (2009) and Sears et al. (2009).

ular disk from which chondritic components and planets formed (Anders and Grevesse, 1989). Given this, if the magmatic origin of Si-rich inclusions can be demonstrated then these inclusions could represent relicts of an undifferentiated magma that experienced only olivine crystallization, and they could thus provide valuable information on highly primitive material.

A magmatic origin for Si-rich glass inclusions would mean that the classical thermodynamic phase relations do not operate. In particular, the peritectic reaction that produces low-calcium pyroxene from forsterite and a silica-rich magma must be impeded. In this contribution, we test the possibility of reproducing the Si-rich glass inclusions from slow crystallization of a magmatic liquid that mimics solar composition. The study aims to show experimentally, through a series of dynamic experiments quenched at various temperatures, that Si-rich glass inclusions correspond to metastable liquids obtained when pyroxene nucleation is suppressed within the melt inclusion.

2. EXPERIMENTAL PROTOCOL

2.1. Starting composition

The starting glass material (55.16 wt.% SiO₂, 4.28 wt.% Al₂O₃, 3.31 wt.% CaO, 37.24 wt.% MgO) mimics a CI composition in which iron is not considered. Because olivines in type I chondrules are extremely Fe-poor and because metallic iron is also present in this type of chondrule, the use of a composition located in the CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) system is justified. The starting composition was prepared from a mixture of reagent grade oxides, melted above its liquidus temperature for 6 h in a platinum crucible and then quenched in water.

Aliquots of the ground glasses, in the form of pellets, were placed on a platinum wire loop (3–2.5 mm in diameter) at the end of a ceramic rod and inserted into the hot zone of a one-atmosphere vertical furnace, where the temperature is constant over a distance of 3 cm. The tip of a (Pt/PtRh₁₀) thermocouple, calibrated against the melting points of gold and palladium, was positioned within 1 cm above the pellets. The liquidus temperature ($T_l = 1559$ °C)

of the starting composition was determined experimentally using equilibrium isothermal experiments. The composition can be plotted in the forsterite-anorthite-silica ternary diagram, although it is slightly enriched in normative diopside (+3.68 wt.%).

To produce primary melt inclusions in polyhedral olivines, experiments were performed at a slow cooling rate (2 °C/h) following the protocol defined by Faure and Schiano (2005). Under these experimental conditions, interface attachment processes have been shown to control the rate of olivine growth. As the growth is not diffusion-controlled, no boundary layer can develop around the crystals. The liquid trapped in the melt inclusions is similar to the melt produced by differentiation along the line of descent down to the crystallization of a second phase into this residual melt. If no daughter minerals crystallize, the composition of the liquid inside the inclusion follows a line of descent that corresponds to the metastable crystallization of the host mineral on the wall of the melt inclusion (Faure and Tissandier, 2014).

2.2. Experimental and analytical set-up

The majority of dynamic crystallization experiments began with a dwell time of 1 h at a temperature above the liquidus temperature. The charges were subsequently cooled at 2 °C/h and finally quenched by dropping them into water. Five experiments were maintained at the final temperature for several hours or days before the quench in order to test the stability of metastable melts. A second set of experiments was performed with a dwell temperature either just at the liquidus temperature, i.e., with no superheating, or 10 °C below the liquidus, the rest of the thermal history remaining unchanged. The different experimental conditions are summarized in Table 1.

After quenching, charges were mounted in epoxy and prepared as polished sections. The charges were sliced horizontally through the support wire so that the radial sequence in texture is equivalent to a vertical section in terms of settling. Samples were examined using a scanning electron microscope (JEOL 6510) equipped with an X-ray Bruker microanalysis “Quantax” operating in energy dispersive mode.

Table 1
Experimental conditions and number of olivine crystals in the charges.

Run n°	T _{starting} (°C)	+ΔT (°C)	dT/dt (°C/h)	T _{quench} (°C)	Dwell time after cooling step (h)	Number of olivine crystals
C-1*	1559	0	0	1559	14	0
C-2	1585	26	2	1509	0	1
C-3	1585	26	2	1403	0	1
C-4	1588	29	2	1361	52	1–3
C-5	1588	29	2	1352	41	2–3
C-6	1588	29	2	1342	25	1–1
C-7	1586	27	2	1322	14	1
C-8	1585	26	2	1308	0	1
C-9	1585	26	2	1302	0	8
C-10	1585	26	2	1300	264	3
C-11	1585	26	2	1264	0	3
C-12	1585	26	2	1248	0	5
C-13	1586	27	2	1086	0	2–2
C-14	1569	10	2	959	0	2–2
C-15	1588	29	2	602	0	1–4
C-16	1559	0	2	1101	0	194
C-17	1559	0	2	959	0	2–1
C-18	1559	0	2	727	0	143–147
C-19	1549	–10	2	1229	0	248
C-20	1549	–10	2	1082	0	320
C-21	1549	–10	2	794	0	391

Electron microprobe analyses were performed with a Cameca SX100 at the Université de Lorraine (Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses), using a beam current of 10 nA, an accelerating voltage of 15 kV, a 10 s peak counting time and a focused beam. The microprobe was calibrated using the following standards: forsterite for Mg and Si, corundum for Al and wolastonite for Ca.

3. RESULTS

3.1. Size, number and shape of olivine crystals

3.1.1. Superheating experiments

The starting dwell temperature was the most important factor controlling the number and size of olivine crystals produced (Fig. 3). When charges were initially superheated ($10 < +\Delta T < 29$ °C), only a few crystals (one to eight, but generally fewer than four) nucleated and grew. These large olivines (around 2.5 mm diameter for the largest, i.e., the diameter of the charge) exhibited a polyhedral shape. Some crystals, however, exhibited a more complex shape characterized by re-entrant faces and a hollow core. An example can be seen in the charge shown in Fig. 4A and B, in which only three crystals nucleated. In the same experiment but in a different charge (Fig. 4C), only one crystal nucleated. This crystal was polyhedral in shape and contained both ‘true’ melt inclusions (i.e., completely closed glass inclusions) and melt embayments (open inclusions still connected to the mesostasis liquid via a neck). Thus, these different results from a single experiment show that polyhedral (though very few in number) and skeletal crystals can be produced even in charges quenched at high temperature (i.e. inside or just below the forsterite stability field). The skeletal crystals are hollow but the external faces have

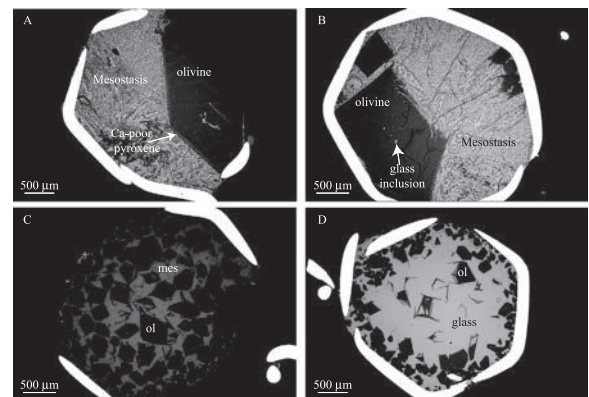


Fig. 3. BSE images of experimental charges illustrating changes in the number and the size of olivine crystals as a function of starting temperature. (A) An initially superheated charge, exhibiting only one large polyhedral olivine and mesostasis composed of glass, cristobalite and dendritic Ca-poor pyroxene crystals (run C-15: $+\Delta T = 29$ °C, $T_{\text{quench}} = 602$ °C). (B) Another initially superheated charge containing five olivine phenocrysts and mesostasis composed of glass, cristobalite and dendritic Ca-poor pyroxene crystals (run C-12: $+\Delta T = 26$ °C, $T_{\text{quench}} = 1248$ °C). (C) Charge heated just at the liquidus temperature, showing a large number of olivine crystals (C-16: $+\Delta T = 0$ °C, $T_{\text{quench}} = 1101$ °C). (D) Charge initially heated 10 °C below the liquidus temperature, exhibiting numerous olivine crystals (C-19: $+\Delta T = -10$ °C, $T_{\text{quench}} = 1229$ °C).

started to develop a polyhedral shape. It is important to note that the melt inclusions (both open and closed) are elongated and lie parallel to the faces. This particular distribution is generally interpreted to result from a rapid crystal growth step (Faure et al., 2007). However, in the experiments with only olivine produced as a crystalline phase,

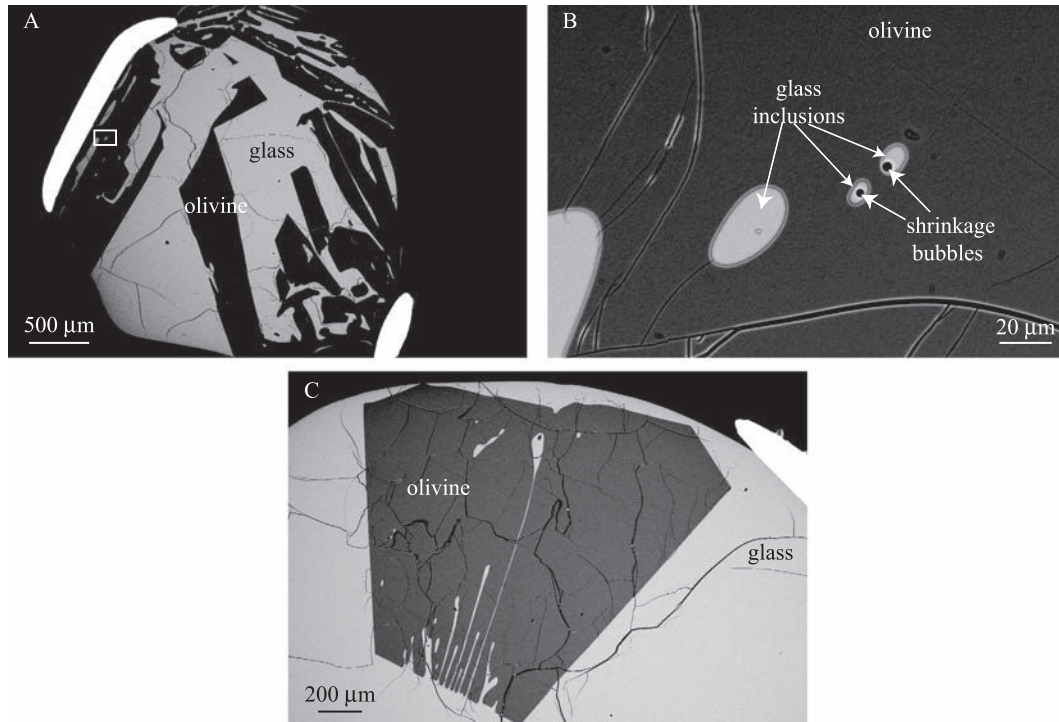


Fig. 4. BSE images showing two charges produced during the same experiment ($C-4; +\Delta T = 29^\circ\text{C}$, $T_{\text{quench}} = 1361^\circ\text{C}$). (A) Charge containing three skeletal olivine crystals. (B) Enlargement of the rectangular area in (A) showing both open and closed glass inclusions. The presence of shrinkage bubbles demonstrates that the two small glass inclusions are completely closed and have behaved as closed systems since their entrapment. (C) Charge exhibiting only one large polyhedral olivine crystal. The olivine hosts melt embayments (open inclusions) that are connected to the exterior liquid via a narrow neck.

the chemical compositions of the glass inclusions (open and closed) were similar to those of the residual liquids located far from the crystals (Table 2).

3.1.2. Experiments without superheating starting conditions

Experiments starting precisely at or below (10°C) the liquidus temperature produced significantly higher numbers of crystals, between 143 and 391 depending on the experimental conditions (Table 1). Even though it was difficult to determine the exact number of crystals, as connections between multiple minerals may not have always been identified (crystals were counted by eye in SEM images), the superheated charges exhibited one to two orders of magnitude fewer crystals than charges that had not been superheated (except for one experiment heated at liquidus temperature in which only two olivine crystals were observed). This clearly demonstrates that nucleation is drastically decreased by superheating of the charges. Similarly, the average size of olivine crystals was found to depend on the thermal history of the sample; crystals in charges cooled from the liquidus temperature or below were smaller ($<0.6\text{ mm}$ maximum) than crystals from an initially superheated liquid.

Charges that had not been superheated exhibited a concentrically zoned distribution of crystal morphologies (Fig. 5). Crystals were greatest in number at the bottoms of and around the edges of the charges. The centres of the charges contained fewer crystals but these were bigger

than those found at the peripheries of the charges. Moreover, the crystals in the cores of the charges generally showed skeletal or dendritic morphologies that were underdeveloped in crystals around the edges.

In addition to skeletal or dendritic overgrowths on initially polyhedral central olivines, the charges also contained small olivine crystals with skeletal or dendritic morphologies that do not correspond to classical shapes of rapid growth (Donaldson, 1976; Faure et al., 2003a,b), in particular, hopper (skeletal) crystals displaying a closure of the cavity (Fig. 6A), leading to a closed hopper shape or to a complex swallowtail shape if the initial morphology was dendritic. These morphologies have already been reproduced experimentally through temperature oscillation (Faure and Schiano, 2004), and correspond to a rapid growth step (true hopper crystal) followed by a slow growth step.

3.2. Melt inclusions

Three types of melt inclusion could be distinguished: two types hosted in polyhedral olivines (types 1 and 2) and the third type (type 3) found within closed hopper or complex swallowtail crystals.

Type 1 corresponds to totally vitreous melt inclusions. All charges except the one quenched at the highest temperature ($T_{\text{quench}} = 1509^\circ\text{C}$, i.e., all charges quenched at $T_{\text{quench}} \leq 1403^\circ\text{C}$) displayed type 1 glass inclusions with a

Table 2

Average microprobe analyses (in wt.%) and normative mineralogy of the bulk C starting composition (experiment C-1) and the various glassy phases produced. Glass: residual liquid. Mi: type 1 melt inclusion.

		n	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	An	Di	Fo	Qtz
C-1*	Glass	6	55.16 (0.12)	37.24 (0.07)	4.28 (0.06)	3.31 (0.02)	11.69	3.68	63.80	20.82
	Glass	4	57.62 (0.10)	33.54 (0.10)	5.00 (0.08)	3.82 (0.09)	13.64	4.15	57.19	25.00
C-2		3	57.77 (0.11)	33.31 (0.10)	5.01 (0.03)	3.89 (0.14)	13.68	4.38	56.72	25.21
C-2	Mi type 1	35	63.98 (0.22)	23.64 (0.18)	7.01 (0.08)	5.35 (0.07)	19.14	5.78	39.38	35.68
C-3	Glass	5	64.33 (0.16)	23.22 (0.10)	7.18 (0.12)	5.24 (0.09)	19.60	5.00	38.91	36.47
C-3	Mi type 1	10	67.13 (0.60)	18.68 (0.17)	7.98 (0.32)	6.19 (0.19)	21.77	6.98	30.33	40.90
C-4	Glass	11	67.14 (0.24)	18.84 (0.19)	7.91 (0.10)	6.09 (0.13)	21.60	6.72	30.69	40.96
C-4	Mi type 1	11	67.98 (0.25)	17.58 (0.25)	8.09 (0.07)	6.34 (0.06)	22.08	7.29	28.31	42.30
C-5	Glass	8	68.19 (0.18)	17.42 (0.19)	8.07 (0.10)	6.29 (0.11)	22.04	7.14	28.09	42.71
C-5	Mi type 1	9	68.67 (0.42)	16.59 (0.35)	8.37 (0.11)	6.35 (0.10)	22.84	6.74	26.77	43.63
C-6	Mi type 1	5	70.06 (0.09)	14.31 (0.12)	8.84 (0.09)	6.77 (0.09)	24.13	7.38	22.59	45.89
C-7	Mi type 1	3	71.81 (0.57)	12.05 (0.26)	9.26 (0.09)	6.86 (0.27)	25.28	6.81	18.82	49.07
C-8	Mi type 1	5	72.81 (0.94)	11.46 (0.52)	9.26 (0.12)	6.45 (0.32)	25.27	5.26	18.28	51.16
C-9	Mi type 1	8	71.90 (0.59)	11.63 (0.37)	9.51 (0.30)	6.87 (0.24)	25.97	6.34	18.34	49.33
C-10	Mi type 1	4	73.36 (0.24)	9.34 (0.18)	9.94 (0.13)	7.34 (0.05)	27.13	7.25	13.94	51.66
C-11	Mi type 1	3	73.95 (0.29)	8.49 (0.31)	10.06 (0.03)	7.48 (0.03)	27.47	7.51	12.37	52.63
C-12	Mi type 1	2	76.88 (0.08)	2.03 (0.02)	12.90 (0.05)	8.17 (0.05)	35.22	4.16	2.19	58.42
C-15	Mi type 1	5	79.29 (1.38)	3.21 (0.23)	10.31 (0.63)	7.17 (0.51)	28.14	5.80	3.72	62.32
C-16	Mi type 1	4	78.17 (0.75)	2.24 (0.31)	11.14 (0.43)	8.43 (0.62)	30.41	8.89	1.02	59.66
C-18	Mi type 1	2	75.10 (0.13)	7.47 (0.01)	10.11 (0.30)	7.30 (0.16)	27.61	6.71	10.80	54.80
C-19	Mi type 1	8	78.59 (1.34)	3.31 (0.51)	10.63 (0.44)	7.45 (0.51)	29.02	6.19	3.77	61.00
C-20	Mi type 1									

Cl*: starting composition, n: number of analyses, MI: melt inclusion, Glass: residual glass mesostasis, An: anorthite, Di: diopside, Fo: forsterite, Qtz: quartz.

shrinkage bubble. It is important to note that type 1 inclusions were observed inside both superheated and non-superheated charges, however they were more frequently observed inside crystals that had grown from a superheated starting liquid.

The second type of inclusion (type 2) is partially crystallized, and a Ca-poor pyroxene forms a boundary between the residual melt of the inclusion and the host olivine. This type of inclusion was observed in open inclusions connected to the mesostasis and in inclusions larger than type 1 inclusions. (Fig. 6B).

A third type of melt inclusion (type 3) was observed within olivines displaying a closed-hopper (Fig. 6A) or

complex swallowtail shape. These inclusions may be totally vitreous or partially crystallized.

Most of the glass analyses were performed on glass inclusions *stricto sensu* (type 1) because natural olivine chondrule Si-rich glass inclusions are also completely vitreous. However, for comparison, some analyses were also performed in partially crystallized glass inclusions (type 2) and glass inclusions trapped in closed-hopper crystals (type 3). The chemical compositions of all glasses are summarized in Tables 2 and 3.

Fig. 7 shows that the compositions of type 1 glass inclusions are controlled only by forsterite crystallization, even for charges that were maintained at the final temperature

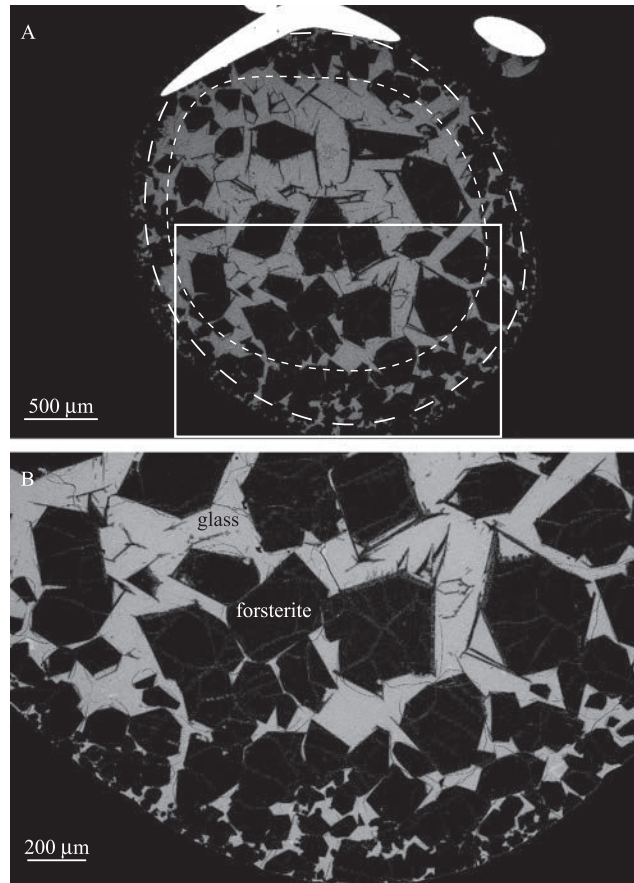


Fig. 5. BSE images showing circular grain-sized olivine zoning in a charge that was not superheated (C-20: $+\Delta T = -10^\circ\text{C}$, $T_{\text{quench}} = 1082^\circ\text{C}$). (A) General view of the charge showing the three concentric grain-sized zones. Numerous small olivine crystals are located at the periphery of the charge. In contrast, olivine crystals in the charge's central zone are bigger and exhibit skeletal or dendritic overgrowth. Crystals located between these two zones are of intermediate size and shape. (B) Enlarged view of the rectangular area in (A), showing small olivine crystals in the external zone and medium-sized olivines in the intermediate zone. The small crystals do not display any dendritic overgrowth in contrast with the larger crystals. In addition, the small crystals form polygonal aggregates consistent with accumulate microstructure.

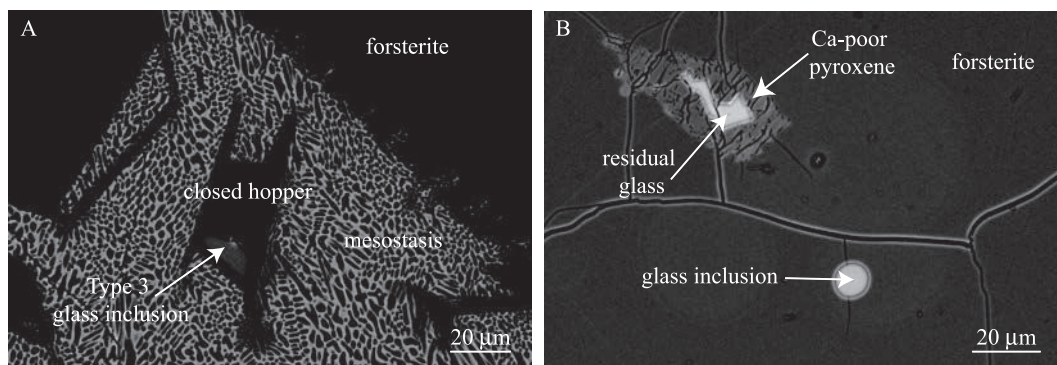


Fig. 6. BSE images showing the three types of glass inclusions. (A) Type 3 glass inclusion hosted in closed hopper crystal that also shows dendritic overgrowths (C-21: $+\Delta T = -10^\circ\text{C}$, $T_{\text{quench}} = 794^\circ\text{C}$). (B) Type 1 (totally vitreous) and type 2 (partially crystallized) glass inclusions hosted in the same olivine crystal. It is important to note that the partially crystallized glass inclusion with a rim of Ca-poor pyroxene is bigger than the type 1 inclusion (C-15: $+\Delta T = 29^\circ\text{C}$, $T_{\text{quench}} = 602^\circ\text{C}$).

for several days before the quench. However, when Ca-poor pyroxene crystallizes inside an inclusion (type 2 inclusions), the residual glass is depleted in silica. In contrast, the glass inclusions trapped within closed-hopper crystals (type 3

inclusions) are slightly enriched in silica with respect to the small type 1 glass inclusions hosted in polyhedral olivines.

Considering only the totally vitreous inclusions hosted in polyhedral olivines (type 1), the experimental results

Table 3

Average microprobe analyses (in wt.%) and normative mineralogy of glass in type 2 and type 3 melt inclusions.

	Type of inclusion	n	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	An	Di	Fo	Qtz
C-13	2	2	57.16 (5.98)	7.41 (0.47)	21.16 (3.55)	14.26 (1.57)	57.74	10.12	9.64	22.47
C-14	2	2	61.90 (1.40)	3.04 (0.09)	21.85 (0.68)	13.19 (0.62)	59.62	4.55	3.83	31.99
C-15	2	2	66.36 (0.37)	2.56 (0.20)	18.59 (0.20)	12.47 (0.02)	50.74	8.66	1.65	38.93
C-17	2	2	61.90 (1.40)	3.04 (0.09)	21.85 (0.68)	13.19 (0.62)	59.62	4.55	3.83	31.99
C-19	3	2	77.89 (1.01)	6.56 (0.37)	9.05 (0.32)	6.47 (0.31)	24.71	5.77	9.58	59.92
C-21	3	3	84.86 (2.61)	1.20 (0.29)	8.07 (1.22)	5.84 (1.09)	22.04	5.41	0.34	72.18

n: number of analyses, An: anorthite, Di: diopside, Fo: forsterite, Qtz: quartz.

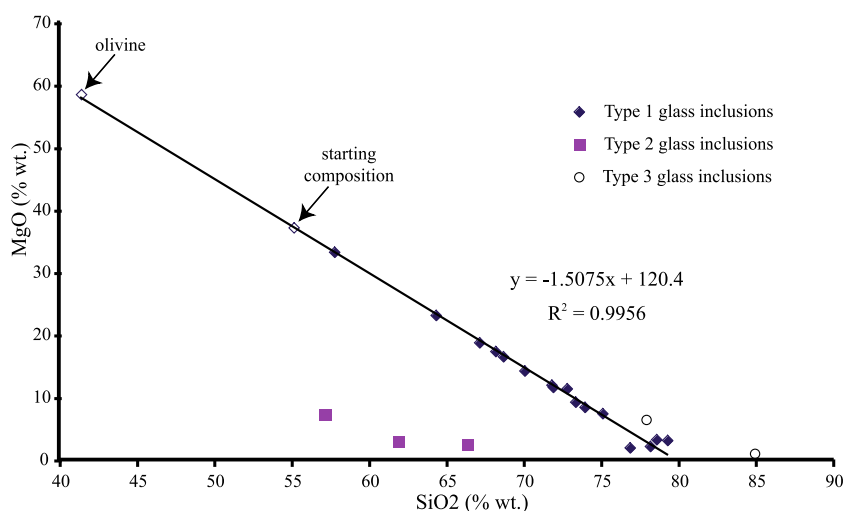


Fig. 7. Harker-type variation diagram of MgO vs SiO₂ showing that the chemical compositions of type 1 glass inclusions are controlled only by forsterite crystallization. In contrast, type 2 and 3 glass inclusions are respectively impoverished and enriched in SiO₂ compared to the type 1 inclusions.

show that it is possible to produce and maintain the large chemical disequilibria (Fig. 8) in olivines, equivalent to the natural glass inclusion compositions of magnesian olivines in chondrules (Table 1 of the Electronic Supplement), with only slow cooling and without needing to invoke any secondary process.

4. DISCUSSION

4.1. Effect of the starting temperature

Experiments show that the starting conditions play a key role in determining the textures produced within charges. In particular, the degree of superheating (+ΔT) decreases the nucleation rate drastically, resulting in the formation of only a few large crystals. In contrast, when charges are not superheated, the nucleation rate is important and numerous small crystals form within the charges. When starting the experiment at the liquidus temperature, both situations can be observed, and both rare large crystals

and numerous small crystals were observed in the charges at the end of the experiments. These observations confirm that nucleation controls the final texture of the sample, as was previously demonstrated in a number of studies (Lofgren, 1975; Donaldson, 1979; Corrigan, 1982; Tsuchiyama, 1983; Hewins and Radomsky, 1990). In addition, the nucleation rate also controls the size of crystals; olivine crystals that undergo slow cooling (2 °C/h) can be large (>2 mm) or relatively small (100–600 μm).

The large crystals that formed in the non-superheated experiments were always observed in the centre of the charges where the volume of silicate liquid is greatest. The zoning of crystal sizes in these charges reflects the influence of three factors: (i) preferential heterogeneous nucleation of crystals on platinum, a process that is well known in experimental petrology (Berkebille and Dowty, 1982; Lofgren and Russell, 1986; Faure et al., 2003a); (ii) the distance between two crystals (the greater the distance, the more developed the crystals); and (iii) the fact that olivine crystals that nucleate early in the centre of the charge

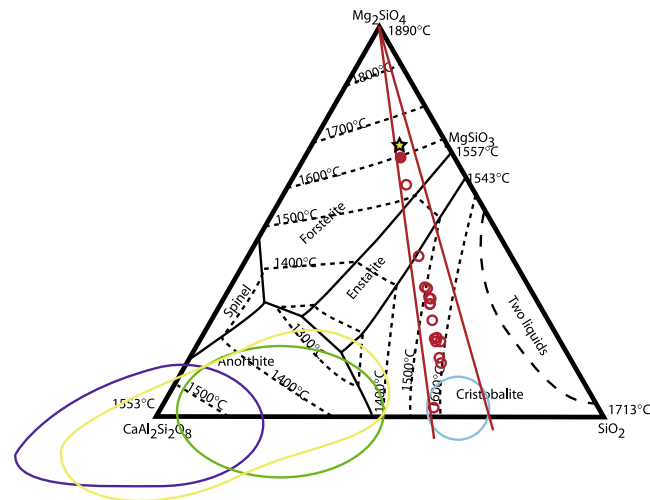


Fig. 8. Starting composition C (filled red circle) and compositions of resulting synthetic type 1 glass inclusions (empty red circles) as a function of temperature decrease with forsterite crystallization. The yellow star corresponds to the solar system composition. Blue, yellow, green and purple circles correspond to the domains of natural Si-rich inclusions, Na-rich inclusions, Al-poor inclusions and Al-rich inclusions, respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

are removed by settling, another process that is commonly observed in long duration experiments or when the liquid is not viscous (Donaldson, 1977). A combination of the second and third factors can explain why some olivine crystals displayed overgrowths typical of rapid growth even though the cooling rate was slow and constant (2 °C/h). In fact, crystals that are partially or entirely located in the middle of the charges are actually in zones where supersaturation is higher than it is at the periphery of the charge. Local liquid supersaturation, in this case in the middle of the charge, has already been examined in detail in a previous study (Faure and Tissandier, 2014) and was explained by the notion of crystal ‘spheres of influence’, in which crystals can erase supersaturation in their vicinity but cannot grow fast enough to erase it in distant areas (Faure and Tissandier, 2014). Consequently, the growth of any crystals that form early in a zone will limit supersaturation at that location. The implications of this process in terms of crystal shape are well illustrated in studies of shock melt pockets in Martian meteorites (Walton and Herd, 2007a,b).

4.2. Significance of compositional variations in synthetic melt inclusions

Three groups of glass inclusions were distinguished on the basis of the morphology of the host olivine and the vitreous nature of the melt inclusions.

Completely vitreous glass inclusions (type 1) have compositions that are controlled only by olivine crystallization on the walls of the inclusions. Consequently, daughter minerals cannot nucleate within the inclusion. This is consistent with the small size of these inclusions, in particular for charges that come from the sub-solidus domain, i.e. charges that quenched at low temperature. Moreover, nucleation is a stochastic event per volume unit and the inhibition of nucleation due to reduced volume is a well-known mechanism (Holness and Sawyer, 2008). Furthermore, a large

temperature gap between the crystallization temperature of the first phase (olivine in our experiments) and the occurrence of the second phase (in this case pyroxene) can prevent nucleation of the second phase (Faure et al., 2012). Most likely, a combination of these two factors—the small volumes of the melt inclusions and a large temperature gap—inhibits the nucleation of a second mineral phase, allowing olivine to continue crystallizing metastably on the walls of the inclusion until the liquid is frozen as a glass.

Partially crystallized melt inclusions (type 2 inclusions) display a compositional shift toward silica impoverishment (Fig. 7). Some melt inclusions are so SiO₂-poor that crystallization of a silica-rich phase must have taken place, even if such a phase was not observed inside our inclusions.

In contrast, the melt inclusions within closed hopper olivines (type 3 inclusions) are slightly enriched in SiO₂ compared to the type 1 inclusions. This finding is consistent with the rapid growth morphologies (skeletal or dendritic) that are observed, as these types of growth are diffusion-controlled processes (Kirkpatrick et al., 1981; Faure et al., 2007). A Si-rich boundary layer develops at the crystal-liquid interface during the rapid growth step. The return to equilibrium growth conditions is probably also rapid because part of this boundary layer is trapped inside the cavity that formed during the rapid growth step (hopper shape).

4.3. Geological implications

4.3.1. Magmatic origin for Si-rich glass inclusions hosted in porphyritic olivines of type I chondrules

The high chemical disequilibrium of Si-rich glass inclusions in magnesian olivines is generally explained by late interaction of the chondrules with a nebular gas. However, as shown in the introduction to this article, this explanation seems inconsistent with the low MgO contents of the glass inclusions relative to the chondrule mesostasis (Fig. 2). Sim-

ilarly, direct formation of olivines from a vapor or through a vapor–liquid crystallization mechanism cannot be invoked for crystals of this size, as crystals formed by condensation processes will always be small (Kobatake et al., 2008). Thus, this condensation mechanism seems consistent with the formation of amoeboid olivine aggregates (Han and Brearley, 2015) but not for the large polyhedral olivines observed in type I chondrules. However, our experimental results show that the size of olivine crystals is not a limiting factor when olivines grow inside a magmatic liquid because, in this case, crystal size depends on the nucleation rate: when the charges are superheated, only a few large crystals appear; when charges are heated below the liquidus temperature, numerous olivine crystals form but their sizes are still large enough to mimic olivine in chondrules. Nevertheless, our results also show that these large olivines trap melt inclusions that have a chemical composition identical to natural Si-rich glass inclusions. Thus, Si-rich glass inclusions hosted in chondrule porphyritic olivines were probably formed in a magmatic environment and not through condensation processes. However, the observed chemical and isotopic disequilibria between olivines and their associated mesostases demonstrate that the olivine crystals cannot have crystallized in the closed system of a type I chondrule (Libourel et al., 2006; Chaussidon et al., 2008; Marrocchi et al., 2016). The initial magmatic liquid from which the olivine crystals grew must therefore be looked for somewhere other than the chondrules themselves.

It has been suggested that olivine aggregates with a granoblastic texture (GOA) in type I porphyritic chondrules may correspond to mantle relicts of differentiated planetesimals (Libourel and Krot, 2007). Although experimental thermal annealing of olivine aggregates simulating condensates has shown that it is possible to reproduce the typical equilibrium texture with 120° interfacial angles (Whattam et al., 2008), the presence of a high porosity, even in the longest experiments, suggests that the granoblastic texture is not consistent with nebular heating. These Mg-rich olivines must therefore have come from crystallization of partially or totally molten planetesimals (Libourel and Chaussidon, 2011). Moreover, it seems that many porphyritic olivines in type I chondrules are derived from disruption of GOA during a secondary melting process that produces chondrules (Libourel and Krot, 2007; Whattam and Hewins, 2009). Olivine hosting melt inclusions could therefore have initially resulted from crystallization of magma oceans of differentiated planetesimals.

The fact that glass inclusions are primary melt inclusions (trapped during the growth of the host crystal) and not secondary (trapped after the host phase), implies that GOA are not relict pieces of mantle. By analogy with terrestrial rocks, only secondary melt inclusions are observed and described inside the Earth's mantle rocks (Schiano and Clochiatti, 1994; Schiano et al., 1998; Jannot et al., 2005). We therefore consider that using the term 'granoblastic' to describe GOA is incorrect. Granoblastic describes a metamorphic microstructure, which, although in agreement with a mantle origin, as proposed by Libourel and Krot (2007), is inconsistent with presence of primary melt inclusions within olivines. It therefore seems

more appropriate to use a term that describes a cumulative microstructure for these dunites. The term "adcumulate" microstructure suitably describes these polygonal aggregates, which may remain at high temperature long enough for interfaces to adjust in such a way as to minimize their interfacial free energy (Vernon, 2004). Moreover, the olivines in these chondrules resemble olivine cumulate xenoliths brought up to the surface by terrestrial volcanoes (Bureau et al., 1998). Moreover, olivines in both PO chondrules and terrestrial cumulate xenoliths may contain primary glass inclusions and planes of minute secondary inclusions (Faure et al., 2012). Thus, while we agree with Libourel and Krot (2007) that olivines in PO chondrules initially came from crystallization of magma oceans, we challenge the mantle nature of these crystals.

4.3.2. Significance of Si-rich inclusions

The experimental results presented here show not only that Si-rich inclusions are not derived from a hypothetical secondary process but, more importantly, that these inclusions probably probed the most primitive magma, as this would also have had a solar composition. This is an extremely important finding; until now, no direct connection between the chemical compositions of chondrites, in particular CI chondrites (solar composition), and chondrules has been found. Only mixing of chondrules with their associated matrix, the so-called chondrule matrix complementarity, can produce compositions close to the solar composition (Hezel and Palme, 2010). Thus, we suggest that Si-rich inclusions could be the only reliable relicts of what was the first magma of the solar system. However, if so, the magmas that are at the origin of Al-rich glass inclusions hosted in porphyritic olivines of type IA chondrules require an additional process of fractionation.

A large evaporation step, >50% of the CI composition (Wang et al., 2001), can produce a residual liquid that is compatible with the initial magmas of these Al-rich glass inclusions (Faure et al., 2012). Consequently, and as a function of the evaporation efficiency, the evolution of residual parental magmas could explain the observed variability between Al-rich and Al-poor glass inclusions. The compositional gap between Al-poor and Si-rich glass inclusions may be due to under sampling of Si-rich inclusions or alternatively, could result from an as yet unidentified process.

By starting with an initial solar composition, and after slow olivine crystallization, it is therefore possible to obtain the wide compositional variability observed in melt inclusions hosted in Mg-olivines. Si-rich glass inclusions provide information about the composition of the initial "unfractionated" magma, and Al-poor and Al-rich glass inclusions result from varying degrees of evaporation. In a scenario in which chondrules result from collisions between planetesimals at least partially melted by ^{26}Al decay (Asphaug et al., 2011; Elkins-Tanton et al., 2011; Dullemond et al., 2014), the Mg-olivine hosted glass inclusions would therefore provide a record of the various crystallization and/or evolution processes on these bodies. Thermal modelling has shown that the structure of molten planetesimals essentially depends on the radius of the body and its accretion time (Sanders and Scott, 2012; Lichtenberg et al., 2016).

Planetesimals are completely molten beneath a thin insulating carapace if the body is large (>20 km in radius) and accreted early (<1 Myr after CAI formation) (Scott and Sanders, 2009). For bodies with larger radii (>100 km), the carapace is even thinner and may eventually sink, exposing magma at the surface. Magmas that are not protected by the carapace would suffer intense evaporation, becoming richer in refractory elements such as Al and Ca. Crystallization of Mg-olivine, the mineral at the liquidus in these refractory magmas, would be achieved during this step. The melt inclusions trapped by these olivines would therefore correspond to Al-rich glass inclusions. Si-rich glass inclusions, in contrast, would be trapped in olivines during slow cooling of the convective magma ocean inside the planetesimal, as predicted by thermal modelling (Sanders and Scott, 2012).

5. CONCLUSIONS

Experimental results obtained here show that Si-rich glass inclusions hosted in chondrule magnesian porphyritic olivines are, like Al-rich glass inclusions (Faure et al., 2012), relict traces of the magmas that crystallized their host olivines. It therefore seemed possible, by analogy with terrestrial glass inclusions (Frezzotti, 2001; Danyushevsky et al., 2002; Schiano, 2003; Lowenstern, 2003; Kent, 2008; Nielsen, 2011), to accurately determine the parental magmas at the origin of the olivine-glass inclusions. Unexpectedly, the Si-rich glass inclusions were found to be relicts of the primary unfractionated magma (close to CI in composition) whereas the Al-rich and Al-poor glass inclusions came from the evolution of this primary magma as a result of evaporation processes. We therefore infer that the Si-rich inclusions could remain the only reliable relicts of what was the first, i.e. non-fractionated, magma of the solar system. Moreover, the other types of glass inclusions might also be able to provide important information on the successive steps in the evolution of the protoplanetary bodies in the solar system.

FUNDING

This study is supported by the Programme National de Planétologie: PNP-INSU.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank O. Rouer for assistance with electron microprobe analyses. Many thanks to Alice Williams for revising the English.

Roger Hewins and an anonymous reviewer provided fruitful reviews that helped to improve the manuscript. The Associate Editor Chris Herd is also thanked for the edition of this paper. This is CRPG contribution No. 2494.

APPENDIX A. SUPPLEMENTARY DATA

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2017.01.034>.

REFERENCES

- Alexander C. M. and O'D Grossman J. N. (2005) Alkali elemental and potassium isotopic compositions of Semarkona chondrules. *Meteorit. Planet. Sci.* **40**, 541–555.
- Alexander C. M., O'D Grossman J. N., Ebel D. S. and Ciesla F. J. (2008) The formation conditions of chondrules and chondrites. *Science* **320**, 1617–1619.
- Anders E. and Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197–214.
- Asphaug E., Jutzi M. and Movshovitz N. (2011) Chondrule formation during planetesimal accretion. *Earth Planet. Sci. Lett.* **308**, 369–379.
- Berkebile C. A. and Dowty E. (1982) Nucleation in laboratory charges of basaltic composition. *Am. Mineral.* **67**, 886–899.
- 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. New Mexico.
- Brigham C. A., Yabuki H., Ouyang Z., Murrell M. T., El Goresy A. and Burnett D. S. (1986) Silica-bearing chondrules and clasts in ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1655–1666.
- Bureau H., Métrich N., Pineau F. and Semet M. P. (1998) Magma-conduit interaction at Piton de la Fournaise volcano (Réunion Island): a melt and fluid inclusion study. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **84**, 39–60.
- Chaussidon M., Libourel G. and Krot A. N. (2008) Oxygen isotopic constraints on the origin of magnesian chondrules and on the gaseous reservoirs in the early Solar System. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1924–1938.
- Corrigan G. M. (1982) Supercooling and crystallization of plagioclase, olivine, and clinopyroxene from basaltic magmas. *Mineral. Mag.* **46**, 31–42.
- Danyushevsky L. V., McNeill A. W. and Sobolev A. V. (2002) Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications. *Chem. Geol.* **183**, 5–24.
- Donaldson C. H. (1976) An experimental investigation of olivine morphology. *Contrib. Mineral. Petrol.* **57**, 187–213.
- Donaldson C. H. (1977) Laboratory duplication of comb layering in the Rhum pluton. *Mineral. Mag.* **41**, 323–336.
- Donaldson C. H. (1979) An experimental investigation of the delay in nucleation of olivine in mafic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.* **69**, 21–32.
- Dullemond C. P., Stammer S. M. and Johansen A. (2014) Forming chondrules in impact splashes I. Radiative cooling model. *Astrophys. J.* **794**, 91–103.
- Elkins-Tanton L. T., Weiss B. P. and Zuber M. T. (2011) Chondrites as samples of differentiated planetesimals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **305**, 1–10.
- Faure F. and Schiano P. (2004) Crystal morphologies in pillow basalts: implications for mid-ocean ridge processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **220**, 331–344.
- Faure F. and Schiano P. (2005) Experimental investigation of equilibrium conditions during forsterite growth and melt inclusion formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **236**, 882–898.
- Faure F. and Tissandier L. (2014) Contrasted liquid lines of descent revealed by olivine-hosted melt inclusions and the external magma. *J. Petrol.* **55**, 1779–1798.
- Faure F., Schiano P., Troliard G., Nicollet C. and Soulestin B. (2007) Textural evolution of polyhedral olivine experiencing rapid cooling rates. *Contrib. Mineral. Petrol.* **153**, 405–416.
- Faure F., Tissandier L., Libourel G., Mathieu R. and Welsch B. (2012) Origin of glass inclusions hosted in magnesian por-

- phyritic olivines chondrules: Deciphering planetesimal compositions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **319–320**, 1–8.
- Faure F., Trolliard G. and Soulestin B. (2003b) TEM investigation of forsterite dendrites. *Am. Mineral.* **88**, 1241–1250.
- Faure F., Trolliard G., Nicollet C. and Montel J.-M. (2003a) A developmental model of olivine morphology as a function of the cooling rate and the degree of undercooling. *Contrib. Mineral. Petrol.* **145**, 251–263.
- Florentin L., Faure F., Tissandier L., Deloule E. and Lequin D. (2016) Heated olivine-hosted glass inclusions from Allende CV3 meteorite: Insight on chondrules' origin. *47th Lunar Planet. Sci. Conf.* #1863 (abstr.).
- Frezzotti M.-L. (2001) Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology. *Lithos* **55**, 273–299.
- Fuchs L. H., Olsen E. and Jensen K. J. (1973) Mineralogy, mineral-chemistry and composition of the Murchison (C2) meteorite. *Smithson. Contrib. Earth Sci.* **10**, 1–39.
- Grossman J. N., Rubin A. E., Nagahara H. and King E. A. (1988) Properties of chondrules. In *Meteorites and the Early Solar System* (eds. J. F. Kerridge and M. S. Matthews). Univ. Arizona Press, pp. 619–659.
- Grossman L. and Olsen E. J. (1974) Origin of the high temperature fraction of C2 chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 173–187.
- Han J. and Brearley A. (2015) Microstructural evidence for complex formation histories of amoeboid olivine aggregates from the ALHA 77307 CO3.0 chondrite. *Meteorit. Planet. Sci.* **50**, 904–925.
- Hewins R. H., Connolly, Jr, H. C., Lofgren G. E. and Libourel G. (). In *Chondrites and the Protoplanetary Disk* (eds. A. N. Krot, E. R. D. Scott and B. Reipurth). ASP Conference Series 341, pp. 286–317.
- Hewins R. H. and Radomsky P. M. (1990) Temperature conditions for chondrule formation. *Meteoritics* **25**, 309–318.
- Hezel D. C. and Palme H. (2010) The chemical relationship between chondrules and matrix and the chondrule matrix complementarity. *Earth Planet. Sci. Lett.* **294**, 85–93.
- Hezel D. C., Palme H., Brenker F. E. and Nasdala L. (2003) Evidence for fractional condensation and reprocessing at high temperatures in CH chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **38**, 1199–1215.
- Hezel D. C., Palme H., Nasdala L. and Brenker F. E. (2006) Origin of SiO₂-rich components in ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 1548–1564.
- Holness M. B. and Sawyer E. W. (2008) On the pseudomorphing of melt-filled pores during the crystallization of migmatites. *J. Petrol.* **49**, 1343–1363.
- Jannot S., Schiano P. and Boivin P. (2005) Melt inclusions in scoria and associated mantle xenoliths of Puy Beaunit volcano, Chaîne des Puys, Massif Central, France. *Contrib. Mineral. Petrol.* **149**, 600–612.
- Jones R. H. and Scott E. R. D. (1989) Petrology and thermal history of type IA chondrules in the Semarkona (LL3. 0) chondrite. *Proc. 9th Lunar Planetary Sci. Conf.* 523–536.
- Kent, A.J.R. (2008). Melt inclusions in basaltic and related volcanic rocks. In *Minerals, Inclusions and Volcanic Processes* (eds. K.D. Putirka and Tepley F.J.). *Rev. Mineral. Geochem.* **69**, pp. 273–331.
- Kirkpatrick R. J., Kuo L. C. and Melchior J. (1981) Crystal growth in incongruently-melting compositions: programmed cooling experiments with diopside. *Am. Mineral.* **66**, 223–241.
- Kobatake H., Tsukamoto K., Nozawa J., Nagashima K., Satoh H. and Dold P. (2008) Crystallization of cosmic dust from highly supersaturated silicate vapor in a rapidly cooled environment. *Icarus* **198**, 208–217.
- Krot A. N., Libourel G., Goodrich C. A. and Petaev M. I. (2004) Silica-rich igneous rims around magnesian chondrules in CR carbonaceous chondrites: evidence for condensation origin from fractionated nebular gas. *Meteorit. Planet. Sci.* **39**, 1931–1955.
- Libourel G. and Chaussidon M. (2011) Oxygen isotopic constraints on the origin of Mg-rich olivines from chondritic meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **301**, 9–21.
- Libourel G. and Krot A. N. (2007) Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. *Earth Planet. Sci. Lett.* **254**, 1–8.
- Libourel G., Krot A. N. and Tissandier L. (2006) Role of gas–melt interaction during chondrule formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **251**, 232–240.
- Lichtenberg T., Golabek G. J., Gerya T. V. and Meyer M. R. (2016) The effects of short-lived radionuclides and porosity on the early thermo-mechanical evolution of planetesimals. *Icarus* **274**, 350–365.
- Lofgren G. (1975) Dynamic crystallization experiments on mare basalts. In *Origins of Mare Basalts and their Implications for Lunar Evolution*. Lunar Science Institute, Houston, pp. 99–103.
- Lofgren G. and Russell W. J. (1986) Dynamic crystallization of chondrule melts of porphyritic and radial pyroxene composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1715–1726.
- Lowenstern J. B. (2003) Melt inclusions come of age: Volatiles, volcanoes and Sorby's legacy. In *Melt Inclusions in Volcanic Systems-methods, Applications and Problems* (eds. B. de Vivo and R. J. Bodnar). Elsevier, Amsterdam, pp. 1–21.
- Makjanic J., Touret J. L. R., Vis R. D. and Verheul H. (1989) Carbon in glass inclusions in the Allende meteorite. *Meteoritics* **24**, 49–55.
- Marrocchi Y., Chaussidon M., Piani L. and Libourel G. (2016) Early scattering of the solar protoplanetary disk recorded in meteoritic chondrules. *Sci. Adv.* **2**, e1601001.
- Matsunami S., Ninagawa K., Nishimura S., Kubono N., Yamamoto I., Kohata M., Wada T., Yamashita Y., Lu J., Sears D. and Nishimura H. (1993) Thermoluminescence and compositional zoning in the mesostasis of a Semarkona group A1 chondrule and new insights into the chondrule-forming process. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2101–2110.
- McSween H. (1977) On the nature and origin of isolated olivine grains in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 411–418.
- Nagahara H., Kita N. T., Ozawa K. and Morishita Y. (2008) Condensation of major elements during chondrule formation and its implication to the origin of chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1442–1465.
- Nielsen R. L. (2011) The effects of re-homogenization on plagioclase hosted melt inclusions. *Geochim. Geophys. Geosyst.* **12**, Q0AC17. <http://dx.doi.org/10.1029/2011GC003822>.
- Pack A., Yurimoto H. and 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1135–1157.
- Sanders I. S. and Scott R. D. (2012) The origin of chondrules and chondrites: debris from low-velocity impacts between molten planetesimals? *Meteorit. Planet. Sci.* **47**, 2170–2192.
- Schiano P. and Clocchiatti R. (1994) Worldwide occurrence of silicic melt inclusions in sub-continental and sub-oceanic mantle minerals. *Nature* **368**, 621–624.
- Schiano P. (2003) Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals. *Earth Sci. Rev.* **63**, 121–144.
- Schiano P., Bourdon B., Clocchiatti R., Massare D., Varela M. E. and Bottinga Y. (1998) Low-degree partial melting trends

- recorded in upper mantle minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **160**, 537–550.
- Scott E. R. D. and Sanders I. S. (2009) Implications of the carbonaceous chondrite Mn–Cr isochron for the formation of early refractory planetesimals and chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 5137–5149.
- Sears D. W. G., Huang S. and Benoit P. H. (1996) Open-system behavior during chondrule formation. In *Chondrules and the Protoplanetary Disk* (eds. R. H. Hewins, R. H. Jones and E. R. D. Scott). Cambridge Univ. Press, p. 221.
- Sears D. W., Saxton J. M. and Lyon I. C. (2009) Mass-independent fractionation of oxygen isotopes in the mesostasis of a chondrule from the Semarkona LL3. 0 ordinary chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 3948–3962.
- Soulié C., Libourel G., Tissandier L. and Hiver J.-M. (2012) Kinetics of Olivine Dissolution in Chondrule Melts: An Experimental Study. *43rd Lunar Planet. Sci. Conf.* abstr. **1659**, id.1840
- Tsuchiyama A. (1983) Crystallization kinetics in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: the delay in nucleation of diopside and anorthite. *Am. Mineral.* **68**, 687–698.
- Varela M. E. (2008) Heating experiments on glass inclusions in Allende (CV3) olivines: clues to the formation conditions of chondrules? *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 3170–3183.
- Varela M. E., Bonnin-Mosbah M., Kurat G. and Gallien J. P. (2003) Nitrogen microanalysis of glass inclusions in chondritic olivines by nuclear reaction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1247–1257.
- Varela M. E., Kurat G. and Zinner E. (2005) A liquid-supported condensation of major minerals in the solar nebula: evidence from glasses in the Kaba (CV3) chondrite. *Icarus* **178**, 553–569.
- Varela M. E., Kurat G., Hoppe P. and Brandstätter F. (2002) Chemistry of glass inclusions in olivines of the CR chondrites Renazzo, Acfer 182, and El Djouf 001. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1663–1679.
- Varela M. E. and Kurat G. (2009) Glasses in meteorites and the primary liquid condensation model. *Mitt. Öster Mineral. Ges.* **155**, 279–320.
- Vernon R. H. (2004) *A Practical Guide to Rock Microstructure*. Oxford University Press, Oxford.
- Walton E. L. and Herd C. D. K. (2007a) Dynamic crystallization of shock melts in Allan Hills 77005: Implications for melt pocket formation in Martian meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5267–5285.
- Walton E. L. and Herd C. D. K. (2007b) Localized shock melting in Iherzolitic shergottite Northwest Africa 1950: Comparison with Allan Hills 77005. *Meteorit. Planet. Sci.* **42**, 63–80.
- Wang J., Davis A. M., Clayton R. N., Mayeda T. K. and Hashimoto A. (2001) Chemical and isotopic fractionation during the evaporation of the FeO – MgO – SiO_2 – CaO – Al_2O_3 – TiO_2 rare earth element melt system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 479–494.
- Whattam S. A. and Hewins R. H. (2009) Granoblastic olivine aggregates as precursors of Type I chondrules: An experimental test. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 5460–5482.
- Whattam S. A., Hewins R. H., Cohen B. A., Seaton N. C. and Prior D. J. (2008) Granoblastic olivine aggregates in magnesian chondrules: planetesimal fragments or thermally annealed solar nebula condensates? *Earth Planet. Sci. Lett.* **269**, 200–211.
- Zanda B. (2004) Chondrules. *Earth Planet. Sci. Lett.* **224**, 1–17.

Associate editor: Chris Herd

ANNEXE 2 - DESCRIPTION DES MÉTÉORITES

Les inclusions vitreuses qui nous intéressent sont piégées dans des cristaux porphyritiques contenus dans les chondres de type I. Les olivines qui les contiennent sont considérées comme primitives et sont donc susceptibles de contenir des informations quant aux premiers milliers d'années du Système Solaire.

Les inclusions étudiées dans ce projet ont été cartées majoritairement à partir de trois sections épaisses de la chondrite Allende (CV 3.6) (Figure 58).

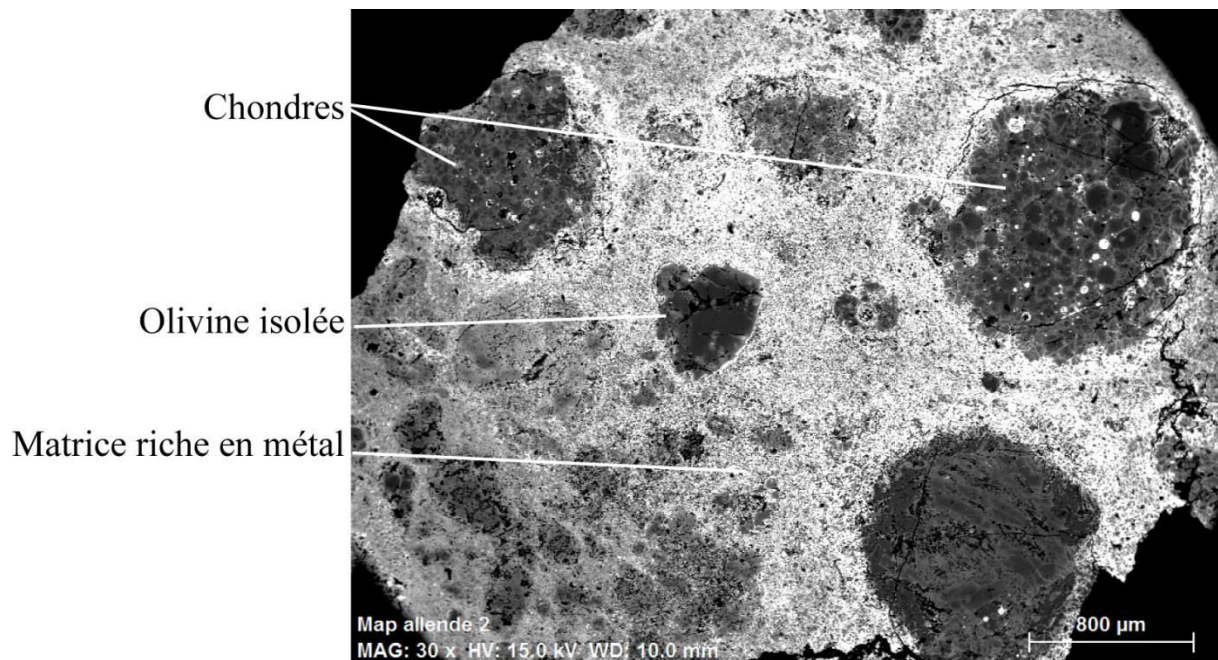


Figure 58 : Image en électrons rétrodiffusés d'une section épaisse d'Allende. Plus les éléments chimiques sont lourds, plus ils apparaissent lumineux.

Allende est la plus grosse chondrite carbonée ayant jamais été trouvée sur Terre. Elle est tombée au Mexique le 8 février 1969 et pèse 2 tonnes. Il s'agit donc d'une "chute". C'est une des météorites les plus étudiées au monde. Cette chondrite est peu altérée et elle possède une quantité considérable de chondres de type I peu métamorphisés et peu altérés. L'une de ces sections est la section 2 811, appartenant au Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris.

Un avantage indéniable à l'étude des inclusions au sein d'une chondrite aussi étudiée qu'Allende est la possible comparaison de nos résultats avec les éléments déjà présents dans la littérature. Une étude présente des tentatives d'homogénéisation dans Allende (*Fuchs et al., 1973 ; Varela et al., 2008*).

Deux sections épaisses d'une autre météorite ont également été utilisées : Jbilet Winselwan (CM 2.3) (Figure 59). Jbilet Winselwan a été découverte dans le Sahara occidental le 24 mai 2013. Sa masse totale est d'environ 6 kg. Il s'agit donc d'une "trouvaille". Les chondrites de type CM sont réputées plus altérées et les CM2 en particulier ont connu davantage d'altération aqueuse sur leur corps parent que les CV3.

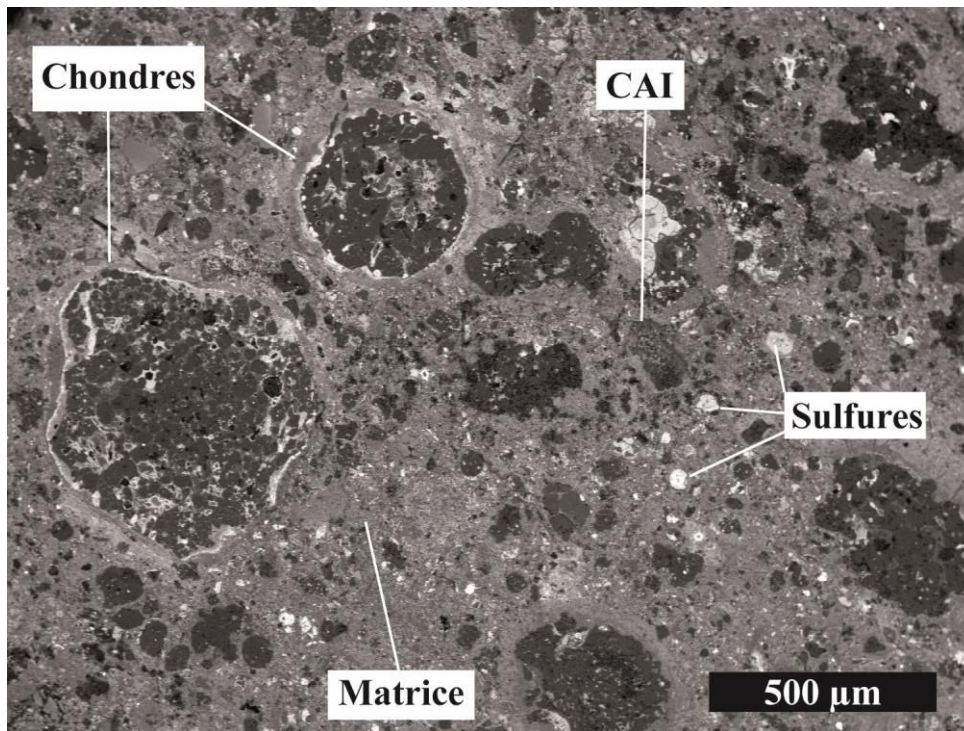


Figure 59 : Image en électrons rétrodiffusés d'une section épaisse de Jbilet Winselwan

Les inclusions mesurées dans les olivines des chondres de type I de ces deux chondrites possèdent des teneurs en éléments majeurs qui sont similaires à celles déjà disponibles dans la littérature (voir Chapitre 4 pour les teneurs en détail).

ANNEXE 3 - PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

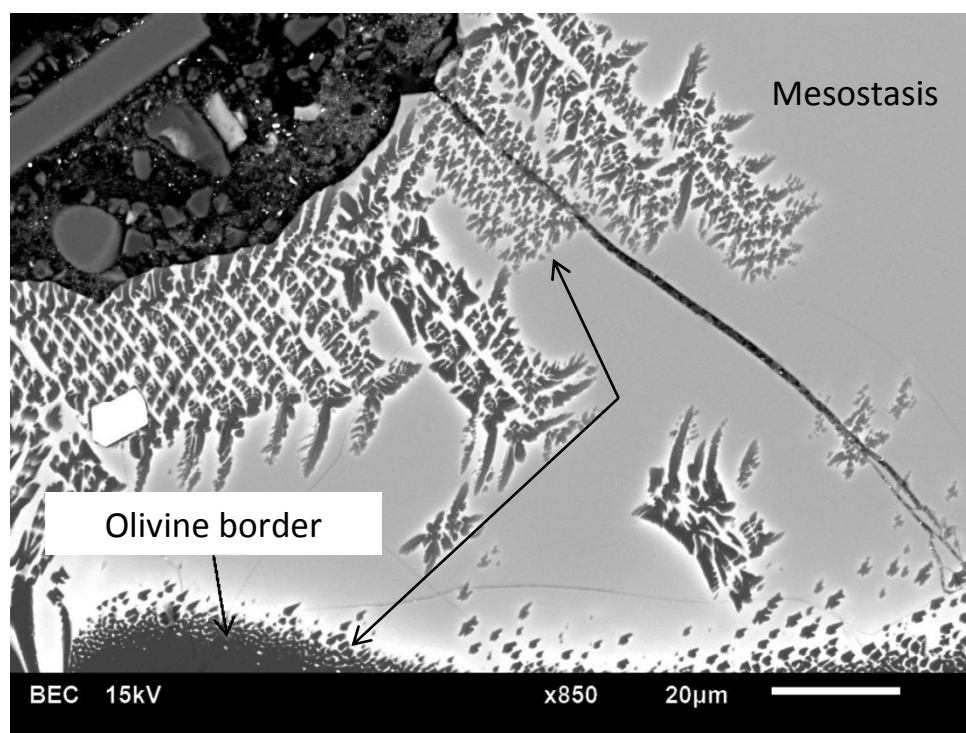
Les cinq sections épaisses (3 sections d'Allende, 2 sections de Jbilet) sont collées sur des lames de verre puis polies à l'aide de disques de corindon depuis un taille de grains de 30 μm jusqu'au 1/4 de μm . Dans la mesure où les météorites sont composées d'objets de duretés différentes emballées dans une matrice friable (en particulier pour Jbilet Winselwan), le polissage nécessite une attention particulière.

Les sections sont ensuite carbonées et cartées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) dont la description se trouve dans la section suivante.

Un des volets d'étude de ce projet consiste en l'observation in situ d'inclusions vitreuses piégées dans les olivines des chondres lors d'une montée en température. Cette expérience nécessite que les inclusions vitreuses soient toujours hermétiquement piégées par leur cristal hôte. Pour ce faire, il faut donc extraire les olivines entières de la section épaisse dans laquelle elles se trouvent. Nous avons choisi d'isoler de la section, des chondres ou morceaux de chondres dans lesquels il n'y avait pas d'inclusion apparente au MEB (et donc pas d'inclusion à la surface). Une isolation par cryogénisation ou broyage ne permettant pas de localiser l'origine du cristal dans la météorite, nous avons décidé d'extraire une à une, à l'aide d'un MicroDrill®, des micro-carottes correspondant à des morceaux de chondres. La localisation des forages peut ainsi être déterminée précisément, à partir de la cartographie des sections épaisses. Ceci a permis d'extraire des échantillons d'environ 400 μm de large correspondant à des morceaux de chondres. Grâce à un double poli, on a ainsi pu localiser des inclusions toujours piégées hermétiquement dans leur olivine hôte.

**ANNEXE 4 : SUPPLEMENTARY MATERIALS FOR "ORIGIN OF NA IN GLASS
INCLUSIONS HOSTED IN OLIVINE FROM ALLENDE CV3 AND JBILET WINSELWAN
CM2: IMPLICATIONS FOR CHONDRULE FORMATION**

Supplementary material 1



Caption : SEM picture of a heated piece of chondrule extracted from Allende. Sample (H3) was heated above 1810°C in a high-temperature heating stage in reducing conditions (fO_2 around 10^{-10} atm at 1800°C). Dendrites (indicated by black arrows) formed in the glass surrounding the chondrule during the quench at the end of the experiment. The presence of olivine dendrites outside the sample indicate that the quench was not rapid enough and suggest that inclusion rims also grew during the quench. The upper-left part of the image corresponds to a hole containing crystal pieces broken while polishing the sample.

Supplementary material 2: Major elements in standards. Olivines from Beaunit (B1), San Carlos (SC), Fournaise (F), Raipic (R) and three synthetic glasses. Numbers presented here are mean values from 10 EDS analyses (wt. %) for each grain. The error corresponds to the standard deviation.

	MgO		SiO ₂		CaO		FeO		Na ₂ O		Al ₂ O ₃		K ₂ O		Total
B1	51.58	0.16	42.46	0.16	0.03	0.02	6.49	0.27							100.55
B2	51.72	0.15	42.35	0.20	0.07	0.05	6.49	0.20							100.63
B3	51.70	0.20	42.29	0.14	0.03	0.03	6.53	0.16							100.56
SC1	49.15	0.16	41.68	0.27	0.08	0.02	8.81	0.31							99.72
SC2	51.08	0.15	42.12	0.18	0.08	0.04	7.10	0.18							100.38
SC3	50.44	0.17	42.04	0.22	0.07	0.02	7.70	0.15							100.25
PC1	45.71	0.20	40.97	0.26	0.26	0.04	11.98	0.27							98.92
PC2	46.95	0.24	41.05	0.18	0.27	0.03	10.80	0.23							99.07
PC3	45.45	0.20	40.97	0.30	0.23	0.03	12.49	0.19							99.14
PC4	44.65	0.25	40.78	0.40	0.22	0.01	12.68	0.11							98.32
F2	45.63	0.11	41.02	0.26	0.29	0.04	12.14	0.28							99.09
F3	45.77	0.17	40.97	0.18	0.30	0.05	11.83	0.22							98.88
F4	45.86	0.24	41.10	0.12	0.29	0.03	11.79	0.25							99.04
R1	50.67	0.21	42.21	0.19	0.05	0.03	7.77	0.22							100.70
R2	50.80	0.11	41.95	0.18	0.04	0.02	7.64	0.31							100.44
R3	50.60	0.12	42.10	0.21	0.05	0.02	7.72	0.18							100.47
R4	50.69	0.17	42.15	0.24	0.04	0.03	7.59	0.20							100.47
R5	50.34	0.27	42.15	0.18	0.06	0.02	7.58	0.20							100.13
R6	50.46	0.16	42.20	0.17	0.05	0.02	7.72	0.18							100.43
glass1	3.78	0.05	40.94	0.30	21.25	0.27			6.66	0.11	26.58	0.13	0.49	0.03	99.71
glass2	3.91	0.06	42.18	0.25	21.92	0.14			4.36	0.11	27.17	0.13	0.32	0.02	99.85
glass3	3.55	0.05	38.45	0.21	19.71	0.22			11.79	0.14	25.57	0.11	0.86	0.03	99.93

Supplementary material 3: Glasses used as standards for Cl and S measurements via 1280-CAMECA secondary mass spectrometer. (SiO₂ and Al₂O₃ amounts were taken into ensure the absence of matrice effect).

	SiO ₂ wt. %	Al ₂ O ₃ wt. %	S ppm	Cl ppm
A99	50.90	12.50	130	230
KE12	70.30	7.62	210	3280
KL2G	50.50	13.30	8	26
T1G	58.60	17.10	3	113
VG2	50.81	14.06	1406	304

Supplementary material 4

Nature	Name	T°	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	W	Total
GI	H3-1	1810	43.72	13.76	5.38	20.65	15.78	0.70	b.d	100.00
GI	H3-2	1810	37.00	22.72	12.04	11.56	15.58	1.09	b.d	100.00
GI	H3-3	1810	39.57	5.88	6.14	44.91	3.49	b.d	b.d	100.00
verre		1810	25.23	20.70	4.13	26.87	3.04	b.d	20.01	100.00
verre		1810	36.08	6.66	4.31	24.37	5.02	b.d	23.56	100.00
GI	H5-1	1540	46.43	0.21	3.77	49.09	0.50	b.d	b.d	100.00
verre		1540	43.63	14.44	3.59	22.72	10.98	1.79	2.85	100.00
verre		1540	42.55	14.03	4.37	23.25	10.50	1.48	3.81	100.00
GI	H4-1	1635	47.11	28.31	3.72	16.13	4.74	b.d	b.d	100.00
GI	H4-2	1635	46.87	28.61	2.39	16.20	5.93	b.d	b.d	100.00
GI	H4-3	1635	48.97	21.61	1.54	21.01	6.87	b.d	b.d	100.00
GI	H4-4	1635	43.66	30.84	1.04	20.04	4.43	b.d	b.d	100.00
Verre		1635	45.52	29.75	1.06	19.61	4.05	b.d	b.d	100.00
Verre		1635	45.04	31.31	1.14	18.63	3.88	b.d	b.d	100.00

Caption : Comparative table for GI and glasses from three pieces of chondrule after heating experiments (wt. %)

EDS analyses via SEM (in wt. %) for major elements for heated glass inclusions from Allende meteorite, compared to the glass surrounding their host olivine. Samples H3 and H5 were heated directly on the tungsten ribbons whereas sample H4 was heated on a sapphire disk.

Supplementary data 5: Results (in wt. %) for modeling the evolution of olivine melting in the inclusion for unheated inclusions from Allende and Jbilet Winselwan.

Jbilet Winselwan									Allende										
	J1-1	J1-2	J1-3	J2	J3	J4	J5	J6	A1	A2	A3	A4-1	A4-3	A5	A6	A7	A8-1	A8-2	A8-3
SiO ₂	43.67	43.20	42.33	58.03	43.75	55.24	58.20	53.05	44.73	44.78	42.28	47.33	66.35	47.79	46.76	42.77	42.73	47.08	48.52
Al ₂ O ₃	28.73	27.95	28.40	16.71	24.35	17.86	19.04	19.86	26.34	33.75	23.16	30.73	22.24	24.87	29.64	28.44	29.24	30.93	26.21
FeO	0.55	0.41	0.35	0.65	0.64	0.43	0.68	0.37	0.47	0.39	0.35	0.29	0.26	0.50	0.36	0.25	0.81	0.33	0.31
MgO	3.54	3.88	5.95	7.43	10.91	8.57	4.90	6.81	2.61	0.70	9.47	3.38	1.39	0.58	2.32	0.67	2.02	1.74	3.29
CaO	23.50	24.54	22.93	17.00	19.88	17.84	17.11	19.87	16.47	19.93	24.72	17.16	3.28	20.27	15.98	23.98	16.83	15.17	14.47
Na ₂ O	b.d	b.d	0.03	0.10	0.42	0.05	0.03	0.01	8.98	0.42	0.03	1.10	6.05	5.95	4.81	3.88	8.30	4.65	7.06
K ₂ O	b.d	0.01	b.d	0.07	0.05	b.d	0.04	0.03	0.40	0.04	b.d	b.d	0.43	0.05	0.13	0.03	0.08	0.11	0.14
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO 20%																			
SiO ₂	42.60	42.28	41.72	53.71	43.06	51.85	53.21	49.81	43.30	43.23	41.81	45.18	57.97	45.24	44.69	41.86	41.88	44.86	46.01
Al ₂ O ₃	20.36	19.92	21.01	12.71	19.83	13.89	13.82	14.93	18.36	22.75	18.33	21.70	15.17	16.73	20.55	19.17	20.16	21.23	18.49
FeO	0.39	0.30	0.26	0.49	0.52	0.33	0.50	0.28	0.33	0.26	0.27	0.21	0.18	0.34	0.25	0.17	0.56	0.22	0.22
MgO	20.00	20.00	20.02	20.02	20.02	20.01	20.01	20.01	20.01	20.01	20.01	20.01	20.02	20.01	20.00	20.02	20.01	20.01	20.01
CaO	16.65	17.49	16.96	12.93	16.19	13.87	12.41	14.94	11.48	13.44	19.56	12.12	2.24	13.64	11.08	16.16	11.60	10.41	10.21
Na ₂ O	b.d	b.d	0.02	0.08	0.34	0.04	0.02	0.01	6.25	0.28	0.02	0.78	4.13	4.00	3.33	2.61	5.72	3.19	4.98
K ₂ O	b.d	0.01	b.d	0.05	0.04	b.d	0.03	0.02	0.28	0.03	b.d	b.d	0.29	0.03	0.09	0.02	0.06	0.07	0.10
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO 25%																			
SiO ₂	42.27	42.00	41.51	52.01	42.68	50.38	51.56	48.59	42.89	42.82	41.58	44.53	55.74	44.59	44.10	41.63	41.65	44.25	45.26
Al ₂ O ₃	17.81	17.43	18.40	11.13	17.36	12.16	12.10	13.07	16.07	19.91	16.04	19.00	13.28	14.65	17.99	16.78	17.65	18.58	16.18
FeO	0.34	0.26	0.23	0.43	0.46	0.29	0.43	0.24	0.29	0.23	0.24	0.18	0.16	0.30	0.22	0.14	0.49	0.20	0.19
MgO	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
CaO	14.57	15.30	14.85	11.32	14.17	12.14	10.87	13.07	10.04	11.76	17.12	10.61	1.96	11.94	9.70	14.14	10.16	9.11	8.93

Na ₂ O	b.d	b.d	0.02	0.07	0.30	0.03	0.02	0.01	5.47	0.25	0.02	0.68	3.62	3.51	2.92	2.29	5.01	2.80	4.35
K ₂ O	b.d	0.01	b.d	0.05	0.04	b.d	0.03	0.02	0.24	0.02	b.d	b.d	0.26	0.03	0.08	0.02	0.05	0.06	0.09
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO 30%																			
SiO ₂	41.95	41.71	41.29	50.29	42.29	48.89	49.91	47.36	42.48	42.42	41.35	43.89	53.49	43.93	43.52	41.40	41.41	43.64	44.51
Al ₂ O ₃	15.27	14.94	15.77	9.54	14.88	10.42	10.37	11.20	13.77	17.07	13.75	16.28	11.38	12.55	15.42	14.38	15.13	15.93	13.87
FeO	0.29	0.22	0.19	0.37	0.39	0.25	0.37	0.21	0.25	0.19	0.21	0.15	0.13	0.25	0.19	0.12	0.42	0.17	0.16
MgO	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
CaO	12.49	13.12	12.73	9.70	12.15	10.41	9.31	11.21	8.61	10.08	14.68	9.09	1.68	10.23	8.31	12.12	8.70	7.81	7.66
Na ₂ O	b.d	b.d	0.02	0.06	0.26	0.03	0.02	0.01	4.69	0.21	0.01	0.58	3.10	3.00	2.50	1.96	4.29	2.40	3.73
K ₂ O	b.d	0.01	b.d	0.04	0.03	b.d	0.02	0.02	0.21	0.02	b.d	b.d	0.22	0.02	0.07	0.01	0.04	0.05	0.07
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO 35%																			
SiO ₂	41.62	41.43	41.08	48.58	41.91	47.41	48.26	46.13	42.06	42.02	41.11	43.24	51.24	43.28	42.93	41.17	41.18	43.04	43.76
Al ₂ O ₃	12.73	12.45	13.14	7.95	12.40	8.68	8.64	9.33	11.47	14.23	11.30	13.57	9.49	10.46	12.85	11.99	12.61	13.27	11.56
FeO	0.24	0.18	0.16	0.31	0.33	0.21	0.31	0.17	0.21	0.16	0.17	0.13	0.11	0.21	0.16	0.10	0.35	0.14	0.14
MgO	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.35	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
CaO	10.41	10.93	10.61	8.08	10.12	8.67	7.76	9.34	7.17	8.40	12.06	7.57	1.40	8.53	6.93	10.10	7.26	6.51	6.38
Na ₂ O	b.d	b.d	0.01	0.05	0.21	0.02	0.01	0.00	3.91	0.18	0.01	0.49	2.58	2.50	2.08	1.63	3.58	2.00	3.11
K ₂ O	b.d	0.00	b.d	0.03	0.03	b.d	0.02	0.01	0.17	0.02	b.d	b.d	0.18	0.02	0.06	0.01	0.03	0.05	0.06
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO 40%																			
SiO ₂	41.30	41.14	40.86	46.86	41.53	45.93	46.61	44.91	41.65	41.61	40.90	42.59	48.99	42.62	42.34	40.93	40.94	42.43	43.01
Al ₂ O ₃	10.18	9.96	10.51	6.36	9.92	6.95	6.91	7.47	9.18	11.38	9.16	10.86	7.59	8.37	10.28	9.59	10.09	10.62	9.25
FeO	0.20	0.15	0.13	0.25	0.26	0.17	0.25	0.14	0.16	0.13	0.14	0.10	0.09	0.17	0.12	0.08	0.28	0.11	0.11
MgO	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
CaO	8.33	8.75	8.49	6.47	8.10	6.94	6.21	7.47	5.74	6.72	9.78	6.06	1.12	6.82	5.54	8.08	5.80	5.21	5.11
Na ₂ O	b.d	b.d	0.01	0.04	0.17	0.02	0.01	0.00	3.13	0.14	0.01	0.39	2.07	2.00	1.67	1.31	2.86	1.60	2.49
K ₂ O	b.d	0.00	b.d	0.03	0.02	b.d	0.02	0.01	0.14	0.01	b.d	b.d	0.15	0.02	0.05	0.01	0.03	0.04	0.05
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Supplementary material 6: Results (in wt. %) for modeling the evolution of olivine melting in the inclusion for heated inclusions from Allende. It is worth noting that the evolution of the inclusions H2-2, H3-3 and H5-1 was not calculated, as the initial measured amounts were considered contaminated by measuring the olivine underneath them.

	H1-1	H1-2	H1-3	H2-1	H2-3	H2-4	H3-1	H3-2	H4-1	H4-2	H4-3	H4-4
SiO ₂	43.59	43.18	48.24	50.33	46.90	49.28	43.72	37.00	47.11	46.87	48.97	43.66
Al ₂ O ₃	19.33	20.89	15.67	14.69	24.01	24.84	13.76	22.72	28.31	28.61	21.61	30.84
FeO	8.57	10.94	3.14	2.41	1.62	1.09	5.38	12.04	3.72	2.39	1.54	1.04
MgO	14.81	10.51	16.50	21.88	19.66	12.05	20.65	11.56	16.13	16.20	21.01	20.04
CaO	10.84	9.43	12.63	3.12	7.82	11.79	15.78	15.58	4.74	5.93	6.87	4.43
Na ₂ O	2.45	4.35	3.82	7.22		0.95	0.70	1.09				
K ₂ O	0.40	0.70		0.35								
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Mg 20%												
SiO ₂	43.17	42.57	47.56	50.81	46.83	47.74	43.78	37.53	46.48	46.27	49.19	43.66
Al ₂ O ₃	17.11	16.87	14.37	15.39	23.79	20.72	13.97	18.76	25.81	26.13	22.14	30.84
FeO	7.59	8.84	2.88	2.53	1.61	0.91	5.46	9.94	3.39	2.18	1.58	1.04
MgO	20.01	20.02	20.02	20.01	20.02	20.00	20.05	20.00	20.01	20.00	20.05	20.04
CaO	9.60	7.61	11.58	3.26	7.75	9.84	16.02	12.87	4.32	5.42	7.04	4.43
Na ₂ O	2.17	3.52	3.51	7.56		0.79	0.71	0.90				
K ₂ O	0.35	0.57		0.37								
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Mg 25%												
SiO ₂	42.78	42.25	46.63	49.47	45.98	46.78	43.31	37.84	45.67	45.49	48.04	43.20
Al ₂ O ₃	14.98	14.76	12.60	13.48	20.82	18.13	12.23	16.41	22.57	22.86	19.38	27.00
FeO	6.64	7.73	2.53	2.21	1.40	0.80	4.78	8.69	2.96	1.91	1.39	0.91
MgO	25.00	25.02	25.00	25.03	25.01	25.00	25.02	25.03	25.01	25.02	25.03	25.01
CaO	8.40	6.66	10.16	2.86	6.78	8.61	14.03	11.25	3.78	4.74	6.16	3.88
Na ₂ O	1.90	3.08	3.07	6.62		0.69	0.62	0.78				
K ₂ O	0.31	0.50		0.32								

[illegible]

ANNEXE 5: TABLEAU RÉCAPITULATIF DES COEFFICIENTS DE PARTAGE ET LES ERREURS RELATIVES ASSOCIÉES

Nom	InclA/OIA	InclB/OIB	InclD/OLD	InclE2/OIE2	InclE3/OIE3	InclF/OIF1	InclG/OLG	InclH1/OIH	InclH2/OIH	InclI/OII	InclJ/OIJ
Fe (%)								0.307	0.428	0.091	0.481
err %								9.70	9.86	11.99	7.59
Ca (%)	0.08	0.20	0.02	0.03		0.11	0.52				
err %	18.85	7.43	19.03	17.74		15.10	35.02				
Ti (%)	0.17	0.08	0.06	0.03	0.17	0.20	0.77				
err %	20.89	19.32	26.25	23.55	31.29	10.86	38.04				
Sc	0.30	0.21	0.20	0.17	0.35	0.38	1.13	0.01	0.01	0.05	0.23
err %	10.82	9.26	23.67	14.93	21.56	5.05	9.60	28.34	28.37	13.57	16.19
Rb	4.21	0.28	0.27	0.78	0.82	0.04	0.71				
err %	24.75	23.64	77.42	20.70	18.60	37.74	17.74				
Sr	0.74	0.13		0.00	0.25	0.01	0.43				
err %	33.14	36.97		61.89	85.15	61.17	102.47				
Zr	0.15	0.08		0.01	0.66	0.02	0.15	0.01	0.01	0.00	0.18
err %	43.92	88.61		72.47	55.13	68.52	91.85	66.49	62.83	37.38	88.16
Nb	0.30	0.03		0.02	1.27	0.01	0.05	0.02	0.02	0.04	0.33
err %	64.04	259.28		221.94	51.75	111.59	229.45	52.82	54.38	34.52	28.49
Ba	1.35	0.24		0.00	0.77	0.01	1.37	0.01	0.00	0.02	0.30
err %	33.48	76.04		69.75	43.77	46.85	38.42	49.73	51.27	14.42	17.07
La	0.18	0.10		0.00	0.32	0.03	0.05	0.00	0.00	0.01	0.11
err %	20.45	185.47		122.32	38.18	52.74	158.77	96.89	95.91	29.15	41.23
Ce	0.52	1.98		0.16	0.78	0.32	0.79	0.38	0.28	0.11	0.61
err %	16.88	55.06		19.18	27.16	17.85	15.54	11.26	10.52	12.35	12.04
Nd	0.56	36.86		0.19	0.71	0.16	0.72	0.06	0.14	0.01	0.06
err %	47.15	223.24		48.23	49.50	26.64	40.40	32.31	47.55	32.27	43.85
Sm	0.24			0.03	0.30	0.09	1.05	0.27	0.35	0.08	0.51
err %	95.70			166.08	82.58	45.17	134.27	34.01	38.09	27.27	38.12
Eu	0.28				0.28		0.04				
err %	72.41				153.82		283.03				
Gd	0.06				0.19	0.02	0.08	0.01	0.02	0.01	
err %	120.47				72.00	113.61	302.03	84.48	83.00	45.79	
Dy	0.08	0.13			0.24	0.07	0.17	0.06	0.08	0.01	0.09
err %	97.92	330.64			86.59	80.20	231.77	43.56	40.20	39.33	73.33
Er	0.02	0.39		0.01	0.15	0.04	1.15	0.01	0.06	0.00	0.05
err %	250.63	217.82		242.97	74.48	96.90	152.76	85.23	75.71	105.50	146.65
Yb	0.05	0.19		0.00	0.17	0.05	0.62	0.05	0.04	0.01	
err %	124.47	155.14		240.37	80.23	54.19	123.98	42.68	36.27	83.29	

[illegible]

ANNEXE 7 - ANALYSES DES RAPPORTS ISOTOPIQUES DU MG DANS LES WHISKERS D'OLIVINE ET LES OLIVINES PARENTES, À LA SONDE IONIQUE

Nom	Vide	Int. Prim.	Int ²⁴ Mg	$\delta^{25}\text{Mg}$	erreur int.	$\delta^{26}\text{Mg}$	erreur int.				
OLN 1	1.17E-08	1.39E-08	2.15E+08	-8.1E+00	1.7E-02	-1.6E+01	1.5E-02				
OLN 2	1.16E-08	1.37E-08	2.02E+08	-7.8E+00	2.4E-02	-1.5E+01	3.9E-02				
OLN 3	1.14E-08	1.37E-08	2.01E+08	-7.9E+00	2.7E-02	-1.5E+01	4.2E-02				
OLN 4	1.15E-08	1.37E-08	2.01E+08	-7.8E+00	2.4E-02	-1.5E+01	3.3E-02				
OLN 5	1.15E-08	1.38E-08	2.04E+08	-7.8E+00	2.3E-02	-1.5E+01	4.1E-02				
OLN 6	1.11E-08	1.37E-08	2.03E+08	-7.7E+00	2.5E-02	-1.5E+01	3.8E-02				
OLN 7	1.11E-08	1.37E-08	2.03E+08	-7.8E+00	2.6E-02	-1.5E+01	3.9E-02				
OLN 8	1.10E-08	1.34E-08	1.91E+08	-7.8E+00	3.0E-02	-1.5E+01	4.0E-02				
OLN 9	1.10E-08	1.31E-08	1.92E+08	-7.8E+00	2.6E-02	-1.5E+01	3.7E-02				
OLN 10	1.08E-08	1.30E-08	1.89E+08	-7.8E+00	2.7E-02	-1.5E+01	4.3E-02				
OLN 11	1.05E-08	1.10E-08	1.57E+08	-7.9E+00	2.8E-02	-1.5E+01	5.4E-02				
OLN 12	1.04E-08	1.07E-08	1.53E+08	-7.8E+00	2.7E-02	-1.5E+01	5.0E-02				
OLN 13	1.03E-08	1.07E-08	1.57E+08	-7.9E+00	2.9E-02	-1.5E+01	4.6E-02				
OLN 14	1.02E-08	1.08E-08	1.57E+08	-7.9E+00	2.6E-02	-1.5E+01	4.4E-02				
OLN 15	1.02E-08	1.08E-08	1.57E+08	-7.8E+00	2.8E-02	-1.5E+01	4.2E-02				
OLN 16	3.90E-08	1.78E-08	2.65E+08	-7.9E+00	2.0E-02	-1.5E+01	2.9E-02				
OLN 17	4.27E-08	1.78E-08	2.65E+08	-8.0E+00	2.0E-02	-1.5E+01	3.3E-02				
OLN 18	4.44E-08	1.78E-08	2.64E+08	-7.9E+00	2.5E-02	-1.5E+01	3.2E-02				
OLN 19	3.80E-08	1.79E-08	2.64E+08	-8.0E+00	1.6E-02	-1.5E+01	2.7E-02				
OLN 20	1.62E-08	1.69E-08	2.47E+08	-8.1E+00	2.3E-02	-1.5E+01	3.2E-02				
OLN 21	1.69E-08	1.67E-08	2.45E+08	-8.1E+00	1.6E-02	-1.5E+01	3.7E-02				
OLN 22	1.79E-08	1.66E-08	2.45E+08	-7.9E+00	1.6E-02	-1.5E+01	2.7E-02				
								<i>Moyenne olivine non chauffée</i>			
								$\delta^{25}\text{Mg}$		$\delta^{26}\text{Mg}$	
								-7.9E+00		-1.5E+01	
								2.3E-01		3.5E-01	
								$\Delta^{25}\text{Mg}$	erreur 2 σ	$\Delta^{26}\text{Mg}$	erreur 2 σ
WH1	1.08E-08	1.29E-08	1.91E+08	-5.4E+00	3.9E-02	-1.0E+01	7.4E-02	2.4E+00	3.0E-01	4.8E+00	5.0E-01
WH2	1.08E-08	1.30E-08	1.89E+08	-4.7E+00	2.9E-02	-8.9E+00	4.5E-02	3.2E+00	2.8E-01	6.3E+00	4.4E-01
WH3	1.08E-08	1.30E-08	1.93E+08	-7.0E+00	3.2E-02	-1.3E+01	6.6E-02	8.7E-01	2.9E-01	1.7E+00	4.9E-01
WH4	1.06E-08	1.31E-08	2.01E+08	-6.1E+00	3.3E-02	-1.2E+01	5.4E-02	1.8E+00	2.9E-01	3.4E+00	4.6E-01
WH5	1.06E-08	1.32E-08	1.93E+08	-6.5E+00	2.8E-02	-1.3E+01	4.5E-02	1.3E+00	2.8E-01	2.5E+00	4.4E-01
WH6	1.06E-08	1.25E-08	1.11E+08	-4.8E+00	2.4E-02	-9.1E+00	2.9E-02	3.1E+00	2.7E-01	6.1E+00	4.1E-01
WH7	1.07E-08	1.16E-08	1.65E+08	-5.9E+00	3.5E-02	-1.2E+01	5.4E-02	2.0E+00	3.0E-01	3.6E+00	4.6E-01
WH8	2.34E-08	1.76E-08	2.64E+08	-1.1E+01	3.0E-02	-2.2E+01	5.1E-02	-3.4E+00	2.9E-01	-6.6E+00	4.6E-01
WH9	2.23E-08	1.76E-08	2.65E+08	-5.9E+00	3.6E-02	-1.1E+01	6.1E-02	2.0E+00	3.0E-01	4.0E+00	4.8E-01
WH10	2.17E-08	1.76E-08	2.76E+08	-5.8E+00	2.8E-02	-1.1E+01	5.3E-02	2.1E+00	2.8E-01	4.2E+00	4.6E-01
WH11	2.12E-08	1.76E-08	2.68E+08	-8.6E+00	2.7E-02	-1.7E+01	4.7E-02	-7.4E-01	2.8E-01	-1.4E+00	4.5E-01
WH12	1.87E-08	1.74E-08	2.66E+08	-7.5E+00	3.0E-02	-1.4E+01	5.6E-02	3.7E-01	2.9E-01	7.4E-01	4.7E-01
WH13	1.82E-08	1.73E-08	2.59E+08	-7.9E+00	4.1E-02	-1.5E+01	7.6E-02	-2.7E-02	3.1E-01	-2.3E-03	5.1E-01
WH14	1.76E-08	1.73E-08	2.59E+08	-2.7E+00	2.8E-02	-4.8E+00	4.2E-02	5.2E+00	2.8E-01	1.0E+01	4.4E-01
WH15	1.71E-08	1.71E-08	2.42E+08	-6.5E+00	1.6E-02	-1.2E+01	2.8E-02	1.4E+00	2.6E-01	2.7E+00	4.1E-01
WH16	1.67E-08	1.71E-08	2.40E+08	-6.5E+00	1.8E-02	-1.2E+01	2.4E-02	1.4E+00	2.6E-01	2.8E+00	4.0E-01
OLC 1	3.86E-08	1.80E-08	2.68E+08	-7.8E+00	1.8E-02	-1.5E+01	3.1E-02	1.0E-01	2.6E-01	2.4E-01	4.2E-01
OLC 2	3.70E-08	1.80E-08	2.71E+08	-7.8E+00	2.2E-02	-1.5E+01	3.2E-02	8.5E-02	2.7E-01	2.6E-01	4.2E-01
OLC 3	3.11E-08	1.77E-08	2.60E+08	-7.8E+00	2.3E-02	-1.5E+01	3.5E-02	6.1E-02	2.7E-01	1.8E-01	4.2E-01
OLC 4	2.75E-08	1.75E-08	2.61E+08	-7.9E+00	2.0E-02	-1.5E+01	2.7E-02	1.3E-02	2.7E-01	1.1E-01	4.1E-01
OLC 5	2.72E-08	1.75E-08	2.61E+08	-7.8E+00	2.1E-02	-1.5E+01	3.2E-02	6.1E-02	2.7E-01	2.2E-01	4.2E-01
OLC 6	2.62E-08	1.76E-08	2.65E+08	-7.8E+00	1.9E-02	-1.5E+01	2.5E-02	1.0E-01	2.6E-01	3.0E-01	4.0E-01
OLC 7	2.67E-08	1.77E-08	2.64E+08	-7.8E+00	2.1E-02	-1.5E+01	2.8E-02	6.9E-02	2.7E-01	3.0E-01	4.1E-01
OLC 8	2.62E-08	1.77E-08	2.59E+08	-8.0E+00	1.9E-02	-1.5E+01	2.2E-02	-1.1E-01	2.6E-01	-1.8E-01	4.0E-01
OLC 9	2.47E-08	1.76E-08	2.64E+08	-7.9E+00	2.2E-02	-1.5E+01	3.0E-02	-2.7E-02	2.7E-01	1.1E-01	4.2E-01
OLC 10	2.34E-08	1.76E-08	2.64E+08	-7.9E+00	2.0E-02	-1.5E+01	3.3E-02	2.1E-02	2.7E-01	8.5E-02	4.2E-01
OLC 11	2.13E-08	1.76E-08	2.63E+08	-7.9E+00	1.4E-02	-1.5E+01	2.8E-02	-6.7E-02	2.5E-01	1.2E-02	4.1E-01
OLC 12	2.18E-08	1.75E-08	2.62E+08	-7.9E+00	2.1E-02	-1.5E+01	3.2E-02	-6.7E-02	2.7E-01	-2.3E-03	4.2E-01
OLC 13	2.12E-08	1.75E-08	2.63E+08	-7.8E+00	2.2E-02	-1.5E+01	3.5E-02	3.7E-02	2.7E-01	3.3E-01	4.3E-01

RÉSUMÉ

Les chondres, témoin des débuts du Système Solaire, ont une origine encore débattue. En particulier, l'origine de leurs olivines est encore mal comprise. Furent-elles formées par processus magmatique ou de condensation? Héritées ou formées directement dans le chondre? Pour répondre cette question, une étude chimique détaillée a été réalisée sur des inclusions vitreuses piégées dans les olivines magnésiennes d'Allende (CV3). Des images 3D et des profils chimiques en profondeur des éléments majeurs montrent un comportement chimique similaire à celui d'inclusions magmatiques synthétiques, un argument en faveur d'une origine magmatique. Les inclusions ont ensuite été chauffées à haute température (1 800 °C) grâce à une platine chauffante unique au monde, développée au cours du projet, afin d'étudier le verre homogène. Les teneurs élevées en Na₂O des inclusions chauffées montrent que les inclusions évoluent en système fermé et que les olivines se sont formées dans un environnement riche en Na. Du fait de la volatilité du Na à haute température, un tel environnement est difficilement conciliable avec une formation des olivines par condensation ou magmatique au sein des chondres. Ceci suggère donc que les olivines sont héritées. Des mesures de REE ont été réalisées par SIMS dans les inclusions et leurs olivines hôtes afin de calculer le taux de cristallisation nécessaire à la formation de ces olivines. Les compositions chimiques des magmas parents calculés d'après ces taux de cristallisation correspondent à celles attendues d'après les études expérimentales déjà existantes. Celles-ci suggèrent la formation des olivines au sein de planétésimaux fondus de composition CV ou CI.

ABSTRACT

Chondrules, witnesses of the beginning of the Solar System still have a debated origin to this day. In particular, the origin of chondrules' olivines is still poorly understood. Were they formed by magmatism or condensation processes? Inherited or grown directly within the chondrule? In order to answer this, a detailed chemical study was undertaken on glass inclusions trapped in Mg-rich olivines from Allende (CV3) meteorite. 3D images and chemical depth profiles showed a similar behavior between Allende's inclusions and synthetic magmatic ones, which is an argument in favor of a magmatic origin for olivines. Glass inclusions were then heated at high temperature (1 800 °C) via a new and unique heating stage developed during the project, in order to study the homogeneous glasses. High Na₂O amounts in heated inclusions show that they behave as closed systems and that olivines formed in a Na-rich environment. Because Na is highly volatile at high temperatures, such an environment is hard to reconcile with olivines forming by condensation or magmatism within chondrules. This suggests that olivines are inherited. Measurements of REE were performed via SIMS in inclusions and host olivines in order to calculate the crystallization rates necessary to olivines formation. Chemical compositions of parent magmas, calculated from crystallization rates correspond to those expected from previous experimental studies. They suggest that olivines from chondrules form within molten planetesimals of global CI to CV composition.