

# Cristallisation des olivines dans les chondres barrés et macro-porphyriques

Marion Auxerre

#### ▶ To cite this version:

Marion Auxerre. Cristallisation des olivines dans les chondres barrés et macro-porphyriques. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT: 2022LORR0049. tel-03780700

## HAL Id: tel-03780700 https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03780700v1

Submitted on 19 Sep 2022

**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 bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr (Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

#### LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
<a href="http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\_droi.php">http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\_droi.php</a>
<a href="http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm">http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm</a>













### Ecole Doctorale SIReNa Laboratoire CRPG

### **Thèse**

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

#### DOCTEUR DE l'UNIVERSITE DE LORRAINE

**Mention: GÉOSCIENCES** 

par Marion AUXERRE

Sous la direction de François FAURE

# Cristallisation des olivines dans les chondres barrés et macro-porphyriques

#### le 8 avril 2022

Membres du jury:

Directeur(s) de thèse : M. François FAURE Professeur, Université de Lorraine, CRPG, CNRS,

Vandœuvre-Lès-Nancy

Rapporteurs : M. Guy LIBOUREL Professeur, Observatoire de la Côte d'Azur, Nice

Mme Caroline MARTEL Directrice de Recherche, Institut des Sciences de la

Terre d'Orléans, Orléans

Président du jury :

M. Étienne DELOULE Directeur de Recherche, Université de Lorraine, CRPG,

CNRS, Vandœuvre-Lès-Nancy

**Examinateurs:** 

Mme Muriel LAUBIER Maître de conférences, Laboratoire Magmas et Volcans,

**Clermont-Ferrand** 

M. Emmanuel JACQUET Maître de conférences, Museum National d'Histoire

Naturelle de Paris, Paris

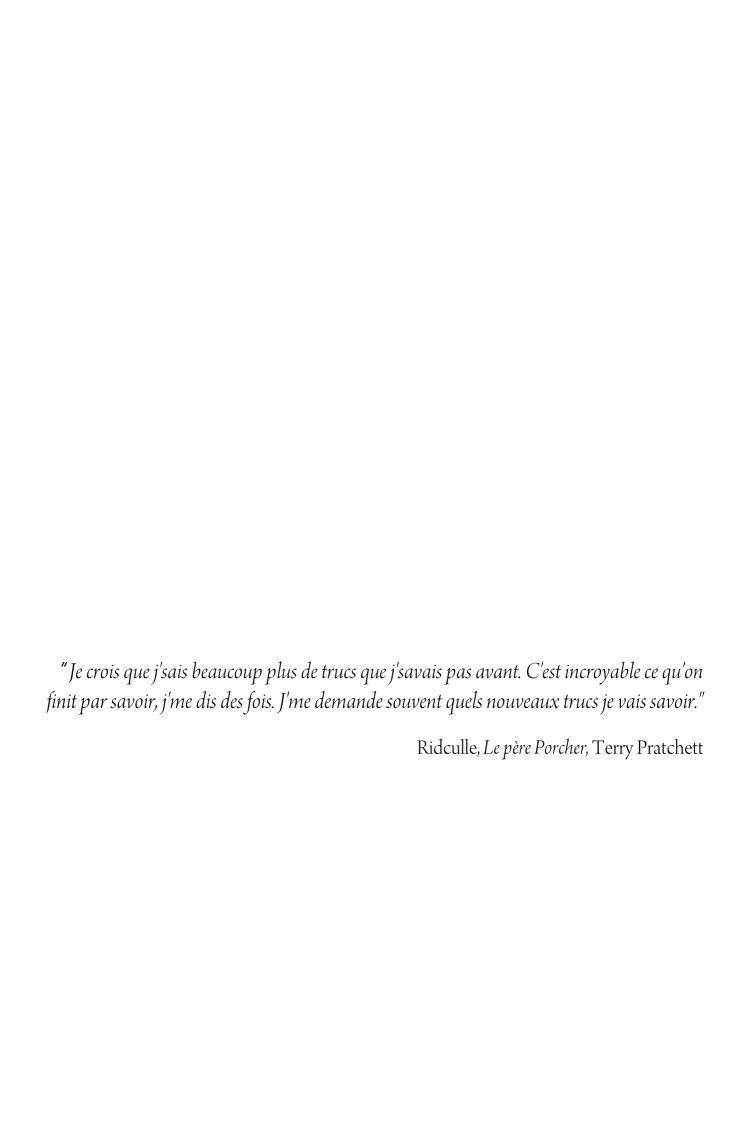
Mme. Anne-Sophie BOUVIER Chargée de Recherche, Université de Lausanne, Suisse

Mme. Evelyn FÜRI Chargée de Recherche, Université de Lorraine, CRPG,

CNRS, Vandœuvre-Lès-Nancy

Membre invité : M. Jérôme ALÉON Chargé de Recherche, Museum National d'Histoire

Naturelle de Paris, Paris



# Table des matières:

Intr	roduction Générale	1
Cha	apitre I Contexte de l'étude	6
I.	Formation du Système Solaire et des premiers objets	7
1.		
2.	. Accrétion des premiers objets	8
	2.1. Météorites	9
	2.2. Inclusions réfractaires (CAIs)	12
	2.3. Chondres	14
3.	. Formation et histoire thermique des chondres	25
	3.1 Formation des chondres	25
	3.2. Modèles des sources de chaleur	29
	3.3. Histoires thermiques des chondres	30
II.	Objets d'étude : Chondres, olivine, inclusions et REE	
1.	. Chondres	
	1.1. Chondres macro-porphyrique	
	1.2. Chondres barrés	
2.	. Olivine	
	2.1. Principe de Nucléation	
	2.2. Cristallisation	
3.	. Inclusion vitreuse	
	3.1. Généralité sur les inclusions	
	3.2. Les inclusions vitreuses de l'étude	
4.	. Comportement des Terres Rares	41
Cha	apitre II Méthodologie	44
I.	Protocole de synthèse des verres de départ	45
II.	Four vertical Nabertherm	46
1.	. Technique et calibration	46
2.	. Supports des échantillons	49
3.	. Expériences isothermes sur four vertical	51
	3.1. Températures liquidus de Fo#24	51
	3.2. Expériences isothermes dopées en REE	52
4.	Expériences de cristallisation dynamique	52
	4.1. Expériences usuelles	52
	4.2. Expériences occasionnelles	53
III.	Techniques analytiques	
1.	• • • •	
2.		
3.	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
4.	·	
5.	. Sonde ionique S.I.M.S	58
6	·	63

	apitre III Cristallisation et évolution des olivines dans u ondritique	· •
I.	Les effets de la surchauffe et du taux de refroidissement sur la	croissance de l'olivine
da	ns un liquide chondritique	69
1	Résumé de l'article	69
2	. "The effects of superheating and cooling rate on olivine growth in c	hondritic liquid"- Article
ā	ccepté au journal Meteoritics & Planetary Science	69
II.	Application à un chondre naturel	98
1	. Description pétrologique du chondre de Mëzo Madaras	98
	1.1 Chondre de Mëzo Madaras	98
	1.2 Olivines du chondre de Mëzo Madaras	99
	1.3 Pyroxènes du chondre de Mëzo Madaras	102
	1.4 Oxyde dans le chondre de Mëzo Madaras	
	1.5 Verre dans le chondre de Mëzo Madaras	
2	. Expériences simulant le réchauffement d'un chondre macro-porphy	•
3	. Histoire du chondre de Mëzo Madaras	
	3.1. Formation des olivines	
	3.2. Interaction avec le gaz Nébulaire	
	3.3. Oxydation du liquide	
	3.4. Fracturation de l'olivine	
	3.5. Nouvelle nucléation	
	<ul><li>3.6. Altération et lessivage</li><li>3.7. Scénario thermique du chondre de Mëzo Madaras</li></ul>	
	apitre IV Étude des chondres barrés: approches pétrogi périmentales	
I.	Etude Pétrographique	113
1	. Méthode de mesures et limite	
2	. Proportions des différents types de chondres en fonction de leurs to	extures 115
3	. Chondre barrée "classique" et "non classique"	116
	3.1. Formes et tailles des chondres barrés	117
	3.2. Bordure des chondres barrés	118
	3.3. Barres d'olivines	125
	3.4. Rôle de la composition initiale	128
	3.5. Site de nucléation	130
II.	Etude Expérimentale	132
1	. Pétrographie	132
	1.1 Dendrites	
	1.2 Bordure	
	1.3 Relation dendrites/bordure	
	1.4 La phase vitreuse	
	. Modèle 3D chondres barrés	
3	Scénarios de formation des chondres barrés	
	3.1. Histoire thermique des chondres barrés	
	3.2. Scénarios de formation	
	3.3. Modèle de formation des chondres barrés	

	apitre V Étude des Terres Rares et des coefficients de partage entre livine et un liquide chondritique	152
ı.	Techniques analytiques	153
1	L. Récapitulatif des charges analysées avec les outils analytiques	153
2	2. Anomalies techniques	155
	2.1. Variabilité de la composition Fo#24TR entre deux sessions d'analyses de la sonde	et
	entre la session du laser à ablation	
	2.2. Anomalie cérium dans les olivines	157
II.	Etude texturale des charges expérimentales utilisées pour l'analyse des REE	157
1	L. Expériences isothermes	157
2	2. Expériences avec refroidissement	158
	2.1. Taux de refroidissement lent (2 et 50 °C/h)	
	2.2. Taux de refroidissement rapide (100-500-1000 °C)	159
III.	Etudes analytiques et chimiques	160
1	L. Concentration des éléments majeurs dans les séries d'expériences	161
2	2. Concentration des REE dans les séries d'expériences	149
	2.1. Expériences isothermes à 1600 °C	
	2.2. Expériences dynamiques avec refroidissement (2 à 1000 °C/h)	
3	3. Coefficients de partage des REE entre l'olivine et le liquide	
	3.1. Expériences dynamiques avec refroidissement (2 à 1000 °C/h)	159
IV.		
	L. Effet du palier sur le verre	
	<ol> <li>Variations des concentrations et des coefficients de partage lors des expériences dyna ghgh</li> </ol>	•
_	3. Impact de la température de trempe sur les coefficients de partage des REE	
	1. Implication sur la formation des chondres	
-	4.1. Le coefficient de partage dans la littérature.	
	4.2. Verre dopée	
	4.3. Inclusions vitreuses.	
V.	Conclusion	177
Со	nclusions et Perspectives	179
Bił	bliographie	184
	INEXE 1: Papier "Slow cooling during crystallisation of barred olivine chondrules"	
	nexe 2: Pétrographie ; Chondre barrés	
An	nexe 3: Concentrations et coefficients de partage	240

## Introduction Générale

La vie sur Terre, la formation de la Terre et du système solaire sont d'autant de sujets qui sont venus alimenter l'imaginaire de l'Homme. Ces sujets ont suscité un bon nombre de débats et de conflits car, l'Homme n'a sans cesse, depuis des milliers d'années, voulu connaître ses origines et comprendre ce qui l'entourait. Même si certains de ces sujets font aujourd'hui consensus au sein de la communauté scientifique, certains sujets sont, quant à eux, encore bien débattus. C'est le cas notamment de la compréhension de notre système solaire qui reste encore très énigmatique.

De nombreuses études se sont intéressées à des phénomènes et à des objets précis de notre système solaire afin d'en découvrir leurs secrets et d'apporter une meilleure compréhension sur la formation du système solaire. Ces études traitent aussi bien de l'effondrement gravitationnel d'un nuage moléculaire, que de la formation des premiers objets du système solaire (CAIs, chondres, planètes...). Parmi ces études, les travaux d'astrophysique permettent d'observer, à l'aide des télescopes terrestres et embarqués, des évènements spatiaux à des milliers d'années lumières de la Terre, tels que les naissances d'étoiles. Les études cosmochimiques, permettent, quant à elles, d'analyser les objets formés lors de différents épisodes de l'évolution du système solaire. C'est pourquoi, la compréhension de ces objets est indispensable afin de proposer des modèles de formation du système solaire. Ainsi, l'âge ou la vitesse de formation d'un objet permettent de trier parmi les différents modèles proposés. La combinaison des observations et de l'amélioration des outils d'expertises dans le milieu de la recherche, apportent des connaissances supplémentaires qui sont, avec le temps, sources de nouveaux questionnements, entraînant de perpétuelles avancées. Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre d'études cosmochimiques avec des études pétrographiques et chimiques d'objets très primitifs, tels que les chondres, et des études expérimentales visant à reproduire en laboratoire les processus de formation de ces mêmes objets.

Les météorites sont notre première source de matériaux extra-terrestres auxquels nous avons accès sur Terre. Les chondrites ou météorites primitives font partie des météorites ayant subi le moins de processus de différenciation faisant d'elles des objets très intéressants à étudier puisqu'elles sont considérées comme étant les objets les plus primitifs du système solaire (Krot et al., 2003). Les chondrites sont composées d'un assemblage de matériaux très hétérogènes : il s'agit de chondres, sphères silicatées ferromagnésiennes d'origine ignée (80 %), de nodules de métal et de sulfure, d'inclusions réfractaires riches en Ca et Al (CAIs) et riches en olivines appelés agrégats amiboïdes à olivines (AOAs) et d'une

matrice à grains fins. Les CAIs sont considérées comme étant les premiers objets à se former lors du refroidissement du disque protoplanétaire. Les CAIs les plus anciennes ont été datées à 4 567,30 ± 0,16 Ma (Connelly et al., 2012; Ivanova, 2016). Les chondres sont des sphères silicatées ferromagnésiennes d'origine ignée. Leur minéralogie est composée majoritairement de minéraux silicatés, principalement d'olivine, de pyroxène pauvre en Ca et de clinopyroxène. L'ensemble peut baigner dans une mésostase plus ou moins vitreuse ou microcristallisée. Les chondres résultent de la fusion plus ou moins totale de précurseurs solides au cours d'événements brefs de haute température, c'est-à-dire des pics thermiques suivis d'épisodes de refroidissement plus ou moins rapide. Les chondres sont regroupés selon leur texture et leur composition chimique (Gooding and Keil, 1981; Grossman et al., 1988). Les plus abondants sont les chondres porphyriques constitués de cristaux automorphes d'olivines et/ou pyroxènes entourés d'une matrice plus ou moins cristallisée (Lofgren, 1989). En fonction de la taille des cristaux, les textures porphyriques sont définies comme micro-porphyriques (cristaux inférieurs à 200 µm), macro-porphyriques (cristaux supérieurs à 500 μm) ou porphyriques stricto sensu pour les tailles intermédiaires (Jones, 1992). Des chondres non-porphyriques sont également présents dans les chondrites, comme le chondre barré d'olivine (BO; barres parallèles dendritiques d'olivine), le pyroxène radial (RP; cristaux de pyroxène fins, dendritiques, en forme d'éventail), le granulaire (GO; de nombreux cristaux subédriques inférieurs à 10 μm ), et le chondre cryptocristallin (CC ; constitués de verre et de très petits cristaux, parfois dendritiques ; Donaldson, 1976 ; Gooding et Keil, 1981; Connolly et Hewins, 1995; Lauretta et al., 2006). Les chondres étant les principaux constituants des chondrites, cela fait d'eux des objets très intéressants à étudier pour comprendre la formation du système solaire. Ce travail de thèse vise à mieux comprendre les conditions thermiques et les processus de formation des chondres de différentes textures.

Le principal facteur de la diversité des textures des chondres est le régime thermique qu'ont subi les chondres au cours de leur formation (Desch et al., 2012). Les chondres dits porphyriques ne possèdent pas les mêmes conditions thermiques que les chondres dits nonporphyriques comme les chondres barrés. Afin de conserver un grand nombre de nuclei, le précurseur du chondre porphyrique doit subir une étape de chauffe sous la température liquidus du système, ou un passage très bref au-dessus du liquidus (Donaldson, 1979; Connolly et al., 1998; First et al., 2020). Les chondres barrés qui possèdent peu de cristaux, eux, doivent nécessairement subir un épisode de surchauffe, au-dessus de la température liquidus, pour limiter la nucléation (1 à 6) (Tsuchiyama et al., 1980; Libourel et Portail, 2018). Cependant, les chondres dits macro-porphyriques qui possèdent peu de cristaux, ne doivent pas subir les mêmes conditions thermiques que les textures porphyriques (Lofgren, 1989; Hewins, 1983, 1989). La vitesse de refroidissement que subit le chondre lors de sa formation, exerce également un contrôle important sur la texture finale observée. Lors d'une surchauffe, des taux de refroidissement lents (<50 °C/h) formeront des cristaux automorphes, en revanche, des taux de refroidissement rapides (>50 °C/h) formeront des cristaux squelettiques ou dendritiques (Tsuchiyama et Nagahara, 1981; Lofgren, 1989; Faure

et al., 2003a). La texture dendritique observée dans les chondres barrés est interprétée comme le marqueur d'un refroidissement rapide. Cependant, de récents résultats expérimentaux montrent que les chondres barrés constitués de dendrites d'olivine se forment nécessairement au cours d'un épisode de refroidissement lent (Faure et al., in prep; Annexe).

Les chondres barrés (BO) sont les chondres les plus remarquables. Ils sont composés de barres d'olivines, des dendrites d'une 10-30<sup>aine</sup> de µm d'épaisseur mûries, reliées à une bordure d'olivine. Le tout forme un unique cristal d'olivine (Noguchi, 2002). Toutefois, un chondre barré peut-être composé de plusieurs cristaux d'olivine, dans ce cas le chondre barré est nommé "multiple". Cependant, peu d'études pétrographiques (Tsuchiyama et al., 1980) se sont penchées sur la morphologie des barres d'olivine et des bordures de BO naturel, ainsi que sur la chronologie de formation entre les barres et la bordure des BO.

En plus de connaître les conditions thermiques des chondres, l'étude des chondres permet d'apporter des informations sur leurs précurseurs, sur leurs conditions thermiques ainsi que sur les compositions primaires des liquides qui les ont formés. Ces informations sont indispensables pour connaître l'origine de ces objets. En cosmochimie, deux grands modèles sont proposés pour expliquer l'origine des chondres, le modèle nébulaire et le modèle planétaire. Dans le premier, les chondres se formeraient par condensation dans le gaz nébulaire (Fuchs et al., 1973; Grossman et Olsen, 1974; Jones et al., 2005); dans le second, les chondres se formeraient à la suite d'événements planétaires par éjections de matière planétaire (Libourel et al, 2006; Chaussidon et al., 2008). Afin de choisir parmi les modèles existants, plusieurs domaines d'études sont sollicités, c'est notamment le cas de l'étude des isotopes de l'oxygène mais aussi de l'étude des Terres Rares (REE) et des coefficients de partage. Kennedy et al., 1993; Varela et al., 2006; Jacquet et al., 2012, 2015, Jacquet et Marrocchi, 2017). Dans un système à l'équilibre, les éléments chimiques vont se partager entre deux phases (cristal/liquide). Le rapport de concentration entre deux phases s'appelle le coefficient de partage. Le coefficient de partage peut permettre, entre autres, de démontrer si le système est à l'équilibre et si l'origine du chondre est d'ordre planétaire ou nébulaire mais aussi, de retrouver la composition initiale du liquide qui a formé les chondres. Malheureusement, les coefficients de partage, sont relativement mal connus pour le partage des Terres Rares entre l'olivine et le liquide silicaté à l'équilibre mais aussi lors de refroidissements variables.

Cette thèse s'articule autour de cinq parties. La première partie permettra de resituer notre étude dans un contexte plus large en replaçant les connaissances et les différentes avancées liées à la formation de notre système solaire. La deuxième partie présentera les techniques expérimentales et analytiques utilisées au cours de cette thèse. Les trois dernières parties présenteront les travaux réalisés au cours de ce travail de recherche.

Une approche expérimentale et pétrographique sur la formation des chondres macro-porphyriques fera l'objet du chapitre trois avec une étude sur les conditions

thermiques des chondres. Ce chapitre sera divisé en deux parties: un article (accepté) et une application à un chondre macro-porphyrique naturel.

Le chapitre quatre se penchera exclusivement sur la pétrographie des chondres barrés avec des observations naturelles et des expériences dynamiques. Le but de ce chapitre sera de rassembler des observations sur les textures barrées et de proposer à l'aide de caractéristiques texturales, un modèle de formation des chondres barrés.

Enfin, une étude sur le comportement des Terres Rares (REE) entre l'olivine et le liquide sera présentée dans le dernier chapitre. Ce dernier s'articulera autour d'expériences dynamiques à taux de refroidissement variables afin d'observer leurs effets sur les comportements des REE.

Tous ces résultats viendront alors apporter de nouvelles informations sur la formation et l'histoire thermique que subissent les chondres et par la même occasion sur les conditions thermiques et temporelles qui ont eu lieu au début de la formation du système solaire.

# **Chapitre 1**

# Contexte de l'étude

#### I. Formation du Système Solaire et des premiers objets

#### 1. Modèle de la Nébuleuse Solaire

Il y a 13,7 milliards d'années, à la suite du Big Bang, se forment de vastes nuages moléculaires froids composés principalement d'hydrogène, d'hélium, de poussières silicatées et d'atomes de C, N, O, Fe et de Mg (Montmerle et al., 2006). Ces nuages sont très denses et en se déplaçant dans la galaxie ils vont s'enrichir en éléments lourds. Ces éléments lourds proviennent de phénomènes proximaux comme l'explosion d'étoiles massives (supernovas). Au cours de plusieurs millions d'années ces nuages moléculaires vont s'effondrer sur euxmêmes de par leur propre poids. Ces effondrements gravitationnels vont entraîner la formation de plusieurs petits nuages plus denses (Figure 1.1).

Sous l'effet de phénomènes extérieurs, comme des explosions d'étoiles, ce nuage rentre dans la phase protostellaire, c'est-à-dire qu'il continue à s'effondrer sur lui-même et qu'il commence à former en son centre un amas de matière. Cette étape va durer 10<sup>5</sup> ans (Feigelson et Montmerle, 1999). Par conservation du moment angulaire ou moment cinétique, les gaz et les poussières du nuage vont tourner de plus en plus vite ce qui va permettre de répartir la matière autour du centre du nuage. Cette répartition va former un disque protoplanétaire dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation. Au centre du nuage, la matière de plus en plus abondante va former une protoétoile, où dans le cas de notre Système Solaire un protosoleil. Ce protosoleil va commencer à émettre des champs magnétiques qui avec l'augmentation de la température par effondrement, va provoquer de grand flux d'énergie sous forme de plasma. Cette énergie est transférée en chaleur (Figure 1.1) dans le disque protoplanétaire et dans l'espace à l'aide de jets de plasma bipolaires perpendiculaires au disque protoplanétaire. Certains de ces jets ont pu être récemment observés par des satellites de la NASA dans d'autres disques protoplanétaires.

Au niveau du protosoleil, l'hydrogène et ses isotopes fusionnent, ce qui permet au protosoleil de rentrer dans la phase dite T-Tauri (Feigelson et Montmerle, 1999). Durant cette phase, le protosoleil va perdre de la matière ce qui va entraîner des turbulences au sein du disque protoplanétaire et du protosoleil. Les champs magnétiques vont être perturbés et cela va affecter la distribution de la matière dans le disque et sur les vitesses de rotation. La vitesse de rotation du protosoleil va diminuer (Montmerle et al. 2006).

Sur la fin de la phase T-Tauri, le jeune Soleil va activer des réactions thermonucléaires qui vont le chauffer de plus en plus (Figure 1.1). Au bout de quelques dizaines de millions d'années ses réactions vont donner naissance au Soleil ou "étoile de séquence principale". Pendant cette nouvelle phase, le nuage va se dissiper, la rotation du disque va se ralentir considérablement et le disque tend à évoluer vers un disque protoplanétaire composé de solides de plus en plus gros par accrétion. Il s'agit de disque d'accrétion.

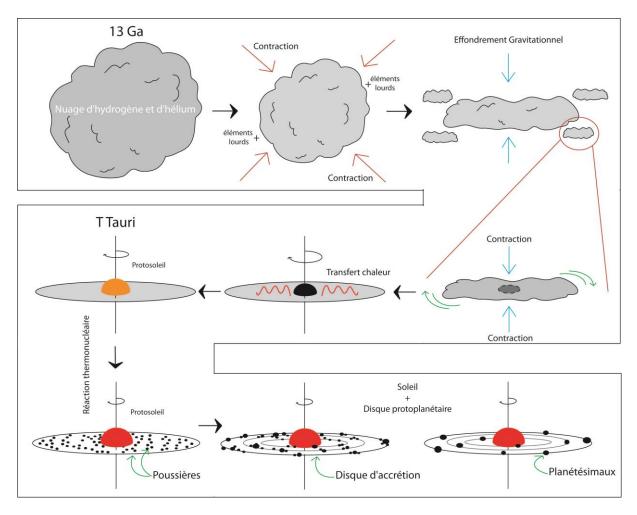


Figure 1.1. Schéma du modèle de la nébuleuse solaire de Laplace d'après Feigelson et Montmerle, 1999.

#### 2. Accrétion des premiers objets

Les premiers objets à se former se sont condensés lors du refroidissement du disque, il s'agit principalement de poussières. Par différence de température au sein du disque, ces poussières auront des compositions différentes selon leur lieu de condensation. Les poussières condensées dans les parties extérieures seront plus riches en éléments volatils. Malgré ces séparations, l'ensemble du disque garde une homogénéité dans les types de matériaux à l'aide des turbulences présentes dans le disque. L'accrétion des poussières entre elles forme des objets de plus en plus gros jusqu'à former des planétésimaux puis des planètes (Figure 1.1). L'accumulation de collisions entre planétésimaux va augmenter le champ gravitationnel de ces objets ce qui va augmenter encore plus leur attraction sur de plus petits objets, il s'agit du modèle "boule de neige" (Kokubo et Ida, 2000). Le planétésimal va alors capturer tout ce qu'il croise sur son chemin.

Durant cette accrétion, d'autres objets vont se former: il s'agit des inclusions réfractaires CAIs (Calcium Aluminium-rich Inclusions) et des chondres. On retrouve ces objets notamment dans les météorites que l'on retrouve sur Terre. Les météorites sont donc des

résidus et des témoignages de cette phase d'accrétion. Elles sont très souvent étudiées afin de comprendre les phénomènes qui se produisent dans le disque d'accrétion.

#### 2.1 Météorites

Une météorite est le nom donné à toute roche extra-terrestre rentrant en contact avec le sol de le Terre. Elles sont de tailles très variables (quelques millimètres à quelques kilomètres) et peuvent subir au cours de leur parcours des dégradations (métamorphisme, altération aqueuse...). Les météorites sont divisées en deux catégories selon des critères chimiques et texturaux (Figure 1.2): les chondrites (ou météorites primitives non différenciées) qui représentent plus de 90 % des météorites et les météorites différenciées (Krot et al., 2003).

#### 2.1.1 Météorites différenciées

Parmi les météorites différenciées sont distinguées les achondrites, les achondrites primitives, les météorites de fer et les pallasites. Elles proviennent soit de planétésimaux ayant subi une différenciation métal-silicate, soit de corps planétaires plus grands comme Mars. Elles présentent des textures ignées. Les météorites de fer proviennent des noyaux métalliques de planétésimaux différenciés. Elles sont composées majoritairement de fer et de nickel.

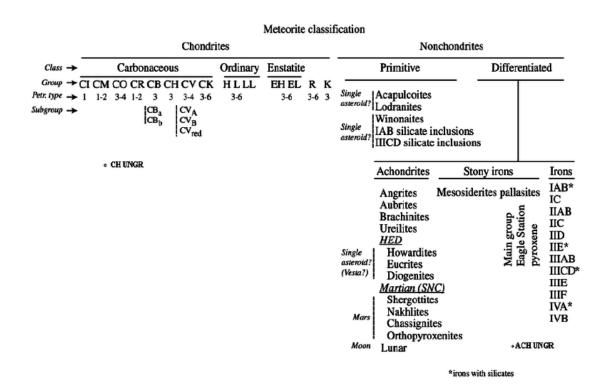


Figure 1.2. Classification des météorites (Krot et al., 2014).

#### 2.1.2 Chondrites

Les météorites primitives ou chondrites sont composées d'un assemblage de matériaux très variables: il s'agit de chondres (80 %), de nodules de métal et de sulfure, d'inclusions réfractaires riches en Ca et Al (CAIs) et riches en olivines appelés agrégats amiboïdes à olivines (AOAs) et d'une matrice à grains fins (Figure 1.3). L'absence de différenciation entre les billes de métal et les silicates - une différenciation provoquée par un épisode de fusion partielle- renforce le fait que les chondrites sont des objets primaires du système solaire très peu transformés. Ce qui en fait des objets d'études très importants pour retrouver des informations sur les conditions qui régnaient lors de la formation du Système Solaire.

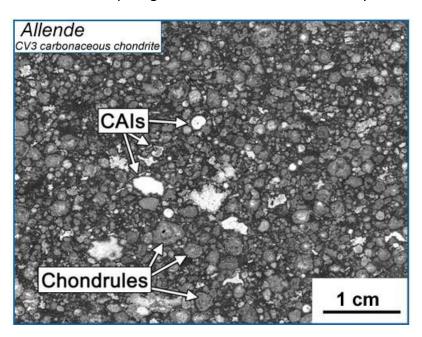


Figure 1.3. Section polie issue de la chondrite Allende (CV3) avec ses différents composants; CAIs: Inclusions réfractaires riches en Ca et Al (McPherson et Boss, 2011).

Parmi les nombreuses chondrites, trois grandes classes de chondrites (carbonée, ordinaire, et à enstatite) ont été définies en fonction de leurs compositions chimiques, isotopiques en oxygène, l'état d'altération et le métamorphisme (Krot et al., 2003). Il existe deux autres groupes moins abondants: il s'agit des groupes de types Rumuruti (R) et Kakangari (K).

Ces grands groupes de chondrites possèdent des proportions en éléments constitutifs, tels que les chondres ou les CAIs, variables d'un type à l'autre. Les chondrites carbonées sont notées C pour la forte teneur en carbone et la seconde lettre représente le nom de la chondrite type, e.g. Vigarano pour CV. Pour les chondrites ordinaires, elles sont les plus abondantes et leur groupe fait appel à la teneur, élevée ou non, de fer métal. Ainsi H désigne les chondrites ordinaires avec beaucoup de fer métal, H pour "High", et à l'inverse LL pour les chondrites ordinaires très pauvres en fer métal pour "Low Low". Les chondrites à enstatite sont riches en enstatite et la notation de leur groupe est associée aux teneurs en

fer présentes. Les chondrites à enstatite notées EH sont riches en fer (<35 %), les chondrites à enstatite notées EL sont, quant à elles, pauvres en fer (<12 %).

#### 2.1.3 Composition globale des météorites

Pour l'ensemble des chondrites, les éléments majeurs et volatils sont variables. Cette variabilité entre les différentes chondrites (carbonée, ordinaire, Rumuruti...) peut provenir des quantités de constituants (CAIs, chondres...) variables (Krot et al., 2003). Parmi les chondrites, les chondrites notées CI sont les chondrites considérées comme les plus primitives de par leur composition. Elles se rapprochent le plus de la composition de la photosphère solaire.

#### 2.1.4 Composition isotopique en oxygène

La composition isotopique en oxygène est assez différente d'une chondrite à l'autre. Sur un graphe montrant le  $\delta^{17}O$  en fonction du  $\delta^{18}O$  (Figure 1.4), les données isotopiques des chondrites ne sont pas situées sur la droite de fractionnement terrestre, notée TR. Elles sont situées en dessous le long d'une droite nommée CCAM et qui définit la droite des minéraux anhydres des chondrites carbonées. Les chondrites ordinaires et Rumuruti sont, elles, situées au-dessus de cette droite. Les valeurs isotopiques en oxygène si variables des chondrites peuvent s'expliquer par le fait qu'il s'agit d'un assemblage de plusieurs objets de compositions isotopiques très différentes les unes des autres. Les inclusions réfractaires sont riches en  $^{16}O$  (CAI et AOA) et les chondres sont plus pauvres en  $^{16}O$  ( $\delta^{17}O$  = -25 ± 15 % pour les CAIs et  $\delta^{17}O$  = 3 ± 5 % pour les chondres; Clayton, 2003).

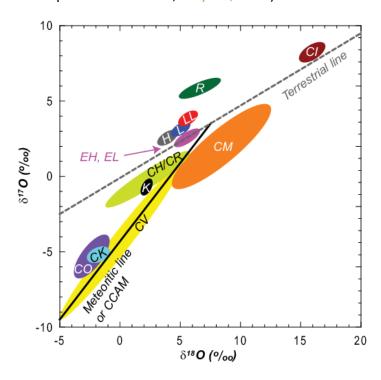


Figure 1.4. Compositions isotopiques en oxygène des chondrites (Clayton et Mayeda, 1999; Clayton, 2003; Doh et Yu, 2010); CO/CK/CH/CR/CM: chondrite carbonée, K: kakangari, EH/EL: chondrite à enstatite, H/L/LL: chondrite ordinaire, R: Rumuruti.

#### 2.1.5 Métamorphisme et altération aqueuse

Le classification des météorites (Figure 1.2) prend en compte le "type pétrographique". Ce type est défini en fonction du degré de métamorphisme ou d'altération aqueuse qui a affecté la chondrite. Les chondrites ayant subi des altérations aqueuses se trouvent du type 1 à 3, le type 1 étant le plus haut degré d'altération aqueuse. Au-delà du type 3, les chondres ont subi des métamorphismes croissants, avec le plus haut degré pour le type 6. Les chondrites de type 3 sont les chondrites qui ont subi le moins d'altérations ou de métamorphisme et qui sont donc qualifiées de plus primitives (Van Schmus et Wood, 1967).

#### 2.2 Inclusions réfractaires (CAIs)

Les inclusions réfractaires, appelées Calcium Aluminium-rich inclusions, CAIs, font partie des constituants majeurs des chondrites et sont considérées comme les premiers objets à se former lors du refroidissement du disque protoplanétaire. Les CAIs sont visibles dans les chondrites sous formes d'amas arrondis de cristaux de taille variable (micrométriques à millimétrique). Elles sont souvent de couleur blanchâtre.

Les inclusions réfractaires sont constituées de minéraux réfractaires tels que la mélilite, la perovskite ou encore le spinelle (MacPherson, 2003). Très peu d'alcalin et de volatils sont présents dans ces inclusions. Cette particularité compositionnelle ressemble à la succession des premières phases minérales à condenser lors d'un refroidissement de gaz de composition solaire (Figure 1.5). En effet, les premières phases minérales à condenser sont le corindon, l'hibonite suivi de la perovskite, de la mélilite et du spinelle (Figure 1.5; Yoneda et Grossman, 1995; Davis et Richter, 2003).

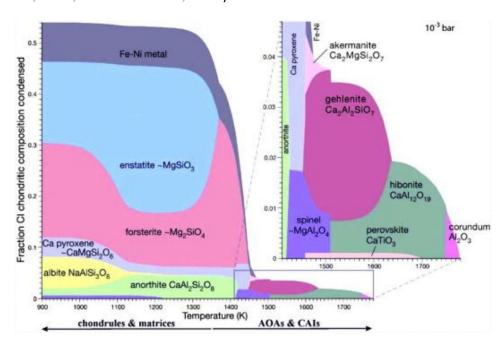


Figure 1.5. Séquence de condensation théorique d'un gaz de composition solaire (Davis et al, 2005).

Il est communément admis que les CAIs sont les premiers objets à se former dans le Système Solaire. Les CAIs les plus vieux ont été datés à 4 567,30 ± 0,16 Ma avec la méthode Pb-Pb (Connelly et al., 2012; Ivanova, 2016), les chondres se formeraient 2 à 3 Ma après (McSween et Huss, 2010). Cependant, des études et des observations ont montré la présence de chondres dans des CAIs laissant supposer que certains chondres pourraient être antérieurs aux CAIs (Itoh et Yurimoto, 2003, Krot et al., 2005).

La texture des inclusions réfractaires est divisée en deux groupes, les inclusions réfractaires à gros gains et celles à grains fins (Grossman, 1975; Krot et al., 2003; Aléon et al., 2002). Les inclusions réfractaires à gros grains sont ensuite sous divisées selon la minéralogie. Elles sont notées de type A lorsque la mélilite est le minéral le plus abondant et qu'il présente une texture duveteuse (Figure 1.6a), de type B pour les inclusions réfractaires riches en pyroxènes et enfin de type C pour celles riches en anorthites. Les inclusions réfractaires à grains fin sont les inclusions réfractaires appelées FTAs pour "Fluffy type A" composées de mélilite à grains fins et de formes irrégulières et les agrégats amiboïdes à olivines, soit AOAs, composés principalement d'olivines de type forstérite et de minéraux riches en Ca et Al (Figure 1.6b; Grossman et Steele, 1976; MacPherson et Grossman, 1984; Aléon et al., 2002; Weisberg et al., 2004). Pour certains auteurs, les cœurs des AOAs riches en Ca et Al correspondraient à d'anciennes CAIs "reliques" (Marrocchi et al., 2019). Les auteurs proposent que lors d'une rapide condensation (jours à semaines), des olivines se formeraient autour de ces cœurs de CAIS et s'aggloméreraient. Enfin, à la suite d'un épisode de chauffe, cette agglomération formeraient les AOAs (Marrocchi et al., 2019).

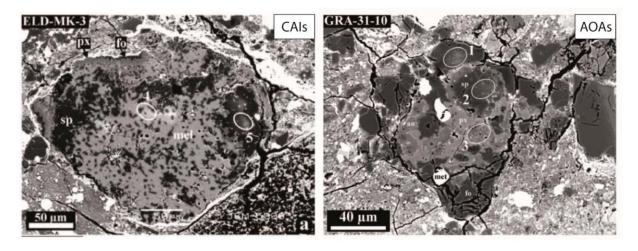


Figure 1.6. Images en électrons rétrodiffusés d'une CAI de type A mélilite dans une chondrite carbonée El Djouf 001 et d'un AOA d'une chondrite carbonée Graves Nunataks 95229 (Aléon et al., 2002), fo: forstérite; px: pyroxène; sp: spinelle; an: anothite and métal FeNi.

#### 2.3 Chondres

Les chondres sont de petites billes silicatées, partiellement cristallisées, de l'ordre du millimètre. L'aspect général d'un chondre indique qu'il aurait subi au cours de sa formation une fusion plus ou moins totale. Leur minéralogie est composée majoritairement de minéraux silicatés, principalement d'olivine, de pyroxène pauvre en Ca et de clinopyroxène, avec quelquefois des minéraux accessoires tels que le plagioclase, le spinelle ou des nodules de métal. L'ensemble peut être accompagné d'une mésostase plus ou moins vitreuse ou microcristallisée. Les chondres sont très souvent arrondis mais il arrive que certains soient irréguliers de par leur différent taux de fusion ou parce qu'ils ont été cassés (Zanda, 2004). De plus il existe des chondres qualifiés de "composés" qui sont constitués de plusieurs chondres agencés les uns sur les autres (Wasson, 1995).

#### 2.3.1 Chondre de type I et chondre de type II

Une classification des chondres en fonction de leur composition chimique existe aussi, elle est principalement basée sur la teneur en fer dans les olivines et les pyroxènes. Un chondre est dit de type I si les cristaux sont pauvres en fer, soit pour l'olivine une teneur en pôle pur magnésien (la forstérite) supérieure à 90 % et noté Fo<sub>90</sub>. Dans le cas contraire, si Fo est inférieurs à 90, les chondres sont dits de type II (McSween, 1977). Les olivines de type II (0,75-0,95 mm) sont plus grosses que celles des chondres de type I (0,6 mm; Sears et al., 1996; Jones et al., 2018). De plus, les chondres de type I sont plus pauvres en éléments volatils (Jones, 1994; Villeneuve et al., 2015). Certains auteurs proposent que les olivines des chondres de type I proviendraient des olivines des chondres de type I mais qui auraient subi un épisode d'oxydation lors d'une augmentation de température et que par diffusion du Fe dans l'olivine celle-ci tendrait vers une composition plus fayalitique (Figure 1.7; Villeneuve et al., 2015). Cependant, à l'inverse, d'autres auteurs suggèrent que les chondres de type I sont des dérivés des chondre de type II par des processus d'évaporation et de réduction lors d'épisodes de chauffe (Jones et al., 2005; Hewins et al., 2005; Ruzicka, 2012).

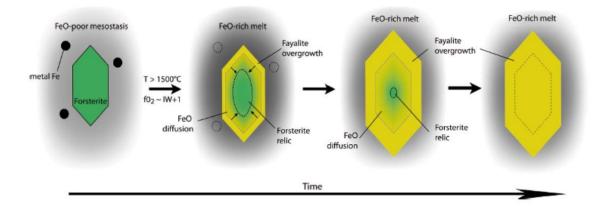


Figure 1.7. Evolution d'une olivine forstéritique vers une olivine fayalitique lors de l'oxydation d'un chondre (Villeneuve et al., 2015).

#### 2.3.2 Texture des chondres

Les chondres possèdent une large gamme de texture. Ils peuvent être classés selon leur texture et leur chimie (Gooding et Keil, 1981). Deux grands groupes ont pu être mis en avant (Figure 1.8):

- Porphyrique
- Non-porphyrique

#### 2.3.2.1. Chondres porphyriques

Les chondres porphyriques sont constitués de cristaux automorphes ou sub-automorphes d'olivines et/ou de pyroxènes pauvres en Ca entourés d'une mésostase vitreuse ou microcristallisée. Ils représentent environ 80 % des chondres (Grossman et al., 1988). Cette classe est divisée en plusieurs sous classes selon la taille des grains et la minéralogie :

- Pour ce qui est de la taille des grains, quatre grands groupes de chondres porphyriques existent (Figure 1.9 A-D): les chondres porphyriques (Figure 1.9 A et B) qui possèdent environ une vingtaine de cristaux automorphes mesurant entre 50 et 500 μm; les chondres macro-porphyriques (Figure 1.9 D) qui sont composés de 1 à 6 cristaux d'olivine mais de taille supérieure à 500 μm et les chondres crypto-porphyriques et micro-porphyriques (Figure 1.9 D) qui, eux, possèdent plus d'une centaine de cristaux automorphes de petites tailles (<50 μm; Lofgren, 1989; Jones, 1992). Les chondres crypto-porphyriques et micro-porphyriques sont un même type de chondre mais observé avec deux méthodes différentes: l'un au microscope optique et l'autre au MEB. Ces quatre groupes de textures sont souvent rassemblés sous le terme générique de "porphyrique" dans la littérature.

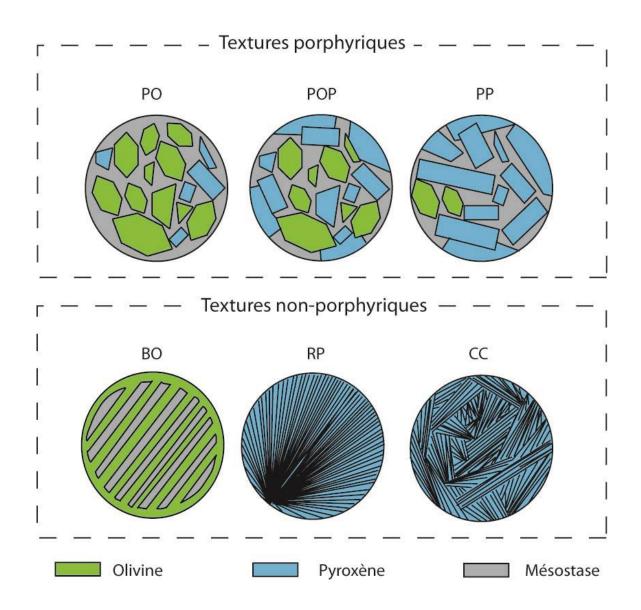


Figure 1.8. Classification simplifiée des chondres selon leur minéralogie et leur texture; PO: porphyrique olivine, POP: porphyrique olivine pyroxène, PP: porphyrique pyroxène, BO: barred olivine, RP: pyroxène radié, CC: cryptocristallin.

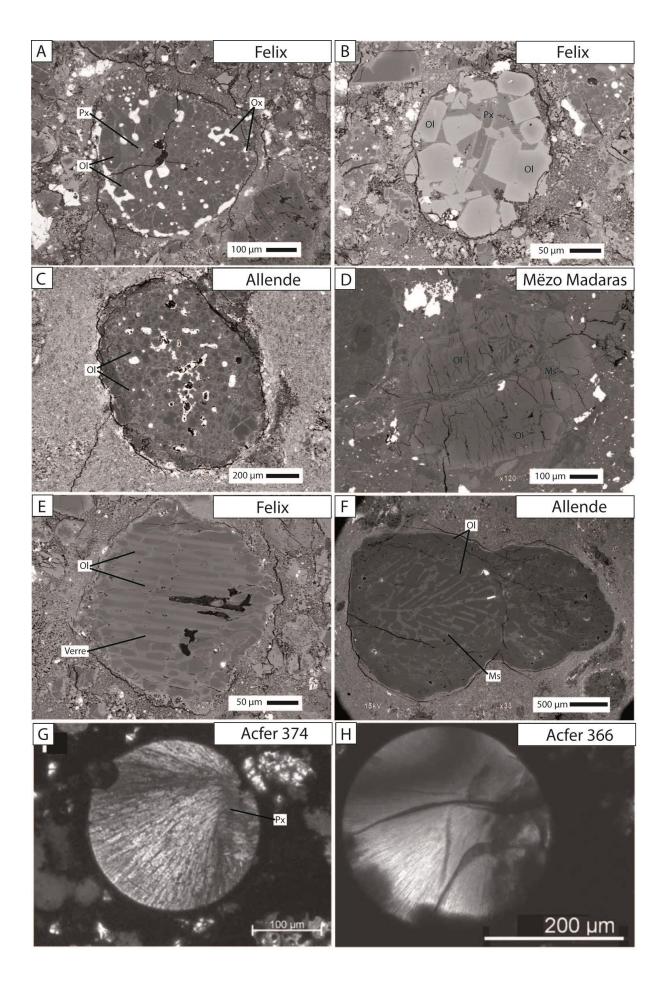
En plus de la taille des grains, les quatre textures porphyriques peuvent être distinguées en fonction des proportions minéralogiques. Trois sous classes existent et sont répertoriées selon la proportion relative d'olivine et de pyroxène (McSween, 1977; Gooding et Keil, 1981; Scott et Taylor, 1983). Les porphyriques à olivine (PO) qui possèdent majoritairement de l'olivine (rapport ol/px > 10/1). Ceux qui comprennent plus de pyroxène que d'olivine sont dit porphyriques à pyroxène (PP). Pour finir les chondres porphyriques à olivine et pyroxène (POP) sont compris entre les deux. Il arrive de trouver des notations avec A et B à la suite du type I ou II. Cette annotation fait aussi référence à la minéralogie des chondres, A pour les chondres riches en olivine et B pour ceux riches en pyroxène.

#### 2.3.2.2. Chondres non-porphyriques

Les chondres non-porphyriques regroupent les chondres qui ne rentrent pas dans la catégorie des chondres porphyriques. Ils représentent 20 % des chondres. Il s'agit :

- Des chondres barrés (BO: Barred Olivine) qui sont généralement composés d'un monocristal d'olivine constitué de barres parallèles plus ou moins continues dans une mésostase. Les barres sont reliées à une bordure d'olivine et l'ensemble constitue un seul et même cristal (Figure 1.9 E). Les chondres barrés seront d'avantage décrits dans la partie II "objet d'étude". Les chondres barrés représentent entre 3 à 4 % des chondres dans les chondrites ordinaires (McSween, 1977; Gooding et Keil, 1981; Scott et Taylor, 1983).
- Des chondres à pyroxènes radiés (RP) sont formés par un éventail de cristaux très fins de pyroxènes (Figure 1.9 G; Connolly et Hewins, 1995). Les chondres radiés représentent entre 7 à 9% des chondres dans les chondrites ordinaires (McSween, 1977; Gooding et Keil, 1981; Scott et Taylor, 1983).
- Des chondres à olivines et pyroxènes granulaires (GOP), possèdent des textures similaires aux chondres porphyriques mais avec des cristaux de très petites tailles au contour mal défini (<10  $\mu$ m; Lauretta, 2006; Gooding et Keil, 1981). Les granulaires à olivines et pyroxènes ne représentent que 2 à 5 % des chondres.
- Des cryptocristallins (CC) sont essentiellement constitués de verre et de fins cristaux dendritiques (Figure 1.9 H; Lauretta, 2006). Ils constituent entre 3 à 5 % des chondres dans les chondrites ordinaires (McSween, 1977; Gooding et Keil, 1981; Scott et Taylor, 1983).

Figure 1.9. (Suivante) Images au MEB et au microscope optique en lumière polarisée et analysée de différentes textures de chondres présents dans des chondrites; A. chondre porphyrique de type I de la météorite carbonée Felix (CO3), B. chondre porphyrique de type II de la météorite carbonée Felix (CO3), C. chondre micro-porphyrique de type I de la météorite carbonée Allende (CV3), D. chondre macro-porphyrique de type II de la météorite ordinaire Mëzo Madaras (L3.7), E. chondre barré de type I de la météorite carbonée Felix (CO3), F. chondre composé barré de la météorite carbonée Allende (CV3), G. chondre radié de la météorite carbonée Acfer 374 (CO3), H. chondre cryptocrystallin de la météorite carbonée Acfer 366 (CH3), Les 6 premières photos proviennent d'observations de cette thèse, les deux dernières images proviennent de Moggi-Cecchi et al., 2006. Px: pyroxène, Ol: olivine, Ox: oxyde, Ms: mésostase.



#### 2.3.2.3. Chondres composés

Les chondres composés sont un assemblage de plusieurs chondres de tailles variées et de textures similaires ou non, il peut s'agir de chondres porphyriques ou non-porphyriques (Figure 1.9 F). Les chondres composés les plus visibles sont ceux de BO car leur bordure est un bon marqueur de limite de chondres (Gooding, 1979; Gooding et Keil, 1981; Connolly et Hewins 1995; Wasson et al., 1995; Miura et al., 2008; Bischoff et al., 2017). Selon les études de Gooding (1979) et Gooding et Keil (1981), les proportions des chondres composés sont très faibles avec 1 à 4 % des chondres. Wasson propose en 1995, une classification selon le nombre de chondres, la taille ou encore la texture. Le chondre sur lequel viennent s'accoler les autres chondres est appelé primaire, les autres étant qualifiés de secondaires (Figure 1.10). Si les compositions chimiques et les textures sont différentes, le chondre composé est dit "indépendant" et si au contraire ils sont identiques, les chondres sont dit "parents". Les chondres composés indépendants représentent 43 % des chondres composés (Wasson et al., 1995). Plusieurs modèles de formation sont alors proposés :

- Modèle de collision aléatoire, des particules totalement ou partiellement fondues sont entrées en collision de manière aléatoire dans la nébuleuse solaire (Gooding and Keil 1981).
- Collision entre des chondres individuels lors d'un épisode par onde de choc (Ciesla et al., 2004; Ciesla, 2006) ou "modèle de collision aléatoire".
- Modèle d'éruption; immédiatement après solidification de la coque externe du chondre primaire, la masse fondue résiduelle interne a été aspirée à travers une fissure de la coque et a formé le chondre secondaire à la surface du primaire (Sanders and Hill, 1994).
- Modèle de chondre relique; des particules de poussière à grain fin s'agglutinent à la surface du chondre primaire et sont fondues au cours d'un nouvel épisode de chauffe (Wasson et al., 1992, 1995).

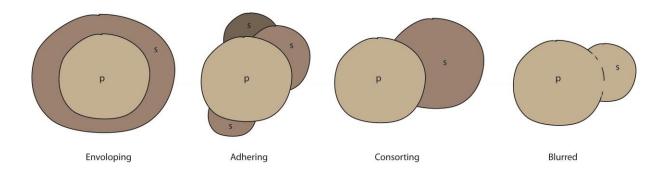


Figure 1.10. Schéma regroupant l'ensemble les types de chondres composés (p : primaire, s : secondaire) ; Enveloping: un chondre secondaire enveloppe le chondre primaire, Adhering: plusieurs chondres sont regroupés, Consorting: le chondre secondaire est de même taille que le chondre primaire, Blurred: la délimitation entre les chondres est floue.

#### 2.3.3 Études isotopiques en oxygène des chondres

Les chondres possèdent des compositions isotopiques en oxygène assez variables d'un chondre à l'autre et d'une météorite à l'autre. Ainsi sur un graphe  $\delta^{17}O$  en fonction de  $\delta^{18}O$ , les chondres issus de chondrites carbonées sont situés sous la droite de fractionnement terrestre. Ils sont alignés avec la droite des CCAM (Figure 1.11; Scott et Krot, 2005). Un peu au-dessus on retrouve les chondres des chondrites à enstatite puis les chondres de chondrites ordinaires et les rumuruti. Pour expliquer une telle hétérogénéité dans les compositions isotopiques en oxygène, un mélange entre deux réservoirs, l'un composé de précurseurs riches en  $^{16}O$  et l'autre d'objets riches en  $^{17}O$  et  $^{18}O$  comme des gaz et des poussières ou encore de l'eau est proposé (Clayton, 2002; Yurimoto et al., 2008; Fujiya, 2018). Ces variations de compositions isotopiques peuvent ainsi donner des informations sur les précurseurs des chondres (Marrocchi et Chaussidon, 2015; Marrocchi et al., 2018). C'est le cas de deux études japonaises qui portent sur des compositions isotopiques en oxygène dans des spinelles de chondres barrés. Ces études proposent que, de par leur enrichissement en  $^{16}O$ , ces spinelles proviendraient de CAIs ou de précurseurs réfractaires (Maruyama et al., 1999; Misawa et Fujita, 2000).

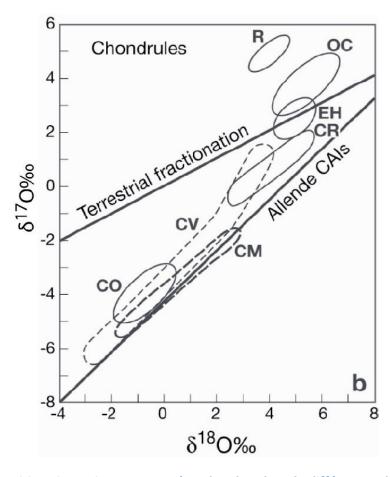


Figure 1.11. Compositions isotopiques en oxygène des chondres de différentes chondrites (Scott et Krot, 2005); CO/CV/CM/CR: chondrite carbonée; EH: chondrite à enstatite (high); OC: chondrite ordinaire; R: Rumuruti.

#### 2.3.4 Les Terres Rares dans les chondres

Les Terres Rares (REE) sont de la famille des lanthanides. Elles sont divisées en deux familles, les terres rares dites légères notées "LREE" pour "Light" REE composées du La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu et du Gd et les terres rares dites lourdes notées "HREE" pour "Heavy" REE correspondant aux Tb, Dy, Ho, Er, Ti, Yb et au Lu. A ces espèces viennent s'ajouter les éléments chimiques du scandium et de l'yttrium, des métaux qui possèdent des comportements chimiques similaires aux REE.

Les terres rares ont des rayons ioniques très grands ce qui rend leur intégration dans les phases cristallines très compliquée. Elles peuvent, cependant se substituer aux éléments majeurs dans les phases qui cristallisent. Cependant, les REE sont trivalents, ils ne rentrent donc pas aisément dans l'olivine. Ils sont dit incompatibles avec l'olivine. Les LREE sont plus incompatibles que le HREE. Les olivines sont donc très pauvres en REE, cela se mesure en ppm.

De nombreux auteurs se sont penchés sur l'étude des Terres Rares (REE) entre les olivines/pyroxènes hôtes et les mésostases dans les chondres (Kennedy et al., 1993; Varela et al., 2006; Jacquet et al., 2012, 2015, Jacquet et Marrocchi, 2017). Ces études sont très utilisées pour apporter des parts de réponses sur l'origine des chondres/olivines mais aussi sur leur formation. Jacquet et collaborateurs (2012) ont étudié les REE dans des pyroxènes pauvres en Ca et riches en Ca et des olivines de type I de chondrite carbonée (Figure 1.12).

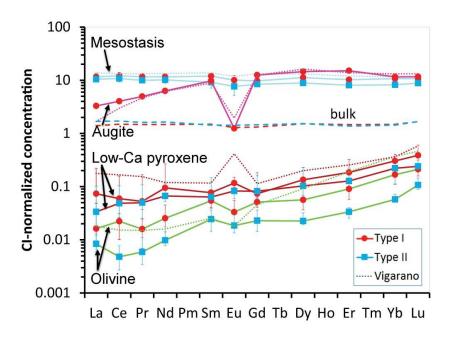


Figure 1.12. Concentration normalisée au CI des Terres Rares pour différents types de chondres et composition globale (Jacquet et al., 2012).

Les olivines et les pyroxènes ont montré des valeurs en REE fractionnées alors que les compositions en REE dans la mésostase sont stables. Cette étude montre que les cœurs des olivines sont à l'équilibre avec la mésostase du chondre alors que les bordures de ces mêmes olivines ne le sont pas. Ces observations suggèrent que les olivines qui ne sont pas à l'équilibre avec la mésostase se formeraient lors d'un refroidissement rapide. Jacquet et collaborateur (2012 et 2015) suggèrent alors à l'aide des teneurs en REE dans les olivines, que les olivines de type II se seraient formées lors d'un refroidissement plus rapide que les olivines de type I.

D'autres études se sont penchées sur les concentrations des REE dans les inclusions vitreuses et les olivines (Palme et al., 1981, 1988; Kurat et al., 1992, 1997; Varela et al., 2002, 2006). Dans l'étude de Kurat et collaborateur (1997), les compositions des inclusions vitreuses et les mésostases d'un chondre d'une chondrite carbonée Renazzo ne sont pas fractionnées et sont beaucoup plus enrichies que la composition solaire, comme le montre la Figure 1.13. Ces observations leur laissent suggérer que les inclusions vitreuses et les mésostases sont apparentées et qu'elles ne peuvent provenir d'un événement de fusion partielle. De plus, pour les auteurs, l'appauvrissement en éléments volatils comme Sr, Cr et Li indique que le fractionnement a eu lieu lors d'une phase vapeur dans un environnement nébulaire.

Dans une autre étude sur un chondre d'Allende, les teneurs des REE dans les olivines hôtes sont fractionnées et elles sont beaucoup trop élevées pour marquer un équilibre verre/olivine (Kurat et al., 1992; 1997). Cela laisse suggérer que les olivines se sont formées par condensation. De plus, la présence d'éléments hautement incompatibles avec l'olivine (Sc, V...) dans l'olivine indique que l'olivine du chondre d'Allende n'a pas cristallisé dans une masse fondue (Figure 1.13).

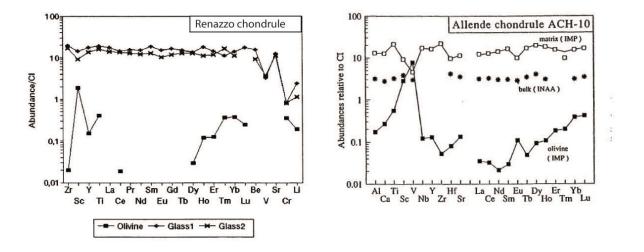


Figure 1.13. Abondances élémentaires normalisées au CI dans différents objets d'études, (a) dans deux inclusions vitreuses et dans leur olivine hôte d'une chondrite carbonée CR Renazzo (Kurat et al., 1997), (b) dans une mésostase (matrix), une masse totale (bulk) et dans une olivine hôte d'une chondrite carbonée Allende (Kurat et al., 1992).

D'autres études sur les REE dans des inclusions vitreuses et des lacunes de cristallisation de chondres barrés (BO) montrent des teneurs de REE similaires. En effet, les éléments réfractaires (de Zr à Ba) sont très enrichis et sont non fractionnés alors que les éléments volatils ou modérément volatils (Li à Rb) sont appauvris et fractionnés (Figure 1.14; Varela et al., 2006). Ces observations sont similaires à celles réalisées par Kurat (1992), ce qui laisse suggérer que le fractionnement a eu lieu durant une phase vapeur. Pour Varela, les BO se forment par condensation dans un gaz nébulaire (Varela et al., 2006).

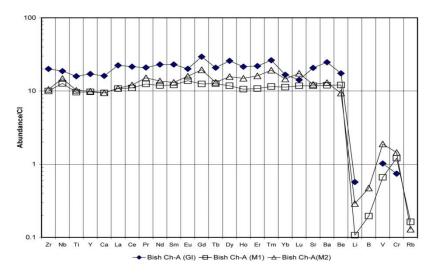


Figure 1.14. Abondances élémentaires normalisées au CI dans une inclusion vitreuse (GI) et dans deux verres de la mesostase (Mx) d'un chondre de Bishunpur Ch-A (Varela et al., 2006).

En accord avec l'étude de Varela (2006), l'étude de Florentin (2017) sur des inclusions vitreuses dans des chondres d'Allende montre que les inclusions vitreuses sont enrichies par rapport aux valeurs solaires et que les olivines sont appauvries et assez fractionnées. De ces données, ont été recalculés des coefficients de partage (Kd). Les Kd de Florentin ont été comparés à des valeurs de liquide d'études antérieures sur des magmas et des chondres (Figure 1.15; McKenzie et O'nions, 1991; Kennedy et al., 1993) et une grande variabilité a été observée. Cette variabilité est expliquée par l'auteure par des effets compositionnels. En effet, des modèles empiriques ont montré que les coefficients de partage entre l'olivine et le verre peuvent être influencés par la température et des teneurs variables dans le liquide, comme des variations du Si et du Mg (Bédard, 2005). De plus, les inclusions peuvent se trouver dans des conditions métastables provoquées par une cristallisation en bordure modifiant la composition du liquide (Lofgren, 1976; Faure et al., 2012). Cependant, les informations apportées par Florentin (2017) indiquent que les teneurs des REE dans les olivines sont beaucoup trop élevées pour marquer un équilibre olivine/verre, ce qui rentre en accord avec Kurat et al., 1997. Pourtant, en apportant des informations sur les taux de cristallisation au sein de ces chondres, Florentin suggère que les olivines et les inclusions se soient formées dans un océan magmatique de composition CV.

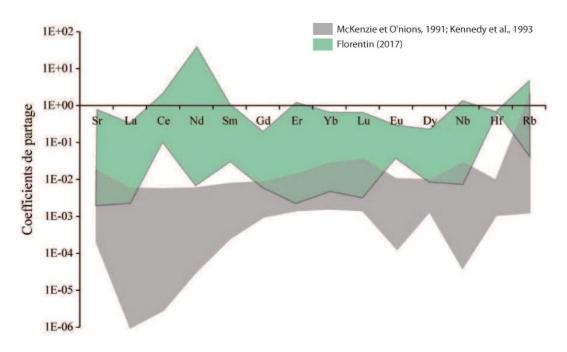


Figure 1.15. Comparaison entre les coefficients de partage des REE déterminés entre des inclusions vitreuses et leurs olivines hôtes dans des chondres provenant d'Allende (Florentin, 2017), et entre des olivines et du liquide chondritique synthétiques (Kennedy et al., 1993) et entre des olivines et du liquide terrestre de type MORB (McKenzie et O'nions, 1991).

#### 2.3.5 Chondre: système ouvert

Dans les chondres, la présence de certains éléments chimiques ont amené à beaucoup d'interrogations. C'est notamment le cas du sodium (Na). En effet, il s'agit d'un élément non réfractaire qui s'évapore très rapidement à haute température (Tsuchiyama et al., 1981, Hewins, 1989). Or il est présent dans les chondres, que ce soit dans la mésostase ou en trace dans certaines phases cristallines comme l'olivine (Varela et al., 2002; Borisov et al., 2008; Hewins et Zanda, 2012; Florentin et al., 2017). Pour expliquer la présence élevée de sodium dans les chondres, la notion de "flash heating" est proposée (Wood, 1988; Hewins, 1991). Il s'agit d'un mécanisme de chauffe et d'un refroidissement si brefs lors de la formation du chondre, que le sodium n'a pas le temps de s'évaporer, le système peut alors être considéré comme fermé. Cependant, ce mécanisme est très largement remis en question, notamment par la présence de sodium. De nos jours, l'une des hypothèses la plus admise est que le sodium se condense dans le chondre. La présence de Na dans certaines inclusions vitreuses d'olivine laisse suggérer que cet élément était présent dans le chondre bien avant la cristallisation de ces cristaux hôtes. Le Na a du s'évaporer sauf si le chondre a évolué dans un milieu de haute pression en sodium ou si le sodium a condensé (Varela et al., 2002, 2006; Florentin et al., 2017). Florentin et al., 2017 suggère une autre origine au sodium: l'auteure propose que le sodium provienne d'un liquide primaire riche en sodium issu d'un contexte magmatique. L'absence des inclusions riches en Na dans des chondres de type II de Semarkona de l'étude de Hewins et Zanda (2012) ainsi que la présence de sodium dans le

cœur des olivines leur a laissé suggérer que les olivines ont commencé à cristalliser à partir d'un liquide riche en sodium et qu'ensuite le liquide s'est appauvri par évaporation avant de se ré-enrichir par condensation. Une étude de Jacquet et al., 2015 sur les mêmes chondres, a montré que ces observations pouvaient être biaisées par la basicité du verre dans lequel évoluent les olivines. En effet le liquide initial est plus pauvre en silice que le liquide tardif ce qui peut entraîner des erreurs sur le comportement des éléments. Ces auteurs suggèrent que les chondres de Semarkona de type II se comportent comme des systèmes fermés afin de conserver le taux élevé de Na.

L'interaction entre les chondres et le gaz nébulaire a également été proposé pour expliquer les zonations minéralogiques observées dans les chondres avec en particulier la présence de pyroxènes pauvres en calcium en périphérie des chondres (Tissandier et al., 2002; Libourel et al., 2006; Marrocchi et al., 2018; Barosch et al., 2019). Ces interactions avec le gaz permettraient d'apporter par condensation dans le liquide chondritique des éléments comme de la silice ou du sodium mais permettraient également des changement de condition redox (Villeneuve et al., 2010). L'apport en Silice dans le verre du chondre est soutenu par l'étude de Jacquet et collaborateur (2012) sur des teneurs de Terres Rares (Lu, Ce et Yb) de pyroxènes pauvres en Ca qui montre une anti corrélation avec le nombre réel de pyroxènes dans le chondre. Cette anti corrélation suggère une dilution des pyroxènes par un apport de silice dans le chondre. Tous ces indices d'échanges et d'interactions permettent de mettre en avant le comportement en système ouvert des chondres.

#### 3. Formation et histoire thermique des chondres

Les chondres font partie des premiers objets à se former dans le Système Solaire. Ils sont les témoins de processus physiques et chimiques qui régnaient lors de la formation et de l'évolution précoce du Système Solaire. Comprendre leurs conditions de formation devrait permettre d'apporter des éléments de réponse sur les mécanismes qui sont intervenus lors de la formation du Système Solaire, et d'apporter des contraintes fortes pour sélectionner parmi les différents modèles astrophysiques proposés dans la littérature (Desch et al., 2012; Bischoff et al., 2017, Miura et Kato, 2017).

#### 3.1 Formation des chondres

Plusieurs modèles de formation des chondres ont été proposés afin de répondre aux nombreuses questions sur leur formation.

#### 3.1.1. Modèle canonique

Dans ce modèle, tous les objets, que ce soit les CAIs, les AOAs ou les chondres, proviendraient de poussières condensées lors du refroidissement du gaz nébulaire qui auraient subi une brève surchauffe à très haute température, le "flash-heating". Ce modèle

est remis en question pour deux aspects. Le premier c'est que les pressions canoniques du gaz nébulaire sont trop faibles rendant les réactions compliquées. De plus, ce modèle considère que les chondres évoluent en système fermé or de nombreux arguments vus précédemment, suggèrent des échanges avec le milieu extérieur comme l'évaporation ou la condensation (Tissandier et al., 2002; Libourel et al., 2006; Marrocchi et al., 2018; Barosch et al., 2019).

#### 3.1.2. Modèle nébulaire

Ce modèle suggère que les chondres se formeraient à la suite d'un pic de chaleur lors de la phase de condensation dans le gaz nébulaire (Fuchs et al., 1973; Grossman et Olsen, 1974; Jones et al., 2005). En se déplaçant dans le gaz nébulaire, plusieurs types de composant vont se rassembler dans un nuage de poussière. Les composants de ce nuage sont des cristaux préexistant, des atomes et des oxydes. Ils proviennent de différents secteurs du nuage nébulaire, où les compositions isotopiques et les pressions sont variables. Une fois les poussières silicatées formées par condensation, un pic de chaleur va provoquer la fonte plus ou moins totale des poussières formant des billes de liquide. Enfin par refroidissement, les billes silicatées cristallisent et donnent les chondres tels qu'on les observe dans les chondrites. La Figure 1.16 illustre le modèle nébulaire avec la succession d'événements (Jones et al., 2005).

Les compositions isotopiques en oxygène viennent soutenir ce modèle, puisque que la diversité isotopique des olivines au sein d'une même chondre peut s'expliquer par la formation de ces objets dans un environnement nébulaire. La variation isotopique en  $\Delta^{17}$ O dans des olivines d'un même chondre suggère que ce chondre se soit formé dans un ensemble d'environnements du disque protoplanétaire avec différentes valeurs de  $\Delta^{17}$ O (Jacquet et Marrocchi, 2017; Marrocchi et al., 2018). Ces différents environnements de compositions isotopiques variables peuvent être expliqués par des rapports de mélanges de solide/gaz variables présents à différents secteurs du disque protoplanétaire.

De plus, les études sur les terres rares dans les inclusions, ont montré qu'elles pouvaient apporter des informations sur les sources des liquides formant les chondres. En effet, si les valeurs de REE des inclusions vitreuses sont beaucoup plus enrichies que les compositions solaires, cela suggère que le chondre à une origine nébulaire car cela marque un déséquilibre verre/olivine (Kurat et al., 1992). Parmi les auteurs qui ont travaillé sur les REE dans les inclusions, certains pensent que les inclusions se formeraient par condensation selon un procédé appelé "Liquid Phase Epitaxy" (Kurat et al., 1992, 1997; Weinbruch et al., 2000; Varela et Kurat, 2009; Varela et al., 2002a, 2005, 2006). Dans ce mécanisme, les inclusions se formeraient via un film de liquide présent autour d'une olivine qui lui permettrait de croître dans un milieu gazeux. Cependant, pour former des cristaux de taille supérieure à 100 µm avec ce modèle, le refroidissement doit être lent laissant apparaître de nouvelles phases réfractaires. L'étude de Weinbruch et collaborateur (2000) propose alors que les olivines se condenseraient dans un liquide riche en Ca et Al.

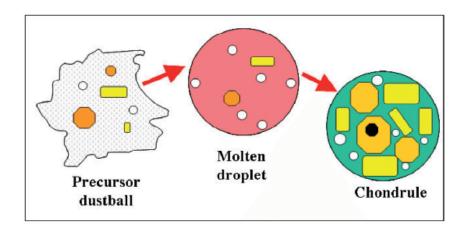


Figure 1.16. Modèle de formation des chondres à partir de condensation de poussières et d'un pic de chaleur, Jones et al., 2005.

#### 3.1.3. Modèle Planétaire

Le deuxième grand modèle de formation des chondres est le modèle planétaire (Libourel et al., 2006; Chaussidon et al., 2008). Dans ce modèle, les auteurs suggèrent que les chondres ont pu être formés lors des collisions entre planétésimaux qui entraîneraient l'éjection de matériaux plus ou moins en fusion dans le gaz nébulaire. Les cristaux des chondres se formeraient soit par fusion lors de la collision soit préalablement dans un planétésimal, au sein d'un réservoir magmatique. Dans ce dernier cas, les cristaux, ou amas de cristaux alors formés seraient éjectés dans le disque par des phénomènes de collision de planétésimaux ou d'éruption, comme le montre la Figure 1.17 (Hutchison et Graham, 1975; Kennedy et al., 1993; Sears et al., 2004; Hutchison et al., 2005).

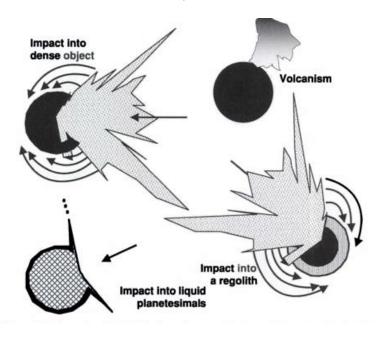


Figure 1.17. Schéma des différents modèles de formation planétaire des chondres, Sears et al., 2004.

Ces cristaux, ou amas de cristaux, libérés dans le gaz nébulaire, vont interagir avec le gaz environnant qui peut être riche en silice ou en alcalin. Par interaction à haute température, un liquide va se former autour des cristaux préexistants. Les cristaux issus du planétésimal qui n'ont pas été affectés par la dissolution sont alors qualifiés de cristaux "reliques". D'autres phases cristallines peuvent apparaître dans le liquide comme des pyroxènes pauvres en Ca (Figure 1.18; Libourel et al., 2006; Libourel et Krot, 2007; Jacquet et al., 2012).

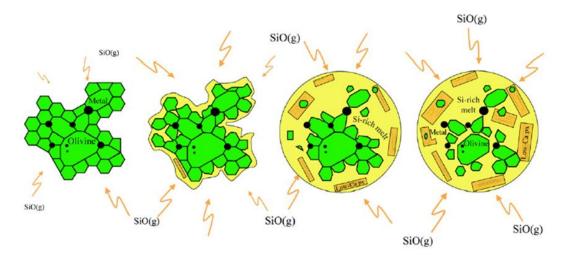


Figure 1.18. Modèle de formation des chondres de type I après éjection d'agglomérat granoblastique dans le gaz nébulaire (Libourel et Krot, 2007).

Les arguments en faveur de ce modèle sont pour l'essentiel d'ordre textural. En particulier, la présence de joints triples à 120° entre les olivines est interprétée comme un marqueur de cristallisation à haute pression-température par analogie avec le manteau terrestre qui présente, comme certains chondres, une texture granoblastique dunitique (Libourel et Krot, 2007; Marrocchi et al., 2016). Ainsi la texture des "GAO" (agrégats d'olivines granoblastiques) et des olivines reliques dans les chondres porphyriques de type I suggèrent ainsi qu'il pourrait s'agir d'un morceau de manteau de planétésimal (Libourel et Krot, 2007). D'autre part, des études expérimentales ont voulu reproduire des olivines par condensation (Nagahara et al., 1988, 2009; Kobatake et al., 2008). Cependant, les olivines condensées ne dépassent pas les <10 μm de long. Or dans les chondres certaines olivines possèdent des tailles supérieures au 500 μm. Enfin, les compositions des inclusions vitreuses au sein des olivines des chondres de type I suggèrent que les inclusions riches en Na soient issues de la cristallisation d'un magma sous relativement forte pression comme lors de la cristallisation d'un planétésimal plus ou moins fondu (Florentin et al., 2017).

L'étude de Krot et collaborateur (2005) sur des chondres et des grains métalliques d'une chondrite CB a démontré que ces objets se sont formés à partir d'un panache de fusion de vapeur produit par un impact géant entre de embryons planétaires (Rubin et al., 2003; Campbell et al., 2002). Plusieurs arguments vont en cette faveur, notamment l'âge contemporain et très jeune des grains de métal et des chondres provoqué par un unique

phénomène extrêmement énergétique. Cette étude vient apporter un argument important sur la faisabilité du modèle planétaire montrant que des impacts planétaires peuvent former des matériaux chondritiques.

Certaines études des isotopes de l'oxygène soutiennent le modèle planétaire. C'est notamment le cas de l'étude de Libourel et Chaussidon (2011) sur la chimie et les isotopes de l'oxygène d'olivines riches en magnésium de chondres. En effet, ces olivines semblent provenir de débris d'une première génération de planétésimaux différenciés cassés qui posséderaient un  $\Delta^{17}$ O spécifique à chaque planétésimaux.

Cependant, d'autres études sur les isotopes de l'oxygène ne vont pas dans ce sens (Clayton et Mayeda, 1999; Krot et al., 2006; Jacquet et Marrocchi, 2017). L'étude de Marrocchi et al. (2018) montre que malgré des joints triples entre olivine, les "GOA" agrégats d'olivines granoblastiques possèdent des valeurs variables de  $\Delta^{17}$ O, allant de -16,12 à 0,52 % laissant suggérer une origine nébulaire. En effet, dans un contexte de différenciation magmatique de grande ampleur (océan magmatique), tous les cristaux évoluant dans le même magma doivent présenter la même composition isotopique en oxygène.

## 3.2 Modèles des sources de chaleur

Quel que soit le modèle de formation des chondres considérés, les précurseurs des chondres doivent subir au moins un épisode de chauffe intense. Plusieurs modèles de source de chaleur ont été proposés (Shu et al., 1997; Shang et al., 2001; Krot et al., 2005; Hood et al., 2009; Morris et Desch, 2010):

- Modèle du vent X, est basé sur le champ magnétique autour de l'étoile et le disque. A l'extrémité du disque vers l'étoile se trouve une zone appelée X subissant un chauffage intense. Les particules de cette zone sont projetées le long des lignes des champs magnétiques formant le vent X (Shu et al., 2001).
- Modèle des ondes de choc, provoquant la fonte d'agrégats de poussières présents dans la nébuleuse. Ces ondes de chocs peuvent être provoquées par des instabilités gravitationnelles (Morris et Desch, 2010).
- <u>Chocs d'étrave de planétésimaux</u> provoqués par la propagation d'ondes de choc entre planétésimaux (Hood et al., 2009).
- <u>Choc entre planétésimaux</u> provoqué par un impact entre plusieurs planétésimaux de structure et de taille variable (Krot et al., 2005).

Certains de ces modèles sont remis en question car ils expliquent difficilement certaines contraintes thermiques déduites des conditions présumées de formation des chondres. Par

exemple, les températures induites dans le modèle de vent X ne dépassent pas les 2000 K ce qui est un problème pour fondre totalement les chondres barrés (Figure 1.19). Actuellement, deux modèles semblent correspondre aux mieux aux contraintes thermiques: les ondes de choc (Morris et Desch, 2010) et les arcs de choc planétésimaux (Hutchison et al., 2005). Cependant, selon Desch et al. (2012), qui ont réalisé une étude comparative de ces différents modèles, le modèle qui remplit le moins ces nombreux points est le modèle des arcs de choc planétisimaux (Figure 1.19).

Contraintes	Vent X	Choc d'étrave	Choc entre planétésimaux
T° ambiante <650 K	X	/	/
Durée de chauffage <10 min	X	?	/
Pic température ≥2000 K	X	/	/
Taux de refroidissement depuis le pic ~10³-10⁴ K/h	X	/	/
Taux de refroidissement ~10-10³ K/h (Chondre porphyrique)	/	/	?
Taux de refroidissement ~10²-10³ K/h (Chondre Barré)	X	/	?

Figure 1.19. Tableau comparatif de trois modèles de sources de chaleur (Vent X, Onde de chocs et Arcs de choc planétésimaux) par rapport à différentes contraintes thermiques (Desch et al., 2012).

## 3.3 Histoires thermiques des chondres

Le principal facteur de la diversité des textures des chondres est à relier au régime thermique qu'ont subi les chondres au cours de leur formation (Desch et al., 2012). Pour former les chondres porphyriques, les précurseurs du chondre subiraient une étape de chauffe sous la température liquidus du système, ou un passage très bref au-dessus du liquidus, afin de préserver un nombre important de nuclei (Donaldson, 1979; Connolly et al., 1998; First et al., 2020). Cependant, cette explication simple de la texture porphyrique n'est pas en adéquation avec la texture des chondres macro-porphyriques qui ne renferment que quelques larges cristaux (Lofgren, 1989; Hewins, 1983, 1989). En revanche, un épisode de surchauffe, c'est-à-dire un épisode de chauffe au-dessus de la température liquidus, semble être indispensable pour obtenir des chondres barrés qui ne possèdent que très peu de cristaux (1 à 6) (Tsuchiyama et al., 1980; Libourel et Portail, 2018).

Enfin, la vitesse de refroidissement exerce également un contrôle important sur la texture finale observée. Dans des expériences avec des températures initiales au-dessus du liquidus,

les olivines cristallisées à des vitesses de refroidissement lentes (<50 °C/h) sont automorphes ou polyédriques alors que celles cristallisées à des vitesses de refroidissement plus rapides (>50 °C/h) sont squelettiques ou dendritiques (Lofgren, 1989; Faure et al., 2003a). En revanche, les expériences réalisées avec une température de départ légèrement inférieure au liquidus produisent des phénocristaux automorphes sur une large gamme de vitesses de refroidissement (5 à 100 °C/h), et des vitesses de refroidissement extrêmement rapides (> 1000 °C/h) sont nécessaires pour former des olivines squelettiques (Tsuchiyama et Nagahara, 1981; Lofgren, 1989).

Pour les chondres barrés, Tsuchiyama et al., 1980 et 2004 a reproduit en laboratoire des chondres à texture dendritique se rapprochant ainsi des chondres barrés avec un refroidissement rapide s'étalant de 500 à 1200 °C/h. Malheureusement la morphologie des barres et des bordures reste peu représentatif des objets naturels malgré la large gamme de vitesses de refroidissement rapides étudiée. Récemment, il a été suggéré que la texture des chondres barrés n'était pas contrôlée par la vitesse de refroidissement mais par le processus de nucléation. Ainsi, la différence de texture entre les chondres porphyriques et les chondres barrés serait liée au fait que les chondres porphyriques auraient un retard faible à la nucléation dû à une nucléation hétérogène sur les billes de métal tandis que les chondres barrés présenteraient un fort retard à la nucléation, donc une cristallisation dans des conditions de forte sursaturation, par manque de bille de métal (Libourel et Portail, 2018). La Figure 1.20 a-b montre les chemins thermiques envisagés selon que la nucléation hétérogène sur les billes de métal est ou n'est pas prise en compte. Ainsi, dans le cas où la texture barrée serait à relier à un fort retard à la nucléation, alors la vitesse de refroidissement pourrait être relativement lente. Si cette supposition est exacte, alors les implications sont importantes car il ne reste plus vraiment d'arguments pour envisager un processus thermique qui impose un refroidissement rapide du système, au moins dans les premiers temps de la cristallisation.

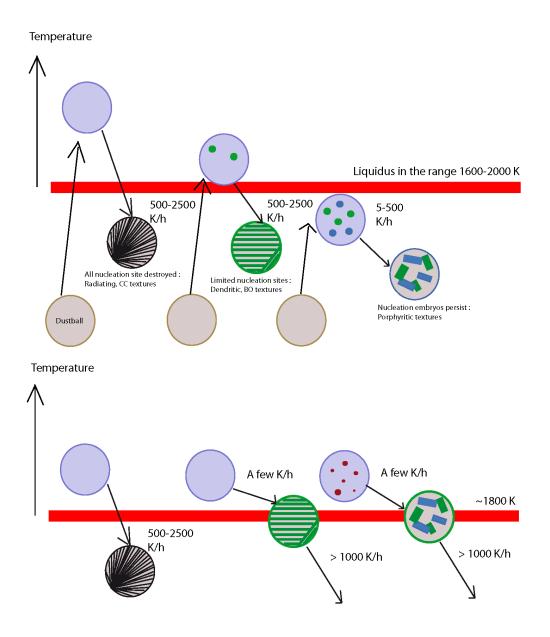


Figure 1.20. Chemins thermiques pour la formation de trois textures chondritiques (radié, barré et porphyrique) a. Histoires thermiques proposées dans les études ne considérant pas un rôle prépondérant des billes métalliques sur la nucléation, ainsi après un épisode de chauffe extrême de poussières agglomérées "dustball" (Desch et al., 2012; Jones et al., 2018), les textures radiées se cristallisent après un refroidissement rapide; de même pour les textures barrées mais avec une surchauffe moindre. Les textures porphyriques se forment après une sous chauffe (en-dessous du liquidus) et un refroidissement plus lent; b. Histoires thermiques envisagées par Libourel et Portail, 2018, en considérant les billes métalliques comme agent nucléant. Dans ce cas, les trois textures se forment au-dessus du liquidus, les radiées se forment après un rapide refroidissement, à l'inverse des barrées qui se cristallisent lors d'un lent refroidissement. Les textures porphyriques se forment lors d'un lent taux de refroidissement en nucléant sur les billes de métal présentes dans le liquide silicaté.

En effet, la synthèse réalisée par Desch et collaborateur en 2012, et actualisée par Jones et collaborateur en 2018, montre clairement que seul les chondres barrés imposent des vitesses de refroidissement rapides (Figure 1.21). Toutes les autres textures sont susceptibles d'être reproduites sur une large gamme de vitesses de refroidissement.

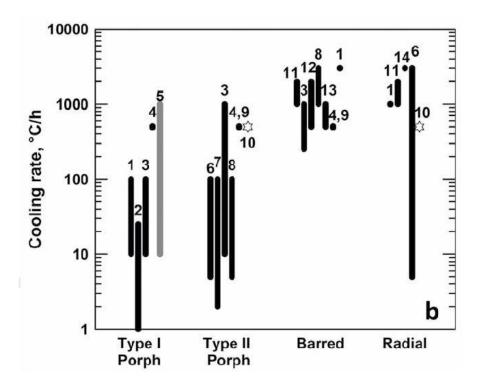


Figure 1.21. Résumé des différentes études expérimentales visant à reproduire des textures de chondre avec des taux de refroidissement variables et avec une durée de palier à température maximum <2h (à l'exception du (6) avec 17h); la barre grise (5) réfère à des chondres riche en Al alors que les autres sont des chondres ferromagnésiens; les étoiles (10) sont des expériences réalisées à une vitesse de refroidissement de 500 °C/h, où de la poussière a été soufflée sur l'échantillon pendant son refroidissement (Réalisé par Jones et al., 2018 d'après Desch et al., 2012); 1) DeHart and Lofgren, 1996; 2) Wick and Jones, 2012; 3) Radomsky and Hewins, 1990; 4) Connolly and Hewins, 1991; 5) Tronche et al., 2007; 6) Lofgren and Russell, 1986; 7) Jones and Lofgren, 1993; 8) Lofgren, 1989; 9) Connolly et al., 1998; 10) Connolly and Hewins, 1995; 11) Kennedy et al., 1993; 12) Lofgren and Lanier, 1990; 13) Tsuchiyama et al., 2004; 14) Hewins, Klein, and Fasano, 1981.

## II. Objets d'étude : Chondres, olivine, inclusions et REE

### 1. Chondres

Dans le cadre de la thèse, nous allons principalement nous focaliser sur deux types de chondres : les chondres macro-porphyriques et les chondres barrés. Dans les deux cas, ils sont caractérisés par le fait qu'ils renferment peu de cristaux (inférieur à 10 cristaux). Ces chondres proviennent de chondrites carbonées, ordinaires (LL, L et H) et de rumurutis de type pétrographique entre 3 et 4.

## 1.1 Chondres macro-porphyrique

Dans la littérature, les chondres porphyriques sont généralement considérés comme un ensemble homogène. Cependant, des sous-ensembles ont été définis sur la base de la taille, de la forme et du nombre de cristaux présent dans le chondre. Ainsi, Jones en 1992, définit les chondres macro-porphyriques comme des chondres contenant des olivines (rarement des pyroxènes) de grande taille (plus de 500  $\mu$ m) mais en petit nombre. Ici, seul le nombre et la taille des cristaux d'olivines seront considérés pour déterminer la texture du chondre.

Ainsi la nomenclature suivante sera utilisée tout au long du manuscrit :

- PO pour les chondres porphyriques à olivine (50 μm<ol<500 μm)
- m-PO pour les chondres micro-porphyriques à olivine (<50 μm)
- M-PO pour les chondres macro-porphyriques à olivine (>500 μm)

### 1.2 Chondres barrés

Le deuxième grand type de chondres étudié dans cette thèse correspond aux chondres barrés notés BO pour "Barred Olivine". Ces chondres font partie de la famille des chondres non-porphyriques, et sont peu représentés dans les chondres: environ 5 % (Grossman et al., 1988). La taille des chondres barrés peut varier d'une  $50^{aine}$  de  $\mu$ m à plusieurs  $100^{aine}$  de  $\mu$ m pour les plus imposants. Ils sont caractérisés par des barres d'olivines parallèles entre elles, reliées à une bordure d'olivine. La Figure 1.22 montre une section dans un chondre barré schématisé en 3D (Noguchi, 2002). Les barres correspondent à une section dans des feuillets d'olivine qui sont séparés les uns des autres par une mésostase plus ou moins vitreuse. Les feuillets d'olivine peuvent présenter des zones non cristallisées qui sont occupées par du verre plus ou moins cristallisé. Les barres d'olivine sont en réalité des dendrites d'une  $10-30^{aine}$  de  $\mu$ m d'épaisseur bien visibles en cathodoluminescence (Libourel et Portail, 2018) qui ont mûri.

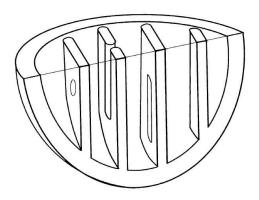


Figure 1.22. Schéma 3D de la morphologie d'un chondre barré (Noguchi, 2002)

Deux grands types de chondres barrés sont généralement définis : les "classiques" et les "non classiques" ou "multiples".

Les chondres barrés "classiques" sont composés d'un seul cristal d'olivine. En effet, les barres et la bordure ont la même orientation cristallographique (Figure 1.23 A; Weisberg et al., 1987). Au microscope optique, ces chondres barrés n'auront qu'une teinte de biréfringence et qu'une extinction.

Les chondres barrés "non classiques" ou "multiples" sont, quant à eux, composés de plusieurs cristaux. Cela se caractérise par plusieurs groupes de barre d'orientation différente dans un même chondre (Figure 1.23 B). Ces barres se recoupent et se bloquent lorsqu'elles rentrent en contact d'autres barres. Au microscope optique, plusieurs teintes et extinctions sont alors visibles.

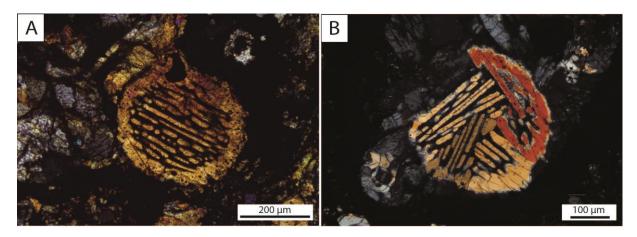


Figure 1.23. Images au microscope optique en lumière polarisée et analysée de deux chondres barrés A. Chondre barré "classique" de la chondrite ordinaire Villedieu (H4) et B. chondre barré "non classique" de la chondrite carbonée Félix (CO3).

## 2. Olivine

L'olivine est, généralement, le minéral qui cristallise au liquidus dans les chondres. L'olivine se caractérise par une structure simple de type nésosilicate, c'est-à-dire avec des tétraèdres de silice isolés les uns des autres par des ions Mg ou Fe, dans le cas de la solution solide

forstérite-fayalite. Néanmoins, le Ca peut se substituer au fer ou au magnésium pour donner les phases : monticellite (CaMg SiO<sub>4</sub>) et kirschsteinite (CaFe SiO<sub>4</sub>). Si la substitution en calcium est totale, le minéral sera de la larnite (Ca<sub>2</sub> SiO<sub>4</sub>). Le même type de substitution peut être réalisé avec le Mn : le minéral formé est alors de la téphroïte (Mn<sub>2</sub> SiO<sub>4</sub>). La cristallisation des liquides chondritiques va donc dépendre fortement de comment l'olivine nucléé et pousse.

## 2.1 Principe de Nucléation

Les liquides silicatés sont constitués d'atomes qui sont en perpétuel mouvement (mouvement de type Brownien). Ces atomes se rejoignent petit à petit pour former des amas appelés aussi embryons. Cette action s'appelle la germination ou la nucléation d'un liquide silicaté (Kirkpatrick, 1983). L'accumulation d'atome va permettre d'atteindre des embryons viables lorsque l'énergie de volume (Gv) compense l'énergie de surface (Gs) des amas (Figure 1.24). L'énergie totale atteint alors son maximum, les embryons sont alors stables thermodynamiquement. Ce moment de stabilité atteint, correspond à une taille critique des embryons, noté rayon critique (r\*). Une fois ce rayon critique atteint, les embryons sont qualifiés de nuclei et la croissance des cristaux peut s'effectuer. Avant le r\*, le liquide silicaté est en phase de nucléation et après il est en phase de croissance (Figure 1.24).

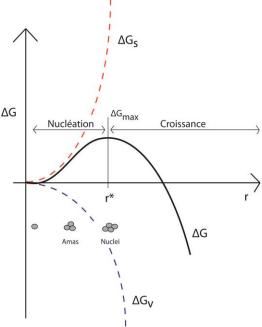


Figure 1.24. Diagramme de l'énergie de Gibbs ( $\Delta G$ ) en fonction du rayon des amas d'atomes (r) dans un liquide;  $\Delta G$ v: énergie de volume (pointillé bleu),  $\Delta G$ s: énergie de surface (pointillé rouge), r\*: rayon critique.

Cependant, la taille du rayon critique va dépendre de différents paramètres comme la température initiale du liquide silicaté, la vitesse de refroidissement ou encore la composition du liquide (Donaldson, 1979). Ainsi la température du liquide peut avoir un impact sur la nucléation. En effet, lorsque la température est basse, les mouvements des

atomes dans le liquide sont plus lents et donc la stabilisation les agrégats d'atomes nécessite moins d'atomes. Par conséquent, le rayon critique sera plus petit (de par le faible nombre d'atomes) et il y aura plus de nuclei dans le liquide silicaté. En revanche lorsque le liquide est chaud, le mouvement des atomes ou molécules est beaucoup plus rapide, il faut donc plus d'atomes pour stabiliser les agrégats qui ont tendance à se détruire. Deux résultats en découlent: tout d'abord, les nuclei auront des rayons critiques plus grands à haute température qu'à basse température et ensuite, il sera plus difficile d'atteindre le r\* à haute température. Au final il y aura moins de nuclei dans le liquide à haute température qu'à basse température et donc moins de cristaux.

Du point de vue purement thermodynamique, les cristaux apparaissent dans un liquide silicaté une fois la température de liquidus franchie. Cependant, le rayon critique n'est jamais atteint juste après la température de liquidus, ce qui fait que les cristaux ne se forment pas à cette température. Ils ne peuvent atteindre le rayon critique qu'avec un certain degré de surfusion. De même, le r\* n'est pas atteint instantanément quel que soit le degré de surfusion. Ainsi, le temps entre le moment où les cristaux devraient se former et où ils se forment réellement est appelé retard à la nucléation ou temps d'incubation (Donaldson, 1979). Sur le diagramme température-temps-transformation de la Figure 1.25 on peut voir qu'à très basse température, le r\* diminue pour ensuite augmenter rapidement à moyenne température. Enfin, il se stabilise en s'approchant de la température liquidus. Ainsi plus la vitesse de refroidissement est lente, plus le temps pour atteindre le r\* sera long et plus le r\* sera grand, avec de faibles températures de surfusion (-ΔT<sub>1</sub> sur la figure). Les cristaux seront donc peu nombreux. A l'inverse, avec une vitesse de refroidissement rapide, le r\* sera plus rapidement atteint mais pour des températures de surfusion plus fortes (-ΔT<sub>2</sub> sur la figure).

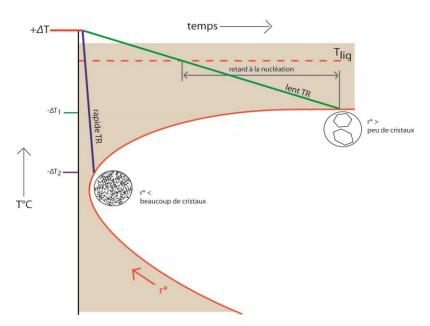


Figure 1.25. Diagramme température-temps-transformation dans le cadre d'une surchauffe initiale du liquide, d'après Donaldson 1979; TR: taux de refroidissement;  $-\Delta T$ = surfusion;  $+\Delta T$ = surchauffe; Tliq= température liquidus;  $r^*$ =rayon critique.

## 2.2 Cristallisation

La croissance de l'olivine va être conditionnée par de degré de surfusion (équivalent au degré de sursaturation) du liquide silicaté (Faure et al., 2003a; Welsch et al., 2013). En fonction du degré de surfusion, l'olivine va développer des morphologies caractéristiques. Ainsi pour les faibles degrés de surfusion, l'olivine aura une forme automorphe. La croissance lente du minéral due à la faible sursaturation du liquide permettra le développement de faces bien exprimées (Figure 1.26). L'augmentation du degré de surfusion (ou de sursaturation) va induire l'augmentation de la vitesse de croissance des faces, ce qui se traduit par des morphologies de l'olivine de plus en plus complexes qui évoluent de la forme squelettique à dendritique. Cette évolution se traduit par une augmentation de l'énergie de surface du cristal par rapport à son énergie de volume. Cette évolution de la morphologie en fonction du degré de surfusion est particulièrement bien visible lorsque le cristal d'olivine est observé dans le plan (h0l) (Figure 1.27 A). Dans ce plan de coupe, le centre du cristal correspond à une olivine tabulaire (équivalent d'une morphologie automorphe bien qu'il y ait une anisotropie d'élongation du cristal) qui évolue au cours de la croissance en olivine squelettique (cristal creux ou forme hopper des anglo-saxons) puis en olivine dendritique (swallow-tail des anglo-saxons).

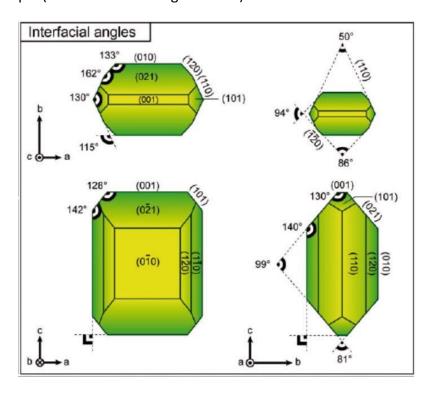


Figure 1.26. Morphologie d'une olivine forstéritique (Welsch et al., 2013).

Les formes observées dans les échantillons naturels ou expérimentaux correspondent très souvent à des sections dans des plans différents du schéma proposé Figure 1.27 où l'olivine dendritique peut être assimilée à un plan. Ainsi, toutes les sections qui ne seront pas parallèles au plan (h0l) montreront des olivines en forme de baguettes (Figure 1.27 B). L'évolution morphologique qui vient d'être décrite correspond au cas où le cristal subit une

histoire thermique simple, c'est-à-dire un refroidissement à vitesse constante. Cependant, il n'est pas rare dans la nature que le magma ait une histoire plus complexe avec des épisodes de refroidissement qui peuvent être suivis par des épisodes de réchauffements. Dans ce cas, les cristaux d'olivine ne vont plus suivre le modèle évolutif simple proposé précédemment. Néanmoins, comme l'olivine fossilise les différentes étapes de son développement, il est possible dans certains cas, de reconstruire l'histoire thermique parfois complexe vécue par ces cristaux (Faure et Schiano, 2004; Welsch et al., 2009; Colin et al., 2012). L'arrangement et la forme des inclusions vitreuses piégées dans les cristaux d'olivine sont souvent des marqueurs de ces processus complexes.

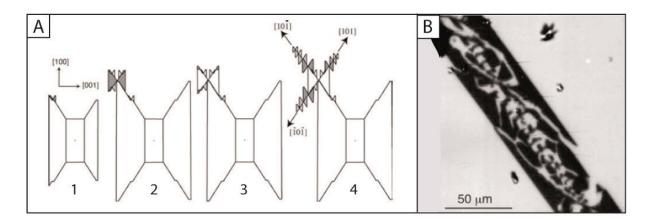


Figure 1.27. A. Schémas de l'évolution d'un hopper d'olivine (1-4) dans le plan de coupe (101); B. Photo MEB d'une baguette de dendrites réalisée dans un plan oblique au plan (101) (Faure et al., 2003a).

## 3. Inclusion vitreuse

Les inclusions vitreuses sont utilisées dans de nombreux cas d'études puisqu'elles permettent de retrouver les compositions primaires des liquides (Sobolev, 1980; 1996). Bien sûr, plusieurs phénomènes post-piégeage peuvent venir perturber ces compositions, comme des phénomènes de ré-équilibration par diffusion, des variations d'oxydations, des fractures... (Albarède et Bottinga, 1972; Schiano, 2003). De plus, comme on l'a vu précédemment avec la formation des olivines, la disposition des inclusions au sein du cristal ainsi que la géométrie de ces inclusions peut parfois permettre de comprendre l'évolution du cristal au cours de son parcours magmatique (Faure et al., 2003; Faure et Schiano, 2005).

#### 3.1 Généralité sur les inclusions

Les inclusions vitreuses sont de petits volumes de liquide silicaté qui ont été piégés lors de la croissance de leur minéral hôte, dans ce cas il s'agit d'inclusions primaires. Si les inclusions sont piégées après la croissance du minéral, par exemple lors de fermeture d'une fracture au

sein du minéral, les inclusions seront qualifiées de secondaires. Les inclusions magmatiques primaires sont de tailles variables, généralement inférieure à 300 µm (Schiano, 2003). Elles sont généralement composées de verre, qui peut être plus ou moins cristallisé, dans ce cas on parle de minéraux fils et d'une bulle dite de retrait dont l'origine peut être soit due à la différence de rétraction thermique entre le liquide piégé et le minéral hôte, soit liée à la vésiculation des volatils présent dans le liquide lors d'épisode de décompression. En parallèle des inclusions vitreuses, on retrouve des inclusions dite "neck" qui sont ouvertes, c'est-à-dire qu'elles sont toujours en communication avec le liquide extérieur. Elles ne possèdent pas de bulle de retrait et sont généralement de forme allongée.

Il a été montré expérimentalement (Faure et Schiano, 2005) que si le refroidissement est rapide, le cristal sera de type dendritique ou squelettique et générera des inclusions vitreuses dont la composition sera enrichie en éléments incompatibles. Cet enrichissement correspond au piégeage de la couche limite rejetée par le cristal lors de sa croissance rapide. Au contraire, si la vitesse de refroidissement est lente, les cristaux d'olivine sont automorphes et les compositions des inclusions sont bien représentatives du magma parental. Des auteurs expliquent cela par la différence entre le taux de croissance du minéral et le taux de diffusion des composants rejetés (Lofgren, 1974; Kohut et Nielsen, 2004).

Les inclusions vitreuses sont observées dans de nombreux minéraux (olivine, pyroxène, quartz, feldspath, apatite, zircon...) constituant les roches magmatiques terrestres (Davy, 1822; Sorby, 1864), mais aussi dans les olivines et les pyroxènes des chondres (Sorby, 1864; Kurat et al., 1997; Varela and Kurat 2009). Les nombreuses études menées par Varela sur des chondres porphyriques et barrés ont mis en avant quatre groupes d'inclusions en fonction de leurs compositions chimiques: les inclusions riches en Al, pauvres en Al, riches en Na et riches en Si (Varela et al., 2002, 2006). Les olivines d'où proviendraient les inclusions riches en Al se formeraient lors d'un refroidissement rapide (Varela et al., 2006). Les analyses des inclusions vitreuses ont permis de dire que les inclusions "exotiques" riches en Al sont des inclusions primaires et qu'elles ne sont pas en équilibre avec le cristal hôte (olivine), se rapprochant ainsi des conditions chimiques de la nébuleuse solaire (Varela et Kurat, 2009). D'autres études ont montré qu'il était possible de reproduire les inclusions riches en Al dans des olivines lors du refroidissement lent d'un magma (Faure et al., 2012).

## 3.2 Les inclusions vitreuses de l'étude

Les inclusions vitreuses étudiées au cours de la thèse sont des inclusions vitreuses de type primaire piégées dans des olivines issues soit d'échantillons naturels de chondrites, soit synthétiques. Elles sont localisées généralement au centre du cristal d'olivine. Des inclusions dite "neck" donc ouvertes, appelées aussi lacunes de cristallisation ont aussi été étudiées.

Les inclusions naturelles sont issues de chondres macro-porphyriques et de chondres barrés. Elles sont généralement arrondies avec une bulle de retrait. Certaines de ces inclusions possèdent des cristaux fils ou ont complètement cristallisé (Figure 1.28A et B). La taille des inclusions étudiées varie entre 5 à 15  $\mu$ m. Il arrive de trouver des fractures autour des inclusions. Pour ce qui est des lacunes de cristallisation, elles ont aussi été analysées et certaines mesuraient jusqu'à 200  $\mu$ m.

Les inclusions vitreuses synthétiques sont issues d'olivines qui ont poussé dans des charges expérimentales dont les conditions thermiques sont contrôlées. Elles sont généralement de forme arrondie et possèdent des bulles de retrait. Cependant, il est arrivé que de petites fractures du cristal soient en contact avec les inclusions vitreuses (Figure 1.28C et D). Les inclusions des charges expérimentales mesurent entre 10 et 30  $\mu$ m. En parallèle des analyses d'inclusions, les lacunes de cristallisation adjacentes ont été observées et analysées.

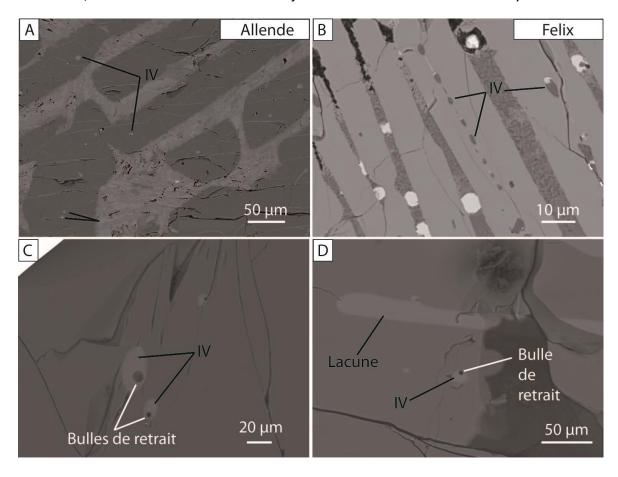


Figure 1.28. Différentes inclusions vitreuses observées et analysées au cours de la thèse dans des chondres naturels et des charges expérimentales. A et B chondres barrés; C et D olivines dans des charges expérimentales.

## 4. Comportement des Terres Rares

Les Terres Rares sont des éléments chimiques utilisés pour retrouver des informations sur la cristallisation des magmas. Ainsi le degré de cristallisation peut-être estimé avec les coefficients de partage (Kd) entre deux phases (Kennedy et al., 1993; Varela et al., 2006; Laubier et al., 2007; 2012; 2014; Jacquet et al., 2012, 2015, 2017).

Le Kd rentre en jeu dans des équations thermodynamiques (Loi de Henry ou encore de fractionnement de Rayleigh; Fauduet, 2012; Winter, 2010). Ces lois permettent de retrouver des concentrations primaires. Ces équations sont considérées comme évoluant dans un système chimique à l'équilibre avec des pressions et des températures de l'équilibre mais qu'en est-il de l'évolution d'un Kd si ces conditions ne sont plus respectées ?

Les olivines et les verres qui vont être analysés au cours de l'étude sur les terres rares, sont issus de charges expérimentales à différents taux de refroidissement. En effet, afin d'observer les coefficients de partage à différents moments d'équilibre ou non, nous avons analysé des olivines et des verres lors d'expériences proches ou non de l'équilibre, c'est-à-dire avec un refroidissement lent et rapide.

Afin que nos données ne soient pas parasitées par la limite de détection et que nos olivines soient un peu plus enrichies, nous avons travaillé sur des teneurs dopées en terres rares. De plus seulement 8 terres rares ont été analysées. Elles balaient l'ensemble des caractéristiques des terres rares, 6 en LREE et 2 en HREE.

# **Chapitre 2**

## Méthodologie

Ce chapitre vise à présenter les différentes techniques, expérimentales et analytiques utilisées au cours de cette thèse. Dans un premier temps, nous verrons comment les compositions de départ (verres) ont été préparées, avant de présenter le four vertical dans lequel les expériences ont été réalisées, dans le but d'étudier la cristallisation et le comportement des Terres Rares entre olivine et verre. Enfin, nous verrons les techniques analytiques et leurs principales caractéristiques. Ces techniques sont principalement utilisées dans le but d'analyser les Terres Rares.

## I. Protocole de synthèse des verres de départ

La composition nommée Fo#24 utilisée dans le cadre de cette thèse est une composition chondritique simplifiée (système CMAS) dont les proportions pourraient correspondre aux magmas parents d'inclusions vitreuses piégées dans des olivines de chondres barrés de Varela et al., 2006. Trois autres compositions ont été utilisées (Fo#18, Fo#19 et Fo#23) et elles proviennent de l'étude de Faure et al., 2012 et elles ont été synthétisées afin de reproduire expérimentalement les compositions des inclusions vitreuses observées dans les olivines des chondres porphyriques de type I. Pour les expériences dynamiques sur les Terres Rares, une fraction (1 g) de la composition Fo#24 a été utilisée mais cette dernière a été dopée en Terres Rares, elle sera notée Fo#24TR. Une dilution de cette dernière composition a été effectuée pour les expériences avec moins de Terres Rares, nommée Fo#24TR-d (Figure 2.1 et Tableau 2.1).

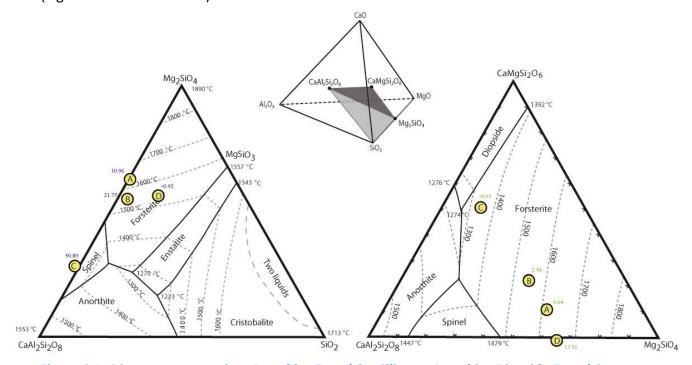


Figure 2.1. Diagrammes ternaires Anorthite-Forstérite-Silice et Anorthite-Diopside-Forstérite avec les différentes compositions A-D; A: Fo#18; B: Fo#19; C: Fo#23; D: Fo#24. En bleu: le pourcentage de diopside normatif pour chaque composition; en vert: le pourcentage de silice normatif dans chaque composition.

Tableau 2.1. Compositions en éléments majeurs et leurs températures de liquidus associées.

	Fo#18	Fo#19	Fo#23	Fo#24
T <sub>liq</sub> (°C)	1603	1536	1341	1561
SiO <sub>2</sub>	44.62 (0.06)	47.32 (0.36)	49.03 (0.12)	50.69 (0.17)
MgO	33.85 (0.13)	28.48 (0.46)	17.23 (0.09)	32.16 (0.13)
$Al_2O_3$	12.04 (0.15)	11.96 (0.07)	13.26 (0.09)	11.20 (0.12)
CaO	9.46 (0.10)	12.21 (0.22)	20.47 (0.14)	5.92 (0.05)
Tot	100	100	100	100
				,

Tliq (°C): Température de liquidus; (): Erreur exprimée à 1σ.

Pour la synthèse de Fo#24 (mais également pour les autres compositions), des masses d'oxydes (MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>) ont été pesées à l'aide d'une balance Mettler AE 100. Le CaCO<sub>3</sub> a été décarbonaté après mélange des différents oxydes dans un bain d'alcool qui a été enflammé. Le mélange est ensuite fondu à 1600 °C dans un creuset en platine qui est introduit dans un four à moufle, Gero de type HTK8.4. Après 1 heure de chauffe à 1600 °C, le creuset en platine est sorti du four et plongé dans de l'eau à température ambiante. Cela va permettre de vitrifier le système. A la suite de cela, un broyage à la pulvérisette (Fritsch) est effectué pendant 20 minutes. Afin de bien homogénéiser la composition, cette procédure (fusion et broyage) est répétée deux fois.

Pour les compositions dopées Fo#24TR et Fo#24TR-d, des fusions et des broyages ont aussi été effectués après l'ajout des solutions des huit Terres Rares (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, Lu).

## II. Four vertical Nabertherm

## 1. Technique et calibration

Au cours de la thèse, toutes les expériences ont été réalisées à l'aide du four vertical à 1 atm. Nabertherm (RHTV 120-300/18). Il s'agit d'un four à haute température pouvant monter jusqu'à 1800 °C (Figure 2.2A et Figure 2.3). Le four est constitué d'une isolation en plaques fibreuses d'alumine. Au sein de cet isolant, quatre modules de chauffage sont présents, ils sont de type Kanthal Super 1800 et sont composés de bisiliciure de molybdène MoSi<sub>2</sub> et d'un composant oxydant. Deux thermocouples de type B (alliage PtRh<sub>30</sub>-PtRh<sub>6</sub>) sont situés à l'avant du four afin de vérifier en permanence la température interne. La présence de deux thermocouples de type B permet une sécurité sur le four. La partie chauffée est traversée, de haut en bas, par un tube en céramique. Ce tube est ouvert aux deux extrémités. L'ouverture du haut permet d'introduire les échantillons et celle du bas permet d'effectuer

des trempes. A ces deux extrémités, des boîtes à eau (ou brides) sont présentes afin de protéger les joins d'étanchéité en les refroidissant constamment (Figure 2.B et C). La boîte de commande du four est située à côté de celui-ci et elle contient le programmateur. Des valves peuvent être installées sur les extrémités du tube. Il peut s'agir d'apport de gaz, comme le CO, mais aussi d'installation technique, comme une jauge mesurant le vide primaire. Associée au four, on retrouve une canne en céramique renfermant un thermocouple de type S (alliage  $PtRh_{10}-Pt$ ).

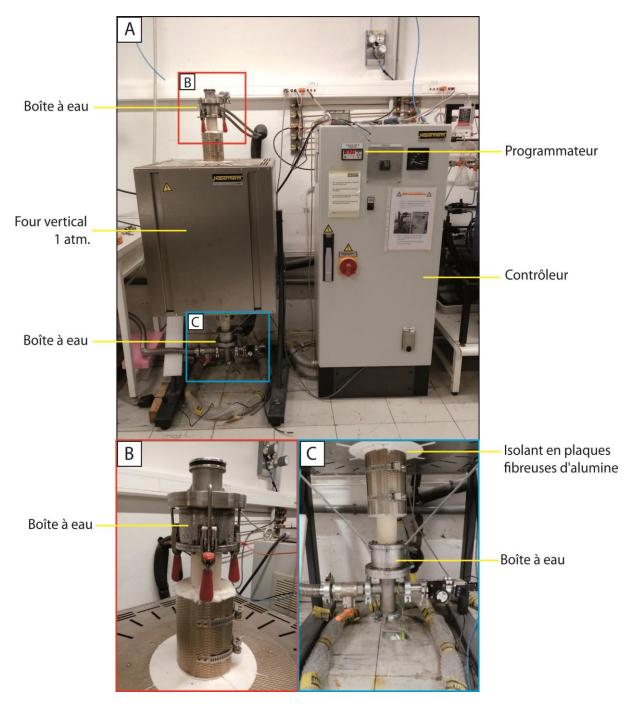


Figure 2.2 Four vertical 1 atm. de type Nabertherm et son contrôleur (A); B: Boîte à eau de la partie supérieure; C: Boîte à eau et vannes de la partie inférieure.

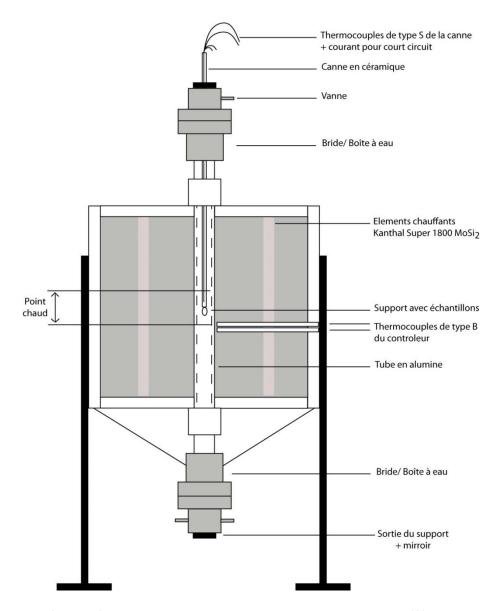


Figure 2.3 Schéma du four vertical 1 atm. de type Nabertherm avec ses différents composants.

Avant de réaliser les expériences, des calibrations sont nécessaires afin de déterminer précisément le point chaud du four (zone où la température est constante sur plusieurs centimètres de hauteur) et la température réelle dans le four. Pour ce faire, les différents thermocouples (les thermocouples internes du four et le thermocouple de la canne en céramique qui est située proche de l'échantillon) vont être calibrés par rapport aux points de fusion de l'or et du palladium (respectivement 1064 °C et 1555 °C).

Le contrôleur permet de programmer les différences étapes thermiques que va subir l'échantillon. Il est ainsi possible de programmer et de visualiser la température de départ, la durée des paliers, les vitesses de refroidissement/réchauffement et la température de fin avant la trempe. La trempe peut s'effectuer à l'air (il suffit de sortir la canne) ou dans l'eau. Pour cela, il suffit d'ouvrir la parte inférieure du tube en céramique et de déposer un récipient d'eau. Un court-circuit permet alors la chute de l'assemblage où se situe l'échantillon.

## 2. Supports des échantillons

Les supports des échantillons ne vont pas être les mêmes selon les expériences souhaitées. Trois différents types d'échantillons vont être réalisés dans le cadre de cette thèse:

## - Les billes avec un fil de platine (Figure 2.4 a et b).

La poudre est accrochée à un fil de platine à l'aide d'alcool polyvinylique. Deux tailles de billes ont été réalisées, une de 3 mm<sup>2</sup> et une autre de 9 mm<sup>2</sup>. Ces types d'échantillons ont été réalisés pour les expériences sur four vertical à 1 atm. Il s'agit d'un support permettant une évolution en système ouvert.

## - **Les capsules** (Figure 2.4 c).

Il s'agit de capsule en platine de  $\emptyset$  3 mm² et de 5 mm de haut réalisée à l'aide d'une soudeuse par point Puk³plus. La poudre est placée dans la capsule avant d'être refermée hermétiquement. Les capsules permettent une évolution en système fermé. Pour récupérer l'échantillon, il faut couper le bas de la capsule et retirer délicatement l'échantillon.

Les billes avec fil de platine et les capsules sont attachées à une cage en platine à l'aide de fil de platine. Cette cage est ensuite reliée à une canne en céramique qui est introduite dans le four.

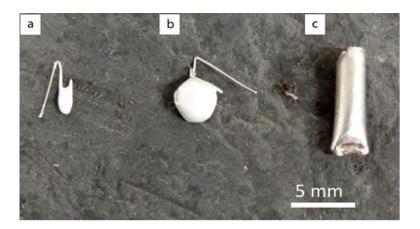


Figure 2.4 Trois des différents types de supports pour les expériences; a et b support bille avec fils de platine de volume variable; c capsule en platine.

## - Les billes.

Elles sont réalisées à haute température lors du contact avec un creuset en graphite. Ces supports sont utilisés afin d'obtenir des billes sphériques sans fil de platine. Dans ces types d'échantillon, la bille évolue en système ouvert. Les billes sont par la suite coupées en deux, l'une est mise en résine l'autre est conservée afin de l'observer à la loupe binoculaire.

Les billes sont situées dans un creuset en graphite (Figure 2.5 et Figure 2.6) qui est constitué d'un grand creuset en graphite de  $\emptyset$  2 cm pour 4 cm de haut. Ce creuset possède une partie

inférieure plus étroite, faisant office de réservoir. Dans ce réservoir, de la poudre granitique est déposée. Sa composition est de 77,2 wt% pour la  $SiO_2$ , de 13,2 wt% pour l'Al $_2O_3$  et de 3,3 wt% pour le  $Na_2O$  (Devineau et al., 2005). Au-dessus de ce réservoir, un second creuset en graphite plus petit de 1 cm de haut est déposé. Ce creuset possède 4 interstices de Ø 1 mm ainsi que l'échantillon sous forme de bille/poudre. Ces petits interstices permettent une connexion entre le réservoir et l'échantillon. L'assemblage est refermé avec un couvercle en graphite.

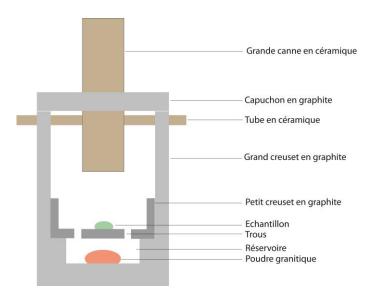


Figure 2.5 Schéma de l'assemblage du creuset en graphite.

L'assemblage est réalisé dans le but de contrôler l'environnement dans lequel vont évoluer les billes. En effet, lors de la chauffe du système, certains éléments comme le sodium vont s'évaporer. La présence de la bille de granite dans le réservoir, va permettre de diffuser constamment dans le système du sodium via un gradient thermique. Ce gradient thermique est permis grâce à l'emplacement de l'assemblage qui est légèrement plus haut que le point chaud du four.

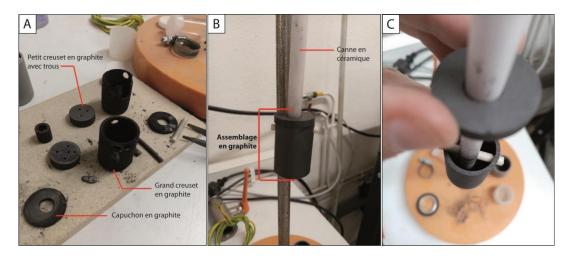


Figure 2.6 A: Différents composants de l'assemblage en graphite; B et C: montage sur la canne en céramique de l'assemblage.

Pour réaliser ce montage, j'ai usiné des barreaux de graphite à l'aide d'une foreuse de type Quantum Tour D 250x550 et d'un Dremel MultiPro. Deux diamètres de foret vont être utilisés afin d'effectuer la partie inférieure du montage. Il s'agit des forets de tailles  $\emptyset$  18 et  $\emptyset$ 21 mm. Pour former les trous où le petit tube passera, des fraises du Dremel de  $\emptyset$  4 mm sont utilisées. Les 4 petits trous réalisés dans le petit creuset en graphite ont été effectués à l'aide d'un foret de  $\emptyset$  0,5 mm au Dremel.

## 3. Expériences isothermes sur four vertical

Les expériences isothermes réalisées au cours de cette thèse ont permis, dans un premier temps, de déterminer le champ de stabilité de l'olivine des compositions étudiées et dans un second temps, de tester si il y a une différence chimique entre le système ouvert et le système fermé (capsule et bille).

## 3.1 Températures liquidus de Fo#24

Pour élaborer le diagramme de phase de la composition Fo#24, une série d'expériences isothermes a été réalisée avec des températures de départ variant entre 1250 °C et 1600 °C. La durée du palier varie entre 2 h pour les hautes températures, jusqu'à 24 h pour les basses températures. A la fin du palier, une trempe à l'eau est effectuée pour figer le système. Afin de trouver la température de liquidus (c'est-à-dire la température au-delà de laquelle plus aucun cristal d'olivine n'est présent), le protocole précédent est répété entre 1600 °C et 1500 °C. Les expériences alternent entre les charges avec et sans cristaux jusqu'à se resserrer vers la température de transition - la température de liquidus Tliq. Le même procédé est réalisé mais à basse température (1250 °C) pour retrouver la température d'apparition d'une seconde phase cristalline, dans notre cas l'anorthite. La Figure 2.7A schématise cette série d'expériences afin de retrouver les températures du champ de stabilité de l'olivine.

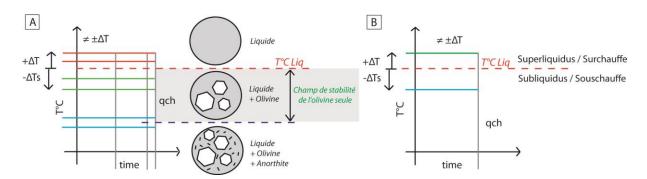


Figure 2.7 Schéma de la température en fonction du temps de la première série d'expériences (A) et distinction entre surchauffe  $+\Delta T$  et souschauffe  $-\Delta T_s$  (B). T°C Liq: température liquidus; qch: trempe à l'eau.

Une fois la température liquidus (Tliq) déterminée, toutes les expériences commençant audessus de Tliq sont appelées des expériences en surchauffe ou en superliquidus ( $+\Delta T$ ) et toutes celles commençant en dessous de Tliq sont en souschauffe ou en subliquidus ( $-\Delta T_s$ ), la Figure 2.7B illustre ces deux distinctions. Il est important de ne pas confondre la souschauffe avec la surfusion. La surfusion, notée  $-\Delta T$ , est la température à laquelle le liquide demeure sous forme liquide alors que les conditions nécessaires pour qu'il cristallise sont présentes.

## 3.2 Expériences isothermes dopées en REE

Les expériences isothermes réalisées avec la composition dopée en REE ont été effectuées à deux températures de départ différentes: trois expériences à  $1600^{\circ}$ C, soit avec une surchauffe de + $\Delta$ T = 49 °C pour n'obtenir que du verre; quatre expériences ont été réalisées à  $1400^{\circ}$ C, soit avec une souschauffe de - $\Delta$ T<sub>s</sub> =  $161^{\circ}$ C pour obtenir des cristaux automorphes et du verre. Différents paliers isothermes ont été effectués - de 30 minutes à 17 jours. Après les différents paliers, une trempe à l'eau vient clôturer le programme. Pour ces expériences isothermes, deux types de support d'échantillons ont été utilisés en même temps, il s'agit des billes avec platine et des capsules.

## 4. Expériences de cristallisation dynamique

## 4.1. Expériences usuelles

L'ensemble des expériences réalisées dans le cadre de cette thèse sont des expériences de cristallisation dynamique, c'est-à-dire des expériences avec refroidissement. Toutes les expériences suivent le même modèle de départ :

- Un palier d'une heure à une température donnée
- Un refroidissement à différents taux
- Une trempe à l'eau vers 1300-1200 °C

Les différents paramètres thermiques sont modifiés afin d'élargir le plus possible le champ des conditions thermiques et leurs résultats associés. En ne faisant varier qu'un (voire deux) paramètre(s) à la fois, des séries d'expériences ont été réalisées. Ainsi les températures de départ seront soit en surchauffe (superliquidus) soit en souschauffe (subliquidus). Les taux de refroidissement varient entre 2 °C/h et 1000 °C/h. Le Tableau 2.2 ci-dessous rassemble l'ensemble des séries d'expériences.

Dans le cadre de la thèse et des différentes études expérimentales, toutes les séries d'expériences ne sont pas effectuées avec les quatre compositions étudiées. Seule la série d'expériences avec les températures initiales variables et le taux de refroidissement constant (protocole n°1 du Tableau 2.2) concerne l'ensemble des compositions. Pour les autres

protocoles seule la composition Fo#24 a été utilisée (protocoles n°2 à 7 du Tableau 2.2). Pour les compositions dopées en REE (Fo#24TR et Fo#24TR-d), la série d'expériences est légèrement différente sur la fin (protocole n°5 du Tableau 2.2). En effet, la trempe ne se fait pas directement à l'eau. Un palier isotherme plus ou moins long peut être réalisé avant la trempe (trempe directe à 11 jours) afin d'atteindre un équilibre dans la charge.

Pour le protocole d'étude des textures dendritiques (protocole n°3 du Tableau 2.2), les expériences dynamiques mises en place suivent le modèle usuel des expériences dynamiques vu précédemment: un palier à une température de départ en superliquidus (1600 °C) est suivi d'un refroidissement à vitesse variable (700 °C/h et 2,5 °C/h) jusqu'à une température finale fixée à 1200 °C. Pour ces expériences, l'assemblage où se trouve les échantillons est différent, il s'agit de l'assemblage en graphite. Sur les 14 expériences réalisées au cours du protocole n°3, les quatre dernières expériences ont été réalisées avec un vide primaire de 10<sup>-2</sup> mbar.

## 4.2. Expériences occasionnelles

Deux séries d'expériences divergent légèrement à la fin du protocole de base. Ces deux séries sont en superliquidus avec un lent taux de refroidissement à 2 °C/h.

La première série (protocole n°6 du tableau 2.2) n'est pas trempée à 1300- 1200 °C comme dans les expériences usuelles mais sur une large gamme de températures : de 1460 à 600 °C. Les expériences avec des températures de trempe inférieures à 1200 °C sont sous le champ de stabilité de l'olivine (soit 1240 °C) et sont donc qualifiées d'expériences métastables. La deuxième série d'expériences (protocole n°7 du tableau 2.2) est similaire aux expériences superliquidus à refroidissement lent (2 °C/h) mais au lieu de tremper les charges à 800 °C, ces dernières sont réchauffées à un taux de 100 °C/h jusqu'à des températures de trempe variables (1250, 1350 et 1450 °C).

Tableau 2.2. Récapitulatif des différents types de séries d'expériences de cristallisation dynamique avec les compositions utilisées et les paramètres thermiques imposés. +ΔT: superliquidus; -ΔTs: subliquidus; trp: trempe; TR: Taux de refroidissement.

N° du protocole	Nom compositions	Conditions expérimentales	Schéma thermique du protocole
1	Fo#18 Fo#19 Fo#23 Fo#24	Température de départ superliquidus/subliquidus Taux de refroidissement constant : 2 °C/h Tremps à 1200 °C 1atm. support: bille à fils de platine	$\neq \pm \Delta T$ $+\Delta T$ $-\Delta T_{s}$ $\downarrow$ $Temps$ $\uparrow$
2	Fo#24	Température de départ superliquidus (+ΔT=10 °C) Taux de refroidissement variable : 100-5 °C/h Tremps à 1200 °C 1atm. support: bille à fils de platine	→ → → → → → → → → → → → → → → → → → →
3	Fo#24	Température de départ superliquidus (+ΔT=49 °C) Taux de refroidissement variable : 700-2,5 °C/h Tremps à 1200°C 1atm. / vide primaire 10 <sup>-2</sup> mbar support: bille	+ΔT=49 °C  ≠ TR  trp  Temps
4	Fo#24	Température de départ subliquidus (- $\Delta T_S$ =10 °C) Taux de refroidissement variable : 100-5 °C/h Tremps à 1200 °C 1atm. support: bille à fils de platine	$ \begin{array}{c c} \hline  & & & \\ \hline$
5	Fo#24TR Fo#24TR-d	Température de départ superliquidus (+∆T=10 °C) Taux de refroidissement variable : 1000-50 °C/h Température de fin à 1290 °C et 1200 °C Durée du palier final 0h à 11 jours 1atm. support: bille à fils de platine capsule en platine	± TR  ± temps de palier  Temps
6	Fo#24TR Fo#24TR-d	Température de départ superliquidus (+∆T=10 °C) Taux de refroidissement constant : 2 °C/h Température de fin : 1460, 1320, 1290, 1200, 700 et 600 °C 1atm. support: bille à fils de platine	Temps trp ≠ T°C de trempe
7	Fo#24	Température de départ superliquidus (+\Delta T=10 °C) Taux de refroidissement constant : 2 °C/h Température de fin à 1200 °C Nouvelle température de départ 800 °C Taux de réchauffement constant : 100 °C/h Température de fin variable : 1250-1350-1450 °C 1atm. support: bille à fils de platine	100 °C/h  Temps  2 °C/h  100 °C/h  trp

## III. Techniques analytiques

Au cours de ce travail de thèse, plusieurs techniques de caractérisation des charges expérimentales et objets naturels ont été utilisées. Tout d'abord, avant d'effectuer des analyses chimiques, les objets (naturels ou expérimentaux) ont été observés en microscopie optique ainsi qu'avec un microscope électronique à balayage (MEB). Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser la composition chimique des échantillons, comme la microsonde électronique, la sonde ionique (SIMS), et la spectrométrie de masse à plasma induit par couplage inductif par ablation au laser (LA-ICP-MS).

Après la trempe, les différentes charges sont placées dans des bagues en aluminium et enrobés dans une résine époxy. Une fois la résine figée, les plots vont être polis sur des tapis de polissage. Les tapis de polissage ont des tailles de grains allant de 600 µm au 1/4 de micron. Après chaque changement de tapis, il faut systématiquement passer le plot sous ultra-sons pour nettoyer la surface. Afin de mettre à l'affleurement les inclusions vitreuses, tous les cristaux hôtes ont dû être polis séparément avec des tailles de tapis de 6 à 1/4 de micron. Le procédé de polissage a été effectué sur l'ensemble des charges de cette étude afin d'être observées aux microscopes optiques et électroniques, puis analysées à la microsonde électronique et à la sonde ionique.

## 1. Microscope optique

Une grande partie de la thèse se focalise sur l'étude pétrographique des objets naturels mais aussi expérimentaux. Pour cela, une large étude à l'aide de microscopie optique en lumière polarisée et polarisée-analysée a été réalisée. Plusieurs microscopes optiques ont été utilisés au sein du C.R.P.G. Il s'agit de l'Olympus BX51 et Nikon Eclipse Ci. La lumière réfléchie qui permet aussi de voir la surface des échantillons et leur réflectance a également été très largement utilisée. Les objectifs utilisés varient de 2.5X à 50X, ce qui permet d'observer les charges dans leur ensemble mais aussi les éléments de petites tailles tels que des cristaux ou des inclusions vitreuses de quelques micromètres.

Les microscopes optiques utilisés sont équipés d'appareils photos comme le Moticam Pro 252B. Les photos vont être utilisées pour mesurer la taille des cristaux, les surfaces de verre ou encore la taille des chondres. Ces mesures ont été effectuées sur l'ensemble des lames minces de chondrites provenant du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris, de collections privées du CRPG ainsi que sur les charges expérimentales produites durant cette étude. L'ensemble de ces mesures fait l'objet d'un inventaire pétrographique (Annexe 2.).

## 2. Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage -MEB- utilisé durant la thèse est de type JEOL 6510 et il est localisé au C.R.P.G. Il est composé d'une colonne électronique montée sur la chambre de l'échantillon, d'un circuit de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire et de détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon (Figure 2.8). Le canon à électrons excite une source W et produit un faisceau d'électrons qui est accéléré pour ensuite être focalisé, à l'aide de lentilles, sur l'échantillon étudié. L'interaction électron/matière génère différents types de signaux tels que des électrons secondaires, rétrodiffusés, des photons X... Les différents détecteurs équipant le MEB utilisé permettent ainsi d'observer la topographie à la surface des échantillons (détecteur d'électrons secondaires), d'obtenir des images montrant les contrastes chimiques de la surface de l'échantillon (détecteur d'électrons rétrodiffusés) ou bien la composition chimique des objets observés. Pour ce faire, un système d'analyse en dispersion d'énergie (EDS) des photons X de type Bruker XFlash a été utilisé pour la caractérisation chimique des différentes phases (minéraux et verres) des échantillons. La tension d'accélération utilisée était de 15 kV avec un temps de comptage de crête de 10-20 s. Des cartographies de chondres et de météorites ont aussi été réalisées, montrant la distribution spatiale d'éléments majeurs tels que Mg, Si ou encore Fe.

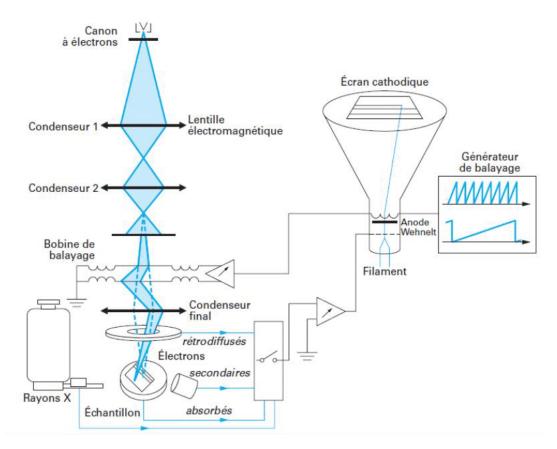


Figure 2.8 Schéma du principe d'un Microscope Electronique à Balayage et son système EDS (Ruste 2006).

## 3. Microsonde électronique

La microsonde électronique de type Cameca SX-100 du centre de Microanalyses de Paris VI (département de CAMPARIS) possède, malgré quelques différences, le même principe de fonctionnement qu'un microscope électronique à balayage. Cependant, seuls les photons X vont être redirigés et analysés par 5 spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS: Wave length Dispersion Spetrometer). Les spectromètres sont constitués d'un cristal diffracteur, d'un compteur et d'une chaîne de comptage qui permettent de capter une longueur d'onde donnée. Afin de collecter et mesurer les rayonnements X de plusieurs éléments durant une analyse, le spectromètre possède jusqu'à 3 cristaux diffracteurs. Dans le but d'optimiser le plus d'éléments étudiés, 5 spectromètres amovibles sont installés à équidistance autour de la source d'émission de rayon X.

La sonde électronique permet, dans le cadre de notre étude, d'analyser les éléments chimiques majeurs dans les verres et les olivines des expériences dopées en Terres Rares. Un faisceau focalisé avec une tension d'accélération de 15 keV et une intensité de 10 nA a été utilisé pour analyser les olivines. Le faisceau a été dé-focalisé à 8 µm pour l'analyse du verre. Les calibrations ont été réalisées à l'aide de standards d'albite (Na), de diopside et d'orthose pour Mg, Si, Ca et Al, aboutissant à des limites de détection de 300 à 600 ppm.

### 4. Chimie: S.A.R.M.

Pour réaliser les compositions Fo#24 dopées en Terres Rares (REE), le Service d'Analyse des Roches et des Minéraux -S.A.R.M.- localisé au C.R.P.G. a préparé des solutions de Terres Rares afin de les introduire dans le verre de composition Fo#24 pré-existant. Pour cela, la poudre de verre et les solutions ont subi trois fusions ainsi que trois broyages pour assurer une homogénéité parfaite du verre dopé. Comme cela a été expliqué dans la partie "préparation des compositions" une dilution a été réalisée pour la seconde composition dopée. Enfin, après la préparation des deux compositions dopées, des analyses chimiques ont été réalisées au S.A.R.M. à partir de 0,3 g de composition Fo#24 pour obtenir les concentrations de chaque élément majeur et en trace, respectivement en wt% et ppm. La préparation se fait par fusion de l'échantillon avec du métaborate de lithium LiBO<sub>2</sub> et par dissolution à l'aide d'acide nitrique HNO<sub>3</sub>. Les analyses ont été réalisées sur les échantillons en solution par le spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) pour les éléments majeurs et par le spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) pour les éléments en traces. Les mesures ont été réalisées sur trois préparations analysées au moins trois fois chacune sur trois jours différents.

Les limites de détermination ne dépassent pas les 0,05 wt% pour les éléments majeurs et de 0,02 ppm pour le dosage des éléments traces. Les REE lourdes sont celles ayant des limites de détermination les plus faibles (de l'ordre de 2 ppb). La limite de détermination est calculée comme étant la moyenne +six fois l'écart type absolu sur 100 mesures de blancs de

préparation. L'incertitude sur la mesure est calculée pour 200 mg d'échantillon préparé. Elle devient importante au-delà de 25 %. Les incertitudes des analyses sont toutes inférieures à 20 %.

Tableau 2.3. Compositions Fo#24 dopées en Terres Rares avec les éléments majeurs en wt% et les teneurs des REE en ppm avec leurs erreurs associées (2σ) entre parenthèses.

	Fo#24TR	Fo#24TR-d
SiO <sub>2</sub>	50.18 (0,09)	50.61 (0,22)
$Al_2O_3$	10.6 (0,02)	10.70 (0,05)
MgO	31.67 (0,05)	32.26 (0,16)
CaO	5.68 (0,02)	6.07 (0,05)
Na <sub>2</sub> O	0.06 (0,001)	0.09 (0,003)
La	1145 (7)	700 (12)
Се	1190 (8)	788 (11)
Nd	1464 (9)	925 (13)
Sm	1622 (9)	984 (13)
Eu	1662 (15)	996 (16)
Gd	1508 (18)	916 (20)
Yb	1716 (11)	1027 (24)
Lu	1797 (14)	1077 (22)

## 5. Sonde ionique S.I.M.S.

La sonde ionique SIMS 1280-HR et 1270-HR est un instrument d'analyse construit pour mesurer à l'échelle microscopique les concentrations et les compositions isotopiques de tous les types d'éléments chimiques connus. Les teneurs obtenues peuvent être du poids pourcent à quelques ppm. Dans notre cas, elle a été utilisée pour analyser avec une grande précision les teneurs en Terres Rares de nos échantillons.

Le schéma (Figure 2.9) illustre le fonctionnement et les différents éléments d'une sonde ionique de type 1280-HR. Dans la colonne primaire, on retrouve des sources d'ions primaires, il s'agit de la source césium (Cs), délivrant des ions Cs<sup>+</sup>, et de la source Radio Fréquence (RF) délivrant des ions O<sup>-</sup> et O<sub>2</sub><sup>-</sup> par torche plasma. L'utilisation des ions Cs<sup>+</sup> permet d'analyser les halogènes, alors que les ions O<sup>-</sup> vont permettre d'analyser les éléments alcalins. Dans notre cas d'étude, la source utilisée est la Radio Fréquence pour délivrer des ions O<sup>-</sup> et diminuer la taille du faisceau. La source de Radio Fréquence va délivrer par stimulation des ions O<sup>-</sup>. A l'aide d'un ensemble de lentilles et de diaphragmes, ces ions sont focalisés sur la zone de l'échantillon. Une fois l'échantillon bombardé par les ions, sa surface émet les éléments la constituant sous forme d'ions secondaires. La colonne secondaire de la sonde va alors accélérer ces ions secondaires à l'aide d'un champ électrique et va transférer les ions vers la partie spectrométrie de la sonde. Dans le secteur électrostatique de l'instrument, les ions secondaires vont se séparer selon leur énergie et

arriver en étant refocalisés par des lentilles dans le spectromètre de masse. Celui-ci va séparer les ions en fonction de leur masse à l'aide d'un champ magnétique. Les ions qui en sortent sont redirigés sur un écran fluorescent en imagerie situé à l'extrémité de la sonde, cet écran permet de visualiser le point d'impact (Figure 2.9).

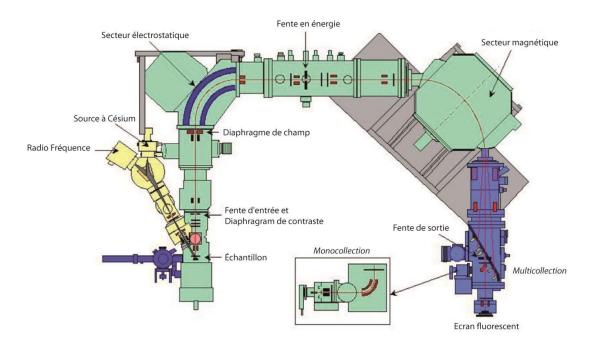


Figure 2.9 Schéma détaillé de la Sonde Ionique S.I.M.S 1280-HR; zone en jaune: colonne primaire; zone en verte: colonne secondaire; zone en bleue: détecteur.

Dans le cadre de nos recherches, les olivines et le verre ont été analysés avec un faisceau Oprimaire de 5-8 nA et accélérés à 10-15 kV. L'intensité du faisceau est élevée afin de capter les quelques parties par million de REE dans les olivines. La taille du faisceau est de 10 à 15 µm afin de mesurer autant les petits cristaux d'olivine que les inclusions vitreuses (Tableau 2.4). Le détecteur multi-collecteur utilisé pour les données dans le verre est en cage de Faraday (FC2) et pour les données dans les olivines, le détecteur est un multiplicateur d'électrons (EM). Les mesures consistent généralement en une pré-pulvérisation de 90 s, un centrage automatique de la masse et du faisceau sur <sup>30</sup>Si et 6 cycles d'intégration d'environ 7 min séparés par des temps d'attente de 1 s. Ainsi, chaque mesure a pris ~42 min. Les standards utilisés sont nos propres compositions, Fo#24TR et Fo#24TR-d. La résolution de masse était de 10 000 pour la première session et de 13 000 pour les deux dernières. Celle-ci est élevée pour permettre de bien séparer les pics correspondant aux REE de toutes interférences. Cependant plus elle est élevée plus le signal final est faible.

Tableau 2.4. Tableau récapitulatif des réglages des différentes sessions à la sonde ionique mis en place pour les analyses des verres, des olivines et des inclusions vitreuses avec une erreur 1o:

	•	SIMS	Source	Intensité (nA)	Voltage (kV)	Taille faisceau (µm)	Résolution de masse
Session 1	Fo#24TR	1280- HR	0 -	5-7	10-15	10-15	10000
Session 2	Fo#24TRd	1280- HR	0 -	8	10-15	10-15	13000
Session 3	Fo#24TRd	1270- HR	0 -	8	10-15	10-15	13000

Une analyse comprend la mesure du silicium, du calcium, des huit Terres Rares étudiées ainsi que leurs rapports isotopiques et leurs oxydes (Tableau 2.5). Le signal obtenu regroupe l'ensemble de ces espèces et est visible sous forme de spectre de masse. Chaque espèce possède son spectre de masse, comme le montre la Figure 2.10 avec le La et le Lu. La présence d'une espèce se matérialisera sous forme de pic en fonction de son intensité. Plus le pic est plat à son sommet et a des pentes verticales, plus les mesures seront stables.

Tableau 2.5. Tableau récapitulatif de l'ensemble des éléments chimiques analysés avec leurs masses, leurs oxydes et leurs rapports isotopiques.

Élément	Masse	Oxyde	Rapport Isotope		
Si	30				
Ca	40				
La	139	<sup>139</sup> La <sup>16</sup> O			
Ce	140	<sup>142</sup> Ce <sup>16</sup> O	<sup>142</sup> Ce <sup>16</sup> O/ <sup>140</sup> Ce <sup>16</sup> O		
Nd	142/144	<sup>144</sup> Nd <sup>16</sup> O	<sup>146</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd		
Sm	147		<sup>152</sup> Sm/ <sup>147</sup> Sm		
Eu	151		<sup>153</sup> Eu/ <sup>151</sup> Eu		
Gd	156		<sup>158</sup> Gd/ <sup>156</sup> Gd		
Yb	172		<sup>174</sup> Yb/ <sup>172</sup> Yb	<sup>176</sup> Yb/ <sup>172</sup> Yb	
Lu	175				

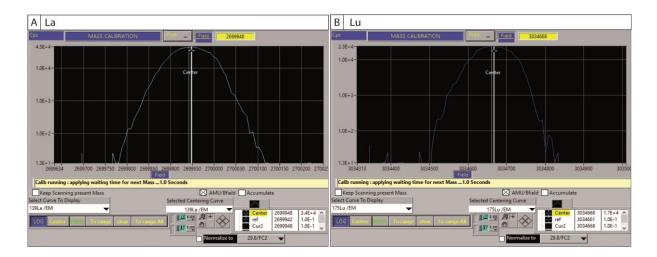


Figure 2.10 Spectres de masse autour du <sup>139</sup>La (A) et du <sup>175</sup>Lu (B) avec leur centrage associé.

Avant d'effectuer une analyse, il faut vérifier le "processing". Normalement, lors du premier centrage, il y a un décalage avec le pic. Il est primordial de vérifier si toutes les espèces sont recentrées par rapport au pic. Un nouveau "processing" est réalisé pour une double vérification. Une fois le centrage bien réalisé, l'analyse peut commencer.

Pour certaines masses, deux pics sont présents, c'est notamment le cas proche de la masse des isotopes du Gd et de l'Yb (Figure 2.11). Le premier pic correspond au pic d'oxydes d'éléments précédents présents à la même masse comme les oxydes du La, du Ce ou encore du Sm. Le deuxième pic est le pic correspondant aux éléments traces recherchés comme le Gd et l'Yb. Dans ces cas-là, le centrage dépend de l'élément souhaité. Si c'est l'oxyde qui va être analysé, il faut centrer sur le premier pic et si au contraire c'est l'élément qui est recherché il faut centrer sur le deuxième pic. Sur la Figure 2.11 on peut distinguer deux pics autour de la masse 2862700, il s'agit du pic de l'oxyde du <sup>140</sup>Ce (Figure 2.11A) alors qu'il s'agit du pic associé à l'élément du <sup>156</sup>Gd (Figure 2.11B). Les valeurs obtenues sur les éléments doivent être similaires aux oxydes présents à la même masse. Cette similitude permet de vérifier les données finales et de mettre en évidence d'éventuelles anomalies analytiques.

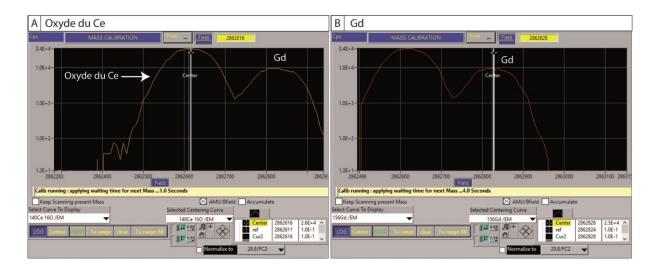


Figure 2.11 Spectres de masse autour de 2862700 pour l'oxyde du <sup>140</sup>Ce (A) et pour le <sup>156</sup>Gd (B) avec leur centrage associé.

Une fois les analyses réalisées, les résultats des 21 éléments/rapports étudiés sont des intensités. On retrouve les deux éléments majeurs Si et Ca ainsi que les huit Terres Rares avec leurs isotopes, les rapports isotopiques et leurs oxydes associés. A l'aide d'un logiciel de "read data", les rapports sur <sup>30</sup>Si ainsi que les rapports isotopiques de chaque Terre Rare associée sont effectués. Cette étape est communément appelée le "data processing" ou la "read data".

Afin de retrouver la concentration de chaque Terre Rare, plusieurs étapes sont nécessaires. La première consiste à diviser l'intensité de chaque Terre Rare par celle de la Silice. En parallèle de cela, les standards doivent être rassemblés dans les fiches de calcul afin de les incorporer dans les formules de concentration, en notant bien la valeur de chaque Terre Rare. Les analyses dans les verres du standard sont rassemblées pour obtenir une moyenne. La formule de concentration finale est la suivante:

$$\frac{\text{Celt}}{|S_i|} = \frac{\text{Ielt-analys\'e}}{|S_i|} * \left(\frac{\text{Cstandelt}}{|S_i|} / \frac{\text{Istandard}}{|S_i|}\right)$$
(1)

Celt: Concentration de l'élément souhaité

[Si]: Concentration de la silice

C<sub>standelt</sub>: Concentration de l'élément dans le standard

I<sub>elt-analysé</sub>: Intensité de l'élément analysé

I<sub>Si</sub>: Intensité de la silice

I<sub>standard</sub>: Moyenne de l'intensité de l'élément dans le standard analysé

Les concentrations de silice n'évoluant que très peu au cours des expériences et des analyses, l'équation (1) peut s'écrire :

$$Celt = \frac{Ielt-analys\acute{e}}{ISi} * (Cstandelt / \frac{Istandard}{ISi})$$
 (2)

Pour déterminer les valeurs de coefficients de partage d'un élément considéré entre le verre et l'olivine, il faut diviser la concentration de la Terre Rare dans l'olivine par la concentration de cette même Terre Rare dans le verre.

$$Kd_{elt} = C_{elt \, olivine} / C_{elt \, verre}$$

Kd<sub>elt</sub>: Coefficient de partage d'un élément

 $C_{\text{elt olivine}}$ : Concentration d'un élément dans l'olivine  $C_{\text{elt verre}}$ : Concentration d'un élément dans le verre

Les points d'analyse ont été réalisés dans les olivines et dans les verres voisins. Quand cela a été possible, des profils dans le verre et dans les olivines ont été réalisés.

Les erreurs finales sont calculées à  $1\sigma$  et sont obtenues à l'aide des erreurs internes et externes des analyses. L'erreur interne est mesurée à l'aide des erreurs sur les rapports mesurés de chaque élément. On doit alors ajouter à la valeur d'intensité obtenue à la sonde - noté y -, l'erreur associée en positif et négatif - soit y+ $\sigma$  et y- $\sigma$ . Pour convertir ces deux valeurs, il est nécessaire de leur faire subir la même transformation. L'erreur externe est l'erreur associée au standard. L'erreur finale est ensuite la racine de ces deux erreurs au carré:

$$\sigma_{\text{final}} = \sqrt{(\sigma interne^2) + (\sigma externe^2)}$$

 $\sigma_{\text{final}}$ : Erreur finale;  $\sigma_{\text{interne}}$ : Erreur interne;  $\sigma_{\text{externe}}$ : Erreur externe

L'erreur finale des coefficients de partage ( $\sigma_{Kd}$ ) est obtenue avec la formule suivante, elle est exprimée en % :

$$\sigma_{Kd}$$
 (%) =  $\sqrt{\left(\frac{\sigma o l}{Co l}\right)^2 + \left(\frac{\sigma v}{Cv}\right)^2}$ 

σοl : Erreur finale sur l'analyse d'un élément dans l'olivine; Col : Concentration d'un élément dans l'olivine; σν : Erreur finale d'un élément dans le verre; Cv : Concentration d'un élément dans le verre.

### 6. LA-ICP-MS

Le principe de la spectrométrie de masse à plasma induit par couplage inductif par ablation laser ou LA-ICP-MS est basé sur l'interaction entre le laser et le solide (ici l'échantillon). Cette technique permet de mesurer aussi bien les éléments majeurs que les éléments en traces. Cette méthode analytique a été utilisée pour les analyses des olivines et des verres formés lors des expériences de cristallisation dynamique dopées en REE. Elle permet de déterminer les teneurs des huit REE des différentes phases dans les expériences. Les analyses ont été réalisées au laboratoire Magmas et Volcans (LMV) de Clermont-Ferrand avec un laser type

excimer (Resonetics M50, ArF, 193 nm) couplé à un spectromètre Thermo-fisher (Element XR; Figure 2.12).



Figure 2.12 Spectrométrie de masse à plasma induit par couplage inductif par ablation au laser (LA-ICP-MS) du Laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand.

Le laser permet d'ablater sous atmosphère d'hélium la partie de l'échantillon souhaitée selon une surface prédéfinie, de l'ordre de quelques microns. Le résultat de l'ablation, c'està-dire des particules de taille généralement inférieure au µm, est ensuite transporté par un flux constant d'hélium, d'azote et d'argon vers le spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS). Les flux de gaz sont de 650-700 ml/min pour l'He, de 6-7 ml/min de N<sub>2</sub> et de 0,9 l/min d'argon. Après ionisation du matériel dans le plasma, les particules sont transportées sous forme d'ions dans le spectromètre pour être séparées et analysées. Cette séparation s'effectue en fonction de leur rapport masse/charge, il s'agit d'une mesure séquentielle. Le schéma de la Figure 2.13 illustre le procédé du LA-ICP-MS. Les conditions d'ablation laser étaient les suivantes : la fluence du laser était de 2,8 J/cm² avec des fréquences d'impulsions comprises entre 4 Hz pour l'analyse des olivines et 1 Hz pour le verre. La zone d'impact est visualisée et la progression de l'ablation est contrôlée à l'aide d'un système de visualisation. La taille du spot d'ablation était comprise entre 47 µm, pour les olivines et 15 μm pour les champs de verre. Chaque analyse consistait en 20 s d'analyse du bruit de fond suivi par 50 s d'acquisition sur l'échantillon (le plateau d'ablation visible sur la Figure 2.13). Les standards externes sont des verres synthétiques produits par l'USGS (Tableau 2.6). Le standard GSE est utilisé pour le verre et le standard GSD est utilisé pour l'olivine (Guillong et al., 2005). Un standard nommé BCR2-G (Sigmarsson et al., 2013) est aussi utilisé comme standard secondaire pour permettre de contrôler la qualité de la session de mesure.

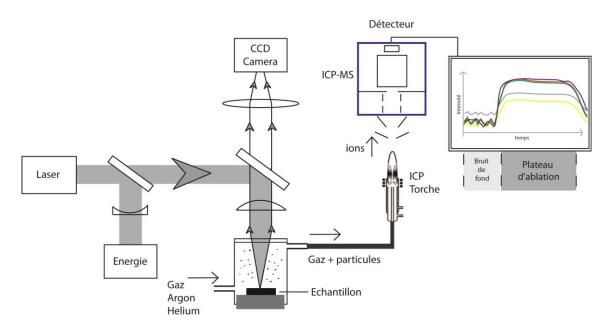


Figure 2.13 Schéma du LA-ICP-MS avec les différentes successions de lentilles et de composants (gaz, torche, détecteur...).

Tableau 2.6. Concentration en Terres Rares des deux standards externes GSE et GSD

	GSE	GSD
La	392 (60)	39.1 (6)
Ce	414 (20)	41.4 (2)
Nd	453 (50)	44.7 (3)
Sm	488 (40)	47.8 (3)
Eu	410 (60)	41.0 (6)
Gd	514 (50)	50.7 (5)
Υb	520 (60)	50.9 (3)
Lu	518 (60)	51.5 (9)

Le logiciel Glitter (Griffin et al., 2008) a été utilisé pour le traitement de données. Il permet de calculer les concentrations à partir des signaux transitoires mesurés par LA-ICP-MS; les effets de matrice étant corrigés par l'utilisation d'un standard interne. L'étalon interne est le Ca pour le verre et la Si pour l'olivine. Ces standards internes proviennent des valeurs de Ca et Si obtenues à la sonde électronique du centre de Microanalyses de Paris VI (département de CAMPARIS). Les standards externes (GSE ou GSD) et internes (Ca ou Si) sont associés aux données d'intensités obtenues. Une fois les standards internes et externes fixés, les analyses peuvent être visualisées selon un signal au cours du temps. Sur ce signal, il est nécessaire de sélectionner, à l'aide de curseurs, le plateau correspondant au bruit de fond et celui correspondant au pic du signal et de le lisser. Pour cela les pics aberrants et les bruits sont filtrés. Ce procédé est réalisé pour chaque élément chimique de chaque analyse. Un fois ce

traitement de données effectué, les données peuvent être visualisées sur un graphe avec les Terres Rares en fonction des concentrations normalisées aux chondrites.

Lors de l'ablation laser sur les olivines, le laser à 4 Hz a bien analysé les cristaux automorphes des olivines mais est passé au travers des fines dendrites d'olivine présentes dans les charges à rapide taux de refroidissement. Les dendrites d'olivine de la charge Fo#24TR avec un taux de refroidissement de 1000 °C/h et un palier de 11 jours n'ont pas pu être analysées. Les inclusions vitreuses n'ont pas pu être analysées non plus. En effet, la taille du faisceau laser était trop large par rapport à celle des inclusions vitreuses (10-15  $\mu$ m) et des dendrites.

### **Chapitre 3**

# Cristallisation et évolution des olivines dans un liquide chondritique

### I. Les effets de la surchauffe et du taux de refroidissement sur la croissance de l'olivine dans un liquide chondritique

#### 1. Résumé de l'article

Les chondres sont les constituants majeurs des chondrites. Ils font partis des premiers objets à se former dans le système solaire. Les chondres sont des objets ignés de taille millimétrique résultant de la cristallisation de liquides silicatés produits par la fusion partielle ou totale de précurseurs chondritiques, dont la nature exacte reste contestée. Différentes textures de chondres sont observées en fonction des conditions thermiques initiales. Parmi ces textures, les chondres de textures porphyriques sont les plus abondants (80 %). Les chondres porphyriques sont composés de cristaux automorphes d'olivines ou de pyroxènes. Selon le nombre et la taille des cristaux, la texture porphyrique est divisée en trois catégories: les chondres macro-porphyriques composés de 1 à 6 cristaux d'olivine mais de taille supérieure à 500  $\mu$ m, les chondres crypto/micro-porphyriques composés de plus d'une centaine de cristaux automorphes de petites tailles (<50  $\mu$ m). La catégorie intermédiaire est appelée par le terme générique "porphyrique".

Dans le papier suivant, des études expérimentales et pétrographiques ont été réalisées à l'aide d'expériences de cristallisation dynamique. Ces expériences ont été réalisées avec une large gamme de taux de refroidissement (2 à 750 °C/h) à partir de conditions initiales de superliquidus ou de subliquidus pour démontrer le contrôle de la nucléation sur la texture finale du chondre.

Des textures d'olivine crypto-porphyriques, micro-porphyriques et porphyriques classiques ont été reproduites dans des expériences de subliquidus dans lesquelles la nucléation hétérogène domine. En revanche, les textures d'olivine barrée n'ont pas pu être reproduite, quels que soient les taux de refroidissement étudiés dans des conditions de superliquidus ; au contraire, des textures macro-porphyriques ont été systématiquement obtenues à des vitesses de refroidissement lentes (<10 °C/h). Le petit nombre et la grande taille des cristaux observés dans la texture macro-porphyrique sont cohérents avec l'étape initiale de surchauffe. De plus, la présence de longues lacunes de cristallisation indiquent un épisode initial de croissance rapide dû au retard à la nucléation. Au cours de l'épisode ultérieur de croissance lente, les cristaux ont acquis des formes automorphes. Il est important de noter que lorsque la vitesse de croissance est trop lente pour diminuer le degré de sursaturation dans le liquide, un nouvel épisode de croissance rapide produit une nouvelle génération d'inclusions vitreuses.

2. "The effects of superheating and cooling rate on olivine growth in chondritic liquid"- Article accepté au journal Meteoritics & Planetary Science

## The effects of superheating and cooling rate on olivine growth in chondritic liquid

Marion Auxerre<sup>1\*</sup>, François Faure<sup>1</sup>, Delphine Lequin<sup>1</sup>

\* Corresponding author. E-mail: marion.auxerre@univ-lorraine.fr

<sup>1</sup> Université de Lorraine, CNRS, UMR 7358 Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54500 Vandœuvre-Lès-Nancy, France

#### **ABSTRACT**

Chondrules, the major constituent of chondrites, are millimeter-sized igneous objects resulting from the crystallization of silicate liquids produced by the partial or complete melting of chondritic precursors, whose exact nature remains disputed. Various chondrule textures are observed as a function of the extent of the initial melting event. Here, we report dynamic crystallization experiments performed with a broad range of cooling rate (2-750 °C/h) from superliquidus or subliquidus initial conditions to demonstrate the control of nucleation on the final chondrule texture. Classical crypto-porphyritic, micro-porphyritic and porphyritic olivine textures were reproduced in subliquidus experiments in which heterogeneous nucleation dominate. In contrast, we were unable to reproduce barred olivine textures, regardless of the investigated cooling rates from superliquidus conditions; instead, macro-porphyritic textures were systematically obtained at slow cooling rates (<10 °C/h). The small number and large size of crystals in the macro-porphyritic texture is consistent with the initial step of superheating and the presence of long embayments that indicates an initial episode of rapid growth due to delayed nucleation. Crystals then acquired polyhedral shapes during a subsequent episode of slow growth. Interestingly, when the growth rate is too slow to decrease the degree of supersaturation in the liquid, a new episode of rapid growth produces a new generation of melt inclusions.

#### INTRODUCTION

Chondrites are among the first rocks formed in the solar system (McSween and Huss, 2010; Burkhardt et al., 2012; Connelly et al., 2012; Ivanova, 2016). They comprise refractory inclusions (Ca-Al–rich inclusions, CAIs, and amoeboid olivine aggregates, AOAs) and chondrules embedded in a matrix that may contain large, isolated olivine crystals. Chondrules, the main constituents of chondrites (>80 % of ordinary chondrites; Scott and Krot, 2014), are igneous spherules a few millimeters in diameter (Grossman et al., 1988) that result from the crystallization of precursors that experienced various degrees of melting.

Chondrules are grouped according to their texture and chemical composition (Gooding and Keil, 1981). Most chondrules (>80% in ordinary chondrites; Grossman et al., 1988) are porphyritic, containing euhedral and polyhedral crystals of olivine and pyroxene set in a fine-grained or glassy mesostasis (Lofgren, 1989). According to the relative abundances of olivine and pyroxene, porphyritic chondrules are classified as porphyritic olivine pyroxene (POP, roughly equivalent abundances of olivine and pyroxene), porphyritic

olivine (PO, more olivine than pyroxene), or porphyritic pyroxene chondrules (PP, mostly pyroxene; Gooding et Keil, 1981). As a function of crystal size, porphyritic textures are defined as micro-porphyritic (crystals smaller than 200  $\mu$ m), macro-porphyritic (crystals larger than 500  $\mu$ m), or porphyritic stricto sensu for intermediate sizes (Jones, 1992). Non-porphyritic chondrules are also present in chondrites, including barred olivine (BO; dendritic parallel bars of olivine), radial pyroxene (RP; fine, dendritic, fan-shape pyroxene crystals), granular (GO; many subhedral crystals smaller than 10  $\mu$ m), and cryptocrystalline chondrules (CC; comprising glass and very small, sometimes dendritic crystals; Donaldson, 1976; Gooding et Keil, 1981; Connolly and Hewins, 1995; Lauretta et al., 2006).

According to their chemical composition, particularly the FeO contents of olivine and pyroxene crystals, chondrules are characterized as type I when the fayalite content of olivine (Fa, the iron endmember of the olivine solid solution) and/or the ferrosilite content of pyroxene (Fs, the iron endmember of the pyroxene mineral series) are <10 mol or as type II when Fa and/or Fs >10 mol (McSween, 1977). Although type I chondrules contain iron-nickel metal balls indicating that they are more reduced than type II chondrules, both chondrule types show similar textures. In contrast, crystals in type II porphyritic chondrules are often larger (0.75–0.95 mm) than those in type I chondrules (0.6 mm; Sears et al., 1996; Jones et al., 2018). Regardless of their composition and texture, olivine crystals usually display macroscopic defects such as glass inclusions or embayments (Varela et al., 2002; 2006; Faure et al., 2012).

Experimental studies have shown that the final chondrule texture is essentially controlled by crystal nucleation (Lofgren and Russell, 1986).

The principal parameter controlling chondrule texture is the maximum (peak) temperature to which the silicate liquid was initially heated before cooling and crystallization. If the silicate liquid is superheated, i.e. heated above its liquidus temperature, fewer crystals form during cooling. Non-porphyritic textures (except GO) are explained by superheating, which acted to diminish or totally eliminate crystal nuclei within the silicate liquid (Lofgren, 1989; Hewins, 1983, 1989). In contrast, experiments with subliquidus initial temperatures show numerous crystals analogous to porphyritic textures after cooling because crystal nuclei or relict crystals are maintained in the silicate liquid (Lofgren, 1989). Thus, the number and size of crystals is a function of the starting temperature, which controls the nucleation rate.

In superheated silicate liquids, the time spent at superliquidus temperatures can also influence the final chondrule texture (Donaldson, 1979; First et al., 2020). This parameter is important because porphyritic textures can be reproduced even after an initial superheating step if the duration of superheating is short enough to preserve nuclei or relict crystals (Connolly et al., 1998).

Finally, cooling rate also exerts an important control on the final observed texture. In experiments with superliquidus initial temperatures, olivines crystallized at slow cooling rates (<50 °C/h) are euhedral or polyhedral whereas those crystallized at faster cooling rates (>50 °C/h) are skeletal or dendritic (Lofgren, 1989; Faure et al., 2003a). In contrast, experiments performed with a starting temperature slightly below the liquidus produce euhedral phenocrysts over a large range of cooling rates (5–100 °C/h), and extremely fast cooling rates (>1000 °C/h) are necessary to crystallize skeletal olivine (Tsuchiyama and Nagahara, 1981; Lofgren, 1989).

Therefore, crystal textures in both extraterrestrial and magmatic rocks (Lofgren, 1983) are conditioned by the initial nucleation step, which is controlled by the initial

temperature relative to the liquidus, the duration of superheating (if it occurred), and kinetics.

In this experimental study, we examine the influence of the starting temperature on the resulting textures after slow cooling (2 °C/h). We explore a large range of superliquidus and subliquidus initial temperatures. Our results confirm that a sharp textural boundary exists between experiments cooled from above or below their liquidus temperatures. Moreover, we show that cooling rate has an impact on crystal abundance (i.e. nucleation), even if the effect of cooling rate is less evident than that of starting temperature in the final texture. Above all, we focus on the formation of melt inclusions in relation to supersaturation due to delayed nucleation or inhomogeneous crystal distributions in the experimental charges.

#### **EXPERIMENTAL PROTOCOL**

Four starting compositions (Table 1) were prepared from mixtures of reagent grade oxides, melted above their liquidus temperatures for 6 h in a platinum crucible, and quenched in water. The resulting glasses were ground to a fine powder with ethanol to a fine powder in automatic grinder. This melting and grinding protocol was performed twice to ensure the homogeneity of the starting glass powders. Two compositions (Fo#18 and Fo#19) were initially used to demonstrate that glass inclusions hosted in magnesian olivine within porphyritic olivine chondrules are indeed melt inclusions (Faure et al., 2012). In the other two compositions (Fo#23 and Fo#24), we increased the range of MgO (and thus the liquidus temperatures) and CaO contents investigated. All starting compositions were chosen to be in the forsterite stability field (Table 1).

The starting glass powders were formed into pellets and placed on a platinum wire loop at the end of an alumina rod positioned in the hot spot of Nabertherm vertical tube furnace. A thermocouple within the alumina rod, calibrated against the melting points of gold and palladium, was positioned within 1 cm of the sample pellets.

Three thermal protocols were used (Fig. 1; detailed in the following paragraphs), and all experiments have undergone a one hour dwell at starting temperature and were quenched in water.

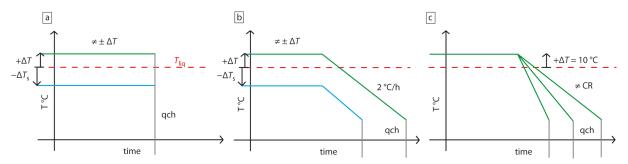


Fig. 1. Schematic sketches of the three thermal protocols employed. (a) Isothermal experiments performed at various superliquidus ( $+\Delta T$ ) or subliquidus temperature ( $-\Delta T_s$ ); (b) dynamic crystallization experiments held for a fixed duration (e.i. 1 hour) at either superliquidus or subliquidus temperature then cooled at a slow, constant rate of 2 °C/h; and (c) dynamic crystallization experiments cooled at various cooling rates (CR) after being held for a fixed duration (e.i. 1 hour) at constant superliquidus temperature of  $+\Delta T = 10$  °C. Each experiment was quenched in water (qch).

The first protocol (Fig. 1a) corresponds to isothermal experiments in which the charges were held during 1 hour at a constant temperature before quenching. The temperature was varied across different experiments to determine the liquidus temperatures ( $T_{\rm liq}$ ) of compositions Fo#23 and Fo#24 (Table 1). The liquidus temperatures of starting glasses Fo#18 and Fo#19 were experimentally determined by Faure et al. (2012).

The second protocol (Fig. 1b) corresponds to dynamic crystallization experiments. Charges were first heated to various superliquidus or subliquidus temperatures for one hour, i.e. the degree of superheating is defined as  $+\Delta T = T$  starting experiment - T liquidus and the degree of underheating is defined as  $-\Delta T_s = T$  starting temperature - T liquidus. Then, charges were cooled to 1200 °C at a constant rate of 2 °C/h and quenched.

The third protocol (Fig. 1c) was only performed with the Fo#24 starting composition. Charges were initially heated to the same degree of superheating ( $+\Delta T = 10$  °C), but were then cooled to 1200 °C at various rates ranging from 2 to 700 °C/h before quenching.

Table 1. Starting bulk compositions (wt%, errors reported in parentheses) and their associated liquidi  $(T_{lia})$ .

	Fo#18	Fo#19	Fo#23	Fo#24
T <sub>liq</sub> (°C)*	1603	1536	1341	1561
SiO <sub>2</sub>	44.62 (0.06)	47.32 (0.36)	49.03 (0.12)	50.69 (0.17)
MgO	33.85 (0.13)	28.48 (0.46)	17.23 (0.09)	32.16 (0.13)
$Al_2O_3$	12.04 (0.15)	11.96 (0.07)	13.26 (0.09)	11.20 (0.12)
CaO	9.46 (0.10)	12.21 (0.22)	20.47 (0.14)	5.92 (0.05)
Tot	100	100	100	100

<sup>\*</sup>Liquidus temperatures for Fo#18 and Fo#19 were experimentally determined by Faure et al. (2012); those for Fo#23 and Fo#24 were determined herein (see Fig. 1a and Experimental Protocol).

After quenching, charges were mounted in epoxy and prepared as polished sections. The charges were polished in the plane of the platinum wire in order to have a sufficiently large surface (ideally ~7 mm<sup>2</sup>) to quantify the crystal assemblages; the exact surface area analyzed for each charge is reported in Table 2. Polished sections were examined under a petrographic microscope using transmitted, plane-polarized and by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL 6510 equipped with a Bruker XFlash-type energy dispersive spectroscopy (EDS) system at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Nancy, France). Chemical characterization by EDS was performed using an accelerating voltage of 15 keV, on-peak counting times of 10-20 s, and a focused beam. We used two methods to determine the number of crystals within the charges. The number of crystals in initially superheated charges was quantified with depth in the charge with a petrographic microscope using transmitted, plane-polarized light. The number of crystals present at the polished surface of initially underheated charges was quantified by both SEM and with a petrographic microscope using reflecting light. Although these two quantification methods are not equivalent (the numbers of crystals in subliquidus experiments are underestimated compared to those in superliquidus experiments), we consider them a good approximation because the crystal abundances in the final charges generally differ by more than two orders of magnitude between the two types of experiments.

#### **RESULTS**

#### Slow cooling experiments (2 °C/h)

#### Superliquidus experiments

Regardless of the chemical composition of the starting glass, all charges that were superheated before cooling show very few (none to six; Table 2) euhedral or polyhedral olivine crystals (Figs. 2 and 3). Importantly, regardless of the starting composition, olivines are of similar size: 1.2–2.8 mm long and 600 μm to 1.6 mm wide. Sometimes, a few smaller euhedral crystals (460-480 μm) are present in a small area of glass between the platinum wires (e.g., Fo#18,  $+\Delta T$  = 8 °C; Fo#24,  $+\Delta T$  = 50 °C). In addition, a few skeletal crystals are present near the platinum wire (Fig. 2; e.g., Fo#19,  $+\Delta T$  = 25 °C; Fo#24,  $+\Delta T$  = 0 and 10 °C); these crystals measure 300–700 µm long and are preferentially elongated along the [100] direction. Moreover, only the terminal tips of these crystals display hopper cavities characteristic of skeletal morphologies, indicating that the majority of the crystals' lengths are tabular in shape. Furthermore, in some charges (e.g., Fo#18,  $+\Delta T = 8$  °C; Fo#19,  $+\Delta T = 75$ °C; Fo#24,  $+\Delta T$  = 50 °C), polyhedral olivine crystals display dendritic overgrowths 100–200 μm thick (Fig. 3a, b). Importantly, liquidus experiments (e.g., Fo#24, for  $+\Delta T$ = 0 °C) show results similar to superheating experiments, the exception being experiments with very high degrees of superheating ( $+\Delta T > 226$  °C, only possible with starting composition Fo#23 as it has the lowest liquidus temperature), which are totally glassy.

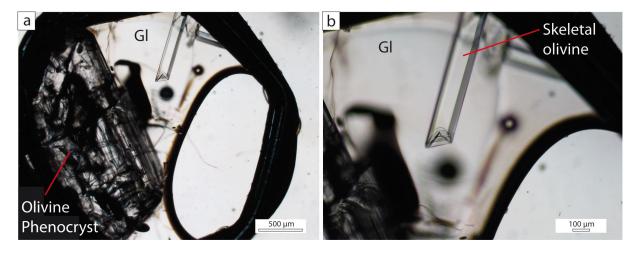


Fig. 2. Optical microphotograph of composition Fo#24, superheated to  $+\Delta T = 10$  °C before cooling, with a large olivine crystal and smaller skeletal/tabular crystals; GI: glass.

Large polyhedral olivine crystals frequently display melt inclusions and embayments, i.e. incipient glass inclusions still connected to the external melt. Melt inclusions are rounded 15–30  $\mu$ m in diameter, and contain sometime shrinkage bubbles 3–10  $\mu$ m in diameter (Fig. 3). Embayments are variably sized and shaped, but never contain shrinkage bubbles. Several embayments (three or four) can occur in the same crystal, and are always elongated in the same direction (Fig. 4). We distinguish between three types of embayments. The first are long (e.g., 300–700  $\mu$ m), winding (one to three turns), and narrow (e.g., 15–30  $\mu$ m wide) necks of melt through the crystals, widening (e.g., to 150  $\mu$ m) at the edge of their host crystals to form "estuaries" (Fig. 3). Embayments of the second type are smaller (15–25  $\mu$ m long, Fig. 3) and always located along and elongated parallel to their host crystals' rims. In

some cases, embayments associated with dendritic overgrowths (Fig. 3b) are much wider. It is important to note that small, elongated glass inclusions near crystals rims could correspond to sectioned embayments, and we cannot conclusively determine whether they are true glass inclusions or remained connected to the external melt in the third dimension (Fig. 3b, c). Nonetheless, these inclusions are generally elongated parallel to the crystal faces and never show shrinkage bubbles, suggesting that they correspond to small embayments.

The third type of embayments, 'complex embayments', are only observed in charge Fo#24 superheated to  $+\Delta T=50$  °C (Fig. 4). These embayments are not connected to the external melt. Although apparently closed in cross-section, they do not show shrinkage bubbles, in contrast to nearby true glass inclusions (~40  $\mu$ m diameter) containing shrinkage bubbles (<10  $\mu$ m diameter). Therefore, this observation suggests that complex embayments remained connected with the external silicate liquid in the third dimension. This complex set of embayments includes elongated, parallel embayments 1.3 mm long and 45  $\mu$ m wide and smaller elongated embayments along the internal rim of the crystal (Fig. 4), suggesting that it is similar to the two above-mentioned types of embayments, but sectioned differently.

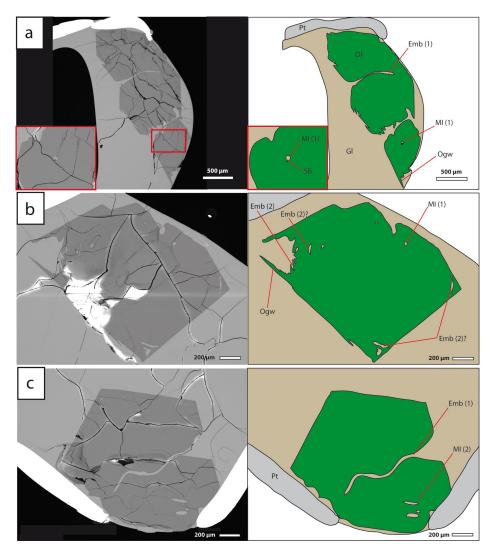


Fig. 3. SEM Images and interpretive sketches of experimental charges. (a) Fo#18, superheated to  $+\Delta T$  = 8 °C, and (b, c) Fo#19, superheated to  $+\Delta T$  = 75 °C show large crystals of olivine with large embayments and rounded melt inclusions. Single crystals of olivine are shown in green; MI (1), type-1 melt inclusions containing shrinkage bubble; MI (2): type-2 melt inclusions without shrinkage

bubble; SB, shrinkage bubble; Emb (1), type-1 embayment; Emb (2), type-2 embayment; Ogw, olivine overgrowth; Gl, glass; Ol, olivine; Pt, platinum wire. See text for descriptions of melt inclusion and embayment types.

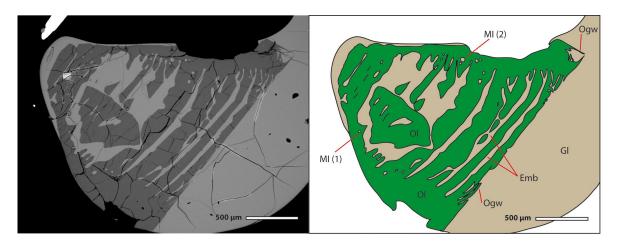


Fig. 4. SEM Image and interpretive sketch of experimental charge Fo#24 superheated to  $+\Delta T = 50$  °C. OI, olivine; GI, glass; Emb, embayment; MI (1), type-1 melt inclusions containing shrinkage bubble; MI (2), type-2 melt inclusions without shrinkage bubble; Ogw, dendritic overgrowth of olivine.

Table 2. Numbers and sizes of crystals in the charges cooled at 2 °C/h from various initial thermal conditions.

Composition	T <sub>liq</sub> (°C)	Run no.	Δ <i>T</i> * (°C)	$S_{\text{charge}}$ (mm <sup>2</sup> )	Nb cx	Nb <sub>n</sub> cx	<i>L</i> (mm)
Fo#18	1603 °C			, ,			, ,
		N1-380	+8	4.5	3(1)	3	2.5±1
		N1-410	-10	3.9	94	121	0.320±0.16
		N1-421	-20	4.5	120	133	0.230±0.11
		N1-382	-32	6.3	200	159	0.130±0.07
		N1-407	-42	3.5	270	386	0.104±0.04
		N1-406	-52	4.4	310	352	0.1±0.06
		N1-449	-60	2.9	300	505	0.07±0.06
		N1-459	-203	4.2	1000	1190	0.02±0.01
Fo#24	1561 °C						
		N1-380	+50	4.5	2(1)	4	2±0.2
		N1-382	+10	3.5	3(2)	3	2±1
		N1-407	0	4	2(1)	3	2±1.1
		N1-406	-10	3.2	25	39	0.350±0.09
		N1-408	-35	4.4	180	205	0.130±0.09
		N1-409	-45	4.8	550	573	0.096±0.09
		N1-455	-55	4.8	650	677	0.08±0.06
		N1-456	-60	6.4	550	430	0.066±0.06
		N1-457	-70	4	713	891	0.07±0.06
Fo#19	1536 °C						
		N1-380	+75	6.5	2	2	1.2±0.5
		N1-382	+35	3.5	3	6	1.1±0.01
		N1-407	+25	6.5	3(1)	2	1±0.1
		N1-406	+15	4.3	2	2	1.2±0.1

		N1-408	-10	2.8	140	250	0.12±0.08
		N1-409	-20	4.8	550	573	0.13±0.07
		N1-451	-30	2.3	420	913	0.120±0.09
		N1-452	-40	2.5	340	680	0.190±0.09
		N1-450	-50	2.1	230	542	0.210±0.08
		N1-459	-136	3.4	2800	4118	0.02±0.01
Fo#23	1325 °C						
		N1-380	+270	4.8	0	0	-
		N1-382	+230	4.7	0	0	-
		N1-407	+220	4.7	0	0	-
		N1-406	+210	5.4	2	2	1.5±0.7
		N1-425	+202	2.6	2	4	1±0.7
		N1-453	+84	4.2	3(1)	4	0.8±0.05
		N1-458	+34	4.4	5(1)	6	0.8±0.4
		N1-454	-6	5.2	390	375	0.03±0.015
		N1-412	-26	5.2	400	385	0.022±0.01
		N1-420	-36	4.4	550	625	0.013±0.008

 $S_{\text{charge}}$ : analysed surface area of the charges.

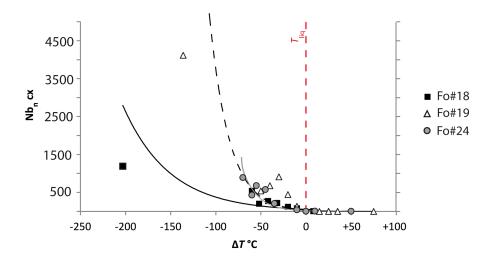
Nb cx: number of crystals observed, numbers in parentheses indicate the number of secondary skeletal crystals.

Nb<sub>n</sub> cx: number of crystals, normalized to  $S_{charge} = 5 \text{ mm}^2$ .

L: crystal length.

#### Subliquidus experiments

Regardless of chemical composition, experiments initially heated to subliquidus temperatures contain significantly far more crystals (up to one to two orders of magnitude, Table 2) than those heated to superliquidus temperatures. The number of crystals increases with increasing degree of underheating (Fig. 5), but each starting composition follows a unique trend.



<sup>\*</sup>Positive and negative values superheating and underheating experiments, respectively.

Fig. 5. The Number of olivines crystals present in experimental charges (normalized to an analyzed surface area of 5 mm<sup>2</sup>; Table 2) as a function of  $\Delta T$  for compositions Fo#24, Fo#18, and Fo#19. Negative/positive values of  $\Delta T$  indicate the degree of underheating/superheating before cooling. Black line, trend line of composition Fo#18; Black dotted line, trend line of composition Fo#19; Gray line, trend line of composition Fo#24.

The mean crystal size in charges seems to be anticoralated with the number of crystals present (Fig. 6). This relation is observed in charges performed with compositions Fo#18 and Fo#24, but not for Fo#19. The lack of correlation for Fo#19 results from the size sorting of crystals in Fo#19 charges, with smaller crystals preferentially distributed around the edges and larger ones in the center (Fig. 7a); although such size sorting is observed for all compositions (Fig. 7b, c), but it is more drastic for Fo#19.

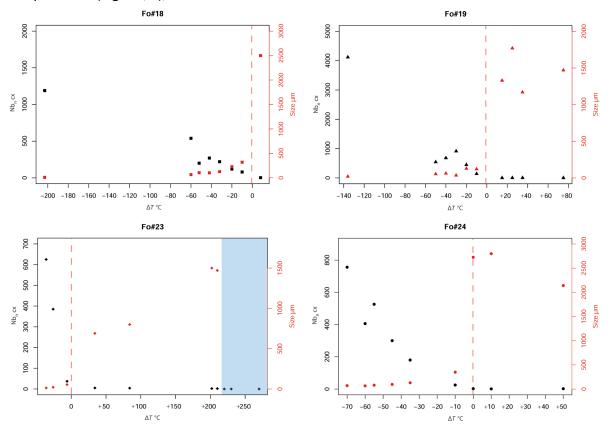


Fig. 6. Numbers and sizes of olivines crystals in experimental charges (normalized to an analyzed surface area of 5 mm<sup>2</sup>; Table 2) as a function of  $\Delta T$  for the different compositions studied (Fo#24, Fo#23, Fo#18, and Fo#19). Negative/positive values of  $\Delta T$  indicate the degree of underheating/superheating before cooling. Red dashed lines, liquidus temperatures for each composition; blue shaded area, no crystals formed.

In all charges from underheating experiments, olivine grain sizes are radially distributed. Each charge shows three concentric zones characterized by a different grain size. External zones near the platinum wire display numerous small olivine crystals, whereas olivines in the center are an order of magnitude larger; crystals between these two zones are of intermediate size.

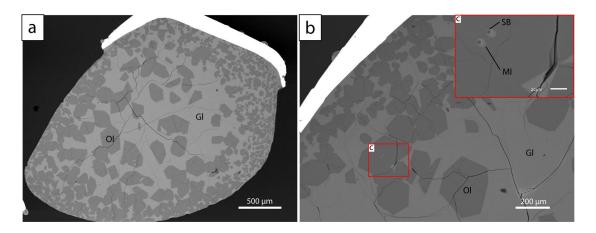


Fig. 7. SEM Images of subliquidus experimental charges displaying (a) strong crystal size zonation (Fo#19,  $-\Delta T_s = 20$  °C) and (b) the presence of melt inclusions within larger olivine crystals (Fo#18,  $-\Delta T_s = 32$  °C). (c) Enlarged view of the red square in (b) showing two true melt inclusions containing shrinkage bubbles. OI, olivine; GI, glass; MI, melt inclusion, SB: shrinkage bubble.

In all charges, olivines are globally euhedral if isolated within the liquid (glass) or polyhedral if part of a crystal cluster. In clusters, the contact between two crystals sometimes forms a fine, long film of glass resembling an embayment (blue arrow in Fig. 8a). Crystals are not evenly distributed throughout the charges, and large areas containing fewer crystals are often present. These areas are generally located in the center of the charges, marking the above-mentioned size sorting. When a large area of liquid is present, nearby olivines usually display skeletal or dendritic overgrowths at least 20–100  $\mu$ m thick (Fig. 8a). We note that one charge (Fo#18,  $-\Delta T_s = 10$  °C) shows a large area of liquid, but no overgrowths on the olivines, probably due to sectioning. In contrast, the numerous crystals present in the center of charge Fo#18 ( $-\Delta T_s = 42$  °C) restrict olivine overgrowth, probably due to the absence of a large volume of liquid.

Glass inclusions and embayments are rare in olivines from experiments performed under subliquidus conditions. True melt inclusions ~10  $\mu$ m in diameter (Fig. 7b, c and Fig. 8a, b) and containing shrinkage bubbles are rare (e.g., Fo#18,  $-\Delta T_s$ = 32 °C) and mainly occur in the centers of crystals. Other melt inclusions not containing shrinkage bubbles are present along olivine rims. These inclusions are rounded or elongate, symmetrical (Fig. 8), measure 20–50  $\mu$ m long (e.g., Fo#18,  $-\Delta T_s$  = 52 °C; Fo#24,  $-\Delta T_s$  = 45, 35 and 10 °C), and are probably always connected to the silicate liquid in other plane, explaining the absence of shrinkage bubbles. These open inclusions may be related to embayments formed by dendritic overgrowths, as those observed in the superliquidus experiments.

Fig. 8 highlights the different steps of melt inclusion formation, from skeletal or dendritic overgrowths producing embayments to the closure of embayments to form melt inclusions.

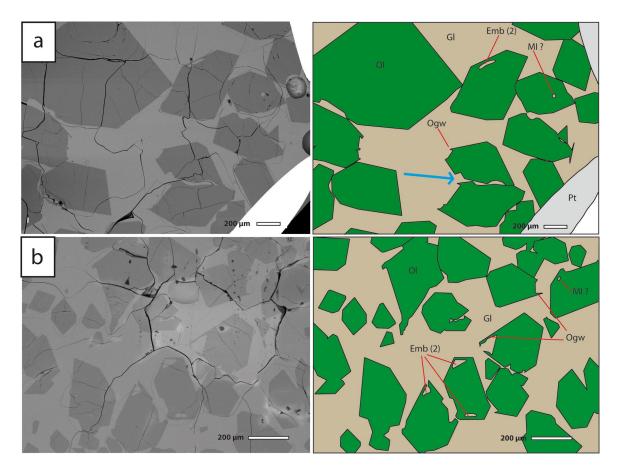


Fig. 8. SEM images of subliquidus experimental charges showing: (a) the formation of pseudo-embayments by along the contact between two olivine crystals, marked by the blue arrow (Fo#24,  $-\Delta T_s$  = 10 °C); and (b) how the evolution of dendritic overgrowths forms melt inclusions (Fo#24,  $-\Delta T_s$  = 35 °C). OI, olivine (in green); MI, melt inclusion; Ogw, olivine overgrowth; Emb (2), type-2 embayment; Pt, platinum wire.

### Superliquidus experiments with various cooling rates for a fixed composition (Fo#24)

Experiments in which composition Fo#24 was superheated to a starting temperature  $+\Delta T = 10$  °C and cooled at a large range of cooling rates show a slight but significant increase in crystal number (from 1–3 to 20) with increasing cooling rate from 2 to 750 °C/h (Table 3). Similarly, crystal shape evolves from polyhedral/skeletal to skeletal/dendritic within increasing cooling rate (Fig. 9). The transition between these morphologies occurs around 100 °C/h (Fig. 9e).

Melt inclusions and embayments are present in olivines at all cooling rates explored. Again, melt inclusions are either true melt inclusions containing shrinkage bubbles or glass inclusions without shrinkage bubbles that are generally elongated and seem to be crystallographically controlled. The shapes of embayments vary according to cooling rate. Type-1 embayments (i.e., long, winding, and narrow; Fig. 9a) are observed in experiments that cooled relatively slowly (≤10 °C/h). At faster cooling rates, embayments are more numerous and angular, i.e. limited by olivine facets, similar to type-2 embayments that formed by dendritic overgrowths in superliquidus and subliquidus experiments. However, in this case, embayments occur in internal cavities of hopper crystals that correspond to the

initial growth morphology (Donaldson, 1976; Faure et al., 2003a), not a subsequent overgrowth step.

Table 3. Numbers and shapes of olivine crystals formed during experiments initially superheated to  $+\Delta T = 10$  °C then cooled at various rates.

Run no.	Cooling rate (°C/h)	S <sub>charge</sub> (mm²)	Nb cx	Nb <sub>n</sub> cx	Shape
N1-424	750	5.3	16	15	skel/dend
N1-413	100	3.3	13	20	skel/dend
N1-415	50	7.4	11	10	skel
N1-414	10	7.4	4	3	skel
N1-423	5	3.4	2(1)	3	skel
N1-382	2	3.5	3(2)	1	polyh

 $S_{\text{charge}}$ : analyzed surface area of the charges.

Nb cx: number of crystals observed; numbers in parentheses indicate the number of secondary skeletal crystals.

Nb<sub>n</sub> cx: number of crystals, normalized to  $S_{charge} = 5 \text{ mm}^2$ .

Abbreviations: skel, skeletal;

dend, dendritic; polyh, polyhedral.

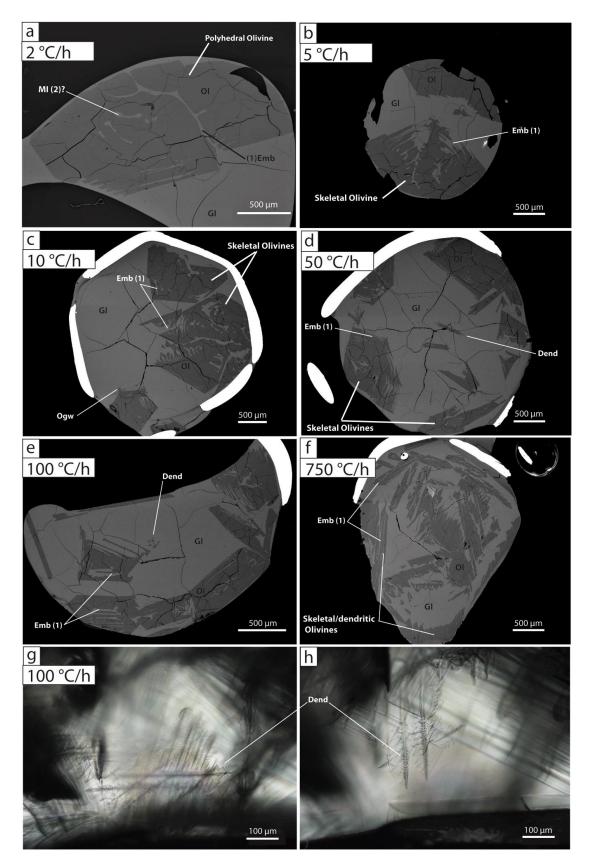


Fig. 9. (a-f) SEM and (g, h) transmitted petrographic microphotographs showing the evolution of olivine crystals shapes with increased cooling rate (Fo#24,  $+\Delta T = 10$  °C). Cooling rates: (a) 2 °C/h, (b) 5 °C/h, (c) 10 °C/h, (d) 50 °C/h, (e) 100 °C/h, (f) 750 °C/h and (g, h) 100 °C/h. In (g, h), olivine dendrites are clearly observed within the residual glass. MI (2), type-2 melt inclusion without shrinkage bubble; Emb (1), type-1 embayment; Ogw, dendritic olivine overgrowth; Dend, dendrite.

#### **DISCUSSION**

The solidification of magmas in general, and chondrules in particular, depends primarily on crystal nucleation and secondly on crystallization (Lofgren, 1983; Lofgren and Russell, 1986). Therefore, deciphering crystal textures to trace their thermal history requires consideration of the effects of both processes.

#### **Nucleation controls final texture**

#### Effect of initial temperature

The initial temperatures of experiments, relative to the liquidus seem to be the major parameter controlling the number of crystals present after cooling. Indeed, the number of crystals varies by one to two orders of magnitude between superliquidus and subliquidus experiments; for all composition considered, superliquidus experiments show up to 2-6 crystals per charge, whereas subliquidus experiments crystallize hundreds of crystals, except for one experiment with composition Fo#24 with a small degree of underheating ( $-\Delta T_s = 10$ °C), which shows only 39 crystals (normalized to an analyzed surface area of 5 mm<sup>2</sup>; Table 2). This result is also consistent with previous studies performed using other starting compositions (Lofgren, 1989; Hewins, 1983, 1989). Therefore, the composition of the starting liquid does not seem to be a critical parameter. In contrast, the number of crystals formed can be, in a first-order approximation, linked to the nucleation rate of the cooling silicate liquid if no mechanism such as Ostwald ripening occurs during crystallization. Although Ostwald ripening experiments have shown that the number of olivine crystals can decrease by more than two orders of magnitude over 496 h (Cabane et al., 2005), it is unlikely that this mechanism occurred in our experiments (longer than 200 h) because the driving force of Ostwald ripening is the minimization of the total interfacial energy, which is weak compared to the chemical driving force in our experiments. Therefore, the degree of superheating is the most important factor limiting the nucleation sites in the silicate liquid.

Moreover, when the degree of superheating is sufficiently high ( $+\Delta T > 226$  °C, Fo#23; Table 2) the nucleation is completely suppressed, consistent with the results of Donaldson (1979) that showed that nucleation is increasingly delayed with increasing degree of superheating. Although their results did not show the total suppression of olivine nucleation because they investigated lower degrees of superheating ( $+\Delta T$  < 125 °C), extrapolation of their results suggests that for sufficiently high degrees of superheating, nucleation would occur below the glass transition temperature, which seems unlikely. Moreover, experiments performed to determine the maximum temperature of chondrule formation imply that the degree of superheating could not have exceeded +400 °C, otherwise chondrules would have remained liquid (i.e. vitreous after quenching) and particular textures such as barred olivines (i.e. dendritic olivines) could not have crystallize at any cooling rate used (Connolly et al., 1998). The variable degrees of superheating required to suppress nucleation in these previous studies can be explained by their different starting liquid compositions and/or experimental protocols. In particular, a recent study demonstrated that the magnitude of superheating must integrate both the degree of superheating and the time spent above the liquidus (First et al., 2020). In any case, the critical degree of superheating required to suppress nucleation can be refined for a given composition.

#### Effect of cooling rate

Another parameter affecting the final number of crystals present is the cooling rate in superliquidus experiments. Although the cooling rate in superliquidus experiments has a less important effect on the final number of crystals (varying by a factor of 3–5) than the initial temperature relative to the liquidus (crystal number varying by several orders of magnitude), the effect of the cooling rate is significant. Indeed, at slow cooling rates (<10°C/h), only three to four crystals are consistently present in the charges, but at faster cooling rates, the number of crystals increases by a factor of 3–5 (Table 3). A similar result was observed by Walker et al. (1976) during the experimental crystallization of lunar picritic basalt at various cooling rates. This result is important because the impact of cooling rate on nucleation is generally considered in terms of increased of nucleation undercooling (Donaldson, 1979; Tsuchiyama, 1983) and discussed with time-temperature-transformation diagrams to constrain the formation of crystal-free glass (Vetere et al., 2013, 2015). However, whatever the aims of these studies, all results seem consistent with transient nucleation theory, which predicts that the incubation time of crystal nuclei should decrease with decreasing temperature (i.e. increasing cooling rate; Kaschiev, 1969).

This concept is schematized in Fig. 10 to highlight the principal parameters impacting nucleation; the impact of cooling rate on nucleation is considered in relation to the curve that delimits crystal free (i.e. no nucleation) from crystal-bearing glasses (i.e. nucleation always occurs).

This boundary delimits the instant that clusters of atoms or molecules in the liquid are stable enough, i.e. sufficiently large, to grow to macroscopic dimensions. At that instant, the radii of nuclei are equal to or larger than the critical radius  $r^*$  and crystal growth can begin. The critical radius depends on various parameters including initial temperature (i.e. superliquidus vs. subliquidus experiments), time, cooling rate, and composition (Donaldson, 1979). At slow cooling rates, the nucleation event occurs at higher temperatures, or lower degrees of undercooling;  $r^*$  is large and the probability that nuclei will grow to reach  $r^*$  is very low. Therefore, few nuclei, and thus few crystals, grow. In contrast, at fast cooling rates, nucleation occurs at lower temperatures (higher degrees of undercooling) and  $r^*$  is small, facilitating nucleation and producing numerous crystals. Because  $r^*$  decreases with increasing degree of undercooling, clusters require less time to achieve the critical radius at higher than at lower degrees of undercooling, and the delay in nucleation (incubation period) is reduced at high degrees of undercooling (Fig. 10a).

Ours results are consistent with this relation and the results of Walker et al. (1976) that link increased cooling rates to increased numbers of crystals (Fig. 11). Because the degrees of undercooling required for nucleation to occur increases with increasing cooling rate (Donaldson, 1979), we can compare the nucleation density (defined here as the number of crystals per mm²) to the degree of undercooling via the cooling rate (Fig. 10b). Although nucleation density is not necessarily equivalent to nucleation rate in our experiments because the charges were cooled at various rates and quenched at the same temperature, a qualitatively similar relationship is observed for both nucleation density and nucleation rate. This shape similarity is consistent with the fact that nucleation occurs at small degrees of undercooling for slow cooling rates because the incubation time is long, whereas faster cooling rates (i.e. shorter incubation times) increase the degree of undercooling at nucleation. Therefore, nucleation density can be used to estimate cooling rate.

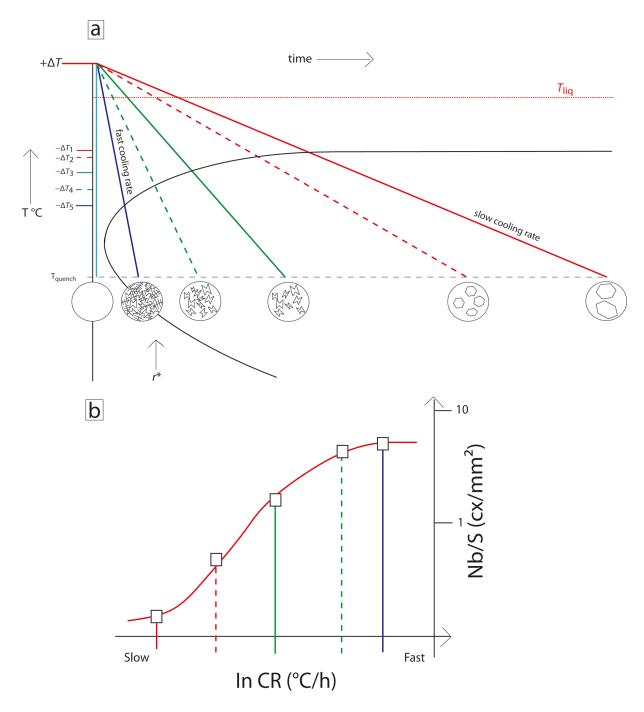


Fig. 10. Schematic diagrams of nucleation in initially superheated melts. (a) Time-temperature-transformation diagram with different cooling rates and associated degrees of undercooling at nucleation ( $-\Delta T_{\rm X}$ ; modified after Kaschiev, 1969 and Donaldson, 1979). Sketches show different textures (shapes and numbers of crystals) obtained at different cooling rates. The critical radius for nuclei ( $r^*$ ) increases upwards. The black solid curve delimits the field where nucleation is suppressed at high temperature from that where nucleation occurs.  $T_{\rm liq}$ , liquidus temperature;  $+\Delta T$ : initial degree of superheating;  $T_{\rm quench}$ , quench temperature. (b) Nucleation density of olivine crystals (number of crystals/mm²) versus cooling rate (CR).

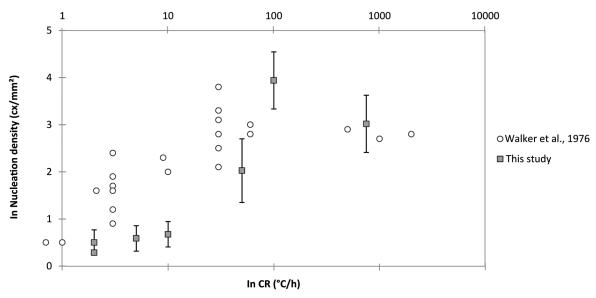


Fig. 11. Nucleation density of olivine crystals versus cooling rates; data from this study and Walker et al. (1976). CR, cooling rate.

#### Nucleation-growth competition reduces liquid supersaturation

It is well known that crystal shape evolves as a function of the degree of supersaturation of the liquid from which they are forming (Sunagawa, 1981). An alternative is to consider the degree of undercooling ( $-\Delta T$ ) rather than the degree of supersaturation ( $-\Delta C$ ) as the two parameters are linked (Faure and Tissandier, 2014). Therefore, whatever the parameter used, numerous studies have shown that crystal shape evolves from euhedral or polyhedral at small degrees of undercooling to skeletal and dendritic at greater degrees of undercooling or supersaturation (Donaldson, 1976; Faure et al., 2003a). One way to increase the degree of undercooling is to impose a fast cooling rate. Therefore, cooling rate does not directly control the evolution of crystal morphology, but serves, among others parameters including thermal or compositional gradients (Faure et al., 2006; Bouquain et al., 2014; Laumonier et al., 2019), to increase the degree of undercooling (Lofgren and Lanier, 1990). Thus, slow cooling rates induce low degrees of undercooling, producing euhedral or polyhedral crystal morphologies. In contrast, faster cooling rates allow the development of skeletal shapes at moderate degrees of undercooling and dendritic morphologies at higher degrees of undercooling (Faure et al., 2003a).

This general trend is globally consistent with our cooling experiments at various cooling rates (Table 3, Fig. 9). Indeed, rapid cooling experiments produce skeletal and dendritic olivines whereas slow cooling rates produce olivines whose shapes are limited by well faceted external faces (i.e. polyhedral morphology). However, the internal parts of these polyhedral crystals show elongated glass zones that correspond to glass inclusions *stricto sensu* if they are totally isolated from the external melt or embayments if they remain connected with the mesostasis. Such elongated glass zones within polyhedral crystals have been produced in previous experiments with two cooling stages: a first slow cooling stage to crystallize euhedral crystals followed by a rapid cooling stage to produce skeletal overgrowths (Faure et al., 2007). However, in our and previous experiments (Faure et al., 2012, 2017), elongate glass inclusions *lato sensu* (i. e. open or closed inclusions) are present within crystals formed during a single slow cooling stage. This apparent contradiction is easily explained by the fact that nucleation is suppressed at low degrees of undercooling

because the critical radius is large, resulting in an extensive incubation time (see previous section). Then, when nuclei attain critical size, the few viable nuclei exist within a supersaturated liquid because nucleation was delayed. Therefore, these nuclei grow rapidly, developing either skeletal or dendritic morphologies as a function of the degree of undercooling or supersaturation. This nucleation-growth history is similar to the crystallization history obtained for isothermal experiments (Donaldson, 1976; Shea et al., 2019; Mourey and Shea, 2019) in which charges were cooled very rapidly from superliquidus temperatures to a fixed subliquidus temperature and held isothermally before quenching. As a function of the time they were held isothermally, crystals evolve from skeletal or dendritic at the beginning of growth to polyhedral after longer durations.

Therefore, crystal texture depends not only on the nucleation step, but also the growth process, which develops various crystal morphologies as a function of the degree of supersaturation. However, crystallization histories are not always limited to an initial nucleation step following by growth (fast or slow) to return to equilibrium conditions.

Indeed, charges cooled slowly after a period of superheating can display both large polyhedral and small skeletal crystals (Fig. 2). This observation implies that nucleation is not limited to a single event, but can occur several times during cooling. The large difference in size between the two generations of olivine crystals indicates that nucleation is not continuous, but corresponds to two distinct events. This resumption of nucleation is interpreted as the result of local liquid supersaturation due to the incapacity of large polyhedral crystals to grow fast enough to suppress supersaturation far away, i.e. throughout the entire charge (Faure and Tissandier, 2014). This observation demonstrates that efficient nucleation requires supersaturation of the liquid. However, the degree of supersaturation during the second nucleation event is relatively low because the few newly formed crystals initially display tabular. Then, the evolution of these new crystals from tabular to hopper (skeletal) morphologies implies an increase in the degree of supersaturation. Importantly, this increase in the degree of supersaturation must have occurred throughout the entire charge because large, polyhedral crystals also display skeletal overgrowths. Therefore, even at slow cooling rates (2 °C/h), polyhedral crystals can evolve toward skeletal or dendritic shapes without an increase in the cooling rate.

This result is consistent with the decreasing diffusion rates of species within the silicate liquid as temperature decreases. Crystal growth becomes controlled by diffusion and the resulting crystal morphology is either skeletal or dendritic depending on the size of the boundary layer that develops at the crystal-liquid interface (Faure and Schiano, 2005). Therefore, the distance between crystals, or the sphere of influence of each crystal in the liquid, plays a major role in decreasing the degree of supersaturation throughout the charge. This effect is well illustrated by subliquidus experiments, in which numerous small crystals formed (Fig. 8). These small crystals always show polyhedral shapes except in areas with large pools of liquid. These zones generally occur in the center of the charge and correspond to a well-known experimental artifact due to crystal settling in long duration experiments with low viscosity liquids due to settling of crystals (Donaldson, 1977; Lofgren, 1989; Zieg and Lofgren, 2006; Faure et al., 2017). Crystals that grow towards these pools of liquid show skeletal or dendritic overgrowths whereas all other crystals in the same charge show polyhedral shapes (Fig. 7). This demonstrates that, for similar thermal conditions, liquid supersaturation can be completely erased without rapid crystal growth if enough crystals are present and their spheres of influence overlaps. In contrast, if few crystals are present and/or broadly distributed throughout the charge, liquid supersaturation increases in crystal-free zones. Any crystals located near these supersaturated areas develop rapid growth morphologies to decreasing the local degree of supersaturation. In this case, then, the resulting texture depends not only on nucleation and growth, but also on the crystals' spatial distribution.

#### Formation of melt inclusions

By considering nucleation events and growth processes during the crystallization history of the experimental charges, we here show that the formation of melt inclusions can occur at various times (Fig. 12).

The first episode off melt inclusion formation is linked to the initial nucleation event (Fig. 13a). In the case of delayed nucleation, the few viable nuclei will grow rapidly, reducing the degree of liquid supersaturation. These crystals initially grow in skeletal or dendritic shapes, but then evolve toward polyhedral morphologies as degree of the supersaturation decreases (Fig. 12). Long and generally sinuous embayments (type 1) result from this crystalshape evolution. Because these embayments are macroscopic defects within the crystal, having a high surface energy compared to their volume energy, they tend to segment into small pools of liquid to decrease the interfacial energy. This process eventually produces true melt inclusions, i.e. containing shrinkage bubbles that demonstrate they are separated from the external liquid. Although some long embayments particularly support this mechanism of melt inclusion formation, most true melt inclusions observed in crystals probably form by this mechanism, but from smaller embayments that have since completely disappeared. This hypothesis is consistent with our observation that in rapidly cooled charges, melt inclusions are observed within the skeletal core of dendritic crystals in addition to two large open cavities, i.e. embayments as classically described (Donaldson, 1976; Faure et al., 2003a). Such rapid closure of thin embayments to produce true melt inclusions is in agreement with the observation that textural ripening, i.e. decreasing the interfacial energy, is concomitant with dendritic growth (Faure et al., 2003b).

The second episode of melt-inclusion formation is due to an increase in the degree of supersaturation during crystallization because polyhedral crystals, probably controlled by interfacial processes, cannot grow fast enough to decrease the degree of liquid supersaturation. As mentioned in the previous section, this increase in the degree of liquid supersaturation is mostly linked to the spatial distribution of crystals within the charge, i.e. to crystals' spheres of influence, in both superliquidus and subliquidus experiments (Fig. 13a, b). If crystals' spheres of influence do not overlap, areas of supersaturated liquid can develop far away from the crystals. Consequently, crystals rapidly grow in skeletal or dendritic morphologies, acting against this local supersaturation (Fig. 12). Such textural ripening by skeletal or dendritic overgrowth will eventually close embayments, producing a new generation of melt inclusions.

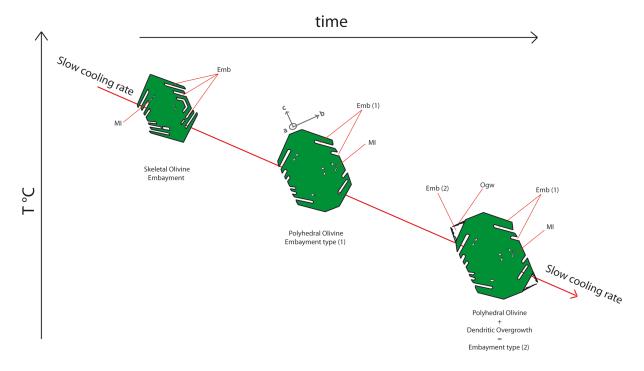


Fig. 12. Steps of embayment formation during the slow cooling of a liquid after superheating. MI, melt inclusion; Emb (1), type-1 embayment; Emb (2), type-2 embayment associated with overgrowth (Ogw).

Except, perhaps, for rare, true melt inclusions observed in small olivine crystals formed in subliquidus experiments (Figs. 7b and 8b) that could correspond to the impingement of screw dislocations during slow growth (Faure and Schiano, 2005), all other inclusions seem to result from an initial step of rapid growth followed by a period of slow growth. A similar scenario was proposed to explain phosphorous zonations in natural olivines (Welsch et al., 2014; Manzini et al., 2017).

It should be possible to determine nucleation temperature, i.e. the degree of undercooling, from glass inclusions *lato sensu* because their shape and location within the crystal depend on the degree of undercooling (Mourey and Shea, 2019), via the entrapping crystal's morphology (Faure and Schiano, 2005; Welsch et al., 2009; Colin et al., 2012). Although the specific arrangement of inclusions is eventually erased by further crystal growth in polyhedral crystals, chemical zonations (e.g., P, Al, Ni) should reflect the initial crystal growth morphology (Milman-Barris et al., 2008; Welsch et al., 2013; 2014; Borisova et al., 2014; Bouvet de Maisonneuve et al., 2016; Shea et al., 2019, Libourel and Portail, 2018; Salas et al., 2021).

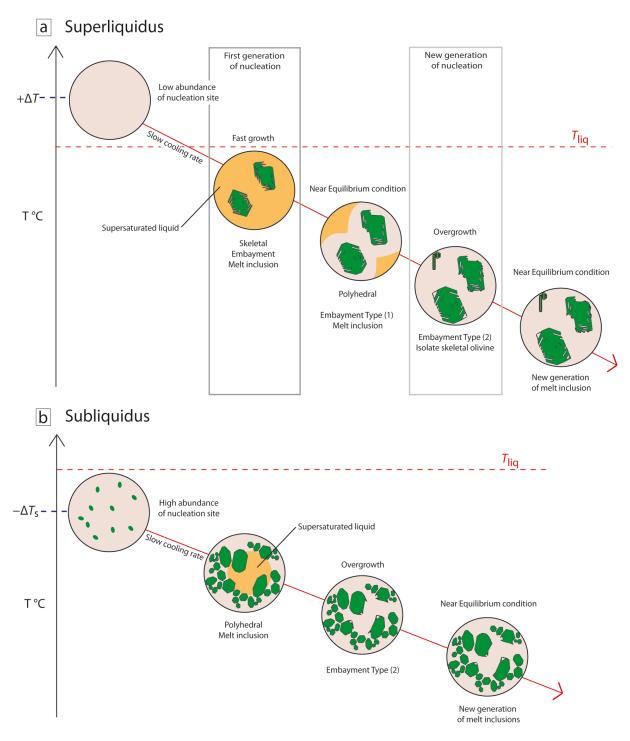


Fig. 13. Schematic diagrams summarizing the textural evolution of olivine as a function of time and temperature for slow cooling rates in (a) superliquidus and (b) subliquidus experiments. Orange areas correspond to locally supersaturated zones.

#### Implications for chondrule crystallization

Numerous experimental studies have evidenced the role of heterogeneous nucleation in producing porphyritic textures (Tsuchiyama and Nagahara, 1981; Lofgren and Russell, 1986; Lofgren, 1989; Radomsky and Hewins, 1990). Therefore, if only partial melting affected chondrule precursors, numerous crystals would have formed from relict crystals or nuclei already present at the beginning of cooling. With increasing degree of melting, it-self

depending on peak temperature, the duration of heating, and the size of precursors, the resulting texture will be crypto-porphyritic, micro-porphyritic, or porphyritic. In contrast, the BO texture results from complete melting (Lofgren, 1989; Tsuchiyama et al., 2004; Connolly et al., 1998) and thus delimits partial from total melting. This limit is marked by a drastic change in the number of olivine crystals present within a chondrule, indicating the crucial role of nucleation. Although our experiments did not reproduce the BO texture, we observed a significant change in the final number of crystals when charges were heated to or above the liquidus, which precisely fixed the conditions of total melting (Fig. 6). Indeed, kinetic issues related to melting were not considered in our experiments, which produced the macro-porphyritic olivine texture as defined by Jones (1992) instead of the BO texture. The macro-porphyritic olivine texture is generally not considered in the gradual textural evolution framework established above as a function of increasing degree of melting. Therefore, we propose to include the macro-porphyritic olivine texture with the BO texture in the textural framework because both mark the total melting of chondrules:

crypto-porphyritic -> micro-porphyritic -> porphyritic olivine -> BO + macro-porphyritic olivine.

In a tentative attempt to classify textures unambiguously, Hewins and Fox (2004) suggested using olivine grain size. Barred olivines are larger than 100  $\mu$ m, whereas intermediate PO texture vary from porphyritic (40–100  $\mu$ m) to micro-porphyritic (10–40  $\mu$ m) to crypto-porphyritic (<10  $\mu$ m). In this scheme, macro-porphyritic olivines texture range in size from 100 to 600  $\mu$ m (Jones, 1992) and can again be associated with the BO. The number of olivine crystals present is also an important parameter and is directly related to crystal size; in the finite volume of a chondrule, crystals cannot be numerous if they are larges (Fig. 14). Therefore, in addition to using olivine size to distinguish between textural types (Hewins and Fox, 2004), we suggest that using the number of crystals per surface area and crystal shape would be less ambiguous (Zieg and Lofgren, 2006).

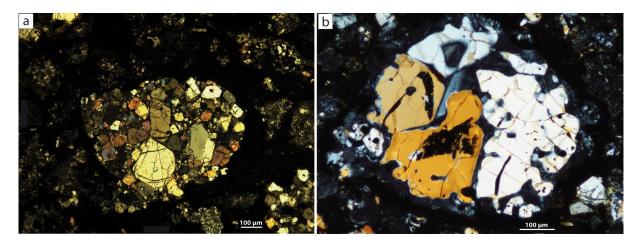


Fig. 14. Photomicrographs (cross-polarized light) of chondrules demonstrating the inverse relation between crystal size and abundance. (a) Porphyritic olivine chondrule displaying numerous polyhedral olivine crystals (Allende CV 3); (b) macro-porphyritic olivine chondrule showing only four large olivines with numerous embayments (Felix CO 3).

The fact that the macro-porphyritic olivine texture implies complete melting has two important implications. First, porphyritic textures in chondrules are not necessarily

synonymous with partial melting as generally considered; the detailed texture, including the size and shape of olivines as well as their abundance per unit area (or volume, when known), should be considered when evaluating the extent of melting. Second, isolated olivine grains are sometimes related to macro-porphyritic olivine chondrules. Although it remains disputed whether this filiation results from condensation from the nebular (Fuchs et al., 1973; Olsen and Grossman, 1978; Steele, 1986; Weinbruch et al., 2000) or the destruction of macro-porphyritic chondrules (Richardson and McSween, 1978; Roedder, 1981; Jones, 1992; Jones et al., 2000), the recent study of Jacquet et al. (2021) favored the latter. Within isolated olivines grains, the presence of glass inclusions and long embayments (Steele, 1986; Weinbruch et al., 2000) similar to our type-1 embayments is consistent with a common origin for isolated olivines and olivine in macro-porphyritic chondrules. Moreover, type-1 embayments were only obtained from superliquidus experiments, consistent with the fact that macro-porphyritic texture chondrules initially suffered complete melting.

#### **CONCLUSIONS**

Our experimental results confirm that nucleation exerts a strong control on the various textures observed in chondrules. In particular, the number of crystals present differs by one to two orders of magnitude between experiments that were initially heated above or below their liquidus temperature. However, the extent of melting also controls the final chondrule texture. Indeed, the degree of melting depends on both the peak temperature and the duration of heating. Nevertheless, two groups of chondrules can be broadly distinguished as a function of the extent of initial melting; the first corresponds to partial initial melting and encompasses granular olivine, crypto-porphyritic, micro-porphyritic, and porphyritic chondrules, whereas the second corresponds to complete initial melting and encompasses barred olivine and/or pyroxene, radial pyroxene, and cryptocrystalline chondrules. Moreover, our experimental results show that macro-porphyritic olivine textures are associated with the latter group, i.e. complete initial melting.

Furthermore, the morphology, large size, and small number of olivines observed in macro-porphyritic chondrules, as well as the embayments and melt inclusions they host, suggest that olivines result from an initial period of rapid growth due to delayed nucleation during slow cooling within the chondrule. Indeed, if macro-porphyritic chondrules had cooled faster, they would contain smaller, more numerous crystals with skeletal or dendritic morphologies, as in Ca-Al-rich chondrules (Rubin, 2004; Nagahara et al., 2009).

Our experimental results also show that melt inclusions form after episodes of rapid crystal growth, which can occur several times, even if the cooling rate of the system is relatively slow.

#### **ACKNOWLEDGMENTS**

We thank Robert Dennen (RD Editing Services) for improving the English of the paper. This research was financed by the Région Grand Est in France. This study was supported by the Programme National de Planétologie: PNP-INSU. Many thanks to Yves Marrocchi, the CRPG, and the Museum National d'Histoire Naturelle de Paris for lending the two thin sections of the chondrites Allende and Félix.

#### **REFERENCES**

Borisova A. Y., Faure F., Deloule E., Grégoire M., Béjina F., de Parseval P. and Devidal J-L. 2014. Lead isotope signatures of Kerguelen plume-derived olivine-hosted melt inclusions: Constraints on the ocean island basalt petrogenesis. *Lithos*, 198-199, 153-171.

Bouquain S., Arndt N. T., Faure F. and Libourel G. 2014. An experimental study of pyroxene crystallization during rapid cooling in a thermal gradient; applications to komatiites. *Solid Earth* 5:641–650.

Bouvet de Maisonneuve C., Costa F., Huber C., Vonlanthen P., Bachmann O. and Dungan M. A. 2016. How do olivines record magmatic events? Insights from major and trace element zoning. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 171:56.

Burkhardt C., Kleine T., Dauphas N. and 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).

Cabane H., Laporte D. and Provost A. 2005. An experimental study of Ostwald ripening of olivine and plagioclase in silicate melts: implications for the growth and size of crystals in magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 150:37-53.

Colin A., Faure F. and Burnard P. 2012. Timescales of convection in magma chambers below the Mid-Atlantic ridge from melt inclusions investigation. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 164:677-691.

Connelly J. N., Bizzarro M., Krot A. N., Nordlunds A., Wielandt D. and Ivanova M. A., 2012. The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science* 338:651-655.

Connolly H. C. Jr. and Hewins R. H. 1995. Chondrules as products of dust collisions with totally molten droplets within a dust-rich nebular environment: An experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59:3231-3246.

Connolly H. C. Jr., Jones B. D. and Hewins R. H. 1998. The flash melting of chondrules: an experimental investigation into the melting history and physical nature of chondrule precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62:2725–2735.

Donaldson C. H., 1976. An experimental investigation of olivine morphology. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 57:187-213.

Donaldson C. H. 1977. Laboratory duplication of comb layering in the Rhum pluton. *Mineralogical Magazine* 41:323-336.

Donaldson C. H. 1979. An experimental investigation of the delay in nucleation of olivine in mafic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 69:21-32.

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. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 145:251–263.

Faure F., Trolliard G. and Soulestin B. 2003b. TEM investigation of forsterite dendrites. *American Mineralogist* 88:1241-1250.

Faure F. and Schiano P. 2005. Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation. *Earth and Planetary Science Letters* 236:882-898.

Faure F., Arndt N. and Libourel G. 2006. Formation of spinifex texture in komatiites: an experimental study. *Journal of Petrology* 47:1591-1610.

Faure F., Schiano P., Trolliard G., Nicollet C. and Soulestin B. 2007. Textural evlution of polyhedral olivine experiencing rapid cooling rate. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 153:405-416.

Faure F., Tissandier L., Libourel G., Mathieu R. and 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.

Faure F. and Tissandier L. 2014. Contrasted Liquid Lines of Descent Revealed by Olivine-hosted Melt Inclusions and the External Magma. *Journal of Petrology* 55:1779-1798.

Faure F., Tissandier L., Florentin L. and Devineau K. 2017. A magmatic origin for silica-rich glass inclusions hosted in porphyritic magnesian olivines in chondrules: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 204:19-31.

First E. C., Leonhardi T. C. and Hammer J. E. 2020. Effects of superheating magnitude on olivine growth. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 175:13.

Fuchs L. H., Olsen E. and Jensen K. J. 1973. Mineralogy, mineralchemistry and composition of the Murchison (C2) meteorite. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences* 10:1–39.

Gooding J. L. and Keil K. 1981. Relative abundances of chondrules primary textural type in ordinary chondrites ant their bearing on conditions of chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Science* 16:17.

Grossman J. N., Rubin A. E., Nagahara N. and 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.

Hewins R. H. 1983. Dynamic Crystallization experiments as constraints on chondrule genesis. *Lunar and Planetary Institute* pp. 122-133.

Hewins R. H. 1989. The evolution of chondrules. *Proceedings of the NIPR Symposium on Antarctic Meteorites* 2:202-222.

Hewins R. H. and Fox G. E. 2004. Chondrule textures and precursor grain size: an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68:917-926.

Invanova A. M. 2016. Ca-Al-rich inclusions in carbonaceous chondrites: the oldest system objects. *Geochemistry International*. 54:387-402.

Jacquet E., Piralla M., Kersaho P. and Marrocchi Y. 2021. Origin of isolated olivine grains in carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science* 56: 13-33.

Jones H. R. 1992. On the relationship between isolated and chondrule olivine grains in the carbonaceous chondrite ALHA77307. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56:467-482.

Jones R. H., Saxton J. M., Lyon I. C., and Turner G. 2000. Oxygen isotopes in chondrule olivine and isolated olivine grains from the CO3 chondrite Allan Hills A77307. *Meteoritics & Planetary Science* 35:849–857.

Jones H. R., Libourel G. and Villeneuve J. 2018. Thermal histories of chondrules: petrologic observation and experimental constraints. *Cambridge University Press* 3:57-90.

Kaschiev D. 1969. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics. *Surface Science* 14:209-220.

Laumonier M., Laporte D., Faure F., Provost A., Schiano P. and Ito K. 2019. An experimental study of dissolution and precipitation of forsterite in a thermal gradient: implications for cellular growth of olivine phenocrysts in basalt and melt inclusion formation. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 174:94.

Lauretta D. S., Nagahara H. and Alexander C. M. O'D. 2006. Petrology and Origin of Ferromagnesian Silicates chondrules. In Meteorites and Early Solar System, 2nd ed. edited by Lauretta D. S. and McSween H. Y. Jr. The University of Arizona, Tucson. pp. 431-459.

Libourel G. and Portail M. 2018. Chondrules as direct thermochemical sensors of solar protoplanetary disk gas. *Science Advances* 4:eaar3321.

Lofgren G. E. 1983. Effect of Heterogeneous Nucleation on Basaltic textures: A dynamic crystallization study. *Journal of Petrology* 24: 229-255.

Lofgren G. E. and Russell W. J. 1986. Dynamic crystallization of chondrule melts of porphyritic and radial pyroxene composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50:1715-1726.

Lofgren G.E. 1989. Dynamic crystallization of chondrule melts of porphyritic olivine composition: Textures experimental and natural. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53:461-470.

Lofgren G. E. and Lanier A. B. 1990. Dynamic crystallization study of barred olivine chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54:3537-3551.

Manzini M., Bouvier A-S., Baumgartner L. P., Müntener O., Rose-Koga E. F., Schiano P., Escrig S., Meibom A. and Shimizu N. 2017. Weelky to monthly time scale of melt inclusion entrapment prior to eruption recorded by phosphorus distribution in olivine from mid-ocean ridges. *Geology* 45:1059-1062.

McSween H. Y. Jr. 1977. Carbonaceous chondrites of the Ornans type: a metamorphic sequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41:477-491.

McSween H. Y. Jr. and Huss G. R. 2010. Cosmochemistry. *Cambridge University Press.* ISBN 978-0-521-87862-3).

Milman-Barris M., Beckett J., Baker M., Hofmann A., Morgan Z., Crowley M., Vielzeuf D. and Stolper E. 2008. Zoning of phosphorus in igneous olivine. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 155:739-765.

Mourey A. J. and Shea T. 2019. Forming olivine phenocrysts in Basalt: A 3D characterization of growth rates in laboratory experiments. *Frontiers in Earth Sci*ence 7:300.

Nagahara H., Kita N. T., Ozawa K. and Morishita Y. 2009. Condensation of major elements during chondrule formation and its implication to the origin of chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:1442-1465.

Olsen E. and Grossman L. 1978. On the origin of isolated olivine grains in Type 3 carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 41:111–127.

Radomsky P. M. and Hewins R. H. 1990. Formation conditions of pyroxene-olivine and magnesian olivine chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54:3475–3490.

Richardson S. M. and McSween H. Y. Jr. 1978. Textural evidence bearing on the origin of isolated olivine crystals in C2 carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 37:485–491.

Roedder E. 1981. Significance of Ca-Al-rich silicate melt inclusions in olivine crystals from the Murchison type II carbonaceous chondrite. *Bulletin of Mineral research* 104:339–353.

Rubin A. E. 2004. Aluminian low-Ca pyroxene in a Ca-Al-rich chondrule from the Semarkona meteorite. *American Mineralogist* 89:867-872.

Salas P., Ruprecht P., Hernández L. and Rabbia O. 2021. Out-of-sequence skeletal growth causing oscillatory zoning in arc olivines. *NATURE COMMUNICATIONS* 12:4069.

Scott E. R. D. and Krot A. N. 2014. Treatise on Geochemistry (2nd edition). *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. 1:65-137.

Sears D. W., Huang S., Benoit P. H. 1996. Open-system Behaviour during Chondrule Formation, in: R.H. Hewins, R.H. Jones, E.R.D. Scott (Eds), International conference: Chondrules and the protoplanetary disk, *Cambridge University Press*, pp-221-231.

Shea T., Hammer J. E., Hellebrand E., Mourey A. J., Costa F., First E., Kendra J. L. and Melnik O. 2019. Phosphorus and aluminum zoning in olivine: contrasting behavior of two nominally incompatible trace elements. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 174:85.

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

Sunagawa I. 1981. Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals. *Bulletin of Mineral Research* 104:81–87.

Tsuchiyama A . and Nagahara H. 1981. Effects of precooling thermal history and cooling rate on the texture of chondrules: a preliminary report. *Memoirs of National Institute of Polar Research* 20:175-192.

Tsuchiyama A. 1983. Crystallization kinetics in the system CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; the delay in nucleation of diopside and anothite. *American Mineralogist* 68:687-698.

Tsuchiyama A., Osada Y., Nakano T. and Uesugi K. 2004. Experimental reproduction of classic barred olivine chondrules: Open-system behavior of chondrule formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 

68:653-672.

Varela M. E., Kurat G., Hoppe P. and Brandstätter F. 2002. Chemistry of glass inclusions in olivines of the CR chondrite Renazzo, Acfer 182, and El Djouf 001. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66:1663–1679.

Varela M. E., Kurat G. and Zinner E. 2006. The primary liquid condensation model and the origin of barred olivine chondrules. *Icarus* 184:344-364.

Vetere F., Iezzi G., Behrens H., Cavallo A., Misiti V., Dietrich M., Knipping J., Ventura G. and Mollo S. 2013. Intrinsic solidification behavior of basaltic to rhyolitic melts: A cooling rate experimental study. *Chemical Geology* 354:233-242.

Vetere F., lezzi G., Behrens H., Holtz F., Ventura G., Misiti V., Cavallo A., Mollo S. and Dietrich M. 2015. Glass forming ability and crystallization behavior of sub-alkaline silicate melts. *Earth Science Reviews* 150:25-44.

Walker D., Kirkpatrick R. J., Longhi J. and Hays J. F. 1976. Crystallization history of lunar picritic basalt sample 12002: Phase-equilibria and cooling rate studies. *Geological Society of America Bulletin* 87:646-656.

Weinbruch S., Palme H. and Spettel B. 2000. Refractory forsterite in primitive meteorites: condensates from the solar nebular? *Meteoritics & Planetary Science* 35:161-171.

Welsch B., Faure F., Bachèlery P. and Famin V. 2009. Microcrysts record transient convection at Piton de la Fournaise Volcano (La Réunion Hotspot). *Journal of Petrology* 50:2287-2305.

Welsch B., Faure F., Famin V., Baronnet A. and Bachèlery P. 2013. Dendritic crystallization: A single process for all the texture of olivine in basalts? *Journal of Petrology* 54: 539-574.

Welsch B., Hammer J. and Hellebrand E. 2014. Phosphorus zoning reveals dendritic architecture of olivine. *Geology* 42: 867-870.

Zieg M. J., Lofgren G. E. 2006. An experimental investigation of texture evolution during continuous cooling. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 154:74-88.

#### II. Application à un chondre naturel

Le but de cette partie est d'appliquer les résultats de l'étude précédente sur des chondres naturels ainsi que de retrouver leurs histoires thermiques et chimiques.

Comme cela a été montré précédemment, les conditions thermiques pour former de larges cristaux et de petits cristaux ne sont pas les mêmes. Il est donc important de différencier les sous catégories de textures porphyriques, c'est-à-dire les macro- des micro-porphyriques. Pour cela une étude et une observation approfondie sur les chondres de différentes chondrites a été effectuée, afin de distinguer les chondres dit macro-porphyriques de ceux dit porphyriques.

Pour cette partie, nous étudions un M-POP provenant de la chondrite ordinaire de Mezo Madaras. Afin de comprendre comment ce chondre s'est formé, une large description optique et analytique a été faite ainsi qu'une nouvelle série d'expériences sur Nabertherm.

#### 1. Description pétrologique du chondre de Mëzo Madaras

#### 1.1. Chondre de Mëzo Madaras

L'étude est focalisée sur un seul chondre de Mëzo Madaras (Figure 3.1A). Ce chondre elliptique mesure 560  $\mu$ m de long et 490  $\mu$ m de large. La bordure externe du chondre est irrégulière avec une légère échancrure dans la partie supérieure du chondre. Cette échancrure est comblée par la matrice de la chondrite.

Ce chondre est composé de quatre phases cristallines et d'une mésostase. Les phases cristallines présentes sont l'olivine, le pyroxène pauvre en Ca, le pyroxène riche en Ca et des oxydes de fer. Dans ce chondre, l'olivine et le pyroxène sont prédominants. Cependant, l'olivine est la phase cristalline la plus abondante. Il s'agit donc d'un chondre porphyrique à olivines et pyroxènes POP. Au total, trois olivines sont présentes. Une grande olivine (>500 μm) est présente au centre et elle est entourée d'un verre qui ne présente pas de signe d'altération à l'échelle de la microscopie optique (Figure 3.1A et B). Les deux autres cristaux d'olivine (~50 μm; Figure 3.1C) sont présents dans la partie supérieure et ils sont de petites tailles (<100 µm). Le schéma interprétatif de la figure 3.1A montre la division des différentes olivines. Les olivines notées (1), (2) et (3) correspondent en réalité au même cristal (même extinction, même indexation). Entre la bordure du chondre et l'olivine, il y a ~ 50 pyroxènes à faible teneur en Ca de petites tailles (10 à 100 µm) répartis en couronne. Les pyroxènes pauvres en calcium montrent des surcroissances de clinopyroxène. Bien que le verre soit propre, le cristal d'olivine semble être altéré avec une légère teinte jaunâtre ce qui empêche de distinguer une extinction optique nette. Cependant, entre la grande olivine et les deux petites olivines, différentes extinctions sont visibles.

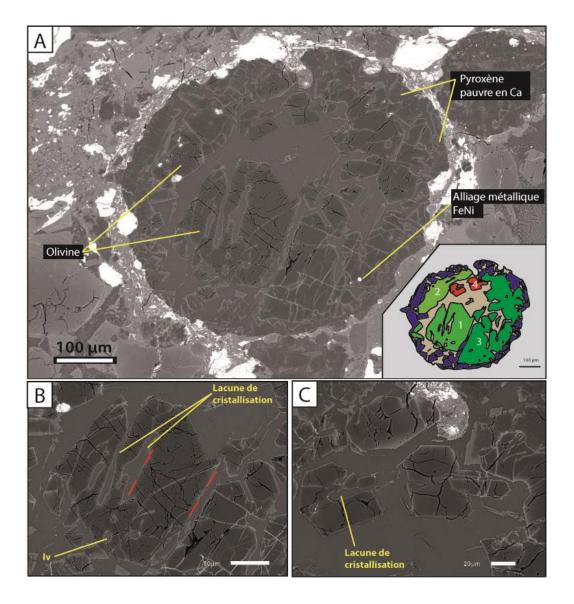


Figure 3.1. Images MEB du chondre macro-porphyrique de Mëzo Madaras (chondrite ordinaire); A. Vue d'ensemble du chondre avec schéma interprétatif, en vert (1-2-3): la grande olivine; en rouge (4): les deux petites olivines; en bleu foncé: pyroxène; en beige: le verre. B. La large olivine automorphe avec ses inclusions vitreuses (Iv) et ses lacunes de cristallisation, les droites en pointillés rouges marquent les faces de l'olivine. C. Les deux petites olivines avec les lacunes de cristallisation

#### 1.2. Olivines du chondre de Mëzo Madaras

La grande olivine (1-2-3) présente dans l'ensemble du chondre est un monocristal. Deux observations permettent de le démontrer. La première observation permettant de relier les olivines notées (1) et (3), est l'indexation des faces de l'olivine. En effet, ces deux grandes olivines possèdent les mêmes angles inter faciaux orientés dans la même direction. Il s'agit des angles: 50°, 140° et 180°. La deuxième observation est obtenue à l'aide de l'extinction de l'olivine au microscope optique à lumière polarisée et analysée. En effet, l'olivine (1) a la même extinction que l'olivine (2). Ainsi, ces informations permettent de déduire que les olivines (1-2-3) forment un seul grand cristal d'olivine.

La grande olivine est une olivine automorphe Fa<sub>3</sub> de type I. Toutefois, les bords de cette olivine sont plus riches en FeO avec 4,5 wt% contre 0,7 wt% pour son centre.

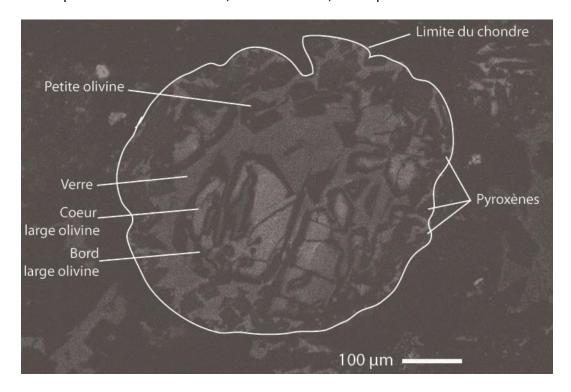


Figure 3.2. Image en cathodoluminescence du chondre de Mëzo Madaras. Les zones en gris foncé sont les zones les plus riches en FeO.

Cette olivine est parsemée d'inclusions vitreuses mesurant ~8 µm et de lacunes de cristallisation mesurant de 20 à 30 μm d'épaisseur et jusqu'à ~120 μm de long (Figure 3.1B). Les inclusions vitreuses sont de forme ovoïde et ne présentent ni minéraux fils, ni bulles de retrait. Deux types d'inclusions vitreuses pauvres en CaO (0,01 wt%) et en MgO (0,57 wt%) ont été identifiées, l'une moyennement riche en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 wt%), et l'autre abondamment riche en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~28 wt%). Les lacunes de cristallisation sont, quant à elles, orientées dans les mêmes directions que les faces de la grande olivine soit la face (001). Dans la grande olivine, de nombreuses fractures riches en fer recoupent l'olivine et les inclusions vitreuses emprisonnées dans celle-ci (Figure 3.1B). De plus, quelques inclusions vitreuses enregistrent des signes de fracturation qui décalent les murs de l'olivine hôte (Figure 3.3). Ces fracturations sont présentes uniquement sur les bords de l'olivine dans la partie externe. C'est dans cette même zone, que certains bords de la grande olivine sont émoussés (Figure 3.3.). Pour les deux petites olivines (noté 4 sur la figure 3.1A), elles sont automorphes et de type 1 (Fa<sub>3</sub>) avec une teneur moyenne en FeO de 2,96 wt%. Elles sont, cependant, plus riches en FeO que le cœur de la grande olivine. Les deux petites olivines possèdent une inclusion vitreuse ( $\sim$ 5 µm) et des lacunes de cristallisation ( $\sim$ 30 µm; Figure 3.1C).

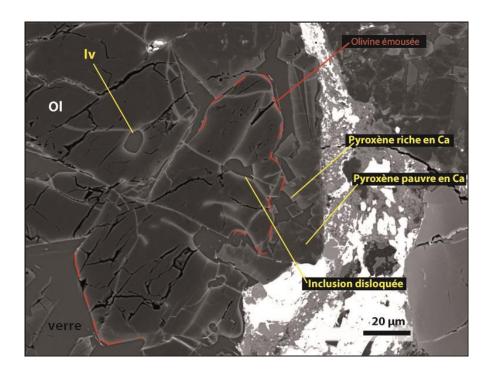


Figure 3.3. Image MEB de la bordure du chondre de Mëzo Madaras avec la grande olivine (OI) et les pyroxènes. En pointillé rouge: le contour de l'olivine automorphe en bas et émoussée en haut. Iv: inclusion vitreuse.

L'étude des angles inter faciaux dans les cristaux automorphes de l'olivine permet de retrouver l'orientation de l'olivine (Deer et al., 1963; Dowty, 1980a, 1987; Welsch et al., 2013). Ici, la mesure des angles (± 5°) a permis de montrer que la grande olivine est dans le plan (0kl) et que les faces (010) sont de petite taille contrairement à la face (001) (Figure 3.4). Les faces (010) sont même par moment absentes, c'est-à-dire qu'elles ne s'expriment pas systématiquement pour constituer la forme du grand cristal d'olivine. Les deux petites olivines sont localisées dans le plan (hk0).

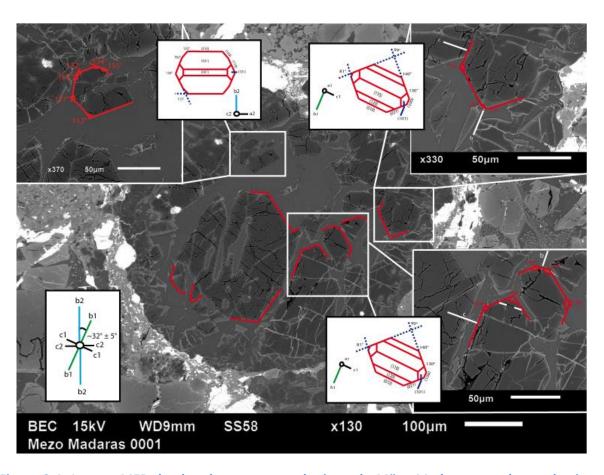


Figure 3.4. Images MEB du chondre macro-porphyrique de Mëzo Madaras avec les angles inter faciaux associés avec l'orientation des cristaux d'olivine (Welsch et al., 2013).

#### 1.3. Pyroxènes du chondre de Mëzo Madaras

Autour des olivines automorphes, des pyroxènes pauvres en Ca sont présents en bordure du chondre avec des surcroissances de clinopyroxène (en bleu foncé sur le schéma interprétatif Figure 3.1A; Figure 3.3). Les surcroissances de clinopyroxène possèdent des teneurs en Ca autour de ~18,27 wt%. La taille des pyroxènes pauvre en Ca varie entre 10 et 100 µm pour les plus larges. Ces pyroxènes sont principalement présents autour de la large olivine, et sont localisés entre l'olivine et le bord du chondre. De plus petits pyroxènes à faible teneur en Ca sont localisés à l'extrémité de l'axe le plus long du chondre. De très rares pyroxènes pauvres en Ca ont crû dans la continuité de la face d'une olivine (Figure 3.5A). À l'intérieur des pyroxènes pauvres en Ca, aucune inclusion magmatique n'est présente, à l'inverse de quelques lacunes de cristallisation localisées généralement au centre du cristal et qui est une morphologie symptomatique des cristaux squelettiques ou creux (Figure 3.5A) et de quelques fractures présentes dans les pyroxènes. Ces fractures sont parallèles les unes aux autres. La texture pœcilitique n'est pas présente entre le pyroxène pauvre en Ca et l'olivine, puisque aucune olivine ne se trouve à l'intérieur des pyroxènes à faible teneur en Ca.

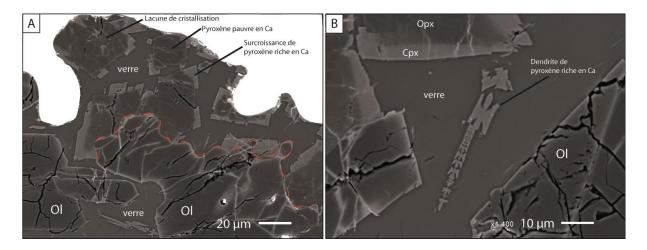


Figure 3.5. Images MEB des pyroxènes du chondre de Mëzo Madaras; A. Pyroxènes pauvres en Ca (Opx) avec surcroissance de pyroxènes riches en Ca (Cpx) dans la partie supérieur du chondre; La ligne en pointillée rouge : limite de la grande olivine (1-2-3). B. Dendrites de pyroxène riche en Ca dans le verre du chondre.

Les clinopyroxènes sont présents sous deux aspects : (1) de petits cristaux de clinopyroxène (20-30  $\mu$ m) et (2) des surcroissances autour des pyroxènes à faible teneur en Ca. Les petits clinopyroxènes présents dans le verre ont une morphologie dendritique (Figure 3.5B). Ces pyroxènes sont composés de petites unités avec des angles rentrants.

# 1.4. Oxyde dans le chondre de Mëzo Madaras

À l'intérieur du chondre, quelques oxydes sont présents (<25 μm). Ils sont principalement présents dans la large olivine. Leurs formes peuvent être arrondies ou irrégulières. Deux types d'oxydes existent (1) un riche en Fe et Ni avec une teneur en FeO total à 88 wt% en pour une teneur en NiO à 12 wt% et (2) un riche en Fe et S avec 30 wt% pour le S et 70 wt% pour le FeO total. Il peut s'agir initialement d'alliages métalliques de Fer et de Nickel qui ont été oxydés car l'oxygène est présent en grande quantité.

#### 1.5. Verre dans le chondre de Mëzo Madaras

Le verre présent autour de l'olivine est limpide. En microscopie optique, le verre possède une teinte légèrement rose. La teinte reste homogène au centre du chondre. Toutefois, la teinte rose du verre s'éclaircit en bordure du chondre. En lumière polarisée et analysée, ce verre est isotrope, sans spherulite, ce qui suggère qu'il n'y a pas eu de dévitrification dans le verre. Cette observation est aussi faite au MEB. De l'olivine et du pyroxène dendritique sont présents à l'intérieur du verre avec une microstructure composée de petites unités à angles rentrants (Figure 3.5B). Les dendrites de pyroxène riche en Ca mesurent entre 20 et 60  $\mu$ m de long.

Après analyse, La composition du verre montre des concentrations très pauvres en Ca dans l'ensemble du chondre (avec 0,13 wt% pour la teneur la plus élevée). La composition du verre est similaire au verre pauvre en Ca analysé dans les inclusions vitreuses de la large olivine. En plus de la faible teneur en Ca, le verre localisé près de la bordure du chondre, est plus riche en  $Al_2O_3$  et  $Na_2O$  et plus pauvre en  $SiO_2$ .

# 2. Expériences simulant le réchauffement d'un chondre macro-porphyrique

La série d'expériences effectuée dans le cadre de l'étude de ce chondre est une série dynamique identique aux expériences en superliquidus avec un refroidissement lent (2 °C/h). La différence par rapport aux expériences permettant de reproduire la texture macroporphyrique, réside dans le fait que la charge subit une réchauffe à vitesse de réchauffement constante (100 °C/h) avec une température de fin variable (protocole n°7 du tableau 2.2, chapitre II). Elle a pour but d'observer les effets d'un épisode de réchauffement sur les olivines et le verre préexistants. Cela permet de comprendre si l'histoire de la formation du chondre de Mëzo Madaras s'est faite en plusieurs étapes ou en une fois.

En fonction de la température de réchauffement, deux groupes peuvent être distingués.

Le premier groupe correspond à des expériences avec un réchauffement à haute température (1350 et 1450 °C). Les deux ou trois grandes olivines initialement cristallisées lors de la descente en température conservent, après l'épisode de réchauffement, leurs formes automorphes (500-1000  $\mu$ m) ainsi que de grandes lacunes de cristallisation (~100  $\mu$ m) et des inclusions vitreuses (<50  $\mu$ m). Pour une réchauffe jusqu'à 1350 °C, les bords des olivines sont nets. En revanche pour la réchauffe à 1450 °C, les bords des olivines sont émoussés. Le verre de ces expériences est isotrope et ne contient pas de cristaux dendritiques. Le verre ne montre pas de signe de dévitrification.

Le deuxième groupe correspond à des expériences avec un réchauffement à relativement basse température (1250 °C). Les quelques grandes olivines automorphes (500-1000  $\mu$ m) sont toujours présentes et elles contiennent de grandes lacunes de cristallisation. En revanche, les charges possèdent beaucoup de cristaux dans la mesostate et dans les lacunes de cristallisation (Figure 3.6A et B). Il s'agit de cristaux d'orthopyroxènes (>25  $\mu$ m) et de petits cristaux (>5  $\mu$ m) s'apparentant aux anorthites. Cependant, la taille de ces cristaux est trop petite pour définir leur nature exacte. Leur composition chimique moyennée est la suivante : 52 wt% de SiO<sub>2</sub>, 27 wt% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14 wt% de CaO et 7 wt% de MgO. La présence de ces petits cristaux donne une teinte laiteuse à la charge en microscopie optique. Le verre semble être dévitrifié, et cette observation est confirmée au MEB. Il est de plus important de souligner que les bordures de ces olivines ne sont pas nettes et présentent une bordure d'orthopyroxène plus claire (figure 3.6C et D).

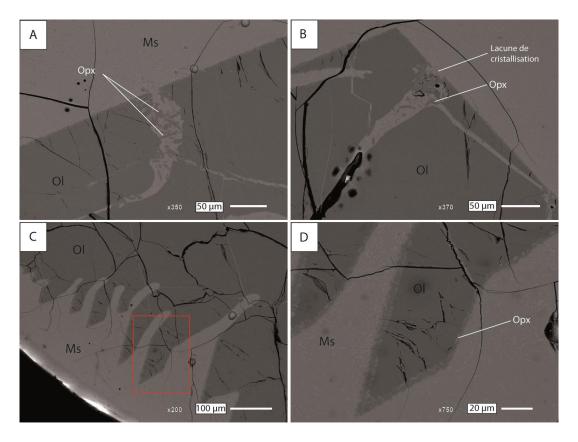


Figure 3.6. Images MEB des charges avec la réchauffe à 1250 °C; A et B des lacunes de cristallisation comblées par des orthopyroxènes (Opx) et de petits cristaux riches en Al et Ca; C et D des lacunes de cristallisation en "fingered interface" (Laumonier et al., 2019) avec une bordure de microlithes d'orthopyroxène. Ol: olivine; Ms: mésostase.

#### 3. Histoire du chondre de Mëzo Madaras

#### 3.1. Formation des olivines

Afin de former une texture macro-porphyrique au sein du chondre, le liquide silicaté à l'origine du chondre de Mëzo Madaras a dû subir une surchauffe au-delà du liquidus afin de limiter ses sites de nucléation (Lofgren, 1998; Auxerre et al., in press). Le degré de surchauffe va permettre un retard à la nucléation ce qui provoquera une croissance rapide de l'olivine dans le liquide complètement sursaturé. De là, vont se former des cristaux d'olivine squelettique avec des lacunes de cristallisation. Au cours de son refroidissement, le liquide doit subir un refroidissement lent pour permettre aux cristaux squelettiques d'olivine de croître lentement et d'obtenir une morphologie automorphe traduisant un retour vers l'équilibre entre le liquide et le cristal. Les cristaux alors formés, vont devenir automorphes mais vont garder des reliques de leur croissance rapide telles que les lacunes de cristallisation (Auxerre et al., in press).

La texture macro-porphyrique du chondre impose donc au premier ordre un épisode thermique de haute température qui doit être supérieur à la température liquidus et qui doit être suivi par un épisode de refroidissement lent. Néanmoins, dans le détail, l'histoire thermique pourrait être plus complexe et le chondre pourrait avoir subi plusieurs évènements thermiques et donc des épisodes de réchauffements ? La série d'expériences réalisées plus tôt permet d'apporter une réponse. En effet, les expériences faites à l'aide du four vertical sur les effets des réchauffements montrent que lorsque la charge subit un faible réchauffement, le liquide (ou le verre) résiduel cristallise. En revanche lorsque la température du réchauffement dépasse la température d'apparition de l'orthopyroxène, le liquide (ou le verre) reste vitreux. Néanmoins, à des températures très élevées, les olivines commencent à se dissoudre. Ces expériences suggèrent ainsi deux hypothèses possibles pour l'histoire thermique du chondre de Mëzo Madaras:

- 1. Une histoire thermique simple avec un seul évènement thermique suivi d'un taux de refroidissement lent.
- 2. Une histoire thermique complexe débutant par l'histoire thermique simple présentée en (1) et serait suivie par un réchauffement terminal supérieur à la température de dissolution de l'orthopyroxène afin d'obtenir une mésostase totalement vitreuse.

### 3.2. Interaction avec le gaz Nébulaire

La localisation préférentielle des pyroxènes pauvre en calcium à la périphérie du chondre, ainsi que la présence de textures de dissolution de l'olivine dans les zones où se situent les pyroxènes suggère une interaction entre le chondre et un gaz enrichi en SiO d'origine nébulaire (Sears et al., 1996; Tissandier et al., 2002; Libourel et al., 2006). L'enrichissement en silice de la mésostase du chondre induit une dissolution partielle de l'olivine en faveur de la formation des pyroxènes. Il s'agit d'une réaction péritectique.

Cette zonation minéralogique montre que ce chondre évolue dans un système ouvert. Comme le gaz nébulaire entoure l'ensemble du chondre, la réaction à lieu aux bords de celui-ci. Une couronne de pyroxène a pu ainsi se former entre les olivines et l'extrémité du chondre. Certains secteurs du chondre sont moins abondants en pyroxènes (c'est notamment le cas dans la partie en bas à gauche) cela peut s'expliquer de deux manières. La première : n'ayant pas ou très peu d'olivines à proximité, la réaction n'a pas pu se produire ou modérément. La deuxième : le chondre a pu subir une destruction partielle au cours de son évolution.

Certains arguments pétrographiques viennent suggérer que les pyroxènes pauvres en Ca auraient grandi avec un retard à la nucléation. Un des arguments est notamment la présence de lacunes de cristallisation dans certains pyroxènes.

### 3.3. Oxydation du liquide

La large olivine possède une bordure riche en FeO. Cette bordure riche en FeO est présente sur l'ensemble de l'olivine. L'origine de cette bordure s'explique généralement par l'oxydation des billes de métal qui enrichissent le liquide de la mésostase en FeO (Connolly et al., 2008; Schrader et al., 2008; Ruzicka et al., 2008; Villeneuve et al., 2015). Ces conditions oxydantes provoquent un déséquilibre chimique entre l'olivine magnésienne et le liquide riche en FeO ce qui induit la dissolution de l'olivine magnésienne dans un premier temps puis la formation d'une couche d'olivine ferreuse en bordure des olivines. La diffusion du FeO dans l'olivine est rapide (dizaines de  $\mu$ m/min), par conséquence, le système a du se stopper assez rapidement afin de conserver le cœur de l'olivine pauvre en FeO (Kuo and Kirkpatrick, 1990; Villeneuve et al., 2015).

Il est important de noter que les bordures d'olivine proches de la couronne de pyroxène sont, elles aussi, riches en FeO et elles sont impactées par la dissolution de l'olivine provoquée par la réaction péritectique qui a lieu dans les alentours de la bordure du chondre. Cette observation suggère que l'oxydation du liquide a eu lieu avant la formation des pyroxènes pauvre en Ca par interaction avec le gaz environnant.

#### 3.4. Fracturation de l'olivine

Des fractures ont été observées dans la grande olivine. Elles sont bien visibles dans les inclusions vitreuses et les lacunes de cristallisation où les murs de l'olivine hôte sont décalés (Figure 3.3). Dans ces inclusions et le verre entourant l'olivine, le verre n'est pas affecté par la fracturation de l'olivine. Par conséquence, la fracturation visible dans le chondre a du se réaliser lorsque le liquide résiduel dans l'inclusion était encore liquide et non vitreux. De plus, la fracturation est visible aussi dans la grande olivine. En effet, au sein de l'olivine deux zones sont décalées d'une 20aine de µm (Figure 3.3). La fracture recoupe la bordure riche en FeO et la dissolution de l'olivine provoquée par la réaction péritectique (Figure 3.7). Cette observation laisse suggérer que la fracturation qui a affecté l'olivine s'est produite après l'oxydation du liquide et la réaction péritectique mais avant que le liquide se refroidisse complètement (Figure 3.7). Les dendrites de clinopyroxènes montrent des signes de décalage pouvant être rattaché à la fracturation observée dans la grande olivine (Figure 3.5B). Cependant, d'autres indices montrent que le clinopyroxène s'est formé après la fracturation de l'olivine. Ces deux observations laissent suggérer que la fracturation observée dans l'ensemble du chondre est contemporaine de la formation des clinopyroxènes. La fracturation est provoquée par un choc suffisamment important pour fracturer une olivine (choc entre chondre ou corps parents).

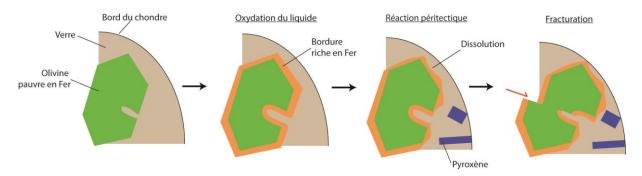


Figure 3.7. Schéma interprétatif de l'épisode de fracturation sur la grande olivine ferreuse du chondre de Mëzo Madaras.

#### 3.5. Nouvelle nucléation

Suite à l'oxydation du liquide et à la formation de pyroxènes pauvres en Ca, une nouvelle génération de nucléation permet la surcroissance de clinopyroxènes autour des pyroxènes pauvres en Ca et la croissance de dendrites de clinopyroxènes. Les surcroissances sont parfois en contact même de l'olivine mais toujours dans la zone extérieure du chondre (entre olivine et bord). Les dendrites de pyroxènes riches en Ca viennent suggérer que la nucléation s'est faite en deux temps et que les cristaux de pyroxènes riches en Ca déjà présents n'étaient pas suffisants pour limiter la sursaturation du liquide. La dernière étape de nucléation se traduit par la cristallisation de petits cristaux dendritiques de pyroxènes riches en Ca mais également par la croissance de nouveaux petits cristaux d'olivines dendritiques. Ces petits cristaux dendritiques sont localisés au centre du chondre et uniquement dans les zones où de grandes plages de verre sont présentes. Ces dendrites sont probablement provoquées par un refroidissement rapide.

#### 3.6. Altération et lessivage

Les surcroissances de pyroxènes riches en Ca se situent généralement autour du pyroxène à faible teneur en Ca. Cependant, l'absence de Ca dans le verre de la mésostase ainsi que dans les inclusions vitreuses de la grande olivine pose problème. En effet, les analyses des verres (mésostase et inclusions vitreuses) montrent une teneur en CaO de 0,13 wt% pour la teneur la plus élevée. Pour expliquer la présence de pyroxène riche en Ca dans des verres pauvres en CaO, une altération aqueuse ou un lessivage tardifs du verre sont envisagés (Alexander et al., 1989; Grossman et al., 2002; Lewis et al., 2018). Ainsi, les travaux de Grossman et collaborateurs (2002) sur un chondre de Semarkona (LL3) ont montré la présence de surcroissance de pyroxène riche en Ca dans du verre propre pauvre en CaO (~3,4 wt%). Les mésostases non appauvries par ce lessivage présentaient des teneurs en CaO de l'ordre de 11 wt%. Cette étude a montré également qu'il y avait un zonage inverse dans le verre entre le Ca et le Na entre le centre et le bord des chondres. Les zones les plus externes de la mésostase étant plus appauvries en Ca par rapport à celle du cœur du chondre (Matsunami

et al., 1993; Grossman et al., 2002). Le chondre de Mëzo Madaras présente les mêmes caractéristiques avec une mésostase près des bords plus riche en Na et Al, mais pauvre en Cr et Ti (Figure 3.8).

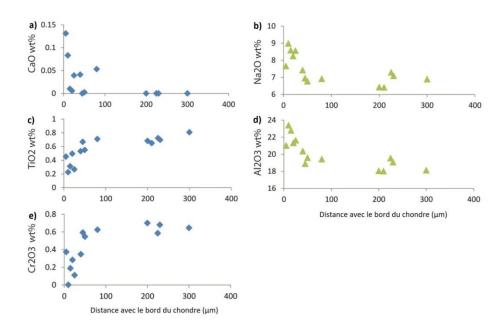


Figure 3.8. Profils de zonation dans la mésostase du CaO (a), Na<sub>2</sub>O (b), TiO<sub>2</sub> (c), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d) et du Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (e) (en wt%) en fonction de la distance du bord du chondre (μm) du chondre macro-porphyrique de Mëzo Madaras.

Le Ca reste très faible dans l'ensemble de la mésostase mais montre une légère augmentation vers la bordure du chondre. Pour certains auteurs, ces modifications peuvent provenir d'une altération aqueuse du verre provoquant le lessivage du Ca. Ce processus ne modifie pas la chimie des phases cristallines (olivine, pyroxène à faible teneur en Ca et clinopyroxène) et n'entraîne pas de dévitrification du verre, ce qui a été observé dans le chondre étudié de Mëzo Madaras. Le verre reste complètement isotrope malgré quelques dendrites. Contrairement aux études précédentes (Alexander et al., 1989; Grossman et al., 2002; Lewis et Jones, 2018), des phyllosilicates entre les pyroxènes à faible teneur en Ca n'ont pas été observés à l'échelle de la microscopie optique et du MEB utilisé. Ces transformations sont considérées comme tardives mais la préservation du verre laisse suggérer que ces transformations se sont produites à des températures au-dessus de 500 K (Matsunami et al., 1993; Mungall et Martin, 1994; Bischoff, 1998; Sears et Akridge, 1998; Grossman et al., 2002).

# 3.7. Scénario thermique du chondre de Mëzo Madaras

L'étude pétrographique associée aux résultats expérimentaux du chapitre III-1 (Auxerre et al., in press) et aux résultats présentés précédemment (III-2) permettent de proposer un scénario thermique retraçant l'histoire du chondre de Mëzo Madaras (Figure 3.9).

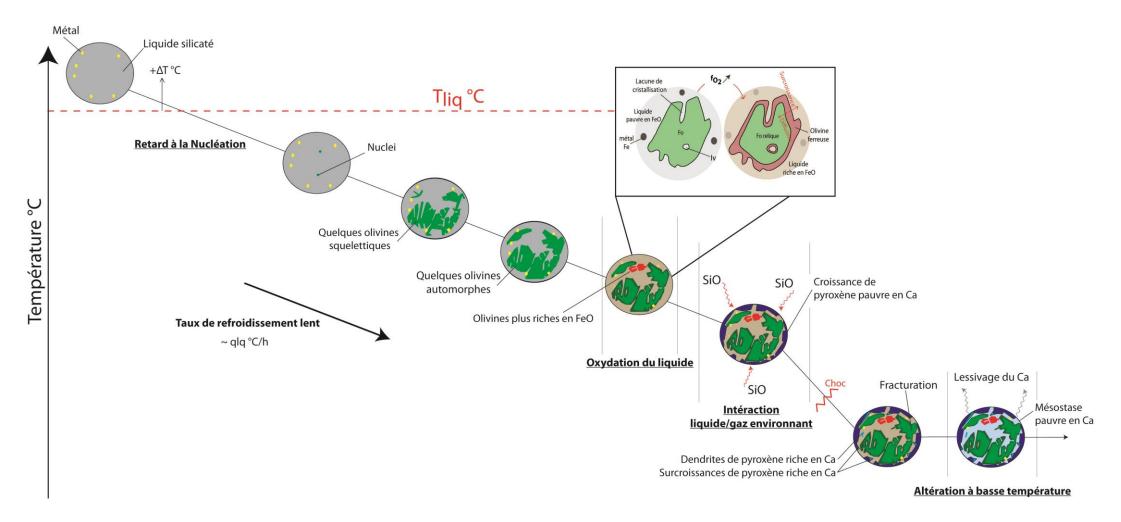


Figure 3.9. Schéma de l'histoire thermique du chondre macro-porphyrique de Mëzo Madaras, le liquide initial subit une surchauffe (+ΔT °C) puis un refroidissement lent (qlq °C/h), le fort retard à la nucléation provoque la cristallisation rapide de l'olivine (morphologie squelettique) qui évolue vers une forme automorphe mais qui conserve de grandes lacunes de cristallisation. Ensuite un épisode d'oxydation entraîne la dissolution du métal dans la mésostase ce qui enrichit le liquide en FeO (Villeuneuve et al., 2015). Après un épisode, probablement de courte durée de dissolution de l'olivine magnésienne, la continuité de la baisse de température provoque la saturation du liquide en olivine ferreuse ce qui se traduit pas la surcroissance d'olivine plus fayalitique. L'interaction avec le gaz nébulaire apporte de nouveau élément notamment du Si qui produit une réaction péritectique, c'est-à-dire un dissolution de l'olivine, et forme une couronne de pyroxènes pauvre en Ca autour du chondre (Tissandier et al., 2002). Une chute brutale de la température permet de former les cristaux dendritiques de pyroxènes riches en Ca dans le verre. En parallèle de la formation des pyroxènes riches en Ca, le chondre va subir un important choc provoquant des fracturations au sein de l'olivine. Pour finir une altération aqueuse, à basse température vient lessiver le Ca du chondre (Matsunami et al., 1993; Grossman et al., 2002).

# **Chapitre 4**

# Étude des chondres barrés: approches pétrographiques et expérimentales

Ce chapitre vise dans un premier temps à étudier des chondres barrés naturels à l'aide d'une approche pétrographique; et dans un second temps, à reproduire expérimentalement les textures particulières qui sont observées dans ces chondres barrés. Enfin, à la suite de ces différentes observations et résultats, un modèle de formation des chondres barrés est proposé.

# I. Étude Pétrographique

Dans l'ensemble de la thèse, 17 lames minces de chondrites ont été observées soit environ 2600 chondres. Les lames minces proviennent pour la plupart des collections du Museum d'Histoire National Naturelle de Paris mais aussi de collections privées de certains membres du laboratoire du CRPG. Le tableau 4.1 répertorie les différents noms des chondrites étudiées et leurs types ainsi que les proportions associées à chaque groupe de chondres. Les chondrites observées sont de type carboné, ordinaire et rumuruti avec des degrés de métamorphisme et d'altération variable.

Tableau 4.1. Proportions (en %) des différentes textures chondritiques de trois types de chondrites (ordinaire, carbonée et rumuruti); en gras: nombre total de chondres; en bleu: proportion totale pour chaque type météorites; P: chondre porphyrique; MP: chondre macro-porphyrique; RP: chondre radié à pyroxène; BO: chondre barré à olivine.

Chondrite		nbr Total chondre	P (%)	MP (%)	RP (%)	BO (%)
Ordinaire	Villedieu (H)	210	83.8	8.1	2.9	5.2
	Mëzo					
	Madaras (L)	270	86.7	5.6	4.1	3.7
	Chainpur (LL)	222	83.3	6.8	7.7	2.3
		702	84.6	6.8	4.9	3.7
Carbonée	Sahara C	101	89.1	6.9	2.0	2.0
	Felix CO	300	83.3	11.7	1.7	3.3
	Allende 1CV	71	77.5	15.5	1.4	5.6
	Allende 3	55	78.2	10.9	0.0	10.9
	Allende 4	60	75.0	16.7	1.7	6.7
	Allende 5	90	84.4	12.2	1.1	2.2
		677	81.3	12.3	1.3	5.1
Rumuruti	NWA 753 IX	139	82.7	7.2	6.5	3.6
	NWA 753-VII	20	65.0	25.0	0.0	10.0
	NWA 753-VII	71	71.8	22.5	4.2	1.4
	NWA 753-VII	88	62.5	22.7	12.5	2.3
	NWA 753-VII	150	72.0	20.0	5.3	2.7
		468	71	19	6	4

#### 1. Méthode de mesures et limite

Les chondres sont des objets sphériques et leur taille est donnée par la mesure de leur diamètre, la coupe a donc un impact important sur la taille du chondre. Cependant, certains chondres sont irréguliers, soit allongés, soit cassés. Dans ces cas-là, les mesures peuvent être biaisées. Pour y remédier les chondres allongés ont eu leur taille moyennée. Pour les chondres barrés cassés, les mesures des épaisseurs de barres sont considérées comme significatives alors que la taille de ces chondres barrés ne l'est pas, sauf si la cassure n'empêche pas d'estimer le diamètre réel du chondre. Il est important de noter que les chondres cassés ou les petits chondres, ne sont pas aisément visibles dans les météorites et ont pu être oubliés lors du comptage des chondres. Les proportions peuvent donc être sousestimées.

Pour les chondres barrés, il est important de les distinguer des cristaux d'olivine isolés dans la matrice et des cristaux squelettiques qui peuvent être présents dans certains chondres porphyriques. En effet, certaines olivines squelettiques observées peuvent être identifiées comme des chondres barrés. Nous avons vu précédemment (chapitre 3) que lors de croissance rapide, les olivines poussaient sous forme squelettique. Ces olivines squelettiques, dans certaines coupes, peuvent présenter des "barres" correspondant à des lacunes de cristallisation mûries. Il est arrivé que l'on retrouve des olivines squelettiques dans des chondres porphyriques, c'est le cas du chondre porphyrique de Chainpur de la Figure 4.1A Pour ce qui est des olivines squelettiques isolées, certaines ont pu être identifiées dans les chondrites, comme le montre la Figure 4.1B Elles ne doivent pas être confondues avec des chondres barrés d'olivine.

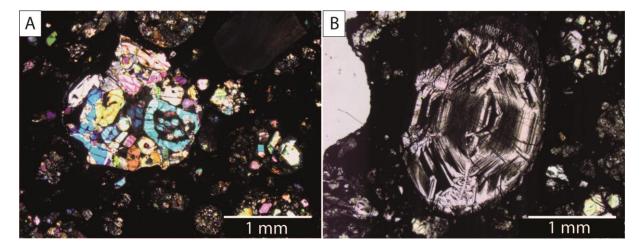


Figure 4.1. Images au microscope optique en lumière polarisée et analysée de deux composants de la chondrite ordinaire Chainpur (LL3.4) (A) un chondre porphyrique composé d'une olivine squelettique (en bleu) et (B) d'une olivine squelettique isolée.

En ce qui concerne la mesure de l'épaisseur des barres, il est important de bien observer la délimitation des barres. En effet, dans certains cas, les barres montrent des espacements entre elles si fins qu'il est possible parfois de ne distinguer qu'une seule barre au lieu de deux (Figure 4.2a). Un problème similaire peut apparaître lorsque les barres renferment en leur centre des lignes d'inclusions si denses qu'elles ressemblent de loin à un espacement inter-barre vitreux (Figure 4.2b).

De plus, la mesure des inter-barres doit se faire uniquement au sein d'un même groupe de barres de même orientation. En effet, à la jointure entre deux groupes, les épaisseurs entre les barres peuvent varier entraînant un biais dans les mesures (Figure 4.2c).

Lors de la mesure des barres, il est important de garder en mémoire que les barres sont irrégulières et que même si deux morceaux de barres orientés dans la même direction sont séparés d'une mésostase il peut s'agir d'une seule et même barre. Dans ces cas-là, il est nécessaire de mesurer la longueur de cet ensemble de barres qui correspond à une seule barre (Figure 4.2d).

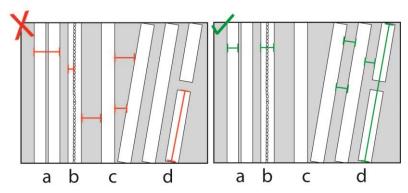


Figure 4.2. Schéma de quatre mesures à éviter (à gauche) et à faire (à droite), a: deux barres séparées par une fine mésostase; b: barre avec ligne d'inclusions; c: mesure inter-barres; d: barre discontinue.

# 2. Proportions des différents types de chondres en fonction de leurs textures

Les chondres sont traditionnellement distingués par leurs textures porphyriques et nonporphyriques. Ces deux grandes catégories de textures sont-elles même subdivisées. Ainsi la texture porphyrique au sens large regroupe les textures crypto ou micro-porphyrique (selon la technique d'observation utilisée: microscopie photonique ou MEB), porphyrique au sens strict et macro-porphyrique. Les textures non-porphyriques quant à elles regroupent les textures barrées, radiales, cryptocristallines et vitreuses. Comme explicité précédemment, le comptage des chondres peut être parfois compliqué. Néanmoins, voici les résultats obtenus en fonction des types de chondrites.

Pour les chondrites ordinaires étudiées, soit 702 chondres pour 3 météorites, la proportion de chondres porphyriques (toutes sous classification confondues) est de 91 %, et dont la

proportion de chondre non-porphyrique (chondres radiés et chondres barrés) est de 9 %. En adoptant les sous-classifications définies dans l'introduction, c'est-à-dire que les chondres macro-porphyriques ne font plus partie du groupe des chondres porphyriques, la proportion de chondres porphyriques descend à 84,6 % et celle de macro-porphyrique apparaît à 6,8 %. Les chondres barrés et les chondres radiés sont beaucoup moins présents avec respectivement des proportions de 3,7 % et 4,9 %.

Pour les chondrites carbonées, soit 677 chondres pour 3 météorites, les valeurs sont légèrement similaires bien qu'un plus fort taux de chondres macro-porphyriques (12,3 %) et de chondres barrés (5,1 %) ait été mesuré. Les chondres radiés sont quant-à-eux moins abondants (1,3 %). Les chondrites de type rumuruti, soit 468 chondres pour 2 météorites, montrent des pourcentages de chondres non-porphyriques très similaires aux chondrites carbonées soit 4 % pour les chondres barrés et 5,7 % pour les chondres radiés (tableau 4.1). En revanche, les chondres macro-porphyriques sont légèrement plus abondants avec 19,5 % des chondres.

Dans la littérature, les chondres macro-porphyriques sont très peu décrits et leur texture est généralement assimilée avec les textures des chondres porphyriques de manière générale, or, leur proportion relevée ici montre qu'elle n'est pas anodine et que les macro-porphyriques représentent une partie significative des chondres. Le faible taux de nucléation de ces chondres suggère que les macro-porphyriques ont subi une surchauffe, tout comme les chondres barrés. Ainsi la proportion de chondres ayant subi au moins un épisode de surchauffe est beaucoup plus importante que ce qui était suggéré lorsque seuls les chondres barrés et radiés étaient considérés (les chondres vitreux ou crypto-cristallin ne sont pas considérés puisque qu'ils ne représentent que 1 % dans la littérature; McSween, 1977). Ainsi, prendre en compte les chondres macro-porphyrique fait passer les proportions de 5,6 % avec les chondres barrés seuls à presque 18 % avec les macro-porphyriques dans le cas des chondrites carbonées. Cela suggère que le phénomène de surchauffe n'est pas négligeable. Pour les rumuruti, les proportions sont plus élevées avec 26,9 % de macro-porphyriques. Les chondrites ordinaires possèdent des proportions moindres mais encore significatives (15,2 %).

# 3. Chondre barrée "classique" et "non classique"

Comme cela a été défini dans le chapitre "objet d'étude", il existe deux types de chondres barrés, ceux dit "classiques" avec un monocristal et une seule direction de barres et ceux dit "non-classiques" ou "multiples" présentant plusieurs directions de barres et donc plusieurs cristaux (maximum 6 cristaux). Le but ici est de décrire et de répertorier quantitativement les caractéristiques des chondres barrés en fonction du type de météorite. Les caractéristiques considérées sont la taille des chondres, le nombre de barres présentes au sein des chondres, l'épaisseur des bordures ou encore l'épaisseur des barres. L'ensemble de ces données est rassemblé dans l'Annexe 2.

Parmi les chondres barrés, les chondres barrés "classiques", sont les plus abondants. Ils représentent environ 60 % des chondres barrés, tout type de météorites confondues. Les chondres barrés "non classiques", eux, ne représentent que 40 % des chondres barrés et ne possèdent pas plus de 6 groupes de barres distincts, soit 6 cristaux.

De plus les chondres barrés "non classiques" montrent très souvent une plus grande abondance de barres que les chondres barrés dit "classiques" (Weisberg et al., 1987). Cette relation s'explique par le fait que dans un chondre barré "classique", les barres sont unidirectionnelles et traversent de part en part le chondre. Elles prennent donc tout l'espace. Or dans un chondre barré "non classique", il y a plusieurs groupes de barres qui ont chacun leurs propres directions. Lorsque ces groupes de barres se rencontrent, ils se stoppent. Pour un chondre "non classique" il y aura donc plus de barres que dans un chondre "classique" même avec une taille similaire. Les deux types de chondres barrés vont donc être étudiés séparément.

Comme cela a été défini dans l'introduction sur les caractéristiques des chondres barrés, les chondres barrés sont composés systématiquement d'une bordure (sauf si le chondre est cassé) et de barres souvent rattachées à cette bordure. Dans cette partie, nous allons faire un bref tour des chondres barrés observés, de leur texture et de leurs caractéristiques. Au total 74 chondres barrés ont été observés, 39 dans les chondrites carbonées, 20 dans les chondrites ordinaires et 15 dans les rumuruti.

### 3.1. Formes et tailles des chondres barrés

Les chondres barrés observés dans les chondrites carbonées sont généralement arrondis et réguliers. En revanche, ceux observés dans les météorites ordinaires et les rumuruti sont très souvent allongés et irréguliers. Leurs délimitations sont très difficiles à déterminer car ils sont très souvent cassés. Les chondres provenant de chondrites carbonées présentent une grande dispersion de tailles (avec une taille maximum de 1800  $\mu$ m et un minimum de 65  $\mu$ m;

Figure 4.3). Néanmoins, les chondres barrés des chondrites carbonées sont légèrement plus grands (687 ± 369  $\mu$ m) que leurs homologues dans les chondrites ordinaires (554 ± 129  $\mu$ m). La même tendance semble apparaître si les tailles moyennes sont considérées. En revanche, les BO des chondrites carbonées sont plus grands que les BO des rumuruti (344 ± 124  $\mu$ m). Pour les chondrites carbonées, les chondres barrés "non classiques" sont plus grands que les chondres barrés dits "classiques", i.e. 942  $\mu$ m en moyenne pour les chondres barrés "non classiques" et 560  $\mu$ m pour les chondres barrés "classiques". Cette différence n'est pas observable dans les chondres des chondrites ordinaires et rumuruti, leurs chondres barrés "classiques" et "non classiques" possèdent des tailles similaires.

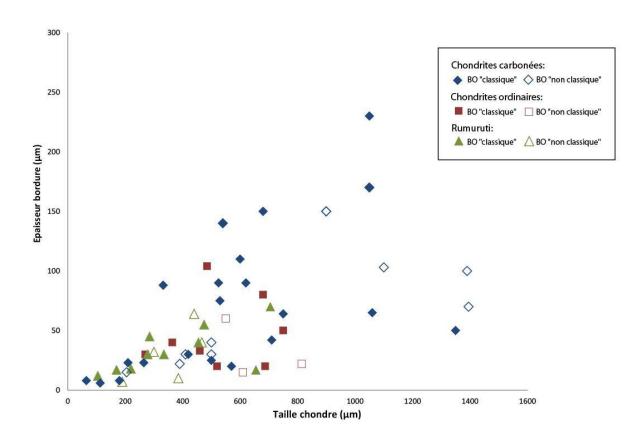


Figure 4.3. Taille des chondres "classiques" (plein) et "non classiques" (non plein) en fonction de l'épaisseur de la bordure (en µm).

#### 3.2. Bordure des chondres barrés

# 3.2.1 Epaisseur des bordures des chondres barrés

Comme cela a été montré précédemment, les chondrites carbonées montrent, par rapport aux chondrites ordinaire et aux rumuriti, les chondres barrés les plus grands ainsi que d'épaisses bordures (Figure 4.3). On peut ainsi voir que les grands chondres (>1000  $\mu$ m) possèdent des bordures de taille supérieur à 50  $\mu$ m. Pour ce qui est des chondres plus petits, les bordures varient entre 22 et 150  $\mu$ m. L'épaisseur des bordures ne semble pas cependant se corréler avec la taille du chondre quel que soit le type de météorite. Comme le montre la Figure 4.4, en dessous de 50  $\mu$ m d'épaisseur de bordure, l'épaisseur des barres ne dépassera pas les 30  $\mu$ m. Au-delà de 30  $\mu$ m pour les barres, les épaisseurs des bordures sont beaucoup plus variables, allant de 15  $\mu$ m à 350  $\mu$ m (Figure 4.4).

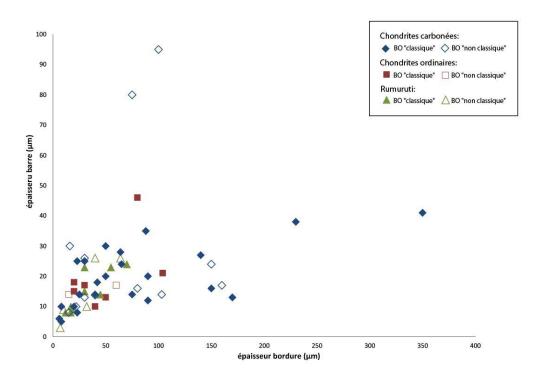


Figure 4.4. Épaisseur des bordures en fonction de l'épaisseur des barres sur trois types de météorites.

Certains chondres ne montrent pas de bordure ou des bordures très endommagées. C'est notamment le cas des chondres barrés provenant des chondrites ordinaires et rumuruti. De plus, certaines bordures peuvent avoir des épaisseurs variables et discontinues. Même si un artefact lié à la coupe de la lame mince ne doit pas être écarté, la forme générale de la bordure est parfois plus complexe qu'une simple sphère creuse (ou cercle en section) entourant le chondre, ce qui pourrait expliquer la dispersion de certaines mesures d'épaisseur. La diversité des types de bordures (épaisseur régulière ou irrégulière, bordures simple ou double) est détaillée dans le paragraphe suivant.

#### 3.2.2. Diversité des formes des bordures des chondres barrés

# 3.2.2.1. Bordures circulaires d'épaisseur constante

Dans la grande majorité des cas, les chondres barrés "classiques" et "non classiques" possèdent des bordures continues et régulières sur l'ensemble du chondre avec une épaisseur constante. Les bordures sont plus ou moins nettes sur l'extérieur en contact avec la matrice de la chondrite. Les barres sont reliées directement ou indirectement à la bordure. Lors d'un lien direct, les barres sont dans la continuité de la bordure. En revanche,

avec un lien indirect, les barres sont séparées par la mésostase du chondre. Dans ce cas-là, il est possible d'observer de petits appendices sur la bordure en direction des barres.

# 3.2.2.2 Bordures sub-circulaires d'épaisseur irrégulière

La morphologie de la bordure de certains chondres barrés est très irrégulière (Figure 4.5A-C). En effet, la bordure peut présenter des variations d'épaisseur (20 à 10  $\mu$ m) qui donnent un aspect "ondulé" ou en "boudin" à la bordure. Cette "oscillation" est présente aussi bien dans la partie interne qu'externe de la bordure du chondre (Figure 4.5 B-C). Cette succession de bordures épaisses et fines semble correspondre aux jonctions avec les barres d'olivine et la mésostase. La bordure épaisse est associée avec les barres d'olivine et la bordure fine est associée aux zones à mésostase (verre). Il faut cependant noter que les barres et la bordure ne sont pas toujours reliées entre elles. Dans ce cas-là, les barres et la bordure sont séparées par la mésostase du chondre. C'est exactement à ces endroits que la bordure forme une bosse vers l'intérieure et l'extérieur du chondre augmentant ainsi l'irrégularité de la morphologie de la bordure (Figure 4.5 B et C). A l'opposé, certaines zones sont tellement fines que la bordure apparaît discontinue (Figure 4.5 C). Des lacunes de cristallisation peuvent être présentes dans les bordures.

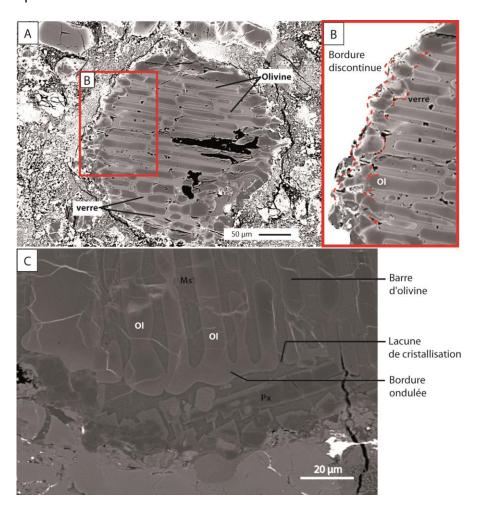


Figure 4.5. Images MEB de deux chondres barrés; A. et B. chondre barré et sa bordure discontinue interne et externe (ligne rouge en pointillée) dans la chondrite carbonée Félix; C. chondre barré

montrant une bordure ondulée dans la chondrite ordinaire Mëzo Madaras. Ol: olivine; Ms: mésostase.

#### 3.2.3. Chondres barrés à double bordure

Deux grands types de double bordure ont été observés : les doubles bordures séparées par de la mésostase plus ou moins cristallisée et les doubles bordures délimitées par des inclusions.

# 3.2.3.1 Double bordure séparée par de la mésostase

Les doubles bordures séparées par de la mésostase sont facilement repérables, que ce soit en microscopie optique (Figure 4.6 A-B) ou au MEB (Figure 4.6 C-D). Les deux bordures sont généralement séparées par de la mésostase plus ou moins cristallisée. Elles sont souvent observables seulement dans une zone du chondre. Bien que les bordures soient disjointes dans certaines zones, les barres à l'intérieur du chondre semblent reliées aux deux bordures. La Figure 4.6 C et D montre des barres reliant les deux bordures séparées par la mésostase.

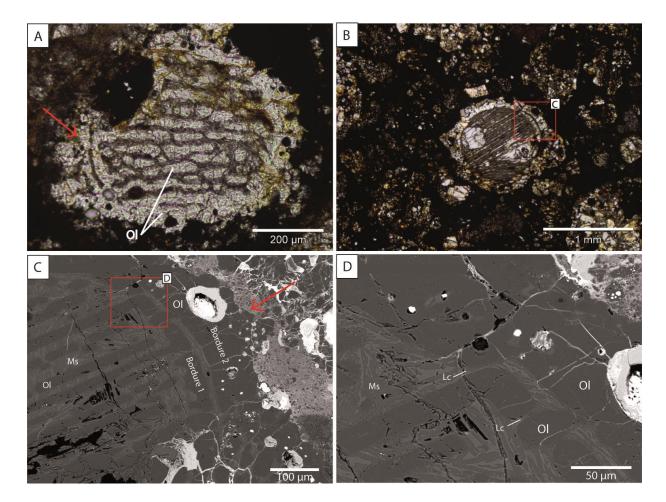


Figure 4.6. Images MEB de deux chondres barrés provenant de météorites carbonées; A. chondre barré de la chondrite carbonée DaG 430 avec la double bordure à gauche (flèche rouge), B. C. et D.

chondre barré de la météorite Sahara avec la double bordure (flèche rouge). Ol: olivine; Ms: mésostase; Lc: lacune de cristallisation.

# 3.2.3.2 Doubles bordures délimitées par des inclusions

Le deuxième cas de figure de double bordure est plus difficile à observer, car il s'agit en première approximation, d'une simple bordure mais qui contient un niveau tellement riche en inclusions ou en petits minéraux que ce niveau semble marquer une frontière au sein de la bordure. C'est la raison pour laquelle ce type de bordure est considéré comme une double bordure.

Certains auteurs ont observé des inclusions vitreuses dans des chondres barrés (Kurat et al., 1997; Varela and Kurat, 2009; Florentin et al., 2017). Il s'agissait d'inclusions vitreuses isolées composées de bulles de retrait localisées dans les barres des olivines et les bordures. Ces inclusions vitreuses sont qualifiées d'inclusions primaires et se sont formées lors de la formation du cristal (Schiano, 2003). Lors de la formation des dendrites, des inclusions primaires alignées peuvent être piégées formant des successions d'inclusions dans les barres à la suite du mûrissement (Faure et al., 2003a; Faure et Schiano, 2005). Cependant, aucun "niveau riche en inclusions" tout le long de la bordure n'a été décrit dans la littérature. Il s'agit pourtant de quelque chose de non anecdotique dans les BO.

Ces niveaux d'inclusions sont aisément repérables sur une lame mince avec un microscope pétrographique, en revanche, au MEB ou sur section polie épaisse, ces objets peuvent passer facilement inaperçus. Les inclusions présentes dans ces bordures sont plus petites (<5 µm) que celles observées dans les barres des BO. Cela peut-être dû à la morphologie sphérique des BO qui ne permet pas de bien distinguer les inclusions. Cependant, il est quand même possible de distinguer les inclusions individuellement au microscope optique (Figure 4.7 A et B). Malheureusement, il est très difficile de distinguer s'il s'agit d'inclusions vitreuses ou d'inclusions fluides, la limite de résolution est trop petite. Ces inclusions peuvent être qualifiées d'inclusions primaires puisqu'elles sont régulières dans la bordure. Les inclusions peuvent avoir des formes assez variables, elles n'ont pas forcément une forme arrondie. Parfois, les inclusions sont reliées les unes aux autres, elles forment, dans ce cas, plus qu'une seule et même inclusion, constituant une ligne continue dans la bordure (Figure 4.7 D).

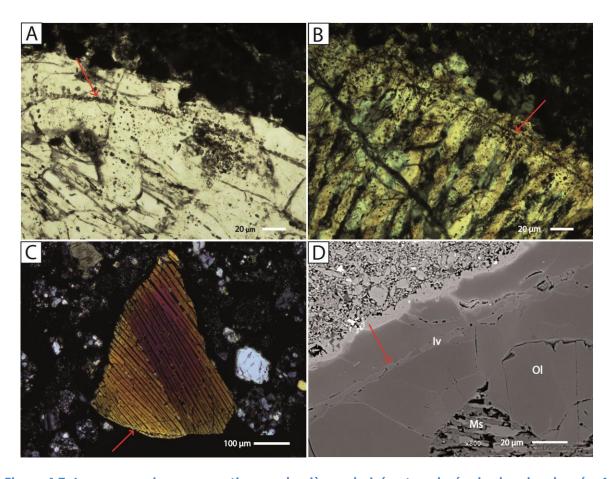


Figure 4.7. Images au microscope optique en lumière polarisée et analysée de chondres barrés; A et B. deux chondres barrés d'Allende météorite carbonée (CV3) avec le niveau d'inclusions (flèche rouge), C et D. deux chondres barré de Félix météorite carbonée (CO3) avec des inclusions allongées. Ol: olivine; lv: inclusion vitreuse; Ms: mésostase.

Un autre type de disposition d'inclusions a été également mis en évidence. Il s'agit d'inclusions orientées perpendiculairement à l'allongement de la bordure (Figure 4.8 A-B). Elles forment comme une "couronne" dans la bordure (Figure 4.8). Cette morphologie est peut-être due simplement à une coupe particulière par rapport au premier type d'inclusions décrit.

Il est important de souligner que l'ensemble des chondres barrés possédant ces niveaux d'inclusions ne s'observe que dans les chondrites carbonées. L'absence de ces inclusions dans les chondrites ordinaires et rumuruti peut venir de la mauvaise conservation des chondres dans les météorites que nous avons étudiées. De plus, la présence de ces "murs" d'inclusions pourrait renforcer la fragilité des bordures des chondres.

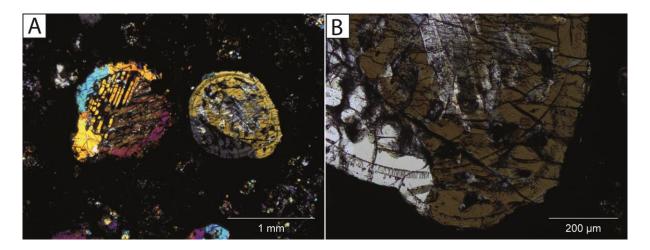


Figure 4.8. Images au microscope optique en lumière polarisée et analysée de deux chondres barrés "non classiques" de la météorite carbonée Allende CV3 avec bordure composée d'un niveau d'inclusions.

# 3.2.3.3 Origine des doubles bordures

Les doubles bordures observées sur certains chondres barrés peuvent résulter de différents mécanismes. Dans plusieurs de ces modèles, les chondres avec une double bordure peuvent être qualifiés de chondres composés (Wasson, 1995). Les modèles suivants peuvent expliquer la formation des doubles bordures et des lignes d'inclusions dans les bordures (Figure 4.9):

- (1) Fusion de poussières à grains fins après la formation du chondre barré; selon la classification de Wasson (1995) il s'agirait d'un chondre barré composé. Celui-ci est constitué d'un chondre dit primaire, barré, et d'un chondre secondaire, qui constituerait la deuxième bordure (Gooding et Keil, 1981; Wasson, 1993, 1995). Le chondre barré primaire est, après sa cristallisation, recouvert partiellement de poussières à grains fins, qui lors d'un second épisode de chauffe, fondraient et formeraient la deuxième bordure d'olivine. Dans le cas d'une double bordure, les deux bordures possèdent des compositions identiques. Il faut donc que les grains de poussière possèdent la même composition que le chondre primaire, où alors qu'une homogénéisation se produise.
- (2) "Eruption" du liquide résiduel du chondre barré primaire (Sanders et Hill, 1994); le produit d'ensemble est toujours considéré comme un chondre composé (Wasson 1995). Après la solidification de la bordure externe du chondre primaire, la masse fondue résiduelle interne a été aspirée à travers une fissure de la bordure et a formé une bordure secondaire à la surface du chondre primaire. Ce modèle semble fonctionner que lorsque la bordure secondaire est localisée dans une zone restreinte et que le chondre secondaire soit de même nature que le chondre primaire, c'est-à-dire "parent".
- (3) Cristallisation lors d'une croissance rapide; Dans les barres des BO se trouvent des inclusions vitreuses et fluides. Les inclusions vitreuses sont généralement alignées au centre

des barres. Elles se sont formées lors de la croissance rapide des dendrites (Faure et al., 2003). Le niveau d'inclusion situé dans les bordures pourrait être un indice sur la vitesse de croissance des bordures et sur les conditions de sursaturation. Les bordures des BO qui possèdent ces niveaux d'inclusion, se seraient formées lors d'une croissance rapide. Pour les autres BO qui ne possèdent pas ces niveaux d'inclusions, la croissance de la bordure se formerait par croissance lente. Cependant, il est possible qu'une bordure possède des vitesses de croissance variables au cours de sa formation. Ces différences de vitesse de croissance montreraient des conditions de sursaturation variable au sein du chondre ou dans le gaz environnant.

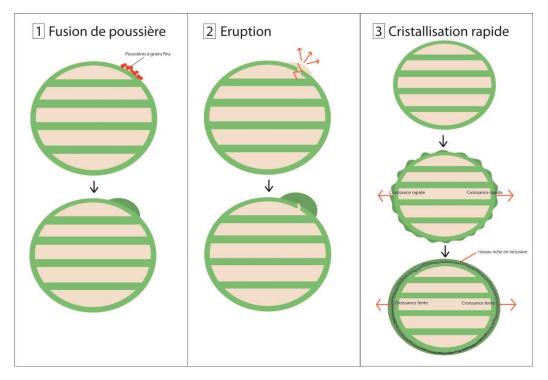


Figure 4.9. Schémas des différents modèles de formation de la double bordure; 1. Fusion de poussière; 2. Eruption via une fracture; 3. Cristallisation rapide.

#### 3.3. Barres d'olivines

Pour les 74 chondres barrés observés, les barres ont été comptées et mesurées (longueur et épaisseur). Les barres sont très souvent segmentées et il est relativement rare d'observer des barres continues traversant de part en part le chondre. Mais malgré la segmentation des barres, il est facile de déterminer la direction générale des barres et de raccorder chaque morceau à une direction de barre donnée. En effet, même si les morceaux de barres ne sont pas joints, il s'agit tout de même d'une seule et même barre. Cette observation est en accord avec le fait que les barres sont des plans qui ne sont pas complètement uniformes (Noguchi 2002).

La quantification du nombre de barres par chondres barrés met en évidence que le nombre de barres ne semble pas dépendre de la taille du chondre. En effet, le nombre de barres reste relativement stable autour de 20 barres en moyenne. Pour les BO "classique", ce nombre peut augmenter jusqu'à 50 barres.

Les barres présentent des bords nets et lisses mais elles peuvent aussi être très facturées. Dans un même type de météorite, il est possible de retrouver des chondres barrés à barres fracturées ainsi que des chondres barrés à barres non fracturées. Il ne semble pas y avoir de corrélation entre la fracturation des barres des chondrites carbonées et celles des chondrites ordinaires, bien que les chondres des chondrites ordinaires soient plus abîmés. Il est important de noter que les chondres avec des barres lisses sont plus facilement repérables au sein des chondrites. Cela peut avoir des implications sur le dénombrement des chondres barrés. D'autre part, les barres lisses peuvent présenter des facettes dont les relations angulaires sont spécifiques aux cristaux d'olivines permettant d'orienter les cristaux (Welsch et al., 2013). C'est le cas notamment du chondre barré "non classique" de Chainpur (Figure 4.10) où l'indexation des facettes de chaque groupe de barres permet de mettre en évidence que les barres ont toutes une direction commune: la direction [100]. En revanche, les désorientations observées dans le plan (011) pour les trois familles de barres mesurées expliquent bien pourquoi le terme de chondre barré "non classique" est utilisé ici.

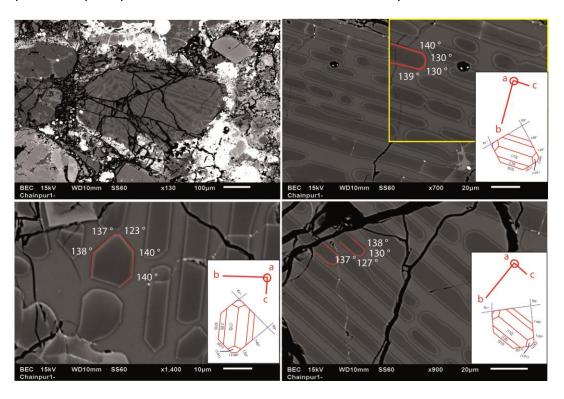


Figure 4.10. Images MEB du chondre barré de la météorite ordinaire Chainpur (LL) avec l'indexation des barres d'olivines.

Lors de l'observation des barres d'olivines au microscope optique et au MEB, deux types d'inclusions ont été déterminées: des inclusions vitreuses et des inclusions fluides (Figure 4.11). Pour ce qui est des inclusions vitreuses, malgré que ce soit les plus visibles, elles ne

mesurent pas plus de 10  $\mu$ m. Elles sont généralement de forme sphérique ou ovoïde avec des bulles de retrait. Les inclusions sont alignées dans la longueur des barres. Certaines inclusions sont cristallisées et peuvent contenir des "oxydes". Des fractures recoupent parfois les inclusions, reliant ainsi les inclusions entre elles et avec la mesostase. Pour ce qui est des inclusions fluides, elles sont uniquement visibles au microscope optique. Elles sont beaucoup plus petites (c.a.d. <2  $\mu$ m) et forment des plans d'une cinquantaine d'individus. Leurs bordures sont plus marquées et noires.

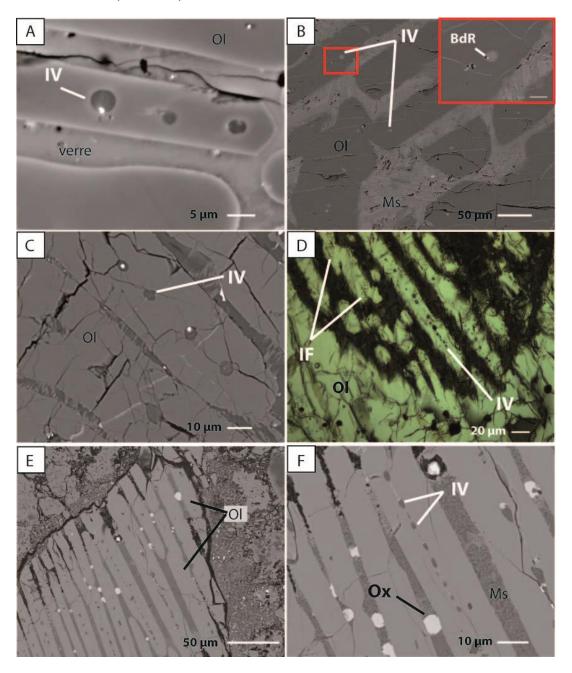


Figure 4.11. Images au MEB et au microscope optique en lumière polarisée et non analysée de chondres barrés avec des inclusions vitreuses et fluides -A. BO de la chondrite Felix, Allende, Mezo Madaras. Ol: olivine; IV: inclusion vitreuse; BdR: bulle de retrait; IF: inclusion fluide; Ox: oxyde; Ms: mésostase.

L'espace entre les barres est occupé par la mésostase qui peut être soit vitreuse, soit présenter une texture microlitique (Figure 4.11 B-C), soit très finement cristallisée (Figure 4.11 A, E-F). Il y a toujours un espace entre chaque barre, les barres ne se touchent entre elles que très rarement. La largeur de cet espace reste très souvent constante dans l'ensemble du chondre. Par contre, elles varient d'un chondre à l'autre. Comme le montre la Figure 4.12, il semble exister une tendance (corrélation) entre les épaisseurs de barres et les épaisseurs inter-barres. Très souvent, l'espacement inter-barre est inférieur à l'épaisseur des barres. L'espacement inter-barre peut être moitié moins épais que la largeur des barres. Il existe cependant quelques contre exemples qui correspondent à des chondres barrés mûris mais aussi à de gros chondres présentant peu de barres. De plus, certains chondres barrés montrent des espacements et des largeurs de barres identiques.

Pour ce qui est des chondres barrés "non classiques", leurs groupes de barres ont des épaisseurs inter-barres identiques d'un groupe à l'autre. On observe le même résultat pour les épaisseurs de barres.

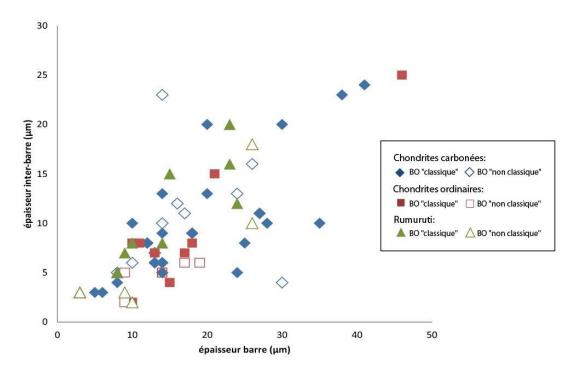


Figure 4.12. Épaisseur des barres en fonction de l'épaisseur inter-barre dans des chondres barrés de trois types de météorites.

# 3.4. Rôle de la composition initiale

Les épaisseurs des barres ont montré tout le long de cette étude une grande variabilité. Cependant, l'épaisseur des barres peut-être largement influencée par la composition du liquide silicaté (Varela et al., 2006). En effet, si le liquide a comme composition une forstérite pure (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), les barres peuvent complètement mûrir et occuper tout le chondre, ne

laissant pas ou très peu de place à la mésostase. En revanche, si le liquide n'a pas les nutriments nécessaires pour continuer la croissance des barres, elles vont cesser de croître.

Une tendance semble se détacher entre les épaisseurs des barres, la taille du chondre et le nombre de barres (Figure 4.13 et Figure 4.14). Les grands chondres semblent posséder des barres plus épaisses et plus le nombre de barres augmente plus les barres sont fines. Cela peut être vu comme une question de place et donc d'accès aux nutriments pour les barres. En effet, on pourrait suggérer que plus le chondre est grand plus il y a de nutriments pour faire croître les barres. Or, comme vu précédemment, la composition du liquide influence le mûrissement des barres. Même si un chondre est grand et qu'il possède un espace suffisamment grand pour permettre le mûrissement de ses barres, il n'en sera rien si la composition initiale du liquide ne le permet pas.

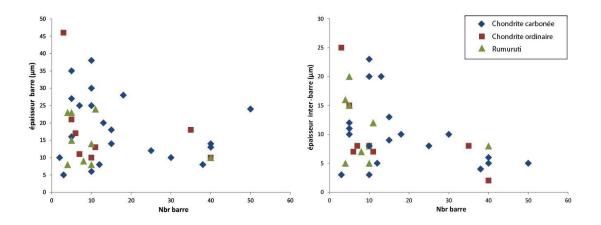


Figure 4.13. Nombre de barres en fonction de l'épaisseur des barres et l'épaisseur inter-barre pour trois types de météorites.

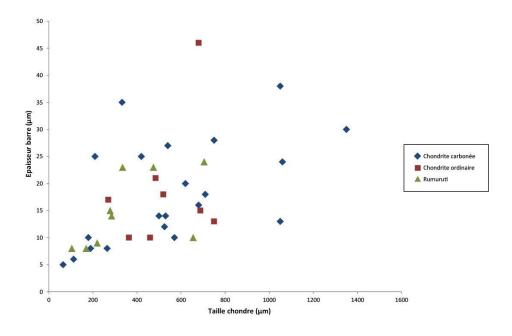


Figure 4.14. Taille des chondres barrés en fonction de l'épaisseur des barres

Dans l'étude de Varela et al., 2006, les compositions globales de BO sont variables notamment avec les teneurs en MgO (variant de 34.3 à 50.3 wt%). Ainsi la variation d'épaisseur des barres et des bordures peut-être liée à la composition du liquide des BO. Un liquide plus riche en MgO va favoriser le mûrissement des barres provoquant une épaisseur plus importante. De plus, il a été vu que les olivines de type II sont plus larges que celles des type I dans les chondres (Sears et al., 1996; Jones et al., 2018). La teneur en Fer dans le liquide a ainsi un rôle dans la croissance des olivines. En effet, afin de rééquilibrer le système suite à l'ajout de FeO dans la composition globale, des surcroissances de fayalites vont cristalliser autour des forstérites (Villeneuve, 2010).

De plus, le nombre et l'épaisseur des barres sont influencés par les vitesses de refroidissement (Kirkpatrik, 1979). Plus la vitesse de refroidissement est rapide plus les dendrites seront nombreuses et fines. Les chondres composés de nombreuses barres se sont peut-être formés lors de refroidissement rapide; par comparaison, les chondres avec peu de barres se seraient formés lors de refroidissement plus lent.

L'étude des épaisseurs des barres peut-être sensiblement affectée par de nombreux facteurs (composition, taux de refroidissement), il est donc difficile de discuter des corrélations entre les épaisseurs des barres avec celles de la bordure, celles des inter-barres ou encore de la taille du chondre.

# 3.5. Site de nucléation

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les chondres macro-porphyriques étaient des analogues aux chondres barrés du point de vue thermique car ils doivent subir une surchauffe afin de limiter leurs sites de nucléation.

Du point de vue du nombre de sites de nucléation, les chondres barrés "classiques" sont ceux comprenant le moins de site de nucléation, puisqu'ils ne possèdent qu'un monocristal. Ils sont suivis des chondres barrés "non classiques" et des chondres macro-porphyriques qui, eux, ne possèdent que 2 à 6 cristaux d'olivines. Après ces deux types de chondres, on retrouve les chondres porphyriques puis micro-porphyriques qui possèdent plus d'une 50 de cristaux (Figure 4.15).

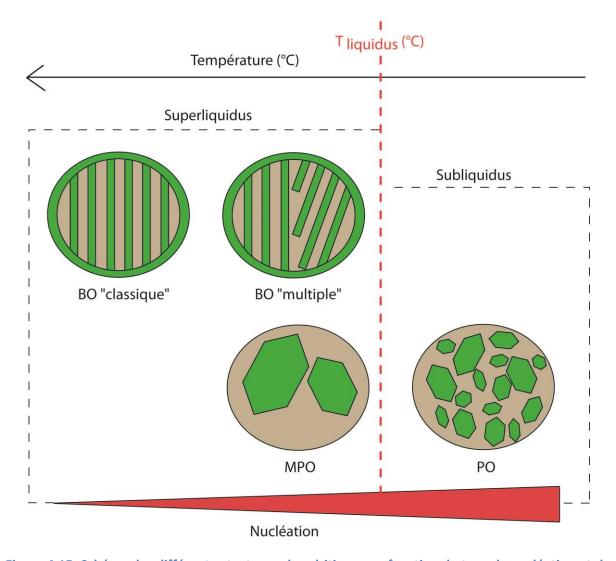


Figure 4.15. Schéma des différentes textures chondritiques en fonction du taux de nucléation et de la température; les chondres barrés (BO) "classiques" et "multiples" se forment à des températures au dessus du liquidus (T<sub>liquidus</sub>) tout comme les chondres macro-porphyriques (MPO); en dessous de la température du liquidus les chondres à textures porphyriques (PO) vont se former. Ici le BO "multiple" et le MPO possèdent deux cristaux d'olivines.

# II. Étude Expérimentale

Dans cette partie, nous allons nous pencher sur les études expérimentales qui visent à comprendre l'organisation dans l'espace des dendrites et des bordures. Les dendrites étudiées dans cette partie sont les résultats du protocole n°3 décrit dans la sous partie II.4. du chapitre 2. Dans un premier temps, l'étude sera pétrographique avec l'observation des dendrites selon plusieurs paramètres thermiques (température initiale, palier, refroidissement). Ensuite, dans un second temps, selon ces différentes observations texturales, un modèle 3D de chondre barré sera proposé puis débattu dans des modèles de formation de chondres barrés.

# 1. Pétrographie

Afin d'observer les dendrites dans l'espace, plusieurs coupes vont être réalisées. Avant de couper en deux les charges expérimentales, elles sont préalablement observées à la loupe binoculaire afin de repérer un axe préférentiel de coupe.

Pour l'ensemble des expériences réalisées à différentes conditions thermiques, les charges expérimentales présentent toutes une forme arrondie à l'exception de la base -en contact avec le graphite- qui est légèrement aplatie. Les textures dendritiques présentes dans les charges s'organisent selon des groupes de fines baguettes d'olivines parallèles entre elles entourées de verre. Plusieurs groupes de dendrites d'olivines peuvent exister et avoir des orientations différentes. Cette texture est présente dans l'ensemble des charges expérimentales. Elle peut recouvrir partiellement ou complètement la charge de dendrites laissant des champs de verre plus ou moins étendus. Entre les dendrites, des bulles sont présentes. Il s'agit d'un artéfact expérimental pouvant provenir du dégazage du graphite ou encore de l'air emprisonné dans la poudre de départ. Ces bulles sont abondantes et de tailles variables. Elles sont allongées le long des dendrites d'olivines. Il est important de signaler que c'est cet artefact expérimental qui permet d'orienter aisément les plans dendritiques dans la charge sphérique.

Les différentes vitesses de refroidissement n'ont pas d'impact sur l'organisation des dendrites. Cependant, plus la vitesse de refroidissement est lente plus les dendrites sont mûries et épaisses. Elles sont aussi moins nombreuses, ce qui s'accorde avec les études de Kirkpatrick (1979) sur l'évolution des dendrites.

#### 1.1 Dendrites

Les dendrites sont d'épaisseurs variables (20 à 50  $\mu$ m) et sont plus ou moins lisses (Figure 4.16A et B). Elles sont très riches en inclusions vitreuses et en lacunes de cristallisation. Ces inclusions sont de forme irrégulière, montrant parfois une forme de cristal négatif d'unité squelettique, comme le montre la Figure 4.16C et D sous différentes coupes. La grande majorité des dendrites peuvent traverser la charge et sont donc considérées comme complètes. Cependant, elles peuvent être fragmentées ou discontinues. Les lacunes de

cristallisation des dendrites sont probablement les causes de ces discontinuités qui peuvent être exacerbées par les effets de coupe dans les dendrites.

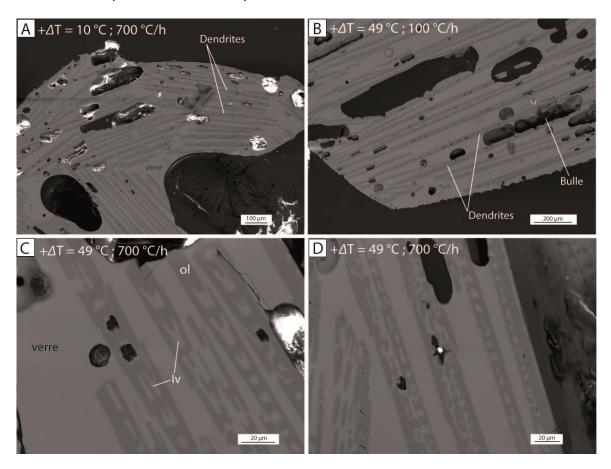


Figure 4.16. Images MEB en électron rétrodiffusé de 4 charges expérimentales comportant des dendrites; A. les dendrites sont discontinues et plusieurs groupes de dendrites existent; B. les dendrites sont continues; C. zoom sur des dendrites en forme de colombe et présentant des inclusions irrégulières; D. zoom sur des dendrites observées selon une coupe oblique et montrant des inclusions arrondies et des lacunes de cristallisation;  $+\Delta T$ : degré de surchauffe; ol: olivine; Iv: Inclusion vitreuse.

#### 1.1.1. Orientation des dendrites

# 1.1.1.1. Plan (Okl) et (hk0): baguettes de dendrites

Afin d'étudier l'organisation dans l'espace des dendrites, plusieurs observations sont nécessaires. Ces observations peuvent être visibles en surface mais aussi en profondeur.

En surface de la charge, les micros fractures vont être primordiales pour orienter les dendrites. Les dendrites d'olivine sont des feuilles, c'est-à-dire des plans de faible épaisseur, lorsqu'elles sont observées dans le plan (101). Toutes les tranches dans cette feuille correspondront à des baguettes. Par conséquent, une baguette dendritique correspond soit à des plans (0kl) ou (hk0), c'est-à-dire que la direction [010] ou sa projection sur le plan de coupe est toujours présente et sa trace (ou la projection de sa trace) est localisée dans la

largeur de la baguette. Cependant, ces traces ne sont pas forcément totalement perpendiculaires à l'allongement de la baguette. En connaissant cela, il est alors possible d'orienter les dendrites des charges expérimentales à l'aide des angles inter-faciaux de l'olivine.

Une autre technique réside dans l'observation de micros fractures (stries) dans les dendrites. En effet, au microscope optique, on a pu observer dans certaines charges des stries parallèles entre elles. Ces stries sont les traces du clivage (001) de l'olivine. La Figure 4.17 montre au MEB les stries de clivage. Ces stries ont été observées dans deux charges (Figure 4.16D et Figure 4.17B). Dans ce cas, l'ensemble des plans de dendrites semble penché dans une seule direction. Cette direction est oblique du bas vers le haut de la charge Figure 4.17 D.

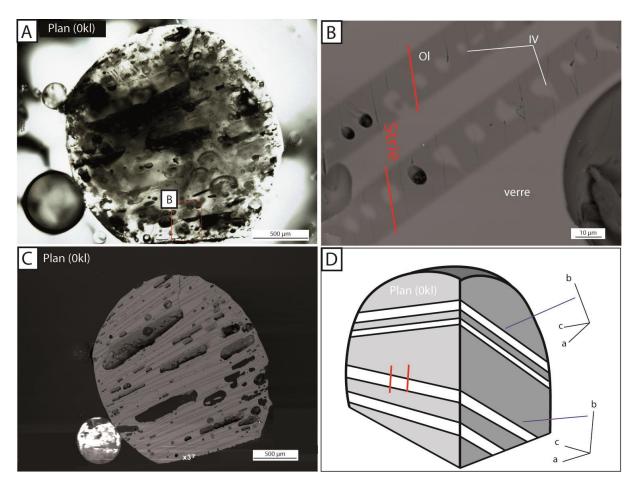


Figure 4.17. Images au microscope (A) et MEB (B et C) de la charge expérimentale à  $+\Delta T = 49$  °C et 100 °C/h avec les stries (ligne rouge sur B et D); D: Interprétation de C sur l'orientation des plans de dendrites et direction d'allongement (a); blanc: olivine; gris: verre.

Comme cela a été expliqué précédemment, les charges ont été divisées en deux parties. Une partie a été mise sous résine puis polie, et la seconde partie a été conservée. Cette dernière est utilisée pour observer la texture en profondeur afin de visualiser l'orientation des plans des dendrites. Cependant, ces plans sont difficilement observables. Pour remédier à cette

difficulté, ce sont les bulles présentes dans les charges qui ont été utilisées pour déterminer les plans de dendrites (Figure 4.18A-E). En effet, ces bulles sont généralement accolées aux plans de dendrites et marquent leurs directions d'allongement. L'absence de résine permet aussi de mouvoir la charge expérimentale et ainsi en défocalisant soit à la loupe binoculaire soit au microscope, de visualiser vraiment en profondeur l'agencement des plans de dendrites. Grâce aux bulles, toutes les textures dendritiques ont pu être orientées dans l'espace.

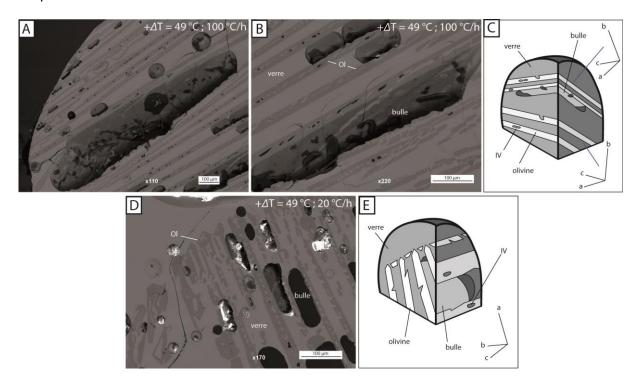


Figure 4.18. Images M.E.B. des charges expérimentales à 100°C/h (A et B) et à 20°C/h (D) et leurs schémas 3D interprétatifs avec l'organisation des barres (blanc) dans le verre (gris) dans l'espace; C. schéma interprétatif de A et B; E. schéma interprétatif de D; OI: olivine; IV: inclusion vitreuse.

#### 1.1.1.2. Les dendrites dans le plan (101)

Lors de la section des charges, une coupe a été réalisée parallèlement au plan de dendrite c'est-à-dire selon le plan (101). Les textures visibles sur ce plan sont des olivines formant de fines baguettes qui se recoupent les unes par rapport aux autres (Figure 4.19A et B). Cet ensemble forme un quadrillage de branches dendritiques d'olivines dont les directions d'élongation correspondent aux quatre directions <101> (Figure 4.19 C; Donaldson, 1976; Faure et al., 2003a). Bien que les branches dendritiques soient parfaitement distinguables dans certaines zones par l'alternance de branches cristallisées et de verres (liquide résiduel), d'autres zones présentent des domaines totalement cristallisés, c'est-à-dire sans plage de verre. Cette différence morphologique est interprétée en termes de mûrissement textural et cet épisode de mûrissement est corroboré par la présence de branches dendritiques souvent plus épaisses à leurs extrémités. Le mûrissement va donc amener au fait que certaines zones

sont complètement cristallisées tandis que d'autres zones sont totalement vitreuses. Le mûrissement des dendrites conduit à des barres discontinues. Ces discontinuités ont par ailleurs été suggérées par Noguchi (2002) dans son modèle 3D de chondres barrés. Les formes plus ou moins arrondies localisées dans les champs de verre sont des bulles qui permettent d'observer les plans de dendrites sous-jacents. Il est de plus intéressant de noter que non seulement, ce plan de coupe permet d'observer les quatre directions d'élongation des branches dendritiques, mais qu'en plus, cette coupe met en évidence que les branches dendritiques sont bien des juxtapositions de petites unités qui s'empilent selon une direction moyenne <101>. Cet empilement, initialement mis en évidence à l'échelle nanoscopique (Faure et al., 2003b), est particulièrement bien reconnaissable sur la figure 4.19D (zone entourée) avec sa morphologie en dent de scie.

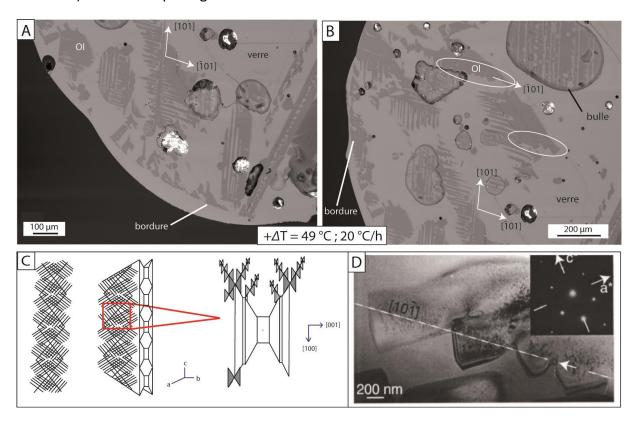


Figure 4.19. (A et B) Images MEB de la charge expérimentale coupée dans le plan d'une dendrite; (C) Schéma en 3D des dendrites d'olivines d'après Faure et al., 2003a; (D) Image MET en champs clair et son cliché de diffraction associé montrant qu'une dendrite de forstérite observée en axe de zone [010] correspond à la juxtaposition d'unités dans la direction [101] (Faure et al., 2003b); +ΔT: degré de surchauffe; OI: olivine.

Comme explicité précédemment, ces plans de dendrites sont très rarement observés car seule une coupe dans le plan (h0l) permet de bien visualiser les dendrites. Néanmoins, les critères morphologiques établis expérimentalement ont permis de faire un parallèle avec certains chondres. C'est le cas de deux chondres, un dans la météorite de Villedieu et d'un autre dans la météorite de Guenie, deux chondrites ordinaires H (Figure 4.20). Le premier chondre de Villedieu était déjà qualifié de chondre barré car une bordure et quelques barres

étaient visibles mais pour le chondre de Guenie, cette observation a permis de le classer dans les chondres barrés.

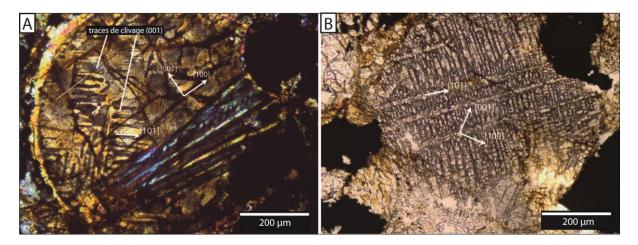


Figure 4.20. Images au microscope en lumière polarisée et analysée (A) et naturelle (B) de deux chondres barrés aux morphologies similaires au plan (101) avec un mûrissement; A. météorite ordinaire H de Villedieu et B. météorite ordinaire H de Guenie.

#### 1.2 Bordure

Toutes les charges expérimentales possèdent une bordure excepté la charge de l'expérience débutant avec un palier très court de 6 minutes. Cependant cette absence peut résulter d'un effet de coupe de la charge. Lorsque les bordures sont présentes, elles ne sont présentes que sur une surface réduite allant de 50 à 600 µm et leur épaisseur varie de 10 à 50 µm. Les bordures sont situées aux extrémités de la charge (Figure 4.21). Deux types de bordures ont été observés. Certaines bordures sont continues et lisses, d'autres sont discontinues c'est-à-dire que certains morceaux de bordure ne sont pas reliés entre eux. Ces bordures discontinues ne contiennent pas d'inclusions vitreuses, en revanche les zones de discontinuité pourraient être assimilées à des lacunes de cristallisation, qui selon le plan de coupe, apparaissent comme une rupture dans la continuité de la bordure.

La bordure forme à certains moments de longs "boudins" d'épaisseurs différentes, s'apparentant à certaines bordures observées dans les chondres barrés naturels (Figure 4.22A). La bordure discontinue, quant à elle, peut être apparentée à des bordures de chondres barrés naturels possédant des irrégularités et des lacunes de cristallisation (Figure 4.22B).

Comme on peut le voir sur la Figure 4.21B, une seconde bordure peut apparaître. Il s'agit d'une bordure se formant lors de la trempe à l'air.

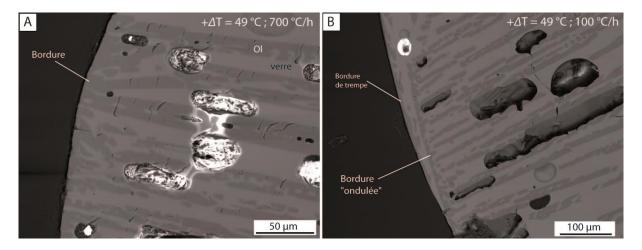


Figure 4.21. Image MEB des bordures d'olivines dans deux charges expérimentales; A: Bordure squelettique; B: Bordure "ondulée"; +ΔT: degré de surchauffe; OI: olivine.

Il est, de plus, important de noter que la charge coupée parallèlement au plan (h0l) permettant d'observer le plan dendritique (101) montre également une bordure (Figure 4.19B et C), la bordure est dans la prolongation du plan de dendrite. Il est donc plus difficile de l'observer. Cependant, une continuité est observable malgré quelques lacunes de cristallisation.

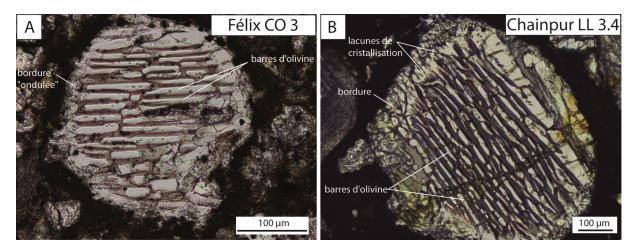


Figure 4.22. Images au microscope en lumière naturelle de deux chondres barrés de météorites A. Félix, chondrite carbonée et B. Chainpur, chondrite ordinaire avec des bordures irrégulières.

## 1.3 Relation dendrites/bordure

Entre la bordure et les dendrites certaines connexions sont observables, comme le montre la Figure 4.21. Pour d'autres bordures ce lien est absent. Cependant, il peut s'entrevoir par de petits appendices dendritiques de quelques  $10^{\text{aine}}$  de  $\mu m$  qui se détachent de la bordure (Figure 4.21B). L'absence de la connexion bordure/barres, peut-être due à la présence de lacunes de cristallisation dans les dendrites qui ne sont pas encore mûries.

Dans la charge de l'expérience surchauffée de 10 °C pendant un palier de 30 minutes, puis refroidie rapidement à 700 °C/h, une texture particulière a été observée à trois reprises. Comme le montre la Figure 4.23, les dendrites s'arrêtent au niveau d'une zone arrondie riche en verre. Au contact dendrites/verre, les dendrites sont plus denses formant une agglutination de cristallite d'olivine. De plus, certaines dendrites semblent se désorienter au contact du verre ou de cette agglutination de cristallite d'olivine. Cette agglutination semble s'apparenter à une bordure formant une unité plus ou moins continue. Cependant, cette bordure est différente de celles observées précédemment. Le côté de la bordure vers le verre n'est pas lisse et montre des extrémités de dendrites. De plus, cette bordure semble se former après la formation des dendrites.

Cette surface de verre, de par sa forme arrondie, pourrait être le haut d'une bulle avant qu'elle soit à l'affleurement.

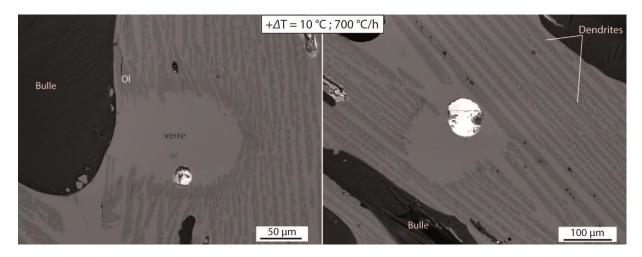


Figure 4.23. Images MEB des agglutinations d'olivine autour d'un champ de verre dans la charge expérimentale  $+\Delta T = 10 \,^{\circ}\text{C}$  et 700  $^{\circ}\text{C/h}$ ; Ol: Olivine.

Les charges des expériences avec des taux de refroidissement très lents (6 et 2,5 °C/h) ne sont plus des billes rondes mais elles sont systématiquement aplaties. D'autre part, ces charges ne contiennent pas d'olivine. Elles sont, en revanche, totalement cristallisées et les cristaux présents sont des spinelles et des cristaux riches en Al et Ca comme l'anorthite et l'hibonite (Figure 4.24). Par ailleurs, plus le taux de refroidissement est lent plus les cristaux sont riches en Al.

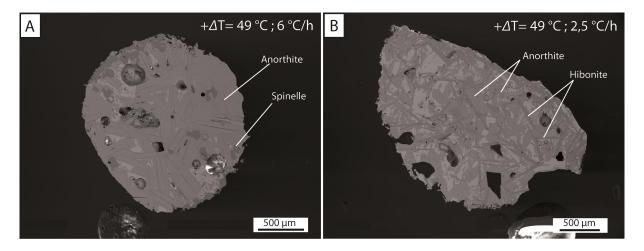


Figure 4.24. Images MEB des deux charges expérimentales à lent taux de refroidissement avec des cristaux de spinelles et des cristaux riches en Al et Ca: l'hibonite et l'anorthite.

## 1.4 La phase vitreuse

Les dendrites sont entourées de bulles de gaz et de verre. Le verre de chaque expérience a été analysé dans différents secteurs des charges: entre les dendrites, en bordure et au cœur des charges. Pour quatre expériences, il n'existe pas de variation compositionnelle selon la localisation du verre. Cependant, l'expérience avec un palier en surchauffe de 2 h et un taux de refroidissement de 10 °C/h montre une variation compositionnelle au sein de la charge (points noirs Figure 4.25. Teneur en Silice en fonction a) du rapport aluminium sur calcium et b) de la teneur d'aluminium pour des verres des expériences à taux de refroidissement (TF) variables. Rond rouge: Fo#24 composition initiale sans refroidissement; losange vert: composition des olivines. Cette charge est en grande partie vitreuse et possède une dizaine de cristaux de spinelles. Le verre analysé y est plus riche en silice à la base de la charge entre les spinelles que sur les bords de la charge.

Le rapport Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO du verre reste constant (Figure 4.25a) quelle que soient les conditions cinétiques imposées (vitesses de refroidissement s'étalant de 700 à 20 °C/h). Cela montre, que l'Al et le Ca ne s'évaporent pas au cours des expériences. En revanche pour l'expérience avec un long palier initial (2h) et un lent taux de refroidissement (10°C/h; points noirs sur Figure 4.25) le rapport Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO du verre résiduel se situe significativement sous la valeur constante obtenue précédemment avec les expériences refroidies rapidement et dont le palier initial était plus court. Cette variation peut provenir du fait que dans cette charge refroidie lentement, l'olivine n'ait pas nucléé et seul des spinelles ont cristallisé, ce qui appauvrit le liquide en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Néanmoins, même si l'aluminium et le calcium ne semblent pas être affectés par l'évaporation, la Figure 4.25b montre que les compositions des verres résiduels ne sont pas alignées sur la droite d'évolution du liquide lorsque seule l'olivine cristallise en système fermé (droite en pointillé). En effet, toutes les compositions de liquide résiduel sont

systématiquement décalées vers la gauche de la droite d'évolution à l'équilibre, montrant un appauvrissement systématique en  $SiO_2$ . De plus, avec la diminution du taux de refroidissement, les compositions tendent à s'enrichir en  $Al_2O_3$ , à l'inverse de la silice. Cette tendance montre que le système évolue en système ouvert. De plus, on peut voir que pour un même taux de refroidissement rapide, soit 700 °C/h (points rouges et bleus), mais avec une durée de palier initiale différente, la composition du verre varie. Entre les deux expériences, le temps de palier a été doublé, passant de 30 minutes à 1h. Le temps de palier semble avoir un effet sur la composition du verre.

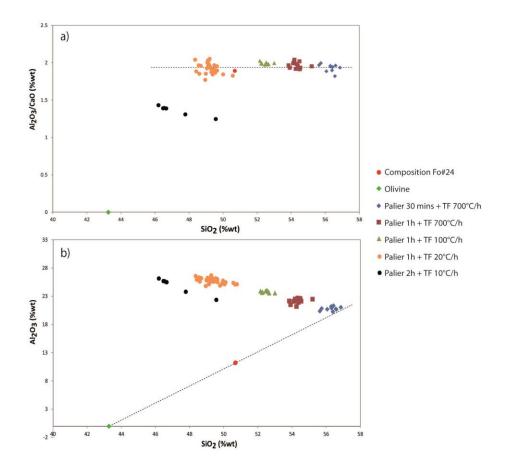


Figure 4.25. Teneur en Silice en fonction a) du rapport aluminium sur calcium et b) de la teneur d'aluminium pour des verres des expériences à taux de refroidissement (TF) variables. Rond rouge: Fo#24 composition initiale sans refroidissement; losange vert: composition des olivines.

Les variations compositionnelles des liquides suggèrent une évaporation plus ou moins importante, c'est-à-dire dépendante du temps en système ouvert. Ainsi, la teneur en silice diminue tandis que la teneur du Mg ne semble pas être influencée par les différents taux de refroidissement (Figure 4.26). Dans notre cas d'étude, la silice s'évapore plus facilement que le Mg ce qui entraîne des compositions variables, c'est pourquoi les expériences les plus longues sont celles les plus pauvres en Si (rond orange et noir de la Figure 4.25 et Figure

4.26). Le taux de cristallisation n'a pas d'impact sur la différence compositionnelle puisque la teneur de Mg est stable d'une expérience à l'autre (Figure 4.26).

Cependant, des études portant sur l'évaporation de composition CMAS (maximum à 1900 °C; Knight et al., 2009; Mendybaev et al., 2013) montrent que le silicium et le magnésium s'évaporent tous les deux à haute température. Ces deux études montrent qu'au fur et à mesure de l'évaporation, c'est-à-dire avec une durée de plus en plus longue, le liquide s'appauvrit en Mg et Si et s'enrichit en Al, se rapprochant des compositions des inclusions réfractaires (CAIs). Mendybaev explique que le temps d'incubation du liquide à haute température aura des effets sur le taux d'évaporation. En effet, pour des températures légèrement supérieures au liquidus de la composition initiale, une demi-heure suffit pour évaporer 80 % du magnésium et du silicium dans des expériences sous vide. Toutefois malgré l'augmentation du temps d'incubation, nos observations ne montrent que l'évaporation progressive du silicium.

Mendybaev et collaborateur (2013), expliquent qu'à très haute teneur de Mg, ce dernier a tendance à s'évaporer plus facilement que le Si. En revanche, cette tendance s'inverse lorsque la teneur en Mg ne dépasse pas plus 15 wt%. Toutefois, cette tendance inversée n'est pas observable dans l'étude de Knight et al., 2009. Mais les observations apportées par Mendybaev, pourraient expliquer que notre silice s'évapore beaucoup plus aisément que le Mg puisque nos teneurs en Mg sont inférieures à 15 wt%.

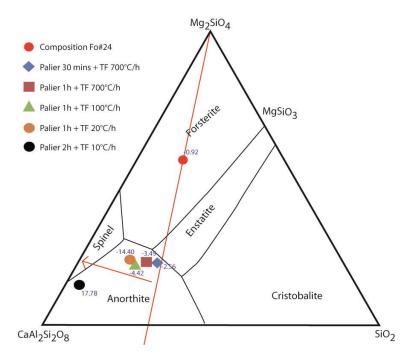


Figure 4.26 Diagramme ternaire Anorthite-Forstérite-Quartz avec la composition initiale Fo#24 et les compositions moyennes des liquides de chaque expérience dynamique; chiffres en bleu: pourcentage normatif en diopside.

Pour ce qui est de la température de surchauffe et de la pression exercées sur notre système, les impacts sur l'évaporation du Mg et du Si sont variables. Selon Knight et collaborateurs (2009), différentes températures de surchauffe (1600-1800 et 1900°C) influencent de la même manière l'évaporation. Quant à la pression environnante, elle influe considérablement le taux d'évaporation. Une pression forte en Si, entraînera au liquide, une évaporation moindre du Si (Tissandier et al., 2002). En revanche, un gaz solaire dominé par l'hydrogène provoquera des taux d'évaporation plus élevés que dans un vide primaire (Richter et al., 2002; 2007).

## 2. Modèle 3D chondres barrés

Cette partie vise à comprendre l'organisation des textures barrées/dendrites à l'aide des observations effectuées sur les objets naturels et expérimentaux réalisées au cours des deux parties précédentes. Les chondres barrés possèdent des caractéristiques générales qui seront rappelées par la suite.

Les bordures sont assez variables d'un chondre barré à l'autre, il n'existe pas de bordure type. Elles sont toujours présentes mais parfois de forme discontinue laissant par moment des lacunes de cristallisation ou des épaisseurs très fines, comme les bordures "ondulées" qui sont généralement localisées entre les barres. Il est possible que ces discontinuités soient plus abondantes dans un plan particulier des dendrites peu visibles dans les coupes, comme sur le plan (101). Du point de vue 3D, la bordure recouvre bien l'ensemble du chondre. En effet, aucune bordure partielle n'a été observée dans les lames minces de chondrites. Les observations de chondres naturels ont montré des bordures de différentes épaisseurs ou même des bordures cassées mais cela n'est pas analogue à une bordure partielle.

L'observation dans une charge expérimentale du plan de dendrites (101) a permis de rattacher cette observation à deux chondres barrés naturels, confirmant la morphologie des plans de dendrites avant et après le mûrissement. En effet, en mûrissant, les dendrites vont se dissoudre partiellement favorisant un lissage des dendrites ce qui va former les barres lisses. Ces processus de dissolution-recristallisation sont ainsi susceptibles de former des lacunes de cristallisation dans les barres.

A l'inverse des dendrites obtenues dans les expériences, les chondres naturels possèdent des dendrites mûries. Cependant, l'organisation et l'agencement des dendrites reste la même peu importe les vitesses de refroidissement. Ainsi, le couplage des informations et des observations a permis de mettre au point un modèle 3D de la structure des dendrites observées dans les chondres barrés naturels qu'ils soient "classiques" ou "non classiques" (Figure 4.27).

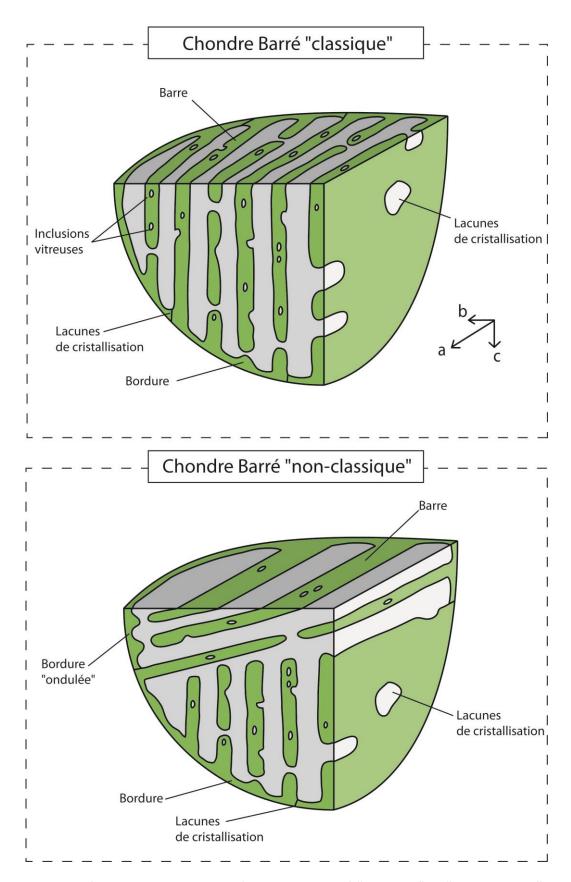


Figure 4.27. Modèles 3D de la structure d'un chondre barré "classique" et "non-classique" avec la bordure irrégulière et les barres mûries renfermant des inclusions vitreuses arrondies et des lacunes de cristallisation.

#### 3. Scénarios de formation des chondres barrés

Cette partie vise à comprendre la formation et la mise à place des textures barrées dans les chondres barrés lors de la cristallisation des billes silicatées, dans le but de proposer un ou plusieurs modèle(s) de formation des chondres barrés.

## 3.1. Histoire thermique des chondres barrés

Tout d'abord, les chondres barrés sont des billes silicatées. Ils sont composés de peu de cristaux (maximum 6 cristaux). Comme cela a été confirmé expérimentalement dans le chapitre 3 sur la nucléation de l'olivine, afin de limiter le nombre de site de nucléation, la bille silicatée doit subir une surchauffe (Lofgren, 1989; Hewins, 1983, 1989). Ensuite, pour former des dendrites plus ou moins mûries, la bille silicatée doit subir un refroidissement lent pour permettre le mûrissement des dendrites (Figure 4.28; Annexe 1).

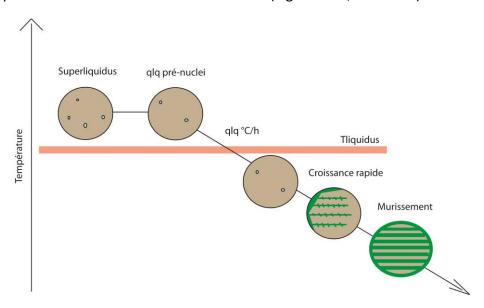


Figure 4.28. Histoire thermique des chondres barrés; La bille silicatée fondue subit une surchauffe limitant les sites de nucléation, la bille silicatée se refroidit à faible taux (quelques degrés par heure), par retard à la nucléation, les dendrites et la bordure des BO croissent et mûrissent avec le lent taux de refroidissement formant les textures BO.

#### 3.2. Scénarios de formation

Au cours du lent refroidissement de la bille silicatée, les dendrites et la bordure d'olivines vont cristalliser et avec le temps les dendrites vont mûrir en barres. Cependant, comment va s'organiser la cristallisation de la bille ? Les dendrites et la bordure sont-elles formées simultanément où l'une va-t-elle se former avant ?

Quelques modèles de formation de BO ont été proposés dans la littérature afin de comprendre l'organisation de la cristallisation. En 2004, Tsuchiyama qui a réalisé des études expérimentales, suggère que les bordures des chondres se forment par évaporation du

liquide du chondre. Par la suite, trois auteurs, Varela, Libourel et Portail proposent que la bordure continue à se former une fois le noyau des BO formé. La bordure se formerait par croissance épitaxiale (Varela, 2005a-2006, Libourel et Portail, 2018). Pour ces auteurs, la bordure et les barres se forment dans les mêmes temps. A l'aide de simulations numériques correspondant à la cristallisation des billes de forstérite fondues, Miura et collaborateurs (2012) suggèrent que la bordure et les dendrites des BO se forment grâce aux gradients thermiques présents dans la bille fondue produits lors d'un refroidissement rapide. Lors de ce refroidissement rapide, la surface de la bille va être plus rapidement refroidie et cela favorisera la cristallisation de la bordure. Les dendrites, elles, se forment dans la partie centrale du liquide. Cependant, selon des études vues précédemment (Libourel et Portail, 2018; Faure et al. in prep, Annexe 1), les BO se formeraient à la suite d'un lent taux de refroidissement. Les simulations numériques obtenues par Miura et al. peuvent donc changer en y imposant un refroidissement lent.

Afin de comprendre la mise en place chronologique, trois grands cas de figure vont être discutés:

- Si les barres se forment avant la bordure.
- Si la bordure se forme avant les barres.
- Si les barres et la bordure se forment dans le même temps.

#### 3.2.1. Si les barres se forment avant la bordure

Dans ce premier scénario, des dendrites orientées dans une même direction se forment dans le liquide silicaté. Avec le lent taux de refroidissement, ces dendrites mûrissent et forment des barres (Figure 4.29). La bordure vient ensuite se former en joignant toutes les barres entre elles. Dans ce scénario, le système est en système ouvert et, avec la formation de la bordure, le système bascule en système fermé.

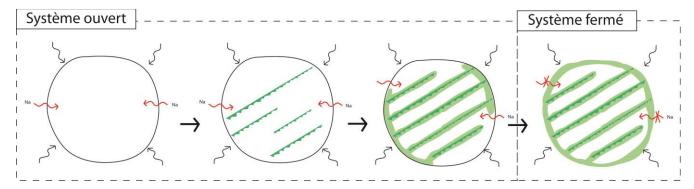


Figure 4.29. Schéma du modèle décrivant l'arrivée des barres avant la bordure dans les chondres barrés. En vert foncé: les dendrites; en vert clair: les dendrites mûrissent et forment des barres, la bordure arrive après la formation des barres. Na: Sodium

Cependant, une caractéristique des chondres barrés vient à l'encontre de ce modèle. En effet, dans un chondre barré "classique" les barres sont orientées dans une seule et même direction car il s'agit d'un monocristal, ce qui fait que l'ensemble des barres doit être rattaché dans la troisième dimension. Or dans le cadre de ce modèle, les barres sont censées être isolées ce qui ne devrait pas permettre aux barres d'avoir la même orientation. La probabilité d'avoir les mêmes directions entre des barres isolées est très faible voire infime (Figure 4.30).

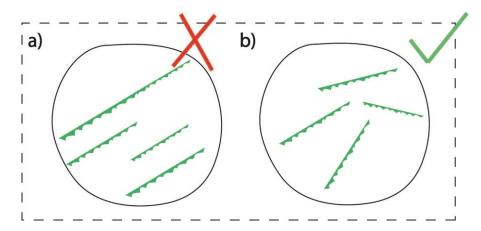


Figure 4.30. Schéma simplifié de l'orientation de dendrites. Des dendrites isolées ne peuvent pas avoir la même orientation (a), elles vont être en revanche d'orientations différentes (b).

## 3.2.2. Si la bordure se forme avant les barres

Dans ce second scénario, la bordure se forme en amont des barres d'olivine. La bordure cristallise soit par interaction avec le gaz nébulaire qui apporte du Si et Mg (Libourel et Portail, 2018) soit par cristallisation à l'interface liquide silicaté/gaz. Une fois la bordure cristallisée, les dendrites vont croître et par mûrissement former des barres (Figure 4.31). Dans ce scénario, le système évolue en système fermé du fait de la formation initiale d'une bordure continue.

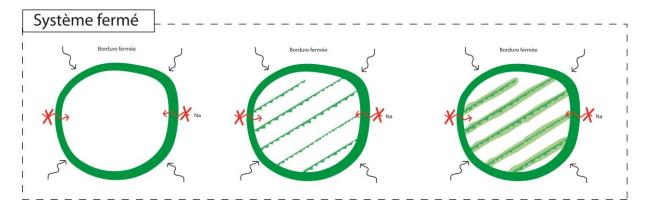


Figure 4.31. Schéma du modèle décrivant l'arrivée de la bordure avant les barres. En vert foncé: formation de la bordure, les dendrites se forment après et mûrissent pour former des barres (vert clair). Na : Sodium.

Plusieurs caractéristiques des chondres viennent remettre en question ce modèle. La première est la présence de sodium (Na) dans la mésostase des chondres barrés (Weisberg, 1987; Lofgren, 1988, 1990; Hewins, 1991; Varela et al., 2006; Libourel et al., 2006; Berlin, 2009). En effet, le Na est un élément moyennement volatil mais qui s'évapore facilement à haute température (Tsuchiyama et al., 1981, Hewins, 1989). C'est la raison pour laquelle sa présence dans la mésostase des chondres suggère qu'il se soit condensé à partir du gaz entourant le chondre lors de son refroidissement (Varela et al., 2002, 2006; Hewins et Zanda, 2012). Or si la bordure est continue et qu'elle se forme au début, le gaz renfermant le Na ne peut pas interagir avec le liquide (Libourel et al., 2006). Le dernier argument est l'orientation des dendrites. Si la bordure s'est formée avant les dendrites, c'est elle qui va imposer le sens d'allongement des dendrites. Ce qui va à l'encontre des propositions des Libourel et Portail (2018) et de Bauer (1958), qui suggèrent que les dendrites se forment dans un gradient chimique de Mg et de Si.

## 3.2.3. Si les barres et la bordure se forment en même temps

Pour le dernier scénario, la bordure et les barres se forment dans le même temps à partir d'une zone de nucléation. Les barres et la bordure croissent progressivement jusqu'à englober l'ensemble de la bille de liquide (Figure 4.32). Les barres traversent et rejoignent la bordure opposée. Dans ce modèle, le système évolue en système ouvert permettant les interactions avec le gaz environnant. Comme cela a été proposé par Libourel et Portail (2018) et Bauer (1958), les barres peuvent alors se former dans un gradient chimique de Mg et de Si au sein de la bille. Par contre, une fois la bordure formée, le système bascule en système fermé ne permettant plus l'évaporation ou la condensation du Na.

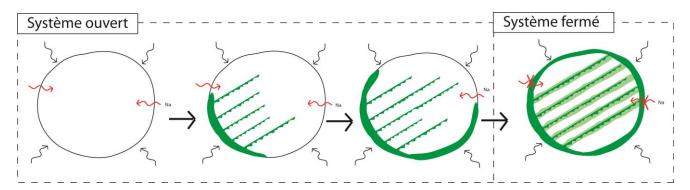


Figure 4.32. Schéma du modèle décrivant l'arrivée de la bordure et des barres dans le même temps. En vert foncé: formation de la bordure et des dendrites, en vert clair: mûrissement des dendrites en barres. Na: Sodium.

#### 3.3. Modèle de formation des chondres barrés

Le modèle proposé précédemment, avec la formation simultanée des barres et de la bordure, remplit tous les critères pour former un chondre barré. Cependant, certaines caractéristiques morphologiques et texturales observées dans les chondres barrés naturels doivent être prises en considération pour améliorer ce modèle de formation des chondres.

En effet, tout d'abord, nous avons noté une discontinuité de la bordure et des barres dans les échantillons naturels. Les lacunes de cristallisation dans les bordures, qui marquent cette discontinuité, peuvent permettre des interactions entre le gaz et le liquide. D'autre part, il est important de noter que très peu de barres traversent de part et d'autre un chondre. Certains décalages existent entre des barres d'une même direction. De telles observations peuvent s'expliquer si les croissances de dendrites d'un même cristal ont lieu, mais dans des secteurs opposés (Figure 4.33). Ces dendrites auront la même direction mais ne partiront pas du même point. Ainsi au niveau de la rencontre entre deux dendrites, il peut y avoir un décalage de quelques microns (Figure 4.33).

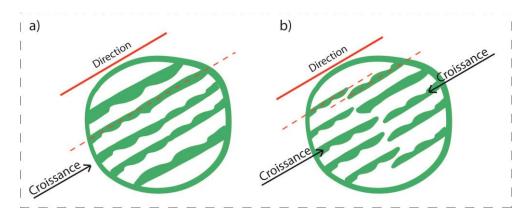


Figure 4.33. Schéma simplifié de BO avec la même direction préférentielle (ligne rouge), a. un seul départ de croissance, b. deux départs de croissance avec décalage.

Ces observations laissent suggérer que les bordures croissent plus rapidement que les dendrites or les données cathodoluminescence de Libourel et Portail, 2018 qui ne montrent pas de croissance rapide dans les bordures ne laissent pas supposer cela. Cependant toujours des mêmes auteurs, l'environnement autour de la bille de liquide peut-être sursaturé en Si et Mg favorisant une croissance plus rapide de l'olivine en bordure. L'observation des niveaux riches d'inclusions dans quelques bordures de chondres barrés naturels -décrite dans la partie précédente- peuvent aussi aller dans le sens d'une croissance rapide de la bordure. De plus, la surface plus froide de la bille fondue favorise la formation de bordure comme cela est observé par les simulations numériques de Miura et collaborateur (2012).

Le modèle préconisé pour former les bordures ainsi que les barres des chondres barrés tel qu'ils sont observés dans les météorites est proposé dans la Figure 4.34.

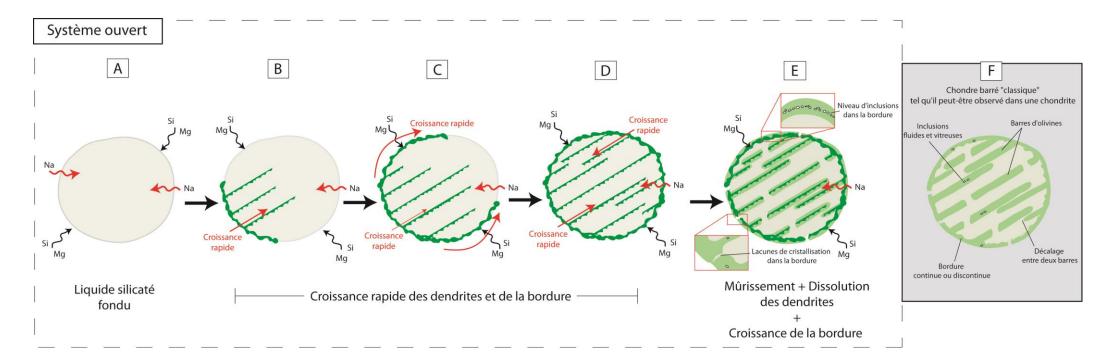


Figure 4.34. Schéma du modèle préconisé pour former les chondres barrés. A) Après un épisode de surchauffe, le liquide silicaté est complètement fondu et se situe en système ouvert permettant des apports du gaz environnant. B et C) Après un lent taux de refroidissement et une forte sursaturation du liquide, les dendrites et la bordure discontinue effectuent en croissance rapide (Papier Faure et al. en Annexe 1). La bordure, par interaction avec le gaz environnant riche en Si et Mg, croît plus rapidement que les dendrites (Varela et al., 2006; Miura et al., 2012; Libourel et Portail, 2018). D) D'autres dendrites croissent dans la direction préférentielle du monocristal mais dans un autre secteur du monocristal. En se rencontrant, les dendrites de deux secteurs vont se stopper. Dans ce cas, de légers décalages sont observables. La bordure est toujours parsemée de lacunes de cristallisation permettant des interactions avec le gaz environnant. E) Les dendrites mûrissent du fait du lent taux de refroidissement et forment des barres lisses. Des dissolutions de barres peuvent avoir lieu formant des barres discontinues. La croissance de la bordure continue à l'aide de l'apport de Si et de Mg. Les bordures peuvent conserver des irrégularités comme des lacunes de cristallisation ou des niveaux d'inclusions, marque d'une ancienne croissance rapide. F) Chondre barré "classique" tel qu'il pourrait être observé sur une lame mince.

## Chapitre V

Étude des Terres Rares et des coefficients de partage entre l'olivine et un liquide chondritique

Ce chapitre vise à étudier les comportements des Terres Rares (REE) entre le verre et l'olivine qui proviennent de charges expérimentales réalisées lors d'expériences à différentes conditions thermiques (isothermes et dynamiques à différents taux de refroidissement).

Afin, d'étudier le comportement de REE dans des systèmes proches ou hors équilibre, des expériences isothermes et dynamiques sont nécessaires. Pour cela, en plus des protocoles n°5 et n°6 du chapitre II "méthodologie", des expériences isothermes ont été réalisées. Ces dernières permettent dans un premier cas, au-dessus de la température liquidus du système, de former les verres qui serviront de standards (nommé Fo#24TR et Fo#24TR-d) et dans un second cas, sous la température de liquidus, de former des systèmes dits à l'équilibre entre des cristaux automorphes d'olivine et un liquide (verre après trempe) lors de longs paliers. Les protocoles n°5 et n°6 permettent, quant à eux, de réaliser des expériences dynamiques composées d'olivines et de verre. Ces expériences dynamiques sont réalisées avec différents taux de refroidissement afin d'obtenir des systèmes proches de l'équilibre (refroidissement lent) ou éloignés des conditions d'équilibre (refroidissement rapide).

## I. Techniques analytiques

Afin de déterminer les concentrations des REE et leurs valeurs des coefficients de partage entre l'olivine et le liquide, différents outils analytiques ont été utilisés. Il s'agit de la sonde ionique SIMS et du laser à ablation LA-ICP-MS. Les paramètres de réglages des trois sessions de sonde ionique et du laser à ablation sont disponibles dans le chapitre II "Méthodologie" dans la partie III.

#### 1. Récapitulatif des charges analysées avec les outils analytiques

Tableau 5.1. Charges expérimentales analysées au cours de quatre sessions d'analyses avec leurs conditions thermiques associées.

Compo.	Ech.	Support	T <sub>départ</sub> (°C)	t palier départ	TR (°C/h)	t palier final	T <sub>trempe</sub> (°C)	Session 1	Session 2	Session 3	Laser	_
Fo#24TR	372	b+c	1600	1h	Χ	Х	1600	/			/	_
	373	b+c	1600	0,5 h	Χ	X	1600	/			/	
Fo#24TR	374	b+c	1600	4h	Χ	Х	1600	/	/		/	St
Fo#24TR-d	447	b	1600	4h	Χ	Х	1600		/	/		St
Fo#24TR	376	b+c	1400	3 jrs	Χ	Х	1400	/			/	_
	377	b+c	1400	7 jrs	X	X	1400	/			/	
	378	b+c	1400	9 jrs	X	X	1400	/			/	
	379	b+c	1400	17 jrs	Χ	X	1400	/			/	
Fo#24TR	384	b	1571	1 h	1000	0	1290	/			/	_
	383	b	1571	1 h	1000	1 h	1290	/			/	
	385	b	1571	1 h	1000	6 h	1290	/			/	
	386	b	1571	1 h	1000	24 h	1290	/			/	

Compo.	Ech.	Support	T <sub>départ</sub> (°C)	t palier départ	TR (°C/h)	t palier final	T <sub>trempe</sub> (°C)	Session 1	Session 2	Session 3	Laser
	387	b	1571	1 h	1000	11 jrs	1290	/			/
Fo#24TR	388	b	1571	1 h	500	0	1290	/			
	390	b	1571	1 h	500	1 h	1290	/			
	389	b	1571	1 h	500	6 h	1290	/			
Fo#24TR	391	b	1571	1 h	500	24 h	1290	/			
	392	b	1571	1 h	500	11 jrs	1290	/			
Fo#24TR	394	b	1571	1 h	100	0	1290	/			
	<i>395</i>	b	1571	1 h	100	1 h	1290	/			
	397	b	1571	1 h	100	6 h	1290	/			
	396	b	1571	1 h	100	24 h	1290	/			
	403	b	1571	1 h	100	7 jrs	1290	/			
Fo#24TR	398	b	1571	1 h	50	0	1290	/			/
	400	b	1571	1 h	50	1 h	1290	/			/
	399	b	1571	1 h	50	6 h	1290	/			/
	405	b	1571	1 h	50	24 h	1290	/			/
	404	b	1571	1 h	50	7 jrs	1290	/			/
Fo#24TR	393	b	1571	1 h	2	0	1290		/		/
	402	b	1571	1 h	2	0	700		/		/
Fo#24TR-d	411	b	1571	1 h	2	0	600		/		/
	422	b	1571	1 h	2	0	1000		/		/
Fo#24TR-d	431	b	1571	1 h	1000	0	1200		/	/	/
	429	b	1571	1 h	1000	1 h	1200		/		/
	428	b	1571	1 h	1000	6 h	1200		/		/
	430	b	1571	1 h	1000	24 h	1200		/		/
	427	b	1571	1 h	1000	11 jrs	1200		/	/	/
Fo#24TR-d	433	b	1571	1 h	500	0	1200		/	/	
	434	b	1571	1 h	500	1 h	1200		/		
	439	b	1571	1 h	500	6 h	1200		/		
	435	b	1571	1 h	500	24 h	1200		/		
	432	b	1571	1 h	500	11 jrs	1200		/	/	
Fo#24TR-d	437	b	1571	1 h	100	0	1200		/	/	
	438	b	1571	1 h	100	1 h	1200		/		
	445	b	1571	1 h	100	6 h	1200		/		
	440	b	1571	1 h	100	24 h	1200		/		
	436	b	1571	1 h	100	7 jrs	1200		/	/	
Fo#24TR-d	441	b	1571	1 h	50	0	1200		/	/	/
	442	b	1571	1 h	50	1 h	1200		/		/
	446	b	1571	1 h	50	6 h	1200		/		/
	443	b	1571	1 h	50	24 h	1200		/		/
	444	b	1571	1 h	50	7 jrs	1200		/	/	/
Ahréviations										T <sub>liquidus</sub> = 2	L561 °C

## Abréviations :

T<sub>départ</sub>: Température de départ

t: temps

T<sub>trempe</sub>: Température de trempe

TR: Taux de refroidissement °C/h

Données surlignées en vert (Sdt): Standard utilisé pour les sessions sondes Données en rouges: il s'agit des données utilisées dans la suite de l'étude

## 2. Anomalies techniques

Au cours des différents traitements de données qui ont suivi les sessions de sonde ionique et du laser à ablation, plusieurs anomalies et erreurs techniques ont été enregistrées. Certaines ont pu être résolues d'autres mériteraient de futures investigations.

## 2.1. Variabilité de la composition Fo#24TR entre deux sessions d'analyses de la sonde et entre la session du laser à ablation.

L'expérience n°374 analysée lors de la première session à la sonde ionique (tableau 5.1) a des valeurs en REE stables et elles sont similaires aux valeurs de l'expérience n°374 analysé lors de la seconde session à la sonde ionique. Le standard Fo#24TR (n°374) est identique peu importe le numéro de la session de sonde ionique (Figure 5.1).

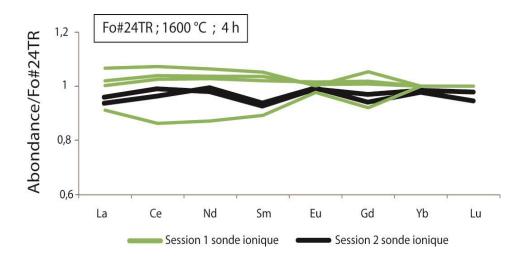


Figure 5.1 Abondance des REE normalisée à la composition Fo#24TR lors des expériences isothermes à 1600°C (palier de 4h) provenant de deux sessions de sonde ioniques.

Cependant, les verres des standards Fo#24TR et Fo#24TR-d ont aussi été analysés lors d'une session à ablation laser LA-ICP-MS. Ces analyses ont été réalisées sur les mêmes échantillons (standards). Les résultats obtenus au laser sont très enrichis en REE, ils ont environ 600 ppm de plus sur chaque REE que les données fournies par le SARM et qui ont servi à définir nos standards (Figure 5.2A). Cette surévaluation peut provenir d'un effet de matrice lié au standard utilisé pendant les analyses de LA-ICP-MS (GSD et GSE) mais aussi de la teneur en REE dans le standard qui est moins abondant que dans nos compositions de départ: Fo#24TR et Fo#24TR-d (concentrations données dans le chapitre II "Méthodologie").

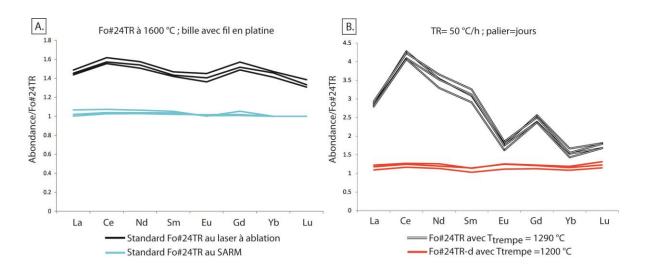


Figure 5.2 Abondance des REE normalisée à la composition Fo#24TR lors A. des expériences isothermes à 1600°C avec un palier de 4 h avec les données du SARM et celles obtenues au Laser et B. des expériences dynamiques à 50 °C/h avec un long palier pour les deux compositions (Fo#24TR et Fo#24TR-d).

Les concentrations en REE dans le verre des autres expériences (isotherme et dynamiques) de la première session à la sonde ionique sont très variables (n°372 à 373 et 376 à 404 dans le tableau 5.1). Après normalisation par rapport au standard Fo#24TR obtenue au SARM, les valeurs dans un même verre varient de 2 à 4. Cette variation est observée pour toutes les charges, peu importe les histoires thermiques (isotherme à 1400 °C, taux de refroidissement lent...). En revanche, lors de la seconde session à la sonde, les expériences des compositions Fo#24TR-d (n° 411 à 445 dans le tableau 5.1) possédaient des concentrations de REE dans le verre très linéaires mais différentes d'une histoire thermique à l'autre (Figure 5.2B). Plusieurs possibilités peuvent venir jouer sur la variabilité observée dans la composition Fo#24TR de la session 1:

- Les histoires thermiques des charges peuvent influencer le comportement des REE. Un taux de refroidissement lent ou un long palier permettent au verre de s'homogénéiser. Or, ici malgré une vitesse de refroidissement lente, les REE dans le verre de la composition Fo#24TR, restent toujours très variables. De plus, cette variation n'a pas été observée avec la seconde composition (Fo#24TR-d) et ce, malgré les mêmes conditions. La composition n'a pas d'impact sur la variabilité du verre puisque pour deux expériences avec la même vitesse de refroidissement (2 °C/h) mais avec les deux compositions, les teneurs en REE ne sont pas fractionnées entre elles.
- Les couches limites présentes autour des olivines peuvent influencer les teneurs des REE dans les verres. En effet, les REE étant des éléments incompatibles, il est possible dans certains cas de figure (croissance rapide) de former des couches limites riches en REE. Si dans les différentes analyses du verre, un point d'analyse se réalise dans une couche limite, les teneurs en REE pourraient être variables entre les analyses.

Toutefois, les analyses effectuées dans le verre de nos charges ont toujours été réalisées dans différents secteurs du verre, que ce soit proche ou loin de l'olivine. Les verres, qu'ils soient loin ou non de l'olivine, ont toujours montré des variations de REE importantes et cela peu importe le taux de refroidissement. Cette observation laisse suggérer que les variations observées dans la composition Fo#24TR de la session 1 ne peuvent pas venir des couches limites présentes autour des olivines.

→ A cause de cette grande variation dans le verre des expériences isothermes et dynamiques de la première session de sonde ionique, les analyses réalisées sur ces expériences sont considérées comme peu fiables. C'est pourquoi, elles ne seront pas utilisées dans la suite de ce travail. Il s'agit essentiellement des expériences avec la composition Fo#24TR (expériences en rouge dans le tableau 5.1).

#### 2.2. Anomalie en cérium dans les olivines

Les données de REE réalisées avec la sonde ionique montrent une anomalie positive de Ce (2 à 3 ordres de grandeur) dans les olivines pour toutes les charges expérimentales. Cette anomalie a été observée dans toutes les sessions réalisées à la sonde ionique. Cette anomalie de Ce peut provenir d'une contamination de surface lors d'une étape de polissage avec de la poudre riche en cérium.

Pour la suite de cette étude, pour calculer le coefficient de partage entre l'olivine et le verre, les données d'olivine obtenues avec la technique analytique de LA-ICP-MS seront utilisées, afin de contrer la contamination des verres obtenus avec la technique analytique de SIMS.

# II. Étude texturale des charges expérimentales utilisées pour l'analyse des REE

La composition de départ, c'est-à-dire fortement dopée ou non en REE, ne va pas influencer la texture des charges expérimentales, en revanche, l'histoire thermique (isotherme, vitesse de refroidissement et durée du palier thermique) a une grande influence sur la texture finale des charges.

## 1. Expériences isothermes

Pour les expériences isothermes à 1600 °C, toutes les charges sont totalement vitreuses, conformément à la température de liquidus déterminée précédemment à 1561 °C (Auxerre et al., soumis). Pour les autres expériences isothermes à 1400 °C, toutes les charges sont composées de cristaux automorphes d'olivine baignant dans un verre quelle que soit la durée du palier (3-17 jours) et le support technique (fil ou capsule de platine). Dans les charges expérimentales avec une durée de palier court (3 jours), le nombre de cristaux peut

atteindre une centaine. Les cristaux mesurent  $60 \pm 30 \, \mu m$  (Figure 5.3A). Toutefois, pour les expérimentations isothermes avec une durée de palier très longue (17 jours), les cristaux sont plus larges et moins abondants. Les cristaux mesurent  $90 \pm 20 \, \mu m$  et certains sont assemblés en petits amas (Figure 5.3B).

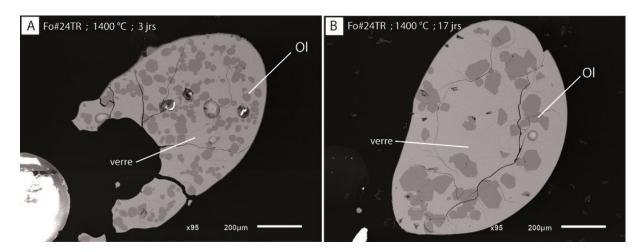


Figure 5.3 Images MEB en mode électron rétrodiffusé de la composition Fo#24TR pour deux expériences isothermes à 1400 °C à différent palier A. palier de 3 jours et B. palier de 17 jours. Ol: olivine.

## 2. Expériences avec refroidissement

Les expériences dynamiques sont divisées en deux parties selon le taux de refroidissement: lent ou rapide. Lors d'un refroidissement lent, la morphologie des olivines est automorphe, alors que lors d'un refroidissement rapide, les olivines sont de forme dendritique ou squelettique. Les expériences sont ensuite subdivisées selon la durée du palier: sans palier ou avec palier isotherme. Ce palier est réalisé après le refroidissement de la charge et il est suivi par une trempe à l'eau.

Afin de différencier les expériences à taux de refroidissement dits rapides de celles dites à refroidissement lent, il est important d'observer la morphologie des olivines qui se forment lors des expériences dynamiques sans palier. En effet, les cristaux qui se forment lors d'une expérience sans un palier ne vont pas subir de changement morphologique. Ils vont garder leur morphologie liée à la vitesse de refroidissement. Lorsqu'il y a un palier le cristal continue sa croissance et peut évoluer vers une forme plus automorphe.

## 2.1. Taux de refroidissement lent (2 et 50 °C/h)

Pour les expériences à refroidissement lent, les cristaux sont de forme automorphe avec des lacunes de cristallisation et des inclusions vitreuses. Le nombre de cristaux est compris entre 1 et 4 par charge. Les cristaux automorphes mesurent généralement autour de 200 µm mais certains cristaux, plus gros, atteignent le millimètre (Figure 5.4). Les inclusions vitreuses sont

localisées à l'intérieur de l'olivine automorphe, généralement au centre et à proximité de grandes lacunes de cristallisation. Certaines de ces inclusions vitreuses sont arrondies et peuvent contenir une bulle de retrait. La taille de ces inclusions varie de 15-30  $\mu$ m et leurs bulles de retrait mesurent de 4 à 10  $\mu$ m. Les lacunes de cristallisation sont plus présentes dans les expériences à très lent taux de refroidissement (2 °C/h). Deux types de lacunes de cristallisation sont présentes : un type court et situé en bordure du cristal automorphe et un autre type long, s'avançant plus en profondeur dans le cristal (Auxerre et al., soumis). Les longues lacunes de cristallisation peuvent mesurer jusqu'à 600  $\mu$ m.

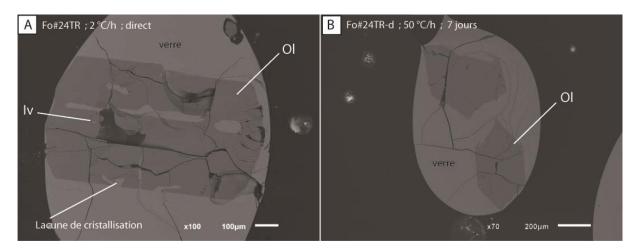


Figure 5.4 Images MEB en mode électron rétrodiffusé de deux expériences dynamiques à différent palier A. expérience avec un taux de refroidissement de 2 °C/h avec la composition Fo#24TR et sans palier et B. expérience avec un taux de refroidissement de 50 °C/h avec la composition Fo#24TR-d et avec un palier de 7 jours. Ol: olivine; Iv: inclusion vitreuse.

## 2.2. Taux de refroidissement rapide (100-500-1000 °C)

Pour les expériences avec une vitesse de refroidissement rapide, les olivines croissent sous forme squelettique et/ou dendritique, peu importe la durée du palier final (Figure 5.5). Pour les expériences à 100 et 500 °C/h, peu de cristaux sont présents dans l'ensemble des charges expérimentales (<5 cristaux). De plus, les cristaux se développent sous forme squelettique avec des lacunes de cristallisation (Figure 5.5). De manière générale, les cristaux présents dans les expériences à 100 et 500 °C/h, mesurent 200  $\mu$ m de large et moins de 500  $\mu$ m de long. A l'intérieur de l'olivine squelettique, quelques inclusions vitreuses sont présentes sans bulle de retrait (<10  $\mu$ m).

Ensuite, pour les expériences avec un taux de refroidissement de 1000 °C/h, une dizaine de cristaux sont observés à la surface de la charge en lumière réfléchie. Toutefois un nombre plus important est présent dans l'ensemble de la charge. De manière générale, les cristaux observés dans ces expériences rapides sont dendritiques (Figure 5.5). Les cristaux dendritiques mesurent 10 à 30  $\mu$ m de large et moins de 500  $\mu$ m de long. Les dendrites

contiennent beaucoup d'inclusions vitreuses sans bulle de retrait. Ces petites inclusions vitreuses (<10 µm) sont situées au centre des dendrites dans leur allongement (Figure 5.5).

Toutefois, les cristaux squelettiques présents dans les charges avec un long palier sont plus lisses et moins de lacunes de cristallisation y sont visibles (Figure 5.5). Les cristaux d'olivines sont plus mûris lors d'un long palier.

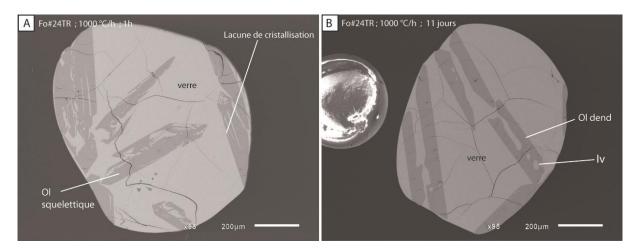


Figure 5.5 Images MEB en mode électron rétrodiffusé de deux expériences avec un taux de refroidissement de 1000 °C/h avec la composition Fo#24TR sans palier (A.) et avec un long palier (B.). Ol: olivine; Iv: inclusion vitreuse.

## III. Études analytiques et chimiques

Pour les sessions de sonde ionique réalisées, deux types de verres ont été analysés afin de les utiliser comme standard. Pour les charges composées de la composition Fo#24TR, le verre de l'expérience isotherme à 1600 °C avec un palier de 4 heures et un support bille a été analysé afin de réaliser le standard. Les mêmes conditions thermiques avec le même support ont été réalisées pour le standard de la composition Fo#24TR-d. Les expériences qui vont être analysées et discutées dans cette partie sont rassemblées dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2. Récapitulatif des charges expérimentales utilisées dans les études analytiques et chimiques.

Composition	Numéro	Type d'expérience	TR	T <sub>trempe</sub> (°C)
Fo#24TR	374	isotherme	/	1600 °C
Fo#24TR-d	411 et 422	dynamique	à 2°C/h	1000 et 600 °C
Fo#24TR-d	441-444 et 446	dynamique	50 °C/h	1200 °C
Fo#24TR-d	436-438, 440 et 445	dynamique	100 °C/h	1200 °C
Fo#24TR-d	432-435 et 439	dynamique	500 °C/h	1200 °C
Fo#24TR-d	427-431	dynamique	1000 °C/h	1200 °C

## 1. Concentration des éléments majeurs dans les séries d'expériences

Les concentrations en éléments majeurs sont stables pour l'ensemble des expériences isotherme (1600 et 1400 °C). À 1600 °C, le verre a une teneur en  $SiO_2$  de 50,3 wt% et en MgO de 32,3 wt%. À 1400 °C, le verre a des teneurs en  $SiO_2$  de 53,3 wt%, en MgO de 22 wt% et en  $Ca_2O$  de 8,1 wt%. Les olivines possèdent des teneurs stables (Tableau 5.3).

Pour les expériences dynamiques avec un taux de refroidissement lent (2 °C/h), les verres résiduels et les verres des inclusions ont des teneurs en éléments majeurs variables. À la température de trempe de 600 °C, la teneur en MgO du verre est entre 6,1 et 8,5 wt% contre 4 wt% pour la teneur en MgO à l'intérieur des inclusions vitreuses. La teneur de SiO<sub>2</sub> dans le verre de l'inclusion est comprise entre 55,2 et 57,5 wt% alors qu'il est de l'ordre de 58 wt dans le verre de la mésostase. Dans le verre un léger gradient chimique est présent entre le verre le plus proche de l'olivine et celui le plus éloigné. Le verre le plus éloigné est plus riche en MgO et légèrement plus riche en SiO<sub>2</sub> (Tableau 5.3). Pour les expériences à 50 °C/h, la teneur en SiO<sub>2</sub> dans le verre est de 57 wt% avec ou sans palier. En revanche, la teneur en MgO semble diminuer avec le long palier. Les olivines, elles, ont des teneurs en SiO<sub>2</sub> et en MgO similaires pour l'ensemble des expériences à taux de refroidissement très lent et lent. Aucun gradient chimique n'est observé dans ces expériences dynamiques.

Pour les expériences dynamiques avec un taux de refroidissement rapide, il est important de souligner que la teneur en  $SiO_2$  dans le verre varie entre 55,5 et 57,7 wt%. Pour les expériences sans palier à  $1000\,^{\circ}$ C/h, la teneur en MgO augmente et le  $SiO_2$  diminue entre le verre éloigné et le verre proche de l'olivine. Pour les expériences avec un long palier, l'inverse est observé, c'est-à-dire, teneur en MgO diminue et le  $SiO_2$  augmente entre le verre éloigné et le verre proche de l'olivine (Tableau 5.3). L'olivine qui se forme lors de ces expériences rapides est légèrement appauvrie en  $SiO_2$  avec 43 wt% et le MgO diminue à mesure que le point d'analyse est réalisé proche de la bordure de l'olivine.

Dans l'ensemble des expériences, les teneurs de CaO dans les olivines varient très peu entre 0,11 à 0,19 wt%. Afin de vérifier si cette teneur en CaO correspond à un équilibre olivine/liquide, le modèle de Libourel et al., 1999 peut être utilisé. Il permet de retrouver les teneurs en CaO dans les olivines cristallisées à partir d'un liquide de composition CMAS. Les teneurs en CaO de notre étude sont très proche des teneurs théoriques (Figure 5.6). Les légères différences observées peuvent provenir de la localisation du point d'analyse. Celui-ci est éloigné du bord de l'olivine pour ne pas stimuler le CaO présent dans la mésostase; ce qui a pour effet de ne pas enregistre la réelle teneur en CaO à l'équilibre entre l'olivine et le liquide. Les valeurs obtenues avec la température de trempe à 600 °C sont éloignées des valeurs attendues pour la mésostase. Cependant, les teneurs en CaO de ces olivines sont du même ordre que celles des autres expériences dynamiques. Elles ont conservé la teneur en CaO présente lors de leur cristallisation à plus haute température.

Tableau 5.3. Composition en éléments majeurs des verres, des verres des inclusions et des olivines des expériences isothermes et dynamiques en fonction de la distance entre le bord de l'olivine.

						Verre				Inclus	sion			Olivine			
N°	T <sub>départ</sub> (°C)	T <sub>trempe</sub> (°C)	TR (°C/h)	palier	distance*	MgO	$Al_2O_3$	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	distance**	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO
372	1600	1600		4 h		32.2	10.6	50.2	5.9					-	-	-	-
372						32.3	10.6	50.2	5.8					-	-	-	-
372						32.5	10.8	50.5	5.9					-	-	-	
376	1400	1400		4 h	25 μm	22.0	14.5	53.5	8.1					-	56.7	43.0	0.15
376					25 μm	22.1	14.5	53.2	8.2					-	56.4	43.4	0.17
411	1571	600	2	0	150 μm	8.5	23.4	54.9	12.9	4.7	26.2	55.8	13.3	76 μm	56.1	43.7	0.12
411					54 μm	7.6	23.5	55.4	13.4	3.4	25.1	55.9	15.5	280 μm	56.4	43.5	0.15
411					35 μm	6.1	24.7	55.5	13.3					500 μm	56.5	43.3	0.13
422	1571	1000	2	0	200 μm	10.4	19.9	57.5	11.1	4.9	24.9	55.3	14.9	100 μm	55.6	44.3	0.14
422					100 μm	10.1	21.7	56.7	11.1	5.3	24.7	56.0	13.9	250 μm	55.8	44.1	0.11
422					46 μm	9.1	22.1	55.2	13.6					400 μm	56.3	43.6	0.13
441	1571	1200	50	0	80 μm	15.5	18.9	53.6	9.7					41 μm	55.8	44.0	0.17
441					40 μm	14.8	19.3	54.2	10.1					150 μm	56.3	43.6	0.16
444	1571	1200	50	7 jrs	130 μm	11.7	20.5	55.2	10.5					35 μm	55.5	44.4	0.16
444					86 μm	11.5	20.4	55.6	10.7					77 μm	56.4	43.5	0.11
444					60 μm	11.7	20.4	55.3	10.4					150 μm	56.3	43.5	0.16
431	1571	1200	1000	0	140 μm	19.1	17.1	53.3	9.8					20 μm	56.0	43.9	0.19
431					66 µm	18.0	17.0	53.6	9.7					-	-	-	-
431					34 μm	17.6	18.6	53.5	9.3					-	-	-	
427	1571	1200	1000	11 jrs	73 μm	12.7	20.3	55.0	10.3					20 μm	55.9	43.9	0.15
427					49 μm	12.5	19.5	57.7	10.7					15 μm	56.9	42.9	0.18
427					19 μm	12.0	19.1	57.6	10.5					25 μm	57.3	42.5	0.16

<sup>\*</sup> par rapport au bord de l'olivine

 $<sup>^{**}</sup>$  de la bordure de l'olivine vers le verre le plus éloigné

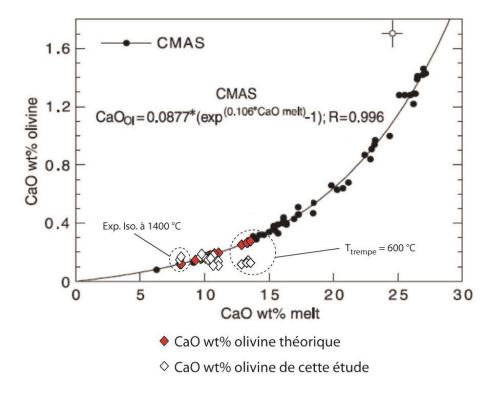


Figure 5.6 Teneur en CaO dans les olivines par rapport à la teneur en CaO dans le verre résiduel en wt%, pour différents systèmes olivine-liquide appartenant aux systèmes CMAS et pour les données de notre étude (modifié d'après Libourel et al., 1999). En rouge : nos données théoriques, en blanc: nos données obtenues à la sonde électronique.

## 2. Concentration des REE dans les séries d'expériences

Avant de commencer la partie sur les concentrations des REE, il est important de rappeler que la composition de Fo#24TR-d est une composition dopée en REE avec des Terres Rares à plus de 700 ppm chacune (voir chapitre II "Méthodologie"). Les Terres Rares lourdes (HREE) sont plus abondantes dans la composition que les Terres Rares légères (LREE).

#### 2.1. Expériences isothermes à 1600 °C

#### **2.1.1.** Support

Pour la composition Fo#24TR, des expériences isothermes à 1600 °C ont été réalisées avec deux supports d'échantillons différents: avec un fil de platine et avec les capsules en platine. L'utilisation de ces deux types de supports a pour but d'observer l'effet du support sur le comportement des Terres Rares dans les charges expérimentales.

#### • Echantillon avec un fil de platine:

L'expérience isotherme à 1600 °C (4 heures) avec un fil de platine présente des valeurs de REE constantes autour de 1 pour les huit REE étudiés (Figure 5.7 en vert). Une analyse légèrement plus basse, se trouve autour de 0,9. La dispersion des données ici sur notre

charge standard, donne l'écart de confiance de nos mesures de REE (pour le La 1145  $\pm$  65 ppm et pour le Gd 1508  $\pm$  74 ppm).

## Echantillon avec une capsule en platine:

Pour les mêmes conditions expérimentales mais avec une capsule en platine, les valeurs en REE sont stables (Figure 5.7 en rouge) entre le La et le Gd (le Yb et Lu n'ont pas été analysés à la sonde ionique pour cette charge). Les valeurs de REE obtenues avec la capsule sont plus variables mais cela reste non significatif. Toutefois, une légère anomalie négative du Ce ainsi qu'une anomalie positive de l'Eu sont observables.

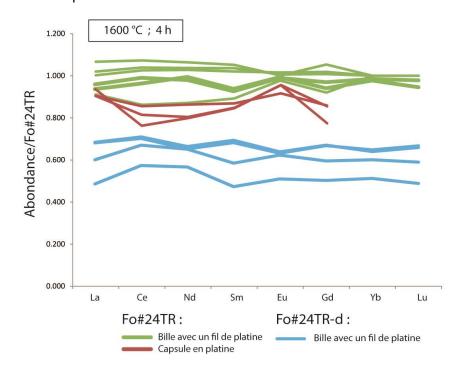


Figure 5.7 Abondance des REE normalisée à la composition Fo#24TR lors des expériences isothermes à 1600°C avec un palier de 4 h sur deux compositions et avec les deux types de supports utilisés.

Pour les expériences isothermes, les valeurs des REE normalisées à la composition Fo#24TR provenant des deux supports sont assez proches. Cependant, les valeurs des REE obtenues dans la charge en capsule de platine sont légèrement plus basses que celles provenant de l'échantillon avec le fil en platine. Le support avec un fil de platine semble le plus adapté pour réaliser d'autres expériences car il présent moins de perte en REE. Toutefois, les analyses obtenues à LA-ICP-MS ne montrent pas de variation entre les échantillons avec fil en platine de ceux dans les capsules en platine. Les capsules de platine absorbent certains éléments comme le fer, le Cr ou encore le Ni (Reed et al., 2000). L'absorption des REE dans les capsules de platine peut exister mais elle est très rarement observée à cause des limites de détection des outils analytiques.

La teneur en REE dans Fo#24TR-d est plus basse que celle dans Fo#24TR (Figure 5.7 droites verte et bleue). Cette différence est due à la dilution à 60 % de la composition Fo#24TR

(Tableau 5.4). Les valeurs des REE dans le verre ne sont pas fractionnées entre elles peu importe la composition initiale (Figure 5.7).

Tableau 5.4 Taux de dilution de la composition Fo#24TR pour les données chimiques du SARM (2σ) et pour celles de la sonde ionique (1σ; session n°2) avec leur erreur associée

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu
SARM	0,645	0,678	0,641	0,652	0,605	0,636	0,610	0,623
	0.014	0.014	0.013	0.012	0.018	0.024	0.018	0.018
SIMS	0,611	0,662	0,632	0,607	0,599	0,607	0,598	0,599
	0.028	0.034	0.012	0.038	0.039	0.043	0.023	0.033

#### 2.1.2. Palier isotherme

En plus des différents supports, différents paliers allant de 0,5 à 4 heures ont été réalisés au cours des expériences isothermes à 1600 °C. Comme cela a été dit précédemment, les valeurs obtenues dans les expériences isothermes à LA-ICP-MS sont stables mais surévaluées, cependant, leurs tendances peuvent être comparées entre elles. Les données obtenues à LA-ICP-MS ne montrent pas de variation entre les échantillons provenant de charge avec un palier d'1 h avec celles provenant d'une charge avec un palier de 4 h (Figure 5.8). Les données obtenues après 30 minutes de paliers sont en moyenne légèrement plus basses. Au-delà de 1 heure de palier, le verre à 1600 °C semble être homogène.

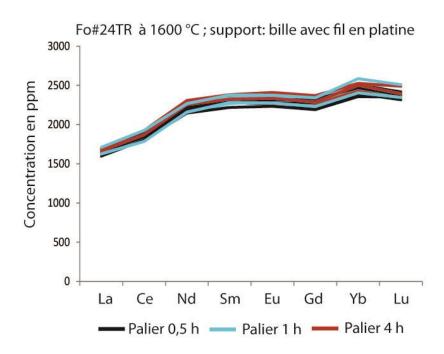


Figure 5.8 Concentration en ppm des REE présentes dans le verre des billes avec fil de platine des expériences isothermes à 1600 °C avec différents paliers pour la composition Fo#24TR.

## 2.2. Expériences dynamiques avec refroidissement (2 à 1000 °C/h)

Les résultats suivants vont principalement s'articuler autour des expériences dynamiques de la composition Fo#24TR-d réalisées au cours de la seconde session de sonde ionique. Les concentrations sont rassemblées dans l'Annexe 3.

## 2.2.1. Taux de refroidissement lent (2 à 50 °C/h)

## 2.1.1.1. Expérience à taux de refroidissement de 2 °C/h

Pour le verre, Les expériences dynamiques avec un taux de refroidissement très lent (2 °C/h) ont des valeurs de REE normalisées à Fo#24TR-d généralement constantes, entre 2 et 3. Le verre de ces expériences est plus abondant en HREE qu'en LREE mais reste plus enrichi en REE que le standard (Figure 5.9). Cet enrichissement du verre provient de la cristallisation de l'olivine qui incorpore très peu de REE (données vertes Figure 5.10). L'appauvrissement important en Lu dans le verre et le verre des inclusions provient d'une anomalie analytique, qui se traduisait pendant l'analyse par une perte de signal.

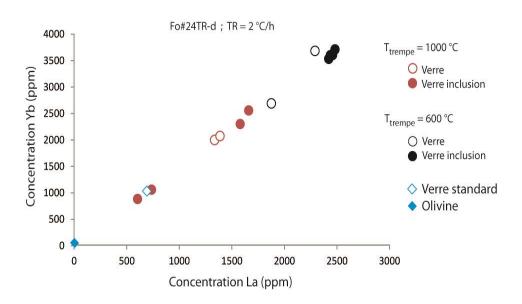


Figure 5.9 Concentrations du La (LREE) en fonction de celles du Yb (HREE) dans les verres résiduels les verres des inclusions, le verre standard et l'olivine dans les expériences dynamiques à 2 °C/h. (TR: taux de refroidissement).

Les valeurs de REE obtenues dans les verres des inclusions vitreuses ne sont pas fractionnées entre elles. Cependant, deux groupes de spectres sont visibles: (1) le spectre au-dessus du verre résiduel et (2) le spectre en dessous du verre résiduel (Figure 5.10). Les valeurs correspondant au type (1) ont été obtenues dans de vraies inclusions vitreuses enrichies en REE. Les inclusions sont enrichies en REE grâce à la cristallisation en bordure de l'olivine qui n'intègre pas de REE. Les valeurs issues du type (2) proviennent d'un verre d'inclusion

probablement contaminé par l'olivine hôte. En effet, certaines inclusions sont de très petite taille et l'analyse du verre de l'inclusion a pu être contaminée par l'olivine très appauvrie en REE.

Pour ce qui est de la température de trempe, on peut voir que les valeurs des REE dans les verres ne sont pas similaires. Les valeurs des REE obtenues avec une basse température de trempe (600 °C) sont beaucoup plus hautes (passant de 2 à 3) que celles avec une température de trempe plus haute (1000 °C; Figure 5.10). Le verre à 600 °C est plus enrichi en REE que celui à 1000 °C.

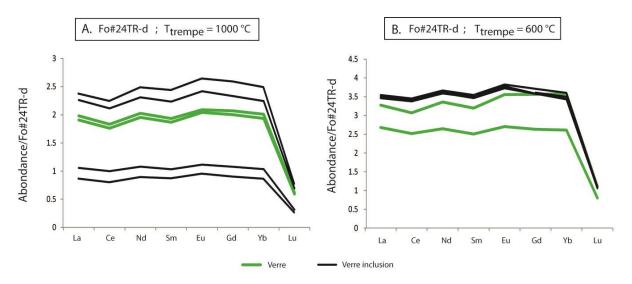


Figure 5.10 Abondance normalisée à la composition Fo#24TR-d des REE dans les verres des mésostases (en vert) et les verres des inclusions (en noir) lors des expériences à lent taux de refroidissement 2 °C/h.

Pour les olivines analysées à LA-ICP-MS, après normalisation, les valeurs des REE des expériences à taux de refroidissement très lent, montrent une augmentation croissante entre les LREE et les HREE, passant d'une abondance normalisée à 1E-6 pour les LREE à 2E-2 pour les HREE (Figure 5.11). Les LREE ainsi que les REE moyennes (Nd, Sm; Eu et Gd) possèdent un champ de valeurs plus ample que celui des HREE. Ce dernier est plus restreint (Figure 5.11). Les teneurs en LREE sont très variables, passant de 0,005 à 0,037 ppm pour le La. Les expériences avec des températures de trempe basses (600 °C) ont des valeurs normalisées de LREE et REE moyennes (Nd, Sm, Eu et Gd) légèrement plus basses que les valeurs obtenues avec des températures de trempe hautes (1000 °C; Figure 5.11), mais cela reste non significatif. Les valeurs de HREE pour les hautes et basses températures de trempe se juxtaposent (Figure 5.11).

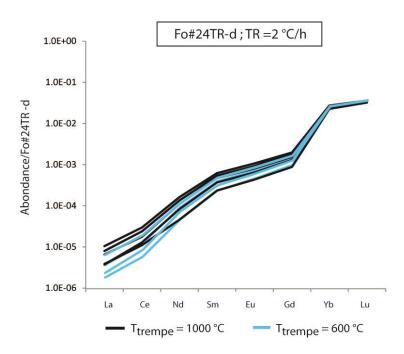


Figure 5.11 Abondance normalisée à la composition Fo#24TR-d des REE dans les olivines de la composition Fo#24TR-d lors des expériences à lent taux de refroidissement 2 °C/h. L'abondance est exprimée en logarithme.

## 2.1.1.2. Expérience à taux de refroidissement de 50 °C/h

Pour les verres, lors des expériences dynamiques à taux de refroidissement lent (50 °C/h), les valeurs dans le verre, sont généralement constantes et similaires, peu importe s'il y a ou non un palier (Figure 5.12); à l'exception d'une anomalie positive en Gd présente vers 2,2 lors des expériences sans palier. Cette anomalie en Gd peut provenir d'un problème analytique. Le verre est enrichi en REE par rapport au standard Fo#24TR-d.

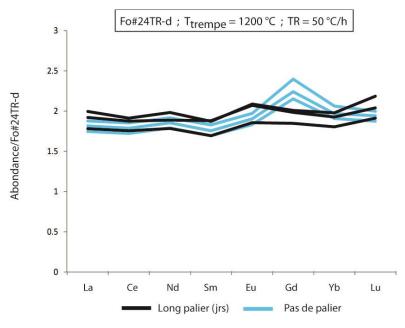


Figure 5.12 Abondance normalisée à la composition Fo#24TR-d des REE dans les verres lors des expériences à lent taux de refroidissement 50 °C/h.  $T_{trempe}$  = 1200 °C.

Pour les olivines des expériences à taux de refroidissement lent (50 °C/h), les valeurs normalisées de REE augmentent progressivement entre les LREE et les HREE (Figure 5.13). Les champs de valeurs des LREE sont plus larges que les champs des valeurs des HREE. Les valeurs de LREE issues de l'expérience avec un long palier semblent être plus hautes que les valeurs de LREE issues de l'expérience sans palier (Figure 5.13) mais cela n'est pas significatif.

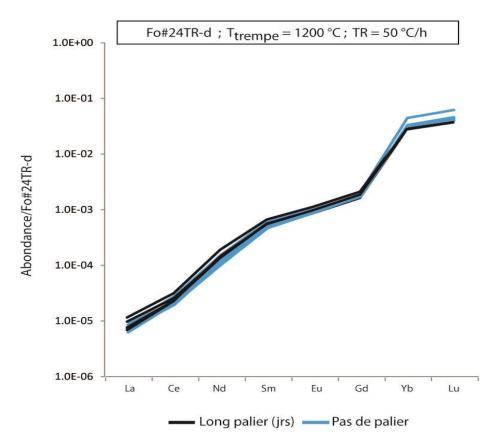


Figure 5.13 Abondance normalisée à la composition Fo#24TR-d des REE dans les olivines de la composition Fo#24TR-d lors des expériences à lent taux de refroidissement 50 °C/h. T<sub>trempe</sub> = 1200 °C. L'abondance est exprimée en logarithme.

## 2.2.2. Taux de refroidissement rapide (100-500-1000 °C/h)

Les expériences avec des taux de refroidissement rapides (100-500-1000 °C/h) ont des valeurs de REE dans les verres au sein d'une même expérience stables autour de 2 (Figure 5.14). Ce qui laisse suggérer que les verres sont plus enrichis en REE que la composition de départ Fo#24TR-d. Les concentrations de REE augmentent progressivement entre les LREE et les HREE (Figure 5.15).

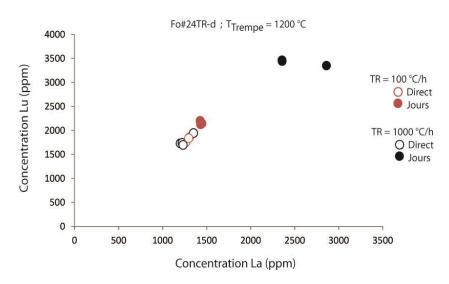


Figure 5.14 Concentrations du La (LREE) en fonction de celles du Lu (HREE) dans les verres des expériences dynamiques à 100 et 1000 °C/h.

Les expériences sans palier ont des valeurs oscillant autour de 2 (Figure 5.15). Les valeurs de REE pour les expériences à 100 et 1000 °C/h sont similaires (autour de 1,7), cela suggère que les analyses n'ont pas été réalisées dans la couche limite enrichie en REE mais dans un liquide loin du cristal où le liquide n'a pas été rééquilibré. La couche limite est située autour de l'olivine et est provoquée par la croissance rapide de l'olivine. En revanche, les valeurs à 500 °C/h sont plus enrichies que les valeurs des expériences à 100 et 1000 °C/h, ainsi que de celles avec un long palier où le verre s'est rééquilibré. Cette observation suggère que la couche limite riche en REE a été analysée.

Pour les expériences à 100 et 500 °C/h, les valeurs issues d'un long palier sont généralement autour de 2 (Figure 5.15A et B). Pour l'expérience à 1000 °C/h, les verres sont beaucoup plus enrichis en REE avec des valeurs autour de 3,5 (Figure 5.15C). Lors d'un long palier, les valeurs des REE sont censées revenir vers des compositions d'équilibre pour une trempe à 1200 °C, c'est ce qui est observé avec les expériences à 100 et 50 °C/h. Or, pour l'expérience à 1000 °C/h, l'enrichissement en REE peut signifier que les analyses ont été réalisées dans des couches limites riches en REE.

En effet, le verre de cette charge est en grande partie entouré de dendrites d'olivines et il est possible que les couches limites englobent une large partie du verre et que malgré un long palier, le verre s'homogénéise à partir de verres très enrichis en REE. Ce qui pourrait expliquer pourquoi le verre de cette expérience (1000 °C/h) est plus enrichi que celui des expériences avec des vitesses de refroidissement moindres. Néanmoins, dans le cas où le verre n'est pas complètement entouré d'olivine, des secteurs de verre plus pauvres en REE doivent être présents loin des olivines. Si les concentrations en REE dans le verre sont aussi élevées cela peut signifier que le palier n'a pas été assez long pour permettre à la couche limite de s'homogénéiser. Ainsi, soit (1) le verre n'est pas encore complétement homogénéisé, soit (2) l'abondance de couches limites fait que le liquide homogénéisé est

toujours très enrichi en REE. En sachant cela, le verre de l'expérience à 1000 °C/h avec palier, doit être utilisé avec précaution par la suite.

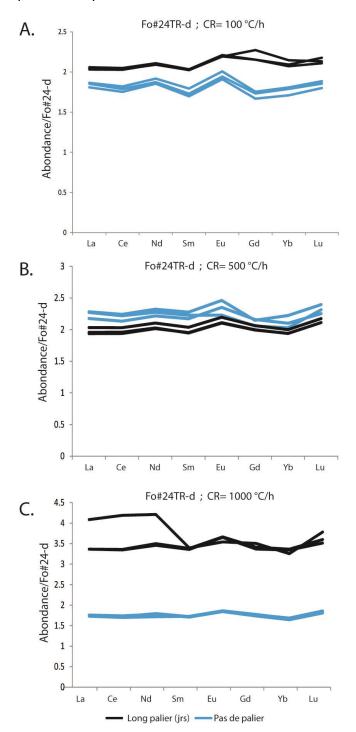


Figure 5.15 Abondance normalisée à la composition Fo#24TR-d des REE dans les verres lors des expériences à taux de refroidissement rapide 100-500-1000 °C/h pour la composition Fo#24TR-d.  $T_{\rm trempe}$  = 1200 °C.

Les valeurs normalisées des REE dans les olivines formées lors des expériences avec un taux de refroidissement rapide montrent une augmentation progressive entre les LREE et les HREE. Les olivines sont plus riches en HREE qu'en LREE. Les champs de valeurs de l'ensemble des REE sont assez larges (Figure 5.16). Les teneurs en REE sont très variables, passant de

0,005 à 0,013 ppm pour le La et de 42 à 65 ppm pour le Lu. Sur l'ensemble des expériences à taux de refroidissement rapide, les valeurs des REE dans les olivines possèdent la même tendance d'enrichissement entre les LREE et les HREE.

Durant les expériences à vitesse de refroidissement rapide (1000 °C/h), les valeurs des LREE dans les olivines semblent se juxtaposer avec ou sans palier (Figure 5.16). Les valeurs des HREE lors d'un long palier semblent être plus hautes que les valeurs des HREE sans palier, cependant, comme les variations sont grandes cela pourrait être non significatif.

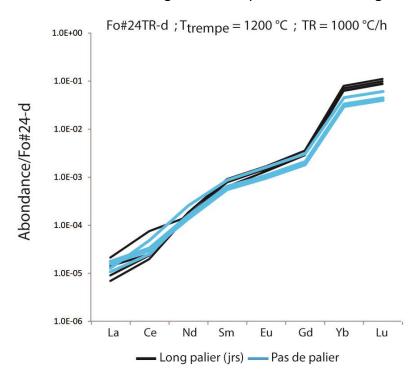


Figure 5.16 Abondance normalisée à la composition Fo#24TR-d des REE dans les olivines de la composition Fo#24TR-d lors des expériences à taux de refroidissement rapide 1000 °C/h. T<sub>trempe</sub> = 1200 °C. L'abondance est exprimée en logarithme.

#### Plusieurs observations ont été établies :

- Lors d'un taux de refroidissement lent (50 °C/h), les valeurs des REE dans les verres sont identiques avec ou sans palier, de même dans les olivines. Les champs de valeurs sont assez restreints pour l'ensemble des REE. Cependant, avec un taux de refroidissement très lent (2 °C/h), les champs de valeurs des LREE sont beaucoup plus larges que ceux des HREE.
- Les concentrations obtenues dans le verre avec une température de trempe basse sont plus hautes que celles obtenues avec une température de trempe haute.
- Lors des taux de refroidissement rapides, les champs des REE dans les olivines sont larges. Toutefois, les valeurs des LREE se juxtaposent avec ou sans palier et les valeurs de HREE sont plus enrichies lors des longs paliers.

#### 3. Coefficients de partage des REE entre l'olivine et le liquide

Les coefficients de partages ont été calculés entre des olivines et des verres voisins. Chaque point d'analyse dans l'olivine et dans le verre a été utilisé.

#### 3.1. Expériences dynamiques avec refroidissement (2 à 1000 °C/h)

#### 3.1.1. Taux de refroidissement lent (2 à 50 °C/h)

#### 3.1.1.1. Expérience à taux de refroidissement de 2 °C/h

Pour les expériences avec un taux de refroidissement lent (2 °C/h), le coefficient de partage entre l'olivine et le verre de la charge, augmente progressivement entre les LREE et les HREE, passant de 1,5E-6 à 9E-2 (lignes bleu clair; Figure 5.17). Les champs des Kd des LREE et des REE moyennes (Nd, Sm, Eu et Gd) sont assez dispersés. Pour une température de trempe à 1000 °C, le Kd<sub>LREE</sub> varie entre 1,5E-6 et 9E-6 et pour une température de trempe à 600 °C, le KdLREE varie de 8E-7 à 1,5E-6. À l'inverse, les Kd des HREE sont très restreints.

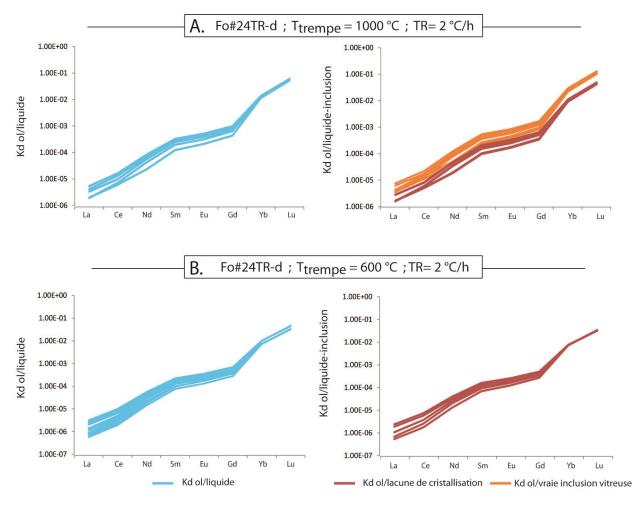


Figure 5.17 Coefficient de partage entre l'olivine et le verre (bleu clair) et entre olivine et le verre des inclusions (rouge et orange) d'une expérience à taux de refroidissement très lent 2 °C. Données bleues : Kd entre olivine et verre de la charge; Données oranges: Kd entre olivine et verre contaminé par olivine; Données rouges: Kd entre olivine et verre d'une vraie inclusion vitreuse. Le Kd est exprimé en logarithme.

Du côté des coefficients de partage entre les olivines et les liquides des inclusions, il est important de noter qu'ils sont proches, voire similaires, de ceux des Kd<sub>olivine/liquide</sub>. Cependant, pour l'expérience avec la température de trempe à 1000 °C, deux ensembles de données de Kd olivines/liquide-inclusions sont distinguables. Le groupe de données le plus élevé, en orange sur la Figure 5.17B, correspond à des Kd obtenus entre une olivine et un verre contaminé par de l'olivine, tandis que le groupe de données de Kd, en rouge, correspond à des Kd réalisés entre une olivine et une vraie inclusion vitreuse qui possède une composition enrichie en REE par rapport au verre autour de l'olivine.

#### 3.1.1.2. Expérience à taux de refroidissement de 50 °C/h

Pour les expériences avec un taux de refroidissement lent (50 °C/h), le coefficient de partage (Kd) entre l'olivine et le verre de la charge augmente progressivement entre les LREE et les HREE, passant de 4E-6 à 2E-2 pour les deux compositions (Figure 5.18). Les valeurs des Kd<sub>LREE</sub> sont comprises entre 3E-6 et 6E-6 et ceux des HREE entre 1E-2 et 2E-2. Les valeurs des Kd des REE sont similaires peu importe la présence de palier ou non après le refroidissement.

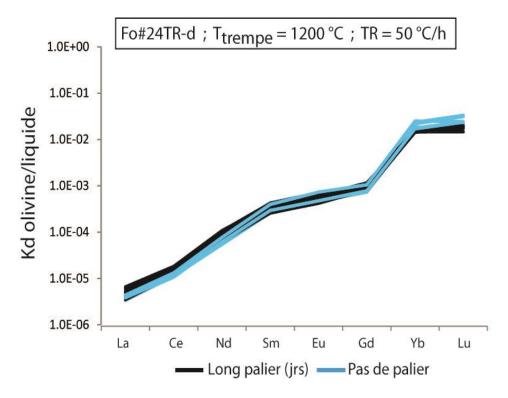


Figure 5.18 Coefficient de partage entre l'olivine et le verre d'une expérience à taux de refroidissement lent 50 °C pour la composition Fo#24TR-d sans palier et avec un palier de plusieurs jours. Le Kd est exprimé en logarithme.

#### 3.1.2. Taux de refroidissement rapide (1000 °C/h)

Pour les expériences avec un taux de refroidissement rapide de 1000 °C/h (*les olivines des autres expériences rapides n'ont pas été analysées au laser à ablation*), le coefficient de partage entre l'olivine et le verre de la charge augmente progressivement entre les LREE et les HREE (Figure 5.19). Les valeurs des Kd des REE sont très dispersées, comme le montraient les concentrations obtenues lors des expériences à taux de refroidissement rapide. Les valeurs des Kd des LREE sont variables sur un ordre de grandeur entre 1,5E-6 à 1E-5.

De plus, les valeurs de Kd<sub>LREE</sub> obtenues lors des expériences sans palier (trempe directe) sont légèrement plus hautes que celles issues des expériences avec un long palier (jours). Les valeurs des Kd du et des HREE se juxtaposent. Toutefois, comme cela a été expliqué précédemment, le verre issu des expériences avec un long palier est très enrichi et n'a peut-être pas eu le temps de s'homogénéiser. C'est pourquoi le Kd des LREE est très bas et assez variable.

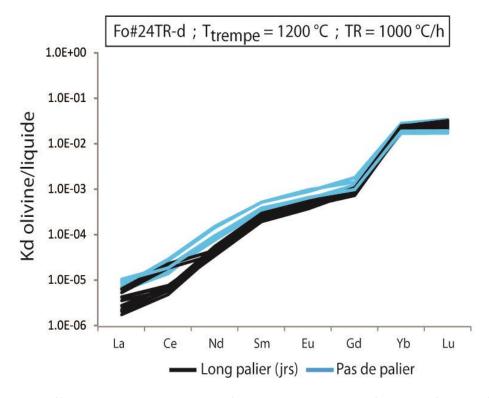


Figure 5.19 Coefficient de partage entre l'olivine et le verre d'une expérience à taux de refroidissement rapide 1000 °C pour la composition Fo#24TR-d et deux types de palier. Le Kd est exprimé en logarithme.

#### IV. Discussion

#### 1. Effet du palier sur le verre

Les REE sont des éléments incompatibles pour l'olivine. A la croissance de l'olivine, ils vont s'accumuler autour de cette dernière et former une couche limite enrichie en REE. Dans ce cas, si aucun palier n'est réalisé à la suite du refroidissement (Figure 5.20A), le verre sera hétérogène et un gradient chimique sera présent dans le verre de la charge (c.-à-d. riche en REE en bordure de l'olivine et pauvre en REE loin de l'olivine). En revanche, si après chaque refroidissement, un palier est réalisé (Figure 5.20B), le verre se rééquilibrera et sera homogène. De plus si le taux de refroidissement est rapide, le cristal d'olivine continuera à croître durant le palier isotherme, ce qui entraîne un enrichissement du verre résiduel en REE.

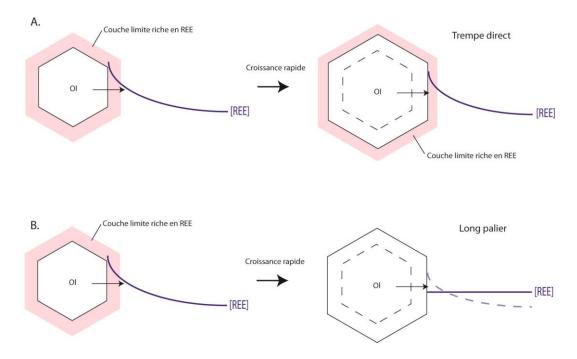


Figure 5.20 Schémas des comportements des teneurs des REE lors d'une croissance rapide avec ou sans long palier. A. Un gradient chimique apparait dans le verre lorsque le système est trempé directement après un refroidissement rapide, Olivine a croit dans un liquide riche en REE. B. Après un long palier, le verre s'est homogénéisé.

Peu de gradients chimiques ont été observés dans nos charges, néanmoins, des concentrations dans des verres suggèrent que les analyses ont été réalisées dans une couche limite. C'est le cas de l'expérience à 500 °C/h sans palier (n°433) qui possède des valeurs de REE enrichies par rapport au verre rééquilibré obtenu avec un long palier. Des gradients chimiques inversés (c.-à-d. plus riche en REE loin de l'olivine) ont été observés dans une charge qui a subi un long palier. Dans ce cas, le point analysé le plus éloigné du cristal d'olivine pourrait correspondre à la couche limite d'une autre olivine dissimulée, soit en

profondeur de la charge, soit cette olivine a pu être détruite lors du polissage de l'échantillon.

L'absence de gradient chimique dans les expériences à taux de refroidissement rapide et sans palier, peut provenir de la taille du faisceau des outils analytiques (taille du faisceau SIMS: 10-15  $\mu$ m; taille du faisceau LA-ICP-MS : 15-47  $\mu$ m), qui sont trop larges pour détecter la couche limite autour de l'olivine. Les faisceaux vont ainsi moyenner les analyses dans le verre.

# 2. Variations des concentrations et des coefficients de partage lors des expériences dynamiques

Pour l'ensemble des expériences dynamiques entre 50 et 1000 °C/h, avec ou sans palier, les verres analysés présentent des valeurs de REE non fractionnées les unes par rapport aux autres pour une expérience donnée. De plus, les verres de chaque expérience dynamique qui ont été trempés à 1200 °C, sont similaires (autour de 2; Figure 5.21).

Pour les expériences sans palier, les valeurs de REE pour les expériences à 100 et 1000 °C/h sont similaires (autour de 1,7), cela suggère que les analyses ont été réalisées dans un liquide loin du cristal où le liquide n'a pas été rééquilibré. En revanche, les valeurs à 500 °C/h sont plus enrichies que les valeurs des expériences à 100 et 1000 °C/h. Cette observation suggère que la couche limite riche en REE a été analysée.

Pour les expériences avec un long palier, les valeurs de REE sont non fractionnées; cela montre que le long palier a permis au liquide de se rééquilibrer et de devenir homogène pour tendre vers des concentrations d'équilibre.

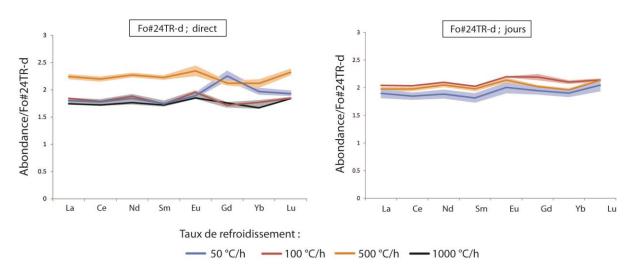


Figure 5.21 Moyenne des Abondances normalisées à la composition Fo#24TR-d des REE dans les verres lors des expériences à taux de refroidissement variable 50-100-500-1000 °C/h.

Les valeurs des REE issues des expériences rapides sont plus élevées que celles issues des expériences lentes que ce soit pour les LREE que pour les HREE. Toutefois, les valeurs du Nd sont très proches entre les différents taux de refroidissement (Figure 5.22). Comme cela a été observé lors des descriptions des valeurs des REE, les expériences avec des taux de refroidissement lents ont des champs de variations des REE dans les olivines assez restreints en comparaison avec les expériences avec un taux de refroidissement rapide (Figure 5.22), notamment sur les valeurs des LREE.

La variabilité des valeurs de REE présentes avec les expériences à taux de refroidissement rapide est expliquée par la croissance rapide des olivines. La croissance d'une olivine va former, autour de celle-ci, une couche limite riche en REE du fait de leur incompatibilité. Lorsque l'olivine va croître rapidement, elle va croître dans cette couche limite et va donc posséder des teneurs en REE élevées (Figure 5.20). Les hautes teneurs en LREE dans l'olivine peuvent aussi s'expliquer par la présence de toutes petites inclusions vitreuses dans le réseau cristallin qui sont difficilement observables. Ces explications sont soutenues par les observations et les analyses de Kennedy et collaborateur en 1993. Les HREE semblent être beaucoup plus stables.

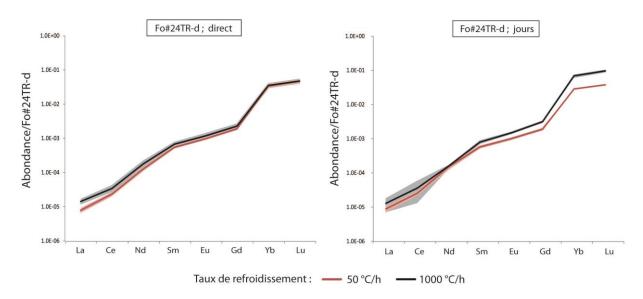


Figure 5.22 Moyenne des abondances normalisées à la composition Fo#24TR-d des REE dans les olivines lors des expériences à taux de refroidissement variable 50 et 1000 °C/h avec ou sans palier. Les champs de couleur, noir et rouge, montrent l'écart type à la moyenne. T<sub>trempe</sub> =1200 °C.

La variabilité des teneurs de REE dans les olivines mais aussi dans le verre impacte les valeurs de Kd des REE entre les olivines et le liquide ainsi, les valeurs de Kd<sub>REE</sub> sont plus variables lors d'expériences à rapide taux de refroidissement (1000 °C/h). Pour des LREE comme le La, les variations diminuent entre les expériences à 1000 °C/h et celles à 50 °C/h (Figure 5.23). Pour les HREE, comme l'Yb, une diminution progressive de Kd est visible (Figure 5.23B). Les valeurs élevés en LREE lors d'un refroidissement rapide, peuvent provenir de petites

inclusions vitreuses piégées lors de la croissance rapide de l'olivine (Kennedy et al., 1993). Il est important de souligner, que les paliers semblent aussi avoir un impact sur les valeurs de Kd des REE. En effet, soit les Kd sont stables avec ou sans palier; ce qui peut s'expliquer par un verre homogène et non fractionné; soit les Kd diminuent avec un long palier. Cette diminution du Kd s'explique car, après un palier, le verre est légèrement plus riche en REE grâce à la croissance de l'olivine. Avec un verre plus enrichi, le Kd sera donc plus bas.

Pour les expériences dynamiques à 2 °C/h avec des trempes de températures différentes (1000 et 600 °C), les Kd des REE diminuent avec la baisse de la température de trempe (Figure 5.23). Ils sont aussi légèrement plus bas que les Kd des expériences à taux de refroidissement plus élevé (50 et 1000 °C/h).

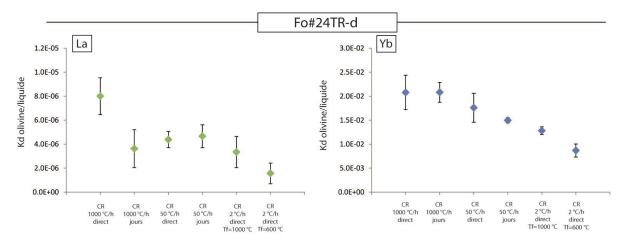


Figure 5.23 Coefficient de partage moyen du La et du Yb entre les olivines et le liquide en fonction des expériences à différents taux de refroidissement.

Les variations et les tendances qui sont observées entre les Kd à différents taux de refroidissement et avec ou sans palier sont liés à la cinétique et aux comportements incompatibles des REE.

Lors d'un refroidissement lent, les REE présentes dans le verre ont le temps de se répartir de manière homogène. En utilisant les vitesses de diffusion des REE (Zhang et al., 2010), il est possible de quantifier le temps nécessaire pour homogénéiser les REE dans un verre. Pour une température à 1300 °C, il faut en moyenne 30 minutes pour le La et le Ce pour diffuser sur 100 µm² et environ 6 minutes pour les autres REE. Plus la température est élevée plus la diffusion des REE est rapide. Lors de sa croissance lente (8,0E-11 m.s<sup>-1</sup>; Jambon et al., 1992), l'olivine capture des REE dans son réseau cristallin. Cependant, l'olivine croît de 1 µm toutes le 3 heures ce qui laisse le temps au REE de diffuser et de s'homogénéiser dans le liquide. Ainsi l'olivine ne croît pas dans une couche limite. Le liquide devient homogène mais selon son enrichissement en REE, l'olivine capturera plus ou moins de REE. Si le verre homogène est enrichi en REE, les teneurs en REE capturées dans l'olivine seront élevées. Après un refroidissement lent, deux alternatives sont possibles: une trempe directe, c'est-à-dire sans

palier, et un long palier suivi d'une trempe. Dans ces deux alternatives, le Kd obtenu entre l'olivine et le verre est similaire peu importe où le liquide est analysé puisque le liquide est homogène (Figure 5.24A). L'olivine et le liquide sont proches des conditions d'équilibre. Cette observation peut être notée avec le Kd<sub>LREE</sub> de nos expériences à 50 °C/h avec ou sans palier (Figure 5.23).

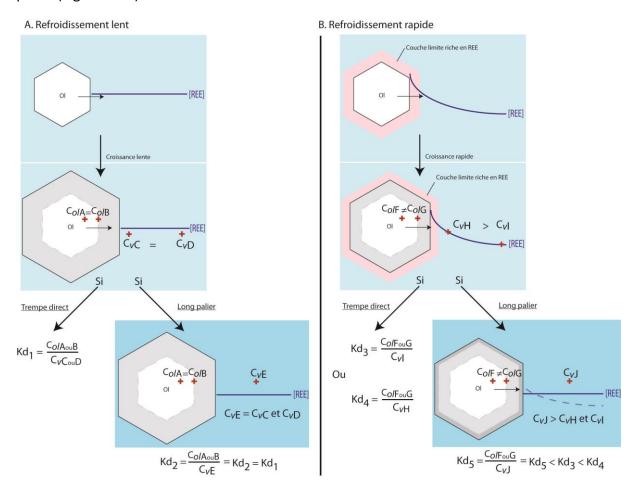


Figure 5.24 Schémas des comportements des teneurs des REE et des coefficients de partage entre l'olivine et le liquide lors d'une croissance rapide et lente avec ou sans un long palier.  $C_{olx}$ : concentration des REE dans l'olivine à un endroit donné;  $C_{vx}$ : concentration des REE dans le verre à un endroit donné;  $Kd_x$ : coefficient de partage entre olivine et liquide. En considérant que  $C_{olE}$  et  $C_{olF}$  sont différentes mais que leur changement de concentration est négligeable vis-à-vis de celui du verre.

Pour les expériences à taux de refroidissement rapide, le même raisonnement est mis en place. Cependant l'olivine est entourée d'une couche limite riche en REE (Figure 5.24B). Un gradient chimique est présent dans le liquide. Lors de sa croissance rapide, l'olivine va piéger une teneur élevée de REE via la couche limite. Le Kd obtenu dans ces circonstances, va donc être variable selon la localisation du point d'analyse dans l'olivine. Même si les concentrations en REE dans l'olivine sont faibles, une variation d'un ordre de grandeur entre deux analyses dans l'olivine peut entraîner des variations pour les Kd.

Dans l'expérience à 1000 °C/h sans palier, le verre est homogène (~1220 ppm pour le La) mais les olivines possèdent des teneurs en LREE variables passant de 0,0075 à 0,012 ppm, les points d'analyses sont situés au centre des dendrites proche du verre. Le Kd entre les deux points d'analyses dans l'olivine et le verre homogène varie entre 6,2E-6 à 1,0E-5. L'écart se creuse plus la variation dans l'olivine s'agrandit.

Toutefois, les dendrites présentes dans les expériences rapides ne permettent pas de réaliser des profils dans les olivines. Afin de disposer d'une surface suffisamment grande pour faire une analyse (> 47 µm taille du faisceau), les points d'analyse peuvent être assez dispersés dans la charge ce qui peut, là aussi, influencer la valeur des Kd car les verres ne sont plus proches des olivines analysées.

En parallèle, la localisation du point d'analyse dans le verre va aussi fortement influencer le Kd. Une analyse dans le verre, réalisée proche de l'olivine et dans la couche limite, aura une concentration en REE élevée (Figure 5.24B). Le Kd obtenu avec ce verre sera bas. A l'inverse, si l'analyse est réalisée loin de l'olivine, le Kd sera élevé (Figure 5.24B). Cependant, si un palier est réalisé à la suite d'un refroidissement rapide, l'olivine et le liquide vont tendre vers des conditions d'équilibre. L'olivine va alors continuer à grandir mais de plus en plus lentement durant le palier thermique afin de diminuer la sursaturation du liquide et, le liquide va avoir tendance à s'homogénéiser en estompant le gradient chimique. Au final, le liquide homogénéisé sera enrichi en REE par rapport aux verres sans palier qui auraient été analysés loin de la couche limite. Le Kd obtenu dans ce cas sera plus bas que lors d'une fermeture directe du système pour un liquide analysé loin de la couche limite.

De plus, il est important de noter que la variation des teneurs en LREE dans l'olivine influence plus le Kd<sub>LREE</sub> que la variation de REE dans le verre résiduel (Figure 5.25).

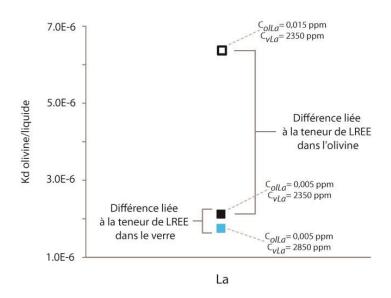


Figure 5.25 Coefficient de partage du La entre deux analyses d'olivine de concentration variable et deux verres de concentration variable lors de l'expérience à 1000 °C/h avec palier.

#### Le cas des expériences à 2 °C/h

Les coefficients de partage varient donc selon la vitesse de refroidissement du système ainsi que selon le palier. Ils semblent plus stables avec des refroidissements lents et un long palier. Ces observations sont en accord avec les études sur les Terres Rares faites précédemment (Kennedy et al., 1993). Cependant, les expériences réalisées avec des taux de refroidissement très lents (2 °C/h), ont montré des variations de Kd de REE importantes, notamment avec les LREE. En effet, dans les olivines analysées dans ces expériences de 2 °C/h, les teneurs en REE sont variables, passant de 0,001 ppm à 0,007 ppm pour le La et passant de 0,004 ppm à 0,023 ppm pour le Ce. Cette observation contradictoire peut s'expliquer si les cristaux se forment initialement par croissance rapide lors d'un retard à la nucléation. Ce dernier a lieu à la suite d'une surchauffe et avec un taux de refroidissement très lent. Les olivines qui ont cristallisé au cours de nos expériences à 2 °C/h, sont des olivines qui ont cristallisé avec un retard à la nucléation important (Auxerre et al., soumis). Elles montrent bien des formes automorphes mais également des lacunes de cristallisation caractéristiques d'un épisode de croissance rapide initial. Ainsi, les teneurs en REE variables peuvent être liées à la morphologie squelettique initiale de l'olivine ou, comme cela a été proposé par Kennedy et al., 1993, à de très petites inclusions qui vont augmenter les teneurs en REE. Ensuite avec le lent taux de refroidissement, l'olivine squelettique va tendre vers une olivine automorphe (gardant les lacunes de cristallisation et les inclusions vitreuses) et peut conserver des secteurs plus ou moins riches en REE, reliques de son passé squelettique (Figure 5.26). L'olivine posséderait alors des zonations riches en REE.

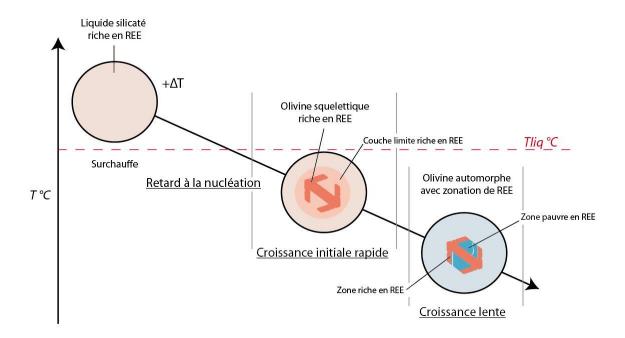


Figure 5.26 Schéma simplifié de la croissance d'une olivine lors d'un refroidissement lent à 2°C/h et de ses zonations plus ou moins riche en REE.

Cependant, aucune zonation de REE n'a été observée réellement dans les olivines, néanmoins d'autres zonations dans les olivines ont pu être observées. Des zonations notamment en phosphore (P) ont été observées dans des olivines de roches terrestres (Basalte, Andésite...; Milman-Barris et al., 2008; Mallmann et al., 2009; Welsch et al., 2014; Manzini et al., 2017) mais aussi de chondres ou d'olivines isolées (Matsunami et al., 1993; Rubin et Baecker, 2021). D'autres zonations en magnésium et titane ont été observées dans des chondres (Libourel et Portail, 2018; Marrocchi et al., 2019, Jacquet et al., 2021) permettant d'observer des zonations dans les olivines. Les zonations riches en P ont permis de mettre de évidence des formes squelettiques au sein des olivines automorphes, ce qui a permis de les associer à des croissances rapides durant lesquelles le cristal incorpore plus de P. Les zonations en P dans les olivines laissent supposer que des zonations en REE peuvent exister, cependant, les zonations en P sont observable grâce à l'abondance de P (0,1 wt%; Milman-Barris et al., 2008; Rubin et Baecker, 2021) et à de la cartographie sur microsonde électronique. Nos points d'analyses ne peuvent pas repérer les zones riches en REE car les faisceaux sont trop larges, en effet, les couches riches en P sont, elles, très fines (<10 μm; Rubin et Baecker, 2021; Figure 5.27). De plus, les cartographies à la microsonde électronique ne peuvent pas être utilisées actuellement car les teneurs en REE sont inférieures à la limite de détection surtout pour les LREE qui ne dépassent pas les 0,05 ppm.

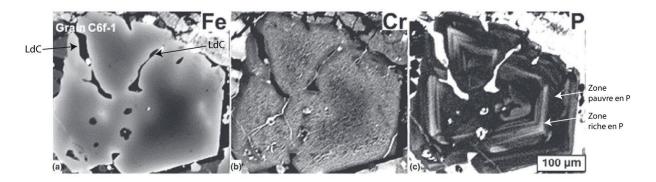


Figure 5.27. Cartes de rayons-X du Fe, Cr et du P d'une olivine automorphe C6f-1 de la chondrite Yamato 81020 (CO3) avec de longues lacunes de cristallisation (LdC) (adapté de Rubin et Baecker, 2021). a) Fe. b) Cr. c) P. La carte du P à droite montre plusieurs ensembles de couches sombres/brillantes (pauvres en P/riches en P) dans chaque partie de l'olivine.

Cependant, dans notre cas, le retard à la nucléation a eu lieu car le liquide silicaté a subi une surchauffe. Dans le cas où le liquide est en souschauffe et qu'il subit par la suite un lent taux de refroidissement, les cristaux formés seront de plus petite taille et ne devraient pas montrer des signes de croissance rapide initiale; la sursaturation du liquide n'étant pas assez importante pour permettre un fort retard à la nucléation. Dans ce dernier cas, les Kd ne devraient donc pas montrer des variations d'un ordre de grandeur, comme c'était le cas pour les expériences en surchauffe à taux de refroidissement de 2 °C/h.

Ces observations laissent entendre que même avec un lent taux de refroidissement et des cristaux de forme automorphe, les valeurs des  $Kd_{REE}$  ne sont pas nécessairement

représentatives d'un équilibre et que l'évolution initiale du cristal peut jouer considérablement sur la répartition des REE et sur la présence de zonations. De plus, des études ont montré que les REE diffusées au sein des olivines mais cela pour une échelle de temps géologique (e.g. pour le La, une valeur de diffusion l'olivine de 1E-21 m²/s), c'est-à-dire quelques centaines d'années (Spandler et al., 2007; Cherniak, 2010). Ainsi dans nos expériences, même avec un lent taux de refroidissement, les REE ne vont pas diffuser suffisamment dans les olivines pour atteindre un équilibre en l'espace de 10 jours. De plus, sur des objets naturels tels que les chondres, les durées de cristallisation sont assez courtes, avec des taux de refroidissement de l'ordre de 10 à 1000 °C/h pour les textures porphyriques ou barrées (Hewins 1983; Lofgren and Russel, 1996; Desch et al., 2012; Jones et al., 2018), ce qui ne permettrait pas aux REE de diffuser afin d'atteindre un équilibre entre le cristal et le liquide.

#### 3. Impact de la température de trempe sur les coefficients de partage des REE

Les expériences à différentes températures de trempe permettent d'observer le comportement des REE vis-à-vis des températures de clôture du système mais aussi par rapport au changement compositionnel du liquide. Ainsi, une température de trempe basse conduit à un Kd<sub>ol/verre</sub> bas (Figure 5.28). Les valeurs de Kd<sub>REE</sub> semblent être impactées par la température de trempe et ce pour l'ensemble des REE (LREE, REE moyennes et HREE).

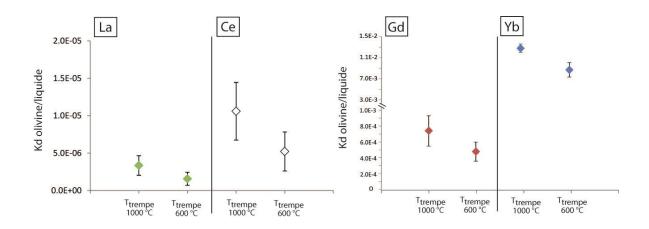


Figure 5.28 Coefficient de partage moyen du La, du Ce, du Gd et du Yb entre les olivines et le liquide en fonction des différentes températures de trempe des expériences à taux de refroidissement lent (2 °C/h).

Comme cela a été démontré précédemment par nos analyses, les coefficients de partage sont influencés par la vitesse de refroidissement et par le taux de cristallisation. Dans les expériences à très lent taux de refroidissement (2 °C/h) et à différentes températures de trempe, plus la température de trempe est basse plus les Kd<sub>REE</sub> sont bas. Ces observations sont explicables grâce à la croissance de l'olivine et à l'incompatibilité des REE.

En effet, dans les expériences en surchauffe et à très lent taux de refroidissement, les cristaux se forment initialement par croissance rapide et ils sont de forme squelettique. Avec un taux de refroidissement très lent, les cristaux et le liquide tendent vers des conditions d'équilibre. Le cristal alors squelettique, va croître pour devenir automorphe. Mais si la température de trempe diminue, les conditions d'équilibre changent. Pour maintenir un équilibre, l'olivine croît. Les cristaux sont alors plus larges à plus basse température et les champs de liquide sont restreints. Le liquide va s'enrichir en REE un peu plus à chaque baisse de la température. Le Kd entre l'olivine et le liquide sera donc à chaque fois un peu plus bas (Figure 5.29). Toutes ces observations sont en accord avec les modèles empiriques de Bédard (2005) qui montrent une influence de la température sur le coefficient de partage qui est fortement influencé par la composition du liquide.

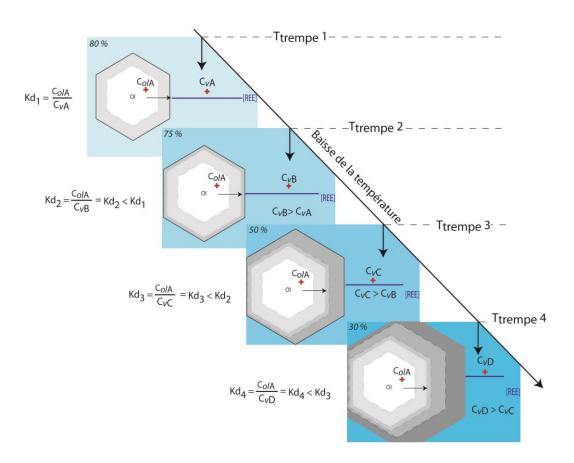


Figure 5.29 Schémas des comportements des teneurs des REE et des coefficients de partage entre l'olivine et le liquide lors d'un refroidissement lent avec différentes températures de trempe  $(T_{trempe}X)$ .  $C_{olx}$ : concentration des REE dans l'olivine;  $C_{vx}$ : concentration des REE dans le verre;  $Kd_x$ : coefficient de partage entre olivine et liquide. Le pourcentage représente la quantité de verre dans l'échantillon au fur et à mesure de la cristallisation.

La baisse de la température de trempe provoque un déséquilibre dans le système olivineliquide. Ce déséquilibre entraîne une hausse du taux de cristallisation et donc une perte dans le liquide d'éléments majeurs utiles à la croissance de l'olivine, c'est-à-dire MgO et SiO<sub>2</sub>. Dans nos expériences, les verres analysés à une température de trempe de 600 °C, possèdent des teneurs en éléments majeurs plus basses que ceux à une température de trempe de 1000 °C. Le changement compositionnel entre ces deux expériences permet d'affirmer que les teneurs des éléments majeurs à l'intérieur du liquide influencent le coefficient de partage, comme cela est proposé par les modèles empiriques de Bédard (2005).

L'influence de la composition est également observée avec les Kd<sub>ol/inclusion</sub> à basse température de trempe (1000 et 600 °C). En effet, la teneur en MgO change entre le verre résiduel le plus proche de l'olivine et le verre de l'inclusion (6,1 wt% contre 4 wt% pour 600 °C). La teneur de SiO<sub>2</sub> est inchangée. Les Kd<sub>ol/inclusion</sub> sont légèrement inférieurs aux Kd<sub>ol/liquide</sub> car les verres dans les inclusions sont enrichis en REE. Dans l'inclusion vitreuse, la composition du liquide peut changer par cristallisation sur les parois et la teneur en REE augmente par incompatibilité comme cela a été suggéré dans les études de Florentin et al., 2017 et Faure et al., 2012 sur des inclusions vitreuses d'olivines hôtes de chondres.

#### 4. Implication sur la formation des chondres

L'étude des REE dans les chondres permet de comprendre si un cristal est oui ou non à l'équilibre avec son liquide via le coefficient de partage. Cette information peut ainsi apporter de nombreux indices sur l'évolution du cristal mais aussi sur l'origine du chondre d'où sont issus le cristal et le liquide (Kurat et al., 1992, 1997; Varela et al., 2002, 2006; Jacquet et al., 2012, 2015, Jacquet et Marrocchi, 2017).

#### 4.1. Le coefficient de partage dans la littérature.

De nombreux auteurs ont étudié le comportement des REE entre une phase cristalline et son liquide dans des chondres ou avec des liquides chondritiques (Kurat et al., 1992, 1997; Kennedy et al., 1993; Varela et al., 2005, 2006; Jacquet et al., 2012, 2015, Jacquet et Marrocchi, 2017). L'étude de Kurat et al. (1997), montre que les inclusions vitreuses et la mésostase d'un chondre ont des teneurs similaires et sont enrichis par rapport à la composition solaire. Les auteurs suggèrent que ces deux liquides ne puissent pas provenir d'un évènement de fusion partielle et que l'appauvrissement de certains éléments dans l'inclusion et la mésostase, comme le Sr et le Cr, n'ont pu se fractionner qu'à partir d'une phase vapeur dans un environnement nébulaire. De plus, les olivines possèdent des REE hautement incompatibles (Sc et V; Kurat et al., 1992; 1997) montrant que l'olivine n'a pas évolué lors d'un évènement de fusion partielle. Néanmoins, les études de Kennedy et al., 1993, proposent qu'une olivine et un liquide d'un chondre qui n'ont pas un Kd d'équilibre (connu dans les données de la littérature) ne signifie pas nécessairement que ce chondre a une origine nébulaire. Nos études expérimentales viennent s'accorder avec les études de Kennedy et al., 1993. En effet, un système cristal-liquide où les olivines se forment lors d'un refroidissement rapide possède des valeurs de Kd très variables. Lors d'un refroidissement inférieur à 100 °C/h, limite de refroidissement proposée par Kennedy et al. (1993), les olivines possèdent des valeurs de Kd<sub>REE</sub> comparables aux valeurs de Kd<sub>REE</sub> à l'équilibre et sont moins variables.

De plus, les études sur des chondres naturels de Jacquet et collaborateur en 2012 et 2015, démontrent en s'aidant des Kd expérimentaux de Kennedy et al. (1993), que des olivines qui ne sont pas à l'équilibre avec la mésostase environnante se sont formées lors d'un refroidissement rapide (1000 K/h). Le Kd<sub>LREE</sub> pour des refroidissements rapides est autour de 2E-4 et le Kd<sub>HREE</sub> est situé à deux ordres de grandeur plus haut autour de 2E-2. Les Kd expérimentaux de Kennedy et al., 1993 avec un taux de refroidissement lent sont plus bas que ceux obtenus lors d'un taux rapide. Leur Kd<sub>LREE</sub> lors d'un refroidissement lent est situé autour de 3E-5. Les auteurs expliquent les valeurs élevées de Kd<sub>LREE</sub> lors d'un refroidissement rapide par la présence de petites inclusions vitreuses piégées lors de la croissance rapide du cristal. D'autres auteurs travaillant sur des chondres ont déduit, à l'aide des informations apportées par Kennedy et collaborateur, que les olivines de certains chondres avaient subi un taux de refroidissement de l'ordre de 1000 °C/h (Alexander et al., 1994; Ruzicka et al., 2008). Les valeurs obtenues dans les études d'Alexander et al., 1994 sont largement plus hautes que celles obtenues dans notre étude, avec des Kd pour les LREE autour de 1E-2 contre 4E-6 pour notre étude. En revanche, certaines valeurs de Jacquet et al., 2012 sont situées bien plus bas autour de 2E-4 pour le La et s'apparentent plus aux valeurs de Kd obtenues dans cette étude. Ruzicka et collaborateur ajoutent que la répartition des REE est contrôlée par l'effet de la cinétique lors des refroidissements rapides (Ruzicka et al, 2008). Nos études viennent soutenir ces observations. Les Kd issus d'expériences lentes, c'est-à-dire au plus proche de l'équilibre sont généralement bien plus bas que ceux d'expériences rapides avec des valeurs autour 3E-6 pour le La et 1E-2 pour les HREE.

Pour ce qui est des REE dans les roches terrestres, les teneurs des REE dans les verres sont dans les mêmes gammes de valeurs que celles obtenues dans les chondres (McKenzie and O'nions, 1991; Beattie, 1994; Mallmann et Oneill, 2007). Dans les analyses de Beattie (1994), les verres ont des teneurs de 1,08 wt% pour le La et de 0,17 wt% pour l'Yb. Les olivines sont abondantes en HREE avec 32,4 ppm pour l'Yb mais sont en revanche pauvres en LREE avec 0,1 ppm pour le La. Les coefficients de partage sont très similaires à nos données avec pour les LREE des valeurs variant entre 7E-6 à 3E-5 et avec des valeurs peu variables pour les HREE avec 2E-2. Des études plus récentes sur des systèmes olivine/liquide terrestres issus de verres synthétiques sont en accord avec ces données sur les HREE (Mallmann et Oneill, 2007; Evans et al., 2008; Laubier et al., 2014).

#### 4.2. Verre dopé.

En comparant avec les données de la littérature (Figure 5.30), on peut voir que les Kd<sub>ol/liquide</sub> obtenus dans notre étude avec des compositions en REE dopées, sont plus bas que les études de Kennedy et al. 1993, Beattie 1994, Zanetti et al., 2004, et Jacquet et al. 2012. Cela se remarque principalement avec les LREE et les REE moyennes (Nd et Sm). Cependant, il est important de noter que les valeurs de notre étude sont similaires aux valeurs de Beattie et al., 1994 et d'Evans et al. 2008 qui ont obtenu des Kd entre des olivines et des liquides de

verres dopés. Les concentrations en REE d'Evans et al. sont très élevées avec 9076 ppm de La et 84 d'Yb. Les olivines sont plus riches en Yb qu'en La avec respectivement 1,6 ppm et 0,036 ppm.

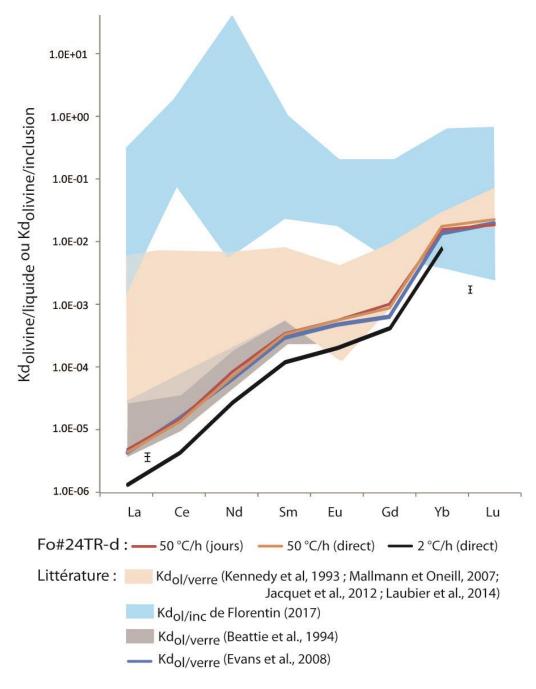


Figure 5.30 Coefficient de partage entre l'olivine et le verre dans une expérience à taux de refroidissement lent 50 °C/h avec deux types de palier et coefficient de partage entre l'olivine et le verre d'inclusion vitreuse dans une expérience à taux de refroidissement lent 2 °C/h avec une trempe à 600 °C. Les erreurs sont des erreurs moyennées aux différentes expériences pour les LREE et les HREE. Champ beige: données de la littérature olivine/mésostase, champ bleu clair: données littérature olivine/liquide-inclusion. Ligne bleue: valeurs de Kd ol/liquide d'Evans et al, 2008.

Comme cela a été dit précédemment, le liquide utilisé est un liquide dopé en REE, les verres sont alors très enrichis par rapport aux verres chondritiques naturels. Les olivines formées dans un liquide dopé en REE ne vont pas avoir les mêmes concentrations en REE que les olivines formées dans un liquide naturel.

Toutefois malgré notre liquide dopé, les LREE (La et Ce) de nos olivines synthétiques sont autant abondants que dans des olivines naturelles (Jacquet et al., 2012). Pour le La, les concentrations dans les olivines synthétiques sont de 0,006 ± 0,0008 ppm et pour les olivines naturelles elles sont de 0,007 ± 0,0009 ppm. Les autres REE sont beaucoup plus enrichies dans les olivines synthétiques (c.-à-d. avec le Lu, la concentration dans l'olivine d'un verre dopé est de 45 ppm contre 0.01 ppm pour l'olivine naturelle; Jacquet et al., 2012). Ainsi, Pour les LREE, lors du calcul du Kd, les valeurs seront vues à la baisse car le verre est très enrichi à l'inverse des olivines. Cela peut venir expliquer les valeurs de Kd des LREE très basses par rapport aux valeurs de la littérature mais aussi des valeurs similaires entre études avec un verre dopé (Evans et al., 2008). Nos olivines synthétiques sont plus enrichies en REE moyennes que dans les olivines naturelles (Kurat et al., 1992; Jacquet et al., 2012); cependant, les verres sont toujours beaucoup plus riches en REE moyennes ce qui entraîne un rapport Kd plus bas que les Kd observés dans la littérature. En revanche, les rapports de concentrations pour les HREE entre l'olivine et le verre sont identiques à ceux des rapports de concentration naturelle (Kennedy et al., 1993; Jacquet et al., 2012).

Le coefficient de partage (Kd) représente un équilibre qui s'instaure entre l'olivine et le liquide, ainsi la valeur du Kd se stabilise de plus en plus à l'approche de l'équilibre. Il a été démontré par des auteurs que le Kd varie selon différents paramètres comme la vitesse de refroidissement (Kennedy et al., 1993) la température ou encore les compositions chimiques du liquide (Bédard, 2005). Dans nos résultats et ceux d'Evans et al. 2008, les Kd des LREE et des REE moyennes (MREE) semblent être plus bas que ceux de la littérature avec des compositions naturelles non dopées. En prenant en compte les expériences avec les mêmes températures de trempe (1200 °C), le dopage semble donc avoir un effet sur la valeur du Kd<sub>LREE</sub> et des Kd<sub>MREE</sub>. Dans un liquide dopé, l'olivine ne peut pas piéger, par substitution, plus de LREE, du fait de leur grand rayon ionique. A l'inverse les HREE sont davantage piégées car elles possèdent des rayons plus petits, ce qui permet d'obtenir le même Kd que les études précédentes. La teneur maximum en LREE est atteinte et ce peu importe la concentration initiale de LREE dans le verre. Peu importe le dopage du liquide, les HREE sont bien moins incompatibles que les LREE.

Selon la publication d'Evans et al., 2008, le dopage du liquide a un effet négligeable sur le coefficient de partage, ce qui vient s'accorder avec l'étude de Beattie (1994) qui a démontré que la répartition des REE dans l'olivine suit la loi de Henry sur une très large gamme de concentrations.

#### 4.3. Inclusions vitreuses.

Selon les observations de Kurat et al. (1992) et Varela (2006), l'absence de différence entre les inclusions vitreuses et la mésostase d'un chondre indiquerait que le cristal a évolué dans une phase vapeur, or dans nos charges expérimentales, certaines inclusions vitreuses (expérience avec température de trempe à 600 °C) possèdent des concentrations en REE très proches de celles de la mésostase et ce, avec deux normalisations différentes (normalisation au standard Fo#24TR-d et normalisation au CI (Evensen et al., 1978). Dans notre cas, il s'agit bien d'une inclusion vitreuse avec une bulle de retrait qui est située au centre de l'olivine hôte. Il ne s'agit pas d'une lacune de cristallisation. Toutefois, les études de Kurat et Varela portent sur des chondres naturels qui évoluent en système ouvert et où de multiples phénomènes peuvent interagir avec le verre de la mésostase. Ces phénomènes, comme l'apport de silice, peuvent ainsi venir impacter le système olivine-liquide et son Kd. Les inclusions vitreuses évoluent, quant à elles, en système fermé et le Kd olivine-inclusion n'évoluera que très peu.

En comparant avec les données de la littérature (Figure 5.30), on peut voir que les Kd<sub>ol/liquide</sub> obtenus dans cette étude sont plus bas que les données de Kennedy et al. (1993), Jacquet et al. (2012) et Florentin (2017). Les Kd très élevés de Florentin sont expliqués par l'auteure par la différence compositionnelle entre son verre d'inclusion vitreuse provenant d'un chondre de Allende et celui des verres des études antérieures (McKenzie and O'nions, 1991; Kennedy et al., 1993; Jacquet et al., 2012). En effet, selon le modèle empirique de Bédard (2005), le coefficient de partage olivine/liquide augmente avec la diminution de la teneur en MgO et l'augmentation de la teneur en SiO<sub>2</sub> dans le liquide, donc une composition différente (plus siliceuse par exemple) va posséder un Kd ol/liquide plus haut. Il est donc important de noter que les liquides de l'étude de McKenzie and O'nions, 1991 sont des MORB riches en MgO (8,5 ± 1,6 wt%) à l'inverse des liquides des inclusions de Florentin qui sont pauvres en MgO (1,6 ± 0,5 wt%). Nos inclusions vitreuses possèdent des teneurs en MgO (4 wt%) inférieures à celle de McKenzie and O'nions, 1991, malgré cela, le système olivine/inclusion associé à nos charges est plus bas que celles de McKenzie and O'nions. Ce n'est donc pas la teneur de MgO qui fait que les valeurs de Kd de Florentin sont plus élevées. En comparant avec des données issues de la mésostase d'un chondre (Jacquet et al., 2012), on peut voir que les teneurs dans les verres des inclusions de Florentin sont assez variables (0,2 à 3 ppm pour le La) et qu'une grande majorité des verres possèdent des concentrations assez basses. Cela pourrait expliquer pourquoi les Kd de Florentin sont si élevés. Ces basses concentrations dans le verre des inclusions peuvent provenir d'une contamination avec l'olivine hôte lors de l'analyse. En effet, les inclusions analysées dans cette étude mesuraient entre 5 à 10 µm et avec le faisceau qui mesurait 10 µm, une contamination a pu avoir lieu.

Les Kd obtenus dans notre étude sont beaucoup plus bas que ceux obtenus lors de l'étude de Florentin (2017), à l'exception des Kd<sub>HREE</sub>. Les verres de nos inclusions sont beaucoup plus enrichis en REE que les verres naturels de Florentin (2017), Weinbruch, 2000, Varela et Kurat, 2009 mais aussi des études de Laubier et al., 2007 et 2012 sur des inclusions vitreuses

d'olivine d'origine terrestre car notre verre original est dopé en REE avec pour le La 1330 ppm contre  $1,5 \pm 0,2$  ppm pour Florentin (2017). Ces hautes valeurs de REE vont engendrer de basses valeurs de Kd. Toutefois, les valeurs de Kd obtenues par Laubier et al., sont principalement comprises dans le champ de valeurs de Kennedy et al., 1993 (Figure 5.29 zone beige) avec des valeurs de Kd autour de 1E-3 pour l'ensemble des REE (Laubier et al., 2007). D'autres études sur des inclusions de Renazzo et Kaba ont montré des valeurs de Kd dans le verre plus élevées avec pour le La  $4,2 \pm 0,2$  ppm (Varela et al., 2002, Varela er al., 2005).

#### V. Conclusion

Cette étude a permis d'aborder plusieurs points pouvant influencer le comportement des REE entre les olivines et le verre résiduel:

- Les coefficients de partage semblent être liés au taux de cristallisation ainsi qu'à la vitesse de refroidissement:
  - Le taux de cristallisation est impacter par la composition du liquide, le palier final ainsi que par la température de trempe. Par exemple, un long palier et/ou une basse température de trempe va favoriser la croissance du cristal ce qui enrichira le liquide résiduel en REE.
  - La vitesse de refroidissement d'un liquide a des effets sur la répartition des REE: plus la vitesse de refroidissement est rapide plus le Kd sera variable. Cependant, il y a des exceptions. Après une surchauffe, si le taux de refroidissement est très lent, les Kd peuvent être variables car, par retard à la nucléation, les cristaux d'olivines vont croître rapidement et vont piéger irrégulièrement les REE dans leur structure cristalline.
- La composition dopée en REE semble avoir des effets sur les Kd des LREE mais pas sur les HREE. Malgré un verre dopé, l'abondance de LREE piégées dans l'olivine semble être identique que celle d'une olivine naturel. Les HREE sont quant à eux d'avantage présents dans les olivines. Les coefficients de partage pour les LREE entre l'olivine et le liquide sont donc plus bas que ceux dans la littérature et dans la nature. Cependant, les rapports de concentration pour les HREE sont identiques que dans des systèmes naturels.

## **Conclusions et Perspectives**

Les résultats apportés par cette thèse ont permis de mieux appréhender la formation des chondres, selon leur texture, mais aussi d'apporter une réflexion sur les comportements des Terres Rares lors de différents taux de refroidissement. Les principaux résultats obtenus à l'issue de ce travail de recherche ainsi que des perspectives de recherche seront proposés.

Dans la première partie de cette thèse, une série d'expériences de cristallisation dynamique a été réalisée dans le but de reproduire des textures porphyriques. Cette série d'expériences est venue soutenir les études précédentes sur l'impact direct de la température initiale et du taux de refroidissement sur la texture des chondres. Selon la littérature, les liquides qui vont former des textures porphyriques doivent subir une souschauffe -température en dessous du liquidus- avant de se refroidir lentement. Cependant, les textures macro-porphyriques -composées de moins d'une dizaine de cristaux automorphes- étudiées dans cette partie d'étude n'ont pu être produites uniquement qu'avec des surchauffes -température initiale au-dessus du liquidus- et des taux de refroidissement lents. Les textures macro-porphyriques impliquent nécessairement une fusion complète du liquide. Ainsi, les textures porphyriques au sens large dans les chondres ne sont pas nécessairement synonymes de fusion partielle tel qu'on le considère généralement. La texture détaillée, y compris la taille et la forme des olivines ainsi que leur abondance par unité de surface, doit être prise en compte lors de l'évaluation de l'étendue de l'épisode de fonte.

Les études liées aux inclusions vitreuses et aux lacunes de cristallisation réalisées au cours de cette partie de thèse ont montré une évolution dans leur formation au cours de l'évolution du cristal hôte. Les lacunes de cristallisation observées dans les olivines sont les fruits d'une croissance rapide soit initiale (type 1 avec des lacunes fines et profondes) soit tardive (type 2 avec des lacunes en bordure) pour l'olivine. Ainsi, l'observation des lacunes de cristallisation de type (1) dans les olivines de chondres suggère que le liquide de ce chondre a subi un refroidissement très lent (> 5°C/h) mais que l'olivine a eu une croissance rapide. C'est notamment ce qui a été observé dans la deuxième partie du chapitre III avec une application sur un chondre macro-porphyrique naturel.

Les textures macro-porphyriques observées dans les chondres macro-porphyriques (M-P) laissent suggérer que les liquides ont subi un épisode de fonte complet tout comme les textures barrées des chondres barrés (BO). Par conséquence, dans cette partie de thèse

nous proposons d'inclure la texture olivine macro-porphyrique avec la texture BO dans le cadre textural. Par la suite, il serait intéressant de comprendre ce qui peut contrôler la différence de texture entre les BO et les M-P en réalisant des expériences dynamiques en laboratoire. Ces différences de textures peuvent être liées à des phénomènes cinétiques affectant le système chondritique. Ces phénomènes peuvent être des gradients thermiques ou chimiques qui affectent les billes de liquide chondritique et qui peuvent favoriser une direction préférentielle à la cristallisation des dendrites d'olivine (Laumonier et al., 2019; Libourel et Portail, 2018). Dans le cadre d'expérience dynamique, il faudrait envisager d'imposer un gradient chimique à une bille silicatée durant son chemin thermique.

Pour aller plus loin, il serait intéressant d'observer et d'étudier les grains isolés d'olivine présents dans la matrice des météorites. En effet, ceux-ci sont généralement de forme automorphe mais aussi de grande taille (>500 μm). Ces olivines isolées contiennent aussi pour certaines de grandes lacunes de cristallisation ainsi que des inclusions vitreuses. Ces olivines isolées sont similaires aux olivines synthétiques étudiées dans notre étude mais aussi aux olivines des chondres macro-porphyriques des chondrites. Cependant, l'origine de ces olivines isolées reste encore très débattue (condensation ou destruction de chondre; Fuchs et al., 1973; Olsen and Grossman, 1978; Steele, 1986; Weinbruch et al., 2000; Richardson and McSween, 1978; Roedder, 1981; Jones, 1992; Jones et al., 2000; Jacquet et al., 2021) et apporter une histoire thermique à ces objets pourrait apporter une meilleure compréhension de leur formation.

Les conditions thermiques proposées pour former les chondres macro-porphyriques et les chondres barrés viennent chambouler certains modèles astrophysiques qui discutent entre autres des impacts entre chondres (Miura et al., 2008; 2012). En effet, dans les études précédentes (Hewins 1983; Lofgren and Russel, 1996; Desch et al., 2012; Jones et al., 2018), il est suggéré que les chondres barrés se forment lors d'un refroidissement rapide (<1000 °C/h), or nos études sur les textures macro-porphyriques et celles de Faure et al., soumis et Libourel et Portail (2018) sur les texture barrées suggèrent des vitesses de refroidissement lentes de l'ordre de quelques degrés par heure diminuant de plusieurs ordres de grandeur. Les paramètres thermiques des chondres (comme les vitesses de refroidissement) sont utilisés pour calculer des probabilités d'impact entre chondres (notamment pour les chondres composés). Ainsi, en diminuant la vitesse de refroidissement pour former des chondres barrés ou macro-porphyriques, la durée durant laquelle peut se produire des collisions est plus large.

Dans la deuxième partie de cette thèse, une large investigation pétrographique a été réalisée afin de définir les caractéristiques des chondres barrés (taille, largeur des barres/bordures...). De plus, une série d'expériences dynamiques a été réalisée pour reproduire les textures dendritiques et les bordures des chondres barrés. En recoupant les observations naturelles et expérimentales, un modèle de formation des chondres barrés a

été proposé. Celui suggère que les barres et la bordure des chondres barrés se forment dans les mêmes temps et que l'irrégularité des bordures -observée dans les BO naturels- permet au chondre d'évoluer en système ouvert.

Le catalogue réalisé dans le cadre de cette partie de thèse a permis d'observer de nombreux chondres barrés et de mettre en avant des aspects pétrographiques peu décrits dans la littérature (ligne d'inclusions dans des bordures, irrégularité de la bordure, décalage des barres...). L'étude de nombreux chondres barrés a permis de définir si certaines de leurs caractéristiques étaient isolées ou récurrentes. Avant qu'elles soient observées, quelques-unes de ces caractéristiques étaient méconnues. De plus, l'étude expérimentale a permis de faire des analogies entre des chondres naturels et des charges expérimentales. Par conséquence, afin d'améliorer notre compréhension de ces objets, il serait encore très utile de continuer à apporter de nouvelles données au catalogue en étudiant de nouvelles lames minces et de nouveaux chondres barrés.

Il serait intéressant d'étudier plus rigoureusement les lignes d'inclusions présentes dans certaines bordures de chondres barrés. De par leur petite taille ( $<5~\mu m$ ), il est difficile de déterminer s'il s'agit d'inclusions fluides ou d'inclusions vitreuses. Toutefois, ces lignes d'inclusions semblent souligner une croissance rapide ou un changement dans la croissance de la bordure. De plus, de part leur localisation, c'est-à-dire dans la bordure au niveau de l'interaction gaz nébulaire et liquide, il serait intéressant d'analyser ces inclusions. La composition de ces inclusions pourrait apporter des informations sur l'origine des chondres barrés et sur les interactions entre chondre et gaz nébulaire. Cependant, ces inclusions sont de très petite taille et une méthode analytique adaptée serait nécessaire pour les analyser, à moins de trouver des inclusions de taille suffisamment grande pour être analysées.

Dans la dernière partie de cette thèse, une étude approfondie sur les Terres Rares et sur leurs comportements entre l'olivine et le liquide lors d'expériences dynamiques a été réalisée. Cette étude a permis de discuter de plusieurs points concernant les REE dans les olivines et dans le verre résiduel. Comme cela avait été discuté et démontré par Kennedy et al. en 1993, la vitesse de refroidissement d'un liquide a des effets sur la répartition des REE et donc sur le coefficient de partage olivine/liquide. Plus la vitesse de refroidissement est rapide plus le Kd sera variable. A l'inverse, plus le taux de refroidissement sera lent plus le Kd sera stable. Néanmoins, notre étude a montré qu'il y avait des exceptions. Après une surchauffe, les Kd peuvent être variables même si le taux de refroidissement est très lent car, par retard à la nucléation, les cristaux peuvent croître rapidement et posséder des zones enrichies en REE. Un taux de refroidissement lent ne signifie pas nécessairement que les REE sont réparties de manière homogène dans l'olivine.

Les paliers qui suivent les refroidissements rapides sont aussi des conditions thermiques qui influencent le comportement des REE dans le verre. Le palier permet au

système olivine/liquide de s'équilibrer. L'olivine croît ce qui entraîne un enrichissement du liquide en REE. Le liquide s'homogénéise avec le palier. Plus le taux de cristallisation de l'olivine est important plus le verre sera enrichi en REE.

Il serait intéressant de réaliser de nouvelles expériences dynamiques avec des taux de refroidissement entre 50 et 2 °C/h afin d'apporter de nouvelles données de Kd à taux très lent et de situer où se trouve la limite entre les cristaux se formant par croissance rapide initiale de ceux se formant par croissance lente. Afin de déterminer cette limite, une étude sur la morphologie des olivines pourrait être réalisée pour observer d'éventuelles les lacunes de cristallisation (longues, fines et profondes dans l'olivine) reliques d'une croissance rapide initiale. Cela permettrait d'apporter une contrainte thermique et temporelle à certains chondres qui possèdent des Kd variables et stables.

De plus, la température de fermeture du système a un effet sur les Kd qui est lié, là aussi, au taux de cristallisation mais aussi à la composition du liquide résiduel. À basse température de fermeture, les Kd seront plus bas de par leur verre enrichi en REE. Pour approfondir cette approche, cela serait intéressant de réaliser plus méthodiquement des expériences à différentes températures de trempe avec des intervalles réguliers de 200 °C d'intervalle par exemple.

Afin de comparer les données REE (concentrations et coefficient de partage) avec différentes compositions dopées, il serait judicieux d'analyser à nouveau toutes les expériences réalisées au cours de la première session de sonde ionique, c'est-à-dire toutes les expériences avec la composition Fo#24TR. Cela permettrait, d'observer les effets d'un liquide plus ou moins dopé en REE sur les concentrations et les coefficients de partage entre olivine/liquide, et de les comparer plus en profondeur avec des études précédentes impliquant des liquides dopés (Evans et al., 2008).

Pour aller plus loin dans l'étude des REE, on pourrait envisager d'utiliser une NanoSIMS afin de réaliser des profils beaucoup plus précis dans le verre autour des olivines. Cet outil d'une grande précision (avec une résolution spatiale analytique inférieure au micromètre; Lévy et al., 2019; Aléon-Toppani et al., 2021) pourrait permettre d'observer les limites de couche qui existent autour de l'olivine lors des expériences à taux de refroidissement rapide. De même, dans les expériences à taux de refroidissement rapide, l'utilisation de cartographie à la microsonde ionique dans le verre pourrait permettre d'observer des gradients chimiques de REE entre le verre au bord de l'olivine et le verre le plus éloigné. En effet, nos teneurs de REE dans le verre peuvent aller jusqu'à 0,3 wt% ce qui peut être suffisant pour être analysé lors d'une cartographie à la microsonde électronique; la teneur de phosphore analysée dans l'étude de Rubin et Baecker (2021) était de 0,1 wt% en moyenne.

### **BIBLIOGRAPHIE**

- Albarède F. and Bottinga Y., 1972. Kinetic disequilibrium in trace element partitioning between phenocrysts and host lava. Geochimica Et Cosmochimica Acta 36:141-156.
- Aléon J., Krot A.N., McKeegan K.D., 2002. Calcium-aluminium-rich inclusions and amoeboid olivine aggregates from the CR carbonaceous chondrites. Meteoritics and Planetary Science 37:1729-1755.
- Aléon-Toppani A., Brunetto R., Aléon J., Dionnet Z., Rubino S., Lévy D., Troadec D., Brisset F., Borondics F., King A., 2021. A preparation sequence for multi-analysis of μm-sized extraterrestrial and geological samples. Meteoritics and Planetary Science 56:1151-1172.
- Alexander C.M.O'D., Barber D.J., Hutchison R.H., 1989. The microstructure of Semarkona and Bishunpur. Geochimica Et Cosmochimica Acta 53:3045-3057.
- Alexander C.M.O'D., 1994. Trace element distributions within ordinary chondrite chondrules: Implications for chondrule formation conditions and precursors. Geochimica Et Cosmochimica Acta 58:3451-3467.
- Barosch J., Hezel D.C., Ebel D.S., Friend P., 2019. Mineralogically zoned chondrules in ordinary chondrites as evidence for open system chondrule behavior. Geochimica Et Cosmochimica Acta 2494:1-16.
- Bauer E., 1958. Phaenomenologische theorie der kristallabscheidung an oberflächen. II. Z.Kristallogr. 110:395-431.
- Beattie P., 1994. Systematics and energetics of trace-element partitioning between olivine and silicate melts: Implications for the nature of mineral/melt partitioning. Chemical Geology 117:57-71.
- Bédard J.H., 2005. Partitioning coefficients between olivine and silicate melts. Lithos 83:394-419.
- Bischoff A., Wurm G., Chaussidon M., Horstmann M., Metzler K., Weyrauch M., Weinauer J., 2017. The Allende multicompound chondrule (ACC)-Chondrule formation in a local super-dense region of the early Solar System. Meteoritics and Planetary Science 52:906-924.
- Bischoff A., 1998. Aqueous alteration of carbonaceous chondrites: Evidence for pre accretionary alteration-A review. Meteoritics and Planetary Science 33:1113-1122.

- Borisov A., Pack A., Kropf A., Palme H., 2008. Partitioning of Na between olivine and melt. An experimental study with application to the formation of meteoritic Na2O-rich chondrule glass and refractory forsterite grains. Geochimica Et Cosmochimica Acta 72:5558-5573.
- Borisova A.Y., Faure F., Deloule E., Grégoire M., Béjina F., de Parseval P. and Devidal J.-L., 2014. Lead isotope signatures of Kerguelen plume-derived olivine-hosted melt inclusions: Constraints on the ocean island basalt petrogenesis. Lithos, 198-199, 153-171.
- Bouquain S., Arndt N.T., Faure F., Libourel G., 2014. An experimental study of pyroxene crystallization during rapid cooling in a thermal gradient; applications to komatiites. Solid Earth 5:641–650.
- Bouvet de Maisonneuve C., Costa F., Huber C., Vonlanthen P., Bachmann O. and Dungan M. A., 2016. How do olivines record magmatic events? Insights from major and trace element zoning. Contributions to Mineralogy and Petrology 171:56.
- Burkhardt C., Kleine T., Dauphas N. and 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).
- Cabane H., Laporte D. and Provost A., 2005. An experimental study of Ostwald ripening of olivine and plagioclase in silicate melts: implications for the growth and size of crystals in magmas. Contributions to Mineralogy and Petrology 150:37-53.
- Campbell A. J., Humayun M., Weisberg M. K., 2002. Siderophile element constraints on the formation of metal in the metal-rich chondrites Bencubbin, Weatherford, and Gujba. Geochimica Et Cosmochimica Acta 66:647-660.
- 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.
- Cherniak D.J., 2010. REE diffusion in olivine. American Mineralogist 95:362-368.
- Ciesla F.J., Lauretta D.S., Hood L.L., 2004. The frequency of compound chondrules and implications for chondrule formation. Meteoritics and Planetary Science 39:531-544.
- Ciesla F.J., 2006. Chondrule collisions in shock waves. Meteoritics and Planetary Science 41:1347-
- Clayton R.N., 2003. Oxygen Isotopes in the Solar System. Space Science Reviews 106:19-32.
- Clayton R.N., Mayeda T.K., 1999. Correlated Oxygen and magnesium isotope anomalies in Allende inclusions, I: Oxygen. Geophysical Research Letters 4:295-298.
- Clayton R.N., 2002. Solar System: Self-shielding in the Solar Nebular. Nature 415:860-861.
- Colin A., Faure F. and Burnard P., 2012. Timescales of convection in magma chambers below the Mid-Atlantic ridge from melt inclusions investigation. Contributions to Mineralogy and Petrology 164:677-691.

- Connelly J.N., Bizzarro M., Krot A.N., Nordlunds A., Wielandt D. and Ivanova M.A., 2012. The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. Science 338:651-655.
- Connolly H.C.Jr. and Hewins R.H., 1995. Chondrules as products of dust collisions with totally molten droplets within a dust-rich nebular environment: An experimental investigation. Geochimica et Cosmochimica Acta. 59:3231-3246.
- Connolly H.C.Jr., Jones B.D. and Hewins R.H., 1998. The flash melting of chondrules: an experimental investigation into the melting history and physical nature of chondrule precursors. Geochimica et Cosmochimica Acta 62:2725–2735.
- Connolly H.C.Jr. and Hewins R.H., 1991. The influence of bulk composition and dynamic melting conditions on olivine chondrule textures. Geochimica et Cosmochimica Acta 55:2943-2950.
- Connolly H.C., Huss G.R., Nagashima K., Weisberg M.K., Ash R.D., Ebel D.S., Schrader D.L., Lauretta D.S., 2008. Oxygen isotopes and the nature and origins of type-II chondrules in CR2 chondrites. Lunar Planetary Science XXXIX. Lunar Planetary Instut # 1675 (abstr.).
- Davis A.M., Richter F.M., 2003. Condensation and Evaporation of Solar System Materials, in H.D. Holland, K.K. Turekian (Eds), Treatise on Geochemistry, Vol 1. Meteorites, Comets, and Planets, A.M. Davis (Ed). Elsevier.
- Davis A.M., Richter F.M., Mendybaev R.A., Janney P.E., Wadhwa M., McKeegan K.D., 2005. Isotopic mass fractionation laws and the initial Solar System 26Al/27Al ratio. LPSC XXXVI.
- 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.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., 1963. The Rock Forming Minerals. Vol. 1. NewYork: JohnWiley.
- DeHart J.M. and Lofgren G.E., 1996. Experimental studies of group A1 chondrules. Geochimica Et Cosmochimica Acta 60:2233-2242.
- Desch S.J., Morris M.A., Connolly H.C., Boss A.P., 2012. The importance of experiments: Constraints on chondrule formation models. Meteoritics and Planetary Science 47:1139-1156.
- Devineau K., Pichavant M., Villiéras F., 2005. Melting kinetics of granitic powder aggregates at 1175 °C, 1atm. European Journal Mineralogy 17:387-398.
- Doh S.-J., Yu Y., 2010. Meteorites: Rocks from the outer space. Journal of the Korean Astronomical Society 43:183-190.
- Donaldson C.H., 1976. An experimental investigation of olivine morphology. Contributions to Mineralogy and Petrology 57:187-213.
- Donaldson C.H., 1977. Laboratory duplication of comb layering in the Rhum pluton. Mineralogical Magazine 41:323-336.

- Donaldson C.H., 1979. An experimental investigation of the delay in nucleation of olivine in mafic magmas. Contributions to Mineralogy and Petrology 69:21-32.
- Dowty E., 1980a. Computing and drawing crystal shapes. American Mineralogist 65:465-471.
- Dowty E., 1987. SHAPE. Kingsport, TN: Shape Software, World Wide Web Address: http://www.shapesoftware.com.
- Evans T.M., O'Neill H.St., Tuff J., 2008. The influence of melt composition on the partitioning of REEs, Y, Sc, Zr and Al between forsterite and melt in the system CMAS. Geochimica Et Cosmochimica Acta 72:5708-5721.
- Fauduet H., 2012. Principes fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique. Ouvrage, p.800.
- 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. Contributions to Mineralogy and Petrology 145:251–263.
- Faure F., Trolliard G., Soulestin B., 2003b. TEM investigation of forsterite dendrites. American Mineralogist 88:1241-1250.
- Faure F. and Schiano P., 2005. Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation. Earth and Planetary Science Letters 236:882-898.
- Faure F., Arndt N., Libourel G., 2006. Formation of spinifex texture in komatiites: an experimental study. Journal of Petrology 47:1591-1610.
- Faure F., Schiano P., Trolliard G., Nicollet C., Soulestin B., 2007. Textural evlution of polyhedral olivine experiencing rapid cooling rate. Contributions to Mineralogy and Petrology 153:405-416.
- 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.
- Faure F. and Tissandier L., 2014. Contrasted Liquid Lines of Descent Revealed by Olivine-hosted Melt Inclusions and the External Magma. Journal of Petrology 55:1779-1798.
- 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. Geochimica et Cosmochimica Acta 204:19-31.
- Feigelson E.D., Montmerle T., 1999. High-Energy processes in Young Stellar Objects. Annual Review of Astronomy and Astrophysics 37:363-408
- First E.C., Leonhardi T.C., Hammer J.E., 2020. Effects of superheating magnitude on olivine growth. Contributions to Mineralogy and Petrology 175:13.

- Florentin L., Faure F., Deloule E., Tissandier L., Gurenko A., Lequin D., 2017. Origin of Na in glass inclusions hosted in olivine from Allende CV3 and Jbilet Winselwan CM2: Implications of chondrule formation. Earth and Planetary Science Letters 474:160-171.
- Florentin L., 2017. Etude d'inclusions vitreuses dans les olivines des chondres de type I: Apport sur la formation de leurs olivines hôtes. Ph.D. dissertation, Université de Lorraine, Nancy, 157p.
- Fuchs L.H., Olsen E., Jensen K.J., 1973. Mineralogy, mineralchemistry and composition of the Murchison (C2) meteorite. Smithsonian Contributions to the Earth Sciences 10:1–39.
- Fujiya W., 2018. Oxygen isotopic ratios of primordial water in carbonaceous chondrites. Earth and Planetary Science Letters 481:264-272.
- Gooding J.L., 1979. Petrogenetic properties of chondrules in unequilibrated H-,L-, and LL-group chondritic meteorites. Ph.D. dissertation, University of New Mexico, Albuquerque, 392p.
- Gooding J.L. and Keil K., 1981. Relative abundances of chondrules primary textural type in ordinary chondrites ant their bearing on conditions of chondrule formation. Meteoritics & Planetary Science 16:17.
- Griffin W.L., Powell W.J., Pearson N.J., O'Reilly S.Y.,2008. GLITTER: data reduction software for laser ablation ICP-MS. In: Sylvester P. (ed), Laser ablation-ICP-mass spectrometry the Earth sciences: Current practices and outstanding issues. Mineralogical Association of Canada Short Course Series 40:308-311.
- Grossman J.N., Rubin A.E., Nagahara N. and 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.
- Grossman L., 1975. Petrography and mineral chemistry of Ca-rich inclusions in the Allende meteorite. Geochimica Et Cosmochimica Acta 39:433-454.
- Grossman L., Steele I.M., 1976. Amoeboid olivine aggregates in the Allende meteorite. Geochimica Et Cosmoschimica Acta 40:151-155.
- Grossman L., Olsen E., 1973. Origin of the high-temperature fraction of C2 chondrites. Geochimica Et Cosmochimica Acta 38:173-187.
- Grossman J.N., Alexander C.M.O'D., Wang J., Brearley A.J., 2002. Zoned chondrules in Semarkona: evidence for high- and low- temperature processing. Meteoritics and Planetary Science 37:49-73.
- Guillong M., Hametner K., Reusser E., Wilson S.A., Günther D., 2005. Preliminary Charactérisation of new glass reference materials (GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G and GSE-1G) by Laser Ablation-Inductively coupled Plasma-Mass Spectrometry using 193 nm, 213 nm and 266 nm Wavelengths. Geostandards and Geoanalytical Research 29:315-331.
- Hewins R.H., Klein L.C., Fasano B.V., 1981. Conditions of formation of pyroxene excentroradial chondrules. Proceedings of the 12th Lunar and Planetary Science Conference, 448–450. Houston, TX: Lunar and Planetary Institute.

- Hewins R.H., 1983. Dynamic Crystallization experiments as constraints on chondrule genesis. Lunar and Planetary Institute pp. 122-133.
- Hewins R.H., 1989. The evolution of chondrules. Proceedings of the NIPR Symposium on Antarctic Meteorites 2:202-222.
- 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 55:935-942. doi: 10.1016/0016-7037(91)90152-U
- Hewins R.H. and Fox G.E., 2004. Chondrule textures and precursor grain size: an experimental study. Geochimica et Cosmochimica Acta 68:917-926.
- Hewins R.H. and Zanda B., 2012. Chondrules: Precursors and interactions with the nebular gas. Meteoritics and Planetary Science 47:1120-1138.
- Hood L.L., Ciesla F.J., Artemieva N.A., Marzari F., and Weidenschilling S.J., 2009. Nebular shock waves generated by planetesimals passing through Jovian resonances: Possible sites for chondrule formation. Meteoritics and Planetary Science 44:327-342.
- 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.
- Hutchison R. and Graham A.L., 1975. Significiance of calcium-rich differentiates in chondritic meteorites. Nature 255:471.
- Itoh S., Yurimoto H., 2003. Contemporaneous formation of chondrules and refractory inclusions in the early Solar System. Nature 423:728-731.
- Ivanova A. M., 2016. Ca-Al-rich inclusions in carbonaceous chondrites: the oldest system objects. Geochemistry International. 54:387-402.
- Jacquet E., Piralla M., Kersaho P. and Marrocchi Y., 2021. Origin of isolated olivine grains in carbonaceous chondrites. Meteoritics & Planetary Science 56: 13-33.
- Jacquet E., Marrocchi Y., 2017. Chondrule heritage and thermal histories from trace element and oxygen isotope analyses of chondrules and amoeboid olivine aggregates. Meteoritics & Planetary Science 52:2672-2694.
- Jacquet E., Alard O., Gounelle M., 2015. The formation conditions of enstatite chondrites: Insights from trace element geochemistry of olivine-bearing chondrules in Sahara 97096 (EH3). Meteoritics & Planetary Science 50:1624-1642.
- Jacquet E., Alard O., Gounelle M., 2012. Chondrule trace element geochemistry at the mineral scale. Meteoritics & Planetary Science 47:1695-1714.

- Jones H.R., 1992. On the relationship between isolated and chondrule olivine grains in the carbonaceous chondrite ALHA77307. Geochimica et Cosmochimica Acta 56:467-482.
- Jones R.H. and Lofgren G.E., 1993. A comparison of FeO-rich, porphyritic olivine chondrules in unequilibrated chondrites and experimental analogues. Meteoritics 28:213-221.
- Jones R.H., Saxton J. M., Lyon I. C., Turner G., 2000. Oxygen isotopes in chondrule olivine and isolated olivine grains from the CO3 chondrite Allan Hills A77307. Meteoritics & Planetary Science 35:849–857.
- Jones H.R., Libourel G., Villeneuve J., 2018. Thermal histories of chondrules: petrologic observation and experimental constraints. Cambridge University Press 3:57-90.
- Jones H.R., 1994. Petrology of FeO-poor, porphyritic pyroxene chondrules in the Semarkona chondrite. Geochimica Et Cosmochimica Acta 58:5325-5340.
- Jones H.R., Grossman J.N., Rubin A.E., 2005. Chemical, Mineralogical and Isotopic properties of chondrules: clues to their origin. in: A.N. Krot, E.R.D. Scott, B. Reipurth (Eds), Chondrites and the Protoplanetary Disk, ASP Conference Series, pp. 251-285.
- Kaschiev D., 1969. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics. Surface Science 14:209-220.
- Kennedy A.K., Lofgren G.E., Wasserburg G.J., 1993. An experimental study of trace element partitioning between olivine, orthopyroxene and melt in chondrules: equilibrium values and kinetic effects. Earth and Planetary Science Letters 115:177-195.
- Kirkpatrick R.J., 1983. Theory of nucleation in silicate melts. American Mineralogist 68:66-77.
- Knight K.B., Kita N.T., Mendybaev R.A., Richter F.M., Davis A.M., Valley J.W., 2009. Silicon isotope fractionation of CAI-like vacuum evaporation residues. Geochimica Et Cosmochimica Acta 73:6390–6401.
- Kobatake H., Tsukamoto K., Nozawa J., Nagashima K., Satoh H., Dold P., 2008. Crystallization of cosmic dust from highly supersaturated silicate vapor in a rapidly cooled environment. Icarus 198:208-217.
- Kohut E., Nielsen R.L., 2004. Melt inclusion formation mechanisms and compositional effects in high-An feldspar and high-Fo olivine in anhydrous mafic silicate liquids. Contributions to Mineralogy and Petrology 147:684-704.
- Kokubo E., Ida S., 2000. Formation of Protoplanets from Planetesimals in the Solar Nebula. Icarus 1443:15-27.
- Krot A.N., Keil K., Goodrich C.A., Scott E.R.D., Weisberg M.K., 2003. Classification of Meteorites. In H.D. Holland, K.K. Turekian (Eds), Treatise on Geochemistry, Vol 1. Meteorites, Comets, and Planets, A.M. Davis (Ed). Elsevier, pp. 83-128.
- Krot A.N., Amelin Y., Cassen P., Meibom A., 2005. Young chondrules in CB chondrites from a giant impact in the Early Solar System. Nature 436:989-992.

- Krot A.N., Yurimoto H., McKeegan K.D., Leshin L., Chaussidon M., Libourel G., Yoshitake M., Huss G.R., Guan Y., Zanda B., 2006. Oxygen isotopic compositions of chondrules: implications for evolution of oxygen isotopic reservoirs in the inner solar nebula. Geochemistry 66:249-276.
- Krot A.N., Keil K., Scott E.R.D., Goodrich C.A., Weisberg M.K., 2014. Classification of meteorites and their genetic relationships. In: Davis A.M. (Ed.) Meteorites, Comets and Planets Vol. 1, Treatise on Geochemical Second edition eds. K.K. Turekian and H.D. Holland, Elsevier, Oxford, p. 8883
- Kuo L.-C., Kirkpatrick J., 1985. Kinetics of crystal dissolution in the system diopside forsterite-silica. American Journal of Science 285:51-90.
- 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.).
- Laubier M., Grove T.L., Langmuir C.H., 2014. Trace element mineral/melt partitioning for basaltic and basatic andesitic melt: an experimental and laser ICP-MS study with application to the oxidation state of mantle source regions. Earth and Planetary Science Letters 392:265-278.
- Laubier M., Gale A., Langmuir C.H., 2012. Melting and Crustal processes at the FAMOUS Segment (Mid-Atlantic Ridge): New Insights from olivine-hosted melt inclusions from multiple samples/ Journal of Petrology 53:665-698.
- Laubier M., Schiano P., Doucelance R., Ottolini L., Laporte D., Olivine-hosted melt inclusions and melting processes beneath the FAMOUS zone (Mid-Altnatic Ridge). Chemical Geology 240:129-150.
- Laumonier M., Laporte D., Faure F., Provost A., Schiano P., Ito K., 2019. An experimental study of dissolution and precipitation of forsterite in a thermal gradient: implications for cellular growth of olivine phenocrysts in basalt and melt inclusion formation. Contributions to Mineralogy and Petrology 174:94.
- Lauretta D. S., Nagahara H. and Alexander C.M.O'D., 2006. Petrology and Origin of Ferromagnesian Silicates chondrules. In Meteorites and Early Solar System, 2nd ed. edited by Lauretta D. S. and McSween H. Y. Jr. The University of Arizona, Tucson. pp. 431-459.
- Lee C.-T.A., Harbert A., Leeman W.P., 2007. Extension of lattice strain theory to mineral/mineral rareearth element partitioning: An approach for assessing disequilibrium and developing internally consistent partition coefficients between olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, and basaltic melt. Geochimica et Cosmochimica Acta 71:481–496.
- Lévy D., Aléon J., Aléon-Toppani, Troadec D., Duhamel R., Gonzalez-Cano A., Bureau H., Khodja H., 2019. NanoSIMS imaging of D/H ratios on FIB sections. Analytical Chemistry 91:763-771.

- Libourel G. and Portail M., 2018. Chondrules as direct thermochemical sensors of solar protoplanetary disk gas. Science Advances 4:eaar3321.
- Libourel G. and Chaussidon M., 2011. Oxygen isotopic constraints on the origin of Mg-rich olivines from chondritic meteorites. Earth and Planetary Science Letters 301:9–21.
- Libourel G., Krot A.N., Tissandier L., 2006. Role of gas-melt interaction during chondrule formation. Earth and Planetary Science Letters 251:232-240. doi:10.1016/j.epsl.2006.09.011
- Libourel G. and Krot A.N., 2007. Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. Earth and Planetary Science Letters 254:1-8.
- Libourel G, 1999. Systematics of calcium partitioning between olivine and silicate melt: implications for melt structure and calcium content of magmatic olivines. Contributions to Mineralogy and Petrology 136:63-80.
- Lewis J.A., Jones R.H., Garcea S.C., 2018. Chondrule porosity in the L4 chondrite Saratov: dissolution, chemical transport, and fluid flow. Geochimica Et Cosmochimica Acta 240:293-313.
- Lofgren G., 1976. Nucleation and growth of feldspar in dynamic crystallization experiments. Geological Society of America 7:982.
- Lofgren G., 1983. Effect of Heterogeneous Nucleation on Basaltic textures: A dynamic crystallization study. Journal of Petrology 24: 229-255.
- Lofgren G. and Russell W.J., 1986. Dynamic crystallization of chondrule melts of porphyritic and radial pyroxene composition. Geochimica et Cosmochimica Acta 50:1715-1726.
- Lofgren G., 1989. Dynamic crystallization of chondrule melts of porphyritic olivine composition: Textures experimental and natural. Geochimica et Cosmochimica Acta 53:461-470.
- Lofgren G. and Lanier A.B., 1990. Dynamic crystallization study of barred olivine chondrules. Geochimica et Cosmochimica Acta 54:3537-3551.
- Manzini M., Bouvier A-S., Baumgartner L. P., Müntener O., Rose-Koga E. F., Schiano P., Escrig S., Meibom A. and Shimizu N., 2017. Weelky to monthly time scale of melt inclusion entrapment prior to eruption recorded by phosphorus distribution in olivine from mid-ocean ridges. Geology 45:1059-1062.
- MacPherson G.J. and Boss A., 2011. Cosmochemical evidence for astrophysical processes during the formation of our Solar System. PNAS 48:19152-19158.
- MacPherson G.J., 2003. Calcium-Aluminium-rich Inlcusion in chondritic meteorites. in K.K. Turekian, H.D. Holland (Eds), Treatise on Geochemistry, Vol 1. Meteorites, Comets, and Planets, A.M. Davis (Ed), Elsevier.
- Mallmann G., O'Neill H.St., Klemme S., 2009. Heterogeneous distribution of phosphorus in olivine from otherwise well-equilibrated spinel peridotite xenoliths and its implications for the mantle geochemistry of lithium. Contributions to Mineralogy and Petrology 158:485-504.

- MacPherson G.J., Grossman L., 1984. "Fluffy" type A Ca-,Al-rich inclusions in the Allende meteorite. Geochimica Et Cosmochimica Acta 48:29-46.
- Marrocchi Y., Villeneuve J., Jacquet E., Piralla M., Chaussidon M., 2019. Rapid condensation of the first Solar System solids. Earth, Atmospheric, and Planetary Sciences 47:23461-23466.
- Marrocchi Y. and Chaussidon M., 2015. A systematic for oxygen isotopic variation in meteoritic chondrules. Earth and Planetary Science Letters 430:308-315.
- Marrocchi Y., Chaussidon M., Piani L., Libourel G., 2016. Early scattering of the solar protoplanetary disk recorded in meteoritic chondrules. Sciences Advances 2:7.
- Marrocchi Y., Villeneuve J., Batanova V., Piani L., Jacquet E., 2018. Oxygen isotopic diversity of chondrule precursors and the nebular origin of chondrules. Earth and Planetary Science Letters 496:132-141.
- Maruyama S., Yurimoto H., Sueno S., 1999. Oxygen isotope evidence regarding the formation of spinel-bearing chondrules. Earth and Planetary Science Letters 169:165-171.
- Matsunami S., Ninagawa K., Nishimura S., Kubono N., Yamamoto I., Kohata M., Wada T., Yamashita Y., Lu J., Sears D.W.G., Nishimura H., 1993. Thermoluminescence and compositional zoning in the mesostasis of a Semarkona group Al chondrule and new insights into the chondrule-forming process. Geochimica Et Cosmochimica Acta 57:2101-2110.
- Matsunami S., Ninagawa K., Kubo H., Fujimura S., Yamamoto I., Wada T., Nishimura S., 1992. Silica phase as a Thermoluminescence phosphor in ALH-77214 (L3.4) Chondrite. National Institute of Polar Research 5:270.
- 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. Carbonaceous chondrites of the Ornans type: a metamorphic sequence. Geochimica et Cosmochimica Acta 41:477-491.
- McSween H.Y.Jr. and Huss G.R., 2010. Cosmochemistry. Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-87862-3).
- Mendybaev R.A., Richter F.M., Georg R.B., Janney P.E., Spicuzza M.J., Davis A.M., Valley J.W., 2013. Experimental evaporation of Mg- and Si-rich melts: Implications for the origin and evolution of FUN CAIs. Geochimica Et Cosmochimica Acta 123:368-384.
- Milman-Barris M., Beckett J., Baker M., Hofmann A., Morgan Z., Crowley M., Vielzeuf D. and Stolper E., 2008. Zoning of phosphorus in igneous olivine. Contributions to Mineralogy and Petrology 155:739-765.
- Misawa K., Fujita T., 2000. Magnesium isotopic fractionations in barred olivine chondrules from the Allende meteorite. Meteoritics and Planetary Science 35:85-94.
- Miura H., Yasuda S., Nakamoto T., 2008. Fragment-collision model for compound chondrule formation: estimation of collision probability. Icarus 194:811-821.

- Miura H., Yokoyama E., Nagashima K., Tsukamoto K., Srivastava A., 2012. A nex constrain for chondrule formation: condition for the rim formation of barred-olivine texture. Earth Planets Space 63:1087-1096.
- Miura Y., Kato T., 2017. Chondrules and Exsochondrules formed in open process of the Solar System. Chondrules as Astrophysical Objects. LPI Contribution.
- Moggi-Cecchi V., Pratesi G., Salvadori A., 2006. Size and textural type distributions of chondrules in three new carbonaceous chondrites: Acfer 374, HaH 337 and Acfer 366. Periodico di Mineralogia 75:217-232.
- Montmerle T., Augereau J.-C., Chaussidon M., Gounelle M., Marty B., Morbidelli A., 2006. Solar System Formation and Early Evolution: The First 100 Million years. Earth, Moon an Planets 98:39-95.
- Mourey A.J. and Shea T., 2019. Forming olivine phenocrysts in Basalt: A 3D characterization of growth rates in laboratory experiments. Frontiers in Earth Science 7:300.
- Morris M.A. and Desch S.J., 2010. Thermal histories of chondrules in solar nebula shocks. The Astrophysical Journal 722:1474-1494.
- Mungall J.E. and Martin R.F., 1994. Severe leaching of trachytic glass without devitrification, Terceira, Azores. Geochimica Et Cosmochimica Acta 58:75-83.
- Nagahara H., Kushiro I., Mysen B.O., Mori H., 1988. Experimental vaporization and condensation of olivine solid solution. Nature 331:516.
- Nagahara H., Kita N.T., Ozawa K. and Morishita Y., 2009. Condensation of major elements during chondrule formation and its implication to the origin of chondrules. Geochimica et Cosmochimica Acta 72:1442-1465.
- Noguchi T., 2002. Estimation of three-dimensional internal structures of some barred olivine chondrules in Allende (CV3) chondrite. Antartic Meteorite Research 15:59-77.
- Olsen E. and Grossman L., 1978. On the origin of isolated olivine grains in Type 3 carbonaceous chondrites. Earth and Planetary Science Letters 41:111-127.
- Palme H., Suess H.E., Zeh H.D., 1981. In Landolt-Börnstein, Group VI. Astronomy Astrophysics, Extension and Supplement to Volume I, Subvolume a (ed.) by K.-H. Hellwege, Springer, p. 257.
- Palme H., 1988. Chemical abundances in meteorites. In G. Klare (Eds), Reviews in Modern Astronomy, Springer, Berlin, 28-51.
- Radomsky P.M. and Hewins R.H., 1990. Formation conditions of pyroxene-olivine and magnesian olivine chondrules. Geochimica et Cosmochimica Acta 54:3475–3490.
- Reed M.J., Candela P.A., Piccoli P.M., 2000. The distribution of rare earth elements between monzogranitics melts and the aqueous volatile phase in experimental investigations at 800 °C and 200 °C. Contributions to Mineralogy and Petrology 140:251-262.

- Richardson S.M. and McSween H.Y.Jr., 1978. Textural evidence bearing on the origin of isolated olivine crystals in C2 carbonaceous chondrites. Earth and Planetary Science Letters 37:485–491.
- Richter F.M., Davis A.M., Ebel D.S., Hashimoto A., 2002. Elemental and isotopic fractionation of Type B calcium-, aluminum-rich inclusions: experiments, theoretical considerations, and constraints on their thermal evolution. Geochimica Et Cosmochimica Acta 66:521–540.
- Richter F.M., Janney P.E., Mendybaev R.A., Davis A.M., Wadhwa M., 2007. Elemental and isotopic fractionation of Type B CAI-like liquids by evaporation. Geochimica Et Cosmochimica Acta 71:5544–5564.
- Roedder E., 1981. Significance of Ca-Al-rich silicate melt inclusions in olivine crystals from the Murchison type II carbonaceous chondrite. Bulletin of Mineral research 104:339–353.
- Rubin A.E., Kallemeyn G.W., Wasson J.T., Clayton R.N., Mayeda T.K., Grady M., Verchovsky A.B., Eugster O., Lorenzetti S., 2003. Formation of metal and silicate globules in Gujba: A new Bencubbin-like meteorite fall. Geochimica Et Cosmochimica Acta 67:3283-3298.
- Rubin A.E., 2004. Aluminian low-Ca pyroxene in a Ca-Al-rich chondrule from the Semarkona meteorite. American Mineralogist 89:867-872.
- Rubin A.E. et Baecker B., 2021. Evidence from phosphorus X-ray mapping for a multistep process in the formation of olivine phenocrysts in FeO-rich porphyritic chondrules. Meteoritics and Planetary Science 56:1478-1501.
- Ruste J., 2006. Microscopie électronique à balayage et microanalyses. Groupement national, Ecole d'été Saint-Martin-d'Hères.
- Ruzicka A., 2012. Chondrule formation by repeated evaporative melting and condensation in collisional debris clouds around planetesimals. Meteoritics and Planetary Science 47:2218-2236.
- Ruzicka A., Floss C., Hutson M., 2008. Relict olivine grains, chondrules recycling, and implications for the chemical, thermal, and mechanical processing of nebular materials. Geochimica Et Cosmochimica Acta 72:5530-5557.
- Salas P., Ruprecht P., Hernández L. and Rabbia O., 2021. Out-of-sequence skeletal growth causing oscillatory zoning in arc olivines. NATURE COMMUNICATIONS 12:4069.
- Sanders I.S. and Hill H.G.M., 1994. Multistage compound chondrules and molded chondrules in the bovedy (L3) Meteorite. Meteoritics 29:527.
- Schiano P., 2003. Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals. Earth Science Reviews 63:121-144.
- Schrader D.L., Connolly H.C., Lauretta D.S., 2008. Opaque phases in type-II chondrules from CR2 chondrites: Implications for CR parent body formation. Geochimica Et Cosmochimica Acta 72:6124-6140.

- Scott E.R.D. and Krot A.N., 2014. Treatise on Geochemistry (2nd edition). Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. 1:65-137.
- Scott E.R.D. and Taylor G.J., 1983. Chondrules and other components in C, O, and E chondrites: Similarities in their properties and origins. Journal of Geophysical Research 88:275-286.
- Scott E.R.D. and Krot A.N., 2005. Chondritic meteorites and the high-temperature nebular origins of their components. in: A.N. Krot, E.R.D. Scott, B. Reipurth (Eds.). Chondrites and the Protoplanetary Disk, ASP Conference Series, pp. 15-53.
- Sears D.W., Huang S., Benoit P.H., 1996. Open-system Behaviour during Chondrule Formation, in: R.H. Hewins, R.H. Jones, E.R.D. Scott (Eds), International conference: Chondrules and the protoplanetary disk, Cambridge University Press, pp-221-231.
- Sears D.W.G. and Akridge G., 1998. Nebular or parent body alteration of chondritic material: Neither or both? Meteoritics and Planetary Science 33:1157-1167.
- Shea T., Hammer J.E., Hellebrand E., Mourey A.J., Costa F., First E., Kendra J.L. and Melnik O., 2019. Phosphorus and aluminum zoning in olivine: contrasting behavior of two nominally incompatible trace elements. Contributions to Mineralogy and Petrology 174:85.
- Shu F.H., Shang H., Glassgold A.E., Lee T., 1997. X-rays and fluctuating X-winds from protostars. Science 277:1475-1479.
- Shu F.H., Shang H., Gounelle M., Glassgold A.E., Lee T., 2001. The origin of chondrules and refractory inclusions in chondritic meteorites. The Astrophysical Journal 548:1029-1050.
- Sigmarsson O., Laporte D., Carpentier M., Devouard B., Devidal J.-L., Marti J., 2013. Formation of Udepleted rhyolite from a basanite at El Hierro, Canary Islands. Contribution to Mineralogy and Petrology 165:601-622.
- Sobolev A.V., 1996. Melt Inclusions in minerals as a source of principle petrological information. Petrology 4:209-220.
- Sobolev A.V., Dmitriev L.V., Barsukov V.L., Nevsorov V.N., Slutsky A.B., 1980. The formation conditions of the high-magnesium olivines from the monomineralic fraction of Lunar 24 regolith. Lunar and Planetary Science Conference, p.105-116.
- Sorby H.C., 1864. On the microscopical structure of meteorites. Proceedings of the Royal Society of London 13:333-334.
- Soulié C., Libourel G., Tissandier L., 2017. Olivine dissolution in molten silicates: an experimental study with application to chondrule formation. Meteoritics and Planetary Science 52:225-250.
- Spandler C., O'Neill H.St.C., Kamenetsky K.S., 2007. Survival times of anomalous melt inclusions from element diffusion in olivine and chromite. Nature 447:303–306.
- Steele I.M., 1986. Compositions and textures of relic forsterite in carbonaceous and unequilibrated ordinary chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta 50:1379-1395.

- Sunagawa I., 1981. Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals. Bulletin of Mineral Research 104:81–87.
- Tissandier L., Libourel G., Robert F., 2002. Gas-melt interactions and their bearing on chondrule formation. Meteoritics & Planetary Sciences 37:1377–1389.
- Tronche E.J., Hewins, R.H., MacPherson G.J., 2007. Formation conditions of aluminum-rich chondrules. Geochimica et Cosmochimica Acta 71:3361-3381.
- Tsuchiyama A., Nagahara H., Kushiro I., 1980. Experimental reproduction of textures of chondrules. Earth and Planetary Science Letters 48:155-165.
- Tsuchiyama A. and Nagahara H., 1981. Effects of precooling thermal history and cooling rate on the texture of chondrules: a preliminary report. Memoirs of National Institute of Polar Research 20:175-192.
- Tsuchiyama A., 1983. Crystallization kinetics in the system CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; the delay in nucleation of diopside and anothite. American Mineralogist 68:687-698.
- Tsuchiyama A., Osada Y., Nakano T. and Uesugi K., 2004. Experimental reproduction of classic barred olivine chondrules: Open-system behavior of chondrule formation. Geochimica et Cosmochimica Acta 68:653-672.
- Van Schmus W.R., Wood J.A., 1967. A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. Geochimica Et Cosmochimica Acta 4:36-82.
- Varela M.E., Kurat G., Hoppe P., Brandstätter F., 2002. Chemistry of glass inclusions in olivines of the CR chondrite Renazzo, Acfer 182, and El Djouf 001. Geochimica et Cosmochimica Acta 66:1663–1679.
- 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., Zinner E., Hoppe P., Ntaflos T., Nazarov M.A., 2005. The non-igneous genesis of angrites: support from trace element distribution between phases in D'Orbigny. Meteoritics and Planetary Science 40:409-430.
- 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., 2009. Glasses in coarse-grained micrometeorites. Earth and Planetary Science Letters 284:208-218.
- Vetere F., lezzi G., Behrens H., Cavallo A., Misiti V., Dietrich M., Knipping J., Ventura G. and Mollo S., 2013. Intrinsic solidification behavior of basaltic to rhyolitic melts: A cooling rate experimental study. Chemical Geology 354:233-242.
- Vetere F., lezzi G., Behrens H., Holtz F., Ventura G., Misiti V., Cavallo A., Mollo S. and Dietrich M., 2015. Glass forming ability and crystallization behavior of sub-alkaline silicate melts. Earth Science Reviews 150:25-44.

- Villeneuve J., Libourel G., Soulié C., 2015. Relationships between type I and type II chondrules: Implications on chondrule formation processes. Geochimicat Et Cosmochimica Acta 160:277-305.
- Villeneuve J., 2010. Formation des chondres: Précurseurs et Chronologie. Ph.D. dissertation, Université de Lorrain, Nancy, p.247.
- Yoneda S., Grossman L., 1995. Condensation of CaO-MgO-AL2O3-SIO2 liquids from cosmic gases. GeochimicaEt Cosmochimica Acta 59:3413-3444.
- Yurimoto H., Krot A.N., Choi B.-G., Aléon J., Kunihiro T., Brearley A.J., 2008. Oxygen isotopes of chondritic components. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 68:141-186.
- Walker D., Kirkpatrick R.J., Longhi J. and Hays J.F., 1976. Crystallization history of lunar picritic basalt sample 12002: Phase-equilibria and cooling rate studies. Geological Society of America Bulletin 87:646-656.
- Wasson J.T., Krot A.N., Lee M.S., Rubin A.E., 1995. Compound chondrules. Geochimica Et Cosmochimica Acta 59:1847-1869.
- Wasson J.T., 1993. Constraints on chondrule origins. Meteoritics 28:14-28.
- Weinbruch S., Palme H., Spettel B., 2000. Refractory forsterite in primitive meteorites: condensates from the solar nebular? Meteoritics & Planetary Science 35:161-171.
- Weisberg M.K., Connolly H.C., Ebel D.S., 2004. Petrology and origin of amoeboid olivine aggregates in CR chondrites. Meteoritics and Planetary Science 39:1741-1753.
- Weisberg M.K., 1987. Barred olivine chondrules in ordinary chondrites. Journal of Gephysical Research 92:663-678.
- Welsch B., Faure F., Bachèlery P., Famin V., 2009. Microcrysts record transient convection at Piton de la Fournaise Volcano (La Réunion Hotspot). Journal of Petrology 50:2287-2305.
- Welsch B., Faure F., Famin V., Baronnet A., Bachèlery P., 2013. Dendritic crystallization: A single process for all the texture of olivine in basalts? Journal of Petrology 54: 539-574.
- Welsch B., Hammer J., Hellebrand E., 2014. Phosphorus zoning reveals dendritic architecture of olivine. Geology 42: 867-870.
- Wick M., and Jones R.H., 2012. Formation conditions of plagioclase-bearing type I chondrules in CO chondrites: A study of natural samples and experimental analogs. Geochimica et Cosmochimica Acta 98:140-159.
- Winter J.D.N., 2010. Principles of igneous and metamorphic petrology. 2nd ed., Prentice Hall, New York.
- Wood J.A., 1988. Chondritic meteorites and the solar nebula. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 16:53–72.

- Zanetti A., Tiepolo M., Oberti R., Vannucci R., 2004. Trace-element partitioning in olivine: modelling of a complete data set from a synthetic hydrous basanite melt. Lithos 75:39-54.
- Zanda B., 2004. Chondrules. Earth and Planetary Science Letters 224:1-17.
- Zhang Y., Ni H., Chen Y., 2010. Diffusion data in silicate melts. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 72:311-408.
- Zieg M.J. and Lofgren G.E., 2006. An experimental investigation of texture evolution during continuous cooling. Journal of Volcanology and Geothermal Research 154:74-88.

# Annexe 1

## **Papier**

"Slow cooling during crystallisation of barred olivine chondrules"

## F. Faure

## Slow cooling during crystallisation of barred olivine chondrules

François Faure<sup>1</sup>\*, Marion Auxerre<sup>1</sup>, Valentin Casola<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université de Lorraine, CNRS, CRPG, UMR 7358, 15 rue Notre Dame des Pauvres F-54501 Vandoeuvre-lès-Nancy France.

\* Corresponding author: francois.faure@univ-lorraine.fr

#### **ABSTRACT**

Barred olivine (BO) chondrules are small ferromagnesian silicate igneous droplets with unique dendritic textures that are considered to have formed in the early solar system during one or more brief high-temperature episodes, followed by rapid cooling in a gas. Rapid cooling rates of 100–7200 °C/h during chondrule formation have been proposed based on experiments attempting to reproduce BO crystal textures. However, the BO texture has never truly been reproduced under such rapid cooling conditions. Here, we experimentally show that true BO textures can be produced either after rapid cooling (>50 °C/h) following by reheating step or by cooling rates slower than 10 °C/h. Regardless of the thermal history considered, the chemical compositions of glass inclusions trapped within olivines of BO chondrules imply a final slow cooling rate one to two orders of magnitude below previous estimates. Such slow cooling rates are consistent with those estimated for plagioclase-bearing porphyritic chondrules and magmatic type-B Ca-Al-rich inclusions, suggesting that slow cooling rates are common to all similar chondritic objects.

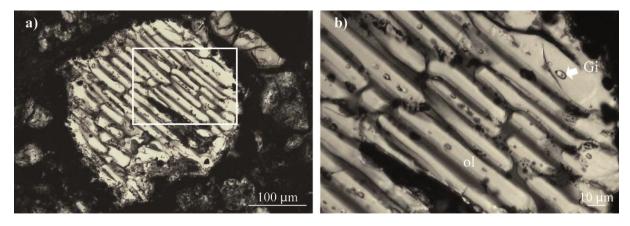
Keywords: chondrule, olivine, dendrite, crystal growth, glass inclusion.

#### 1. Introduction

Chondrules are the principal constituents of chondritic meteorites; they are small ferromagnesian silicate igneous droplets considered to have formed in the early solar system during one or more brief high-temperature episodes followed by rapid cooling in a gas (Jones et al., 2000; Rubin, 2000). A key parameter in chondrule formation models is the cooling rate, which is generally constrained by experimental results (Connolly and Desch, 2004; Desch et al., 2012; Jones et al., 2018) and varies greatly among chondrule types. Porphyritic chondrules were not initially completely molten and their resultant textures were essentially controlled by the presence of relict crystals or crystal nuclei in the melt (Lofgren, 1989; Lofgren and Russell, 1986). Therefore, cooling rates spanning 0.5–1000 °C/h are generally proposed to replicate porphyritic textures (see Jones et al., 2018 for a recent compilation).

Only plagioclase-bearing porphyritic chondrules seem to impose very slow cooling rates (1 °C/h) at the end of crystallisation (Wick and Jones, 2012). Among non-porphyritic chondrules, it is well established that barred olivine (BO) chondrules were initially fully molten (Hewins and Radomsky, 1990); BO crystallisation during cooling did not require triggering by collisions between molten chondrules and mineral dust, as was the case for radial non-porphyritic chondrules (Connolly and Hewins, 1995). Thus, only BO chondrules can be used to reliably constrain non-porphyritic chondrule cooling rates.

BO chondrules are droplet shaped, contain parallel bars of olivine set in glass, and are typically rimmed by an olivine shell (Fig. 1; Weisberg, 1987). Olivine bars and rim are optically continuous and therefore correspond to single crystal. In three dimensions, the bars correspond to platy crystals that are attached to the olivine shell in a comb-like texture (Gooding and Keil, 1981; Noguchi, 2002; Tsuchiyama et al., 2000).



**Fig. 1.** A classic BO chondrule from the Felix (CO3) carbonaceous chondrite. (a) Optical image under transmitted light, displaying that the BO chondrule is rimmed by a shell of olivine and contains parallel bars of olivine set in glass. (b) Enlarged view of the square in (a), highlighting ovoid glass inclusions (Gi) in olivine (ol).

This definition corresponds to 'classic' BO chondrules; 'multiple' BO chondrules comprise several grouplets of parallel bars/plates, with each grouplet corresponding to an individual crystal (Weisberg, 1987). Although these parallel bars/plates display smooth surfaces, this peculiar texture has generally been termed a 'dendritic' bar or plate texture (Lofgren and Lanier, 1990; Tsuchiyama et al., 2004); only recently have high-resolution cathodoluminescence images confirmed the presence of true dendritic textures in the cores of these olivine bars (Libourel and Portail, 2018). Nonetheless, previous dynamic crystallisation experiments attempting to reproduce BO textures at 1 atm have explored a vast range of rapid cooling rates spanning 100–7200 °C/h (Lofgren, 1989; Lofgren and Lanier, 1990; Radomsky and Hewins, 1990; Connolly and Hewins, 1991; Kennedy et al., 1993; Tsuchiyama et al.,

2000). These experiments reproduced well the sets of parallel olivine dendrites, but, with rare exceptions, failed to reproduce the characteristic external rims of BO chondrules (Lofgren and Lanier, 1990; Radomsky and Hewins, 1990).

Experiments employing levitation systems to avoid heterogeneous nucleation on the surface of the sample holder have produced bars and rims at even faster cooling rates of 36 × 10<sup>4</sup>–10<sup>5</sup> °C/h (Tsukamoto et al., 2001). However, these experiments used pure forsterite composition, and the crystal growth rates obtained are almost one order of magnitude faster than those measured in more complex compositional systems (Jambon et al., 1992). In contrast, Nagahara (1996) reproduced the BO texture isothermally (i.e., without cooling) under vacuum to determine evaporation kinetics in the simple MgO-SiO<sub>2</sub> system. Tsuchiyama et al. (2004) also reproduced the BO texture (rim and bars) under vacuum from a complex analogue chondrule composition, but at relatively rapid cooling rates (500-1000 °C/h). Therefore, excluding the isothermal experiments of Nagahara (1996) because the composition was probably too simple to allow growth controlled by chemical diffusion, all previous experiments (under vacuum, at 1 atm, or using levitation) suggest that the BO texture results from rapid cooling rates (10<sup>2</sup>-10<sup>6</sup> °C/h). However, Tsuchiyama et al. (2004) noted that true BO textures have never been reproduced because experimental olivines always display a marked dendritic morphology whereas bars in natural BO chondrules are generally smooth. Moreover, glass inclusions in natural olivine bars display round or ovoid shapes (Varela et al., 2006), not the 'negative' dendritic crystal shapes produced in experiments. Therefore, it was suggested that natural BO textures may result from rapid cooling following by annealing at high temperature (Tsuchiyama et al., 2004). However, it has never been considered that BO textures were simply produced at slow cooling rates. Therefore, we here experimentally tested both a large range of cooling rates (5-1000 °C/h) and the annealing hypothesis, and our results show that BO chondrules formed under slow cooling rates.

#### 2. Methods

The chemical compositions of natural BO chondrules vary greatly, suggesting that composition is not the principal parameter controlling this texture. Therefore, we used a simplified chondritic composition and added Al, Ca, and Fe<sup>3+</sup> to diminish the MgO content and thus the liquidus temperature, as proposed by Dehart and Lofgren (1996). The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO ratio in our composition (1.42) is between that used to simulate CI-like materials (1.55) by Cohen et al. (2004) and that proposed by Anders and Grevesse (1989) for CI chondrites (1.26).

The starting glass material was prepared from a mixture of reagent-grade oxides (38 wt.% SiO<sub>2</sub>, 10 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7 wt.% CaO, 18 wt.% MgO, 27 wt.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), melted in a platinum crucible at 1650 °C (about 200 °C above the liquidus temperature in oxidising conditions,  $T_{\rm liq} = 1440$  °C, as determined by isothermal experiments) for 1 h in air, and quenched in water. The obtained glass was then ground to a powder in an agate mortar and pestle, loaded into a carbon crucible within an alumina crucible, and hung near the end of a ceramic rod in the hot spot of a Nabertherm vertical furnace. The samples were introduced directly into the preheated furnace, and the air volume inside the alumina tube of the furnace was then evacuated by a primary pump at the bottom of the furnace. Pressure was monitored using a gauge positioned in the upper part of the alumina tube. Experiments were conducted under vacuum (P < 10 Pa) to allow evaporation of the moderately volatile species Fe, Mg, and Si. The carbon crucible was used to form nearly spherical samples by exploiting the poor wetting between silicate liquids and graphite (Tsuchiyama et al., 2004; Faure et al., 2006).

We used three thermal protocols in this study.

The first corresponded to isothermal experiments to ensure that all dynamic crystallisation experiments (second protocol, below) began well above the liquidus temperature. Three sets of isothermal experiments were performed at 1450 °C (i.e., 10 °C above the oxidising liquidus temperature previously determined by isothermal experiments in air), 1500 °C, and 1600 °C for various heating durations. However, it is difficult to precisely determine the liquidus temperature in our experiments for two reasons. First, under vacuum, the chemical composition of the starting liquid changed via evaporation during the experiments. Second, the oxidation state of iron in the charge also changed during the experiments: initially in its oxidised state (Fe<sup>3+</sup>), heating the liquid in a carbon crucible reduced iron to Fe<sup>0</sup>.

The second protocol corresponded to dynamic crystallisation experiments. These experiments began with isothermal heating (2 h) at 1600 °C (at least 100 °C above the liquidus temperature) followed by cooling to 1200–1210 °C at rates of 5–1000 °C/h before quenching in air (Table 1). Four experiments (25-N267 and 26-N268, cooled at 500 °C/h, and 32-N274 and 33-N273, cooled at 50 °C/h) were quenched at higher temperatures of 1400 and 1300 °C, respectively. Moreover, experiment 27-N260 was held isothermally at 1200 °C for 2 h before quenching, and experiment 28-N263 was held at 1200 °C for 4 h before a second stage of cooling at 300 °C/h down to 900 °C, at which temperature the charge was held isothermally for 62 h before the air quench.

**Table 1.** Summary of run conditions and products in isothermal and dynamic crystallisation experiments.

Run n°	$T_{ m starting}$	$\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$	Dwell time before quench	$T_{ m quench}$	Nb	Run products
	(°C)	(°C/h)	(min)	(°C)	cx	(textures)
		Isothern	nal crystallisation experiments			
1-N171	1450	0	5	1450	nd	gl, Fe-cx, fo (p, s)
2-N170	1450	0	15	1450	nd	gl, Fe-cx, fo (p, s, d)
3-N165	1450	0	30	1450	nd	gl, fo (p, s)
4-N168	1450	0	60	1450	nd	gl, fo (p, s, d)
5-N169	1450	0	120	1450	nd	gl, fo (p, s, d)
6-N174	1450	0	300	1450	nd	gl, fo (p, s, d)
7-N173	1450	0	420	1450	nd	gl, fo (p, s, d)
8-N180	1450	0	960	1450	nd	gl, fo (p, s, d)
9-N193	1500	0	5	1500	nd	gl, Fe-cx, fo (p, s, d)
10-N191	1500	0	15	1500	nd	gl, fo (d)
11-N192	1500	0	30	1500	nd	gl, fo (d)
12-N194	1500	0	120	1500	nd	gl, fo (d)
13-N221	1500	0	180	1500	nd	gl, fo (d)
14-N195	1500	0	300	1500	nd	Ca-Al cx
15-N196	1500	0	420	1500	nd	Ca-Al cx
16-N234	1600	0	5	1600	nd	gl, fo (d)
17-N235	1600	0	15	1600	nd	gl, fo (d)
18-N236	1600	0	30	1600	nd	gl, fo (d)
19-N237	1600	0	60	1600	nd	gl, fo (d)
20-N238	1600	0	120	1600	82	gl, fo (d)
21-N241	1600	0	180	1600	nd	gl, fo (d)
22-N239	1600	0	300	1600	nd	gl, fo (d)
		Dynami	c crystallisation experiments			
23-N258	1600	1000	0	1200	4	gl, fo (FBO)
24-N259	1600	500	0	1200	1	gl, fo (FBO)
25-N267	1600	500	0	1400	62	gl, fo (d)
26-N268	1600	500	0	1300	5	gl, fo (FBO)
27-N260	1600	500	120	1200	3	gl, fo (FBO)
28-N263*	(i) 1600	500	240	1200		
	(ii) 1200	300	3720	900	3	gl, fo (FBO)
29-N262	1600	250	0	1200	4	gl, fo (FBO)
30-N299	1600	200	0	1200	4	gl, fo (FBO)
31-N261	1600	50	0	1200	3	gl, fo (FBO)
32-N274	1600	50	0	1400	48	gl, fo (d)
33-N273	1600	50	0	1300	3	gl, fo (FBO)
34-N270	1600	10	0	1200	1	gl, fo (TBO)
35-N272	1600	5	0	1210	3	gl, sp, fo (TBO)

Nb cx, number of crystals; nd, not determined.

Phase abbreviations: gl, glass; sp, spinel; fo, forsterite; Fe-cx, iron-rich oxide crystal; Ca-Al cx, Ca-Alrich crystal.

Textural abbreviations: p, polyhedral crystal; s, skeletal crystal; d, dendritic crystal; FBO, false barred olivine (dendritic olivine bars, olivine rim, non-ovoid glass inclusions); TBO, true barred olivine (flat olivine bars, olivine rim, ovoid glass inclusions).

\*Experiment 28-N263 was (i) rapidly cooled to 1200 °C at 500 °C/h and held for 4 h, then (ii) rapidly cooled to 900 °C at 300 °C/h and held for 62 h before the air quench.

The third protocol was similar to the second, but at the end of the cooling step, the charges were reheated to 1400 or 1500 °C for various durations before quenching in air (Table 2).

At the end of all experiments, the charges were quenched in air by rapidly removing the ceramic rod holding the sample crucible. Therefore, regardless of the thermal protocol, the quench rate was not very rapid and allowed the formation of quench crystals.

After quenching, the charges were mounted in epoxy and prepared as polished sections. Samples were examined using a scanning electron microscope (JEOL 6510) equipped with a Bruker AXS Xflash detector "Quantax" operating in energy dispersive mode (EDS) at the CRPG. Chemical analyses were performed with an accelerating voltage and beam current of 15 kV and 0.25 nA, respectively, in analytical mode (EDS).

**Table 2.** Summary of run conditions and products in reheating experiments.

Run n°	$T_{ m starting}$ (°C)	dT/dt (°C/h)	Dwell temperature (°C)	Reheating temperature	Dwell time before	Number of crystals	Run products (textures)
26 11264	1.000	<b>700</b>	` '	(°C)	quench (h)	-	1.6. (ED.0)
36-N264	1600	500	1200	1400	0	1	gl, fo (FBO)
37-N265	1600	500	1200	1400	3	4	gl, fo (TBO)
38-N266	1600	500	1200	1400	12.5	3	gl, fo (TBO)
39-N271	1600	50	1200	1400	11	4	gl, fo (TBO)
40-N269	1600	500	1200	1500	0	46	gl, fo (d)

Phase abbreviations: gl, glass; fo, forsterite.

Textural abbreviations: d, dendritic crystal; FBO, false barred olivine (dendritic olivine bars, olivine rim, non-ovoid glass inclusions); TBO, true barred olivine (flat olivine bars, olivine rim, ovoid glass inclusions).

#### 3. Results

Experimental conditions and results are detailed in Tables 1 and 2.

#### 3.1. Isothermal evaporation experiments

Three temperatures were investigated to estimate the liquidus temperature of the starting composition as a function of the evaporation duration and the changing iron oxidation state. It is important to note that, although experiments were performed isothermally, equilibrium was never achieved because the system was open.

#### 3.1.1. Experiments at 1450 °C

Experiments at this temperature had durations of 5 min to 16 h. All experiments displayed polyhedral olivines with skeletal or dendritic overgrowths, but dendritic olivine rods appeared in experiments longer than 15 min (Supplementary Fig. S1a) and became increasingly numerous at longer durations. These rods comprised units displaying H or dove shapes according to the dendritic olivine nomenclature of Donaldson (1976) and Faure et al. (2003a, 2003b). Rods occurred as either single rods randomly distributed throughout the charge or grouplets of parallel bars resembling the BO texture (Fig. S1b). However, the persistence of polyhedral and skeletal crystals, particularly along the borders of the charges, implies that the liquidus temperature was never attained in these experiments, even at the longest duration.

#### 3.1.2. Experiments at 1500 °C

Isothermal experiments at 1500 °C had durations of 5 min to 7 h. These experiments can be subdivided into three groups as a function of experimental duration.

The first group includes only the shortest duration experiment (5 min). This charge was texturally similar to charges heated at 1450 °C; polyhedral and skeletal olivines were distributed around the border, and the centre of the charge was occupied by dendritic olivine rods.

The second group includes charges heated between 15 min and 3 h. These charges (except that heated for 1 h) displayed only dendritic olivine crystals oriented randomly. The charge heated for 1 h contained spinel crystals instead of dendritic olivines. It is unclear what caused this difference in mineralogy, but our best explanation is that it resulted from a slight variation in the evaporation rate, which increased the Al content in the residual liquid, making spinel the stable phase instead of olivine. This seems consistent with the fact that the third group of experiments at this temperature, charges heated for long durations of 5 and 7 h, contained aggregates of Al-Ca-rich crystals within an Al-Ca-rich mesostasis; in these experiments Mg and Fe had totally disappeared, and only trace amounts of Si were analysed by EDS.

#### 3.1.3. Experiments at 1600 °C

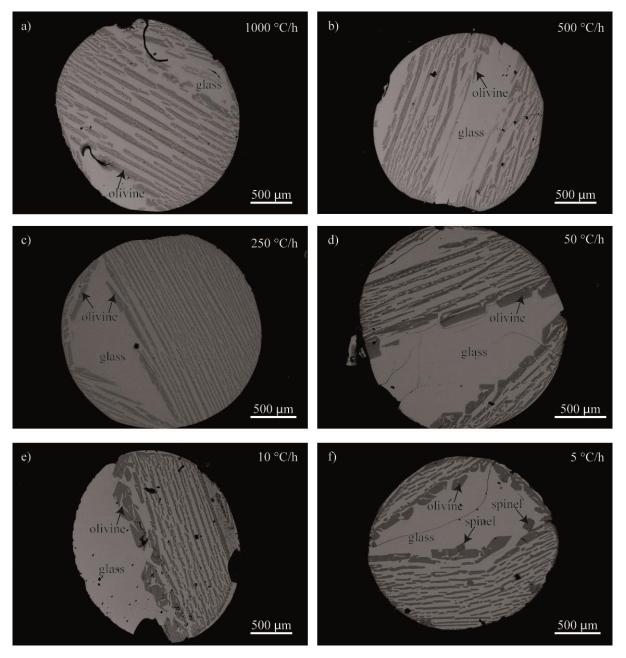
All samples obtained after isothermal evaporation at 1600 °C (Table 1) displayed only rod-shaped dendritic olivine crystals embedded in a glassy mesostasis. Rods were either randomly distributed in the charge or comprised sets of perfectly parallel rods. Olivine

crystals displayed the same dendritic morphology and size range (rod widths of 10– $50 \mu m$ , depending on sectioning) regardless of heating duration (5 min to 5 h). This result suggests that these dendritic crystals were produced during the quench, in turn implying that the charges were totally melted during the isothermal step. However, it is important to note that olivine rims never formed in charges that experienced only an isothermal heating step.

#### 3.2. Cooling experiments

After isothermally heating charges at 1600 °C for 2 h to ensure that they were initially totally molten, we tested a large range of cooling rates from 5 to 1000 °C/h. To a first approximation, all charges showed textures resembling the BO texture (Fig. 2). All experiments quenched at ≤1300 °C showed one to five sets of parallel olivine bars, regardless of the cooling rate (Table 1); charges quenched at 1400 °C contained more numerous crystallographically distinct crystals (48-62 sets of bars), as observed in samples isothermally heated at 1600 °C. The thickness of bars in a given crystal (i.e., set of parallel bars) was usually variable (Fig. 2c-f) and mostly depended on sectioning effects rather than the cooling rate. Rods either spanned the entire charge or were developed only on one side. When two rods grew on opposite sides of the charge, but not rigorously face-to-face, the junction between them was distorted and misoriented. Then, rods displayed waves and were commonly slightly misoriented with respect to the main direction of elongation of the set. Rods were continuous or variably segmented regardless of the cooling rate (Fig. 2). In all dynamic crystallisation experiments (i.e., regardless of cooling rate), we observed discontinuous areas of olivine rimming the borders of the charges, but none had rims around the entire circumference of the charge. There is no clear relation between rim thickness and cooling rate; we thus attribute variations in rim thickness to sectioning effects.

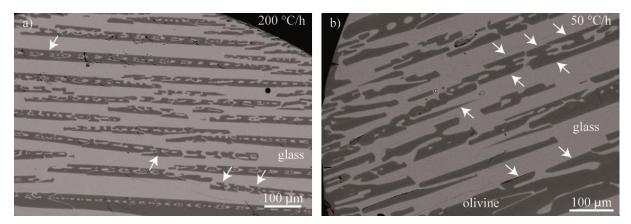
Although all dynamic crystallisation experiments broadly resembled the BO texture, two groups can be defined in detail: rapid (50–1000  $^{\circ}$ C/h) and slow cooling experiments (5 and 10  $^{\circ}$ C/h).



**Fig. 2.** Backscattered electron (BSE) images of dynamic crystallisation experiments cooled to (a–e) 1200 °C or (f) 1210 °C at decreasing cooling rates (Table 1). (a) Experiment 23-N258; (b) experiment 24-N259; (c) experiment 29-N262; (d) experiment 31-N261; (e) experiment 34-N270; (f) experiment 35-N272.

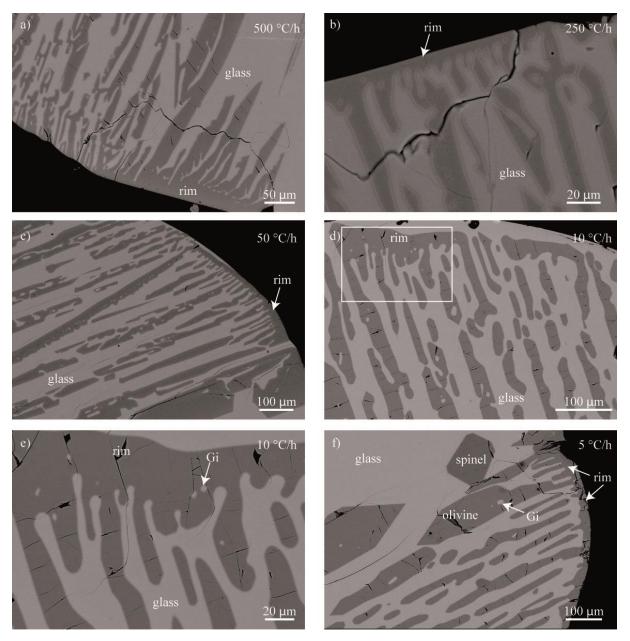
In rapid cooling experiments (>50 °C/h), olivine rods showed the same dendritic shapes as those observed in isothermal experiments. H- or dove-shaped units were very well formed in the charges that were cooled the fastest (500 and 1000 °C/h). The dove shape was more difficult to recognize in charges cooled at 50–250 °C/h; only the sides of the doves (wings) were consistently visible (Fig. 3a, b). In contrast, H- or dove-shaped units were not present in slowly cooled charges (5 and 10 °C/h); in those cases, rods or corrugated segmented rods had smooth, flat surfaces. Similarly, glass inclusions within rapidly cooled

rods (500 or 1000 °C/h) showed characteristic 'negative' crystal (dove) shapes, whereas, with decreasing cooling rate (≤250 °C/h), the limiting faces of inclusions became more rounded. At cooling rates ≤10 °C/h, glass inclusions systematically had round or ovoid shapes.



**Fig. 3.** BSE images of experimental charges showing that the dendritic shapes of rods decrease with decreasing cooling rate. (a) Dove-shaped units ('wings' indicated by arrows) constituting dendritic rods are obviously visible in rapidly cooled charges (here, experiment 30-N299). (b) Only pieces of the 'wings' of dove units are observable in charges cooled more slowly (experiment 31-N261).

The external rims of the charges also showed morphological variations as a function of cooling rate (Fig. 4). Rims formed during rapid cooling experiments displayed dendritic shapes, whereas rim became more rounded and undulous at slower cooling rates. This transition seems to have occured around 50 °C/h; at that cooling rate, rods attached to the rim had smooth, wavy shapes, whereas rods well within the charge were always dendritic. At  $\leq$ 10 °C/h, both rims and rods had smooth, wavy shapes and contained rounded glass inclusions (Fig. 4d, e). We note that euhedral spinel crystals were present inside the charge that cooled at the slowest rate, i.e., the charge that spent the most time at high temperature and thus endured the most protracted evaporation (Fig. 4f).

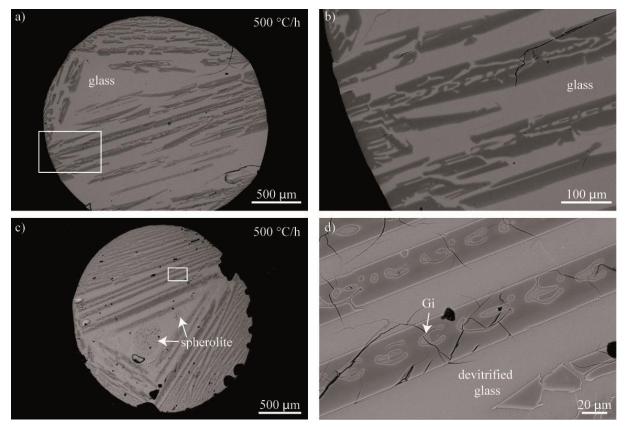


**Fig. 4.** BSE images of olivine rims as a function of cooling rate. (a) Experiment 26-N268; (b) experiment 29-N262; (c) experiment 31-N261 (d) experiment 34-N270; (e) enlarged view of the square in (d) showing ovoid glass inclusions (Gi) hosted in the olivine rim. (f) Experiment 35-N272; in addition to olivine crystals, this charge contained euhedral spinel crystals.

### 3.3. Charges cooled, then isothermally held before quenching

We performed two experiments to estimate the effect of an isothermal step before quenching (Table 1). After cooling by 500 °C/h, these charges were held isothermally at 1200 °C for 2 h and then quenched (27-N260) or held at 1200 °C for 4 h, cooled to 900 °C by 300 °C/h and held isothermally for 62 h, and finally quenched (28-N263). No significant differences were apparent between charges held isothermally at high temperature and those that only experienced cooling at 500 °C/h (Figs. 2b, 5). However, in detail, the charge held isothermally for 2 h showed incipient textural ripening; although the wings of the dove's units

were still present (Fig. 5b). In contrast, the charge held isothermally for 4 h before a second cooling step displayed relatively smooth bars, although glass inclusions still had 'negative' dove shapes (Fig. 5d).



**Fig. 5.** BSE images of experimental charges showing minimal textural ripening during periods of isothermal heating during dynamic crystallisation experiments. (a) Experiment 27-N260 was held isothermally at 1200 °C for 2 h after rapid cooling. (b) Enlarged view of the rectangle in (a), showing that rods are always dendritic. (c) After rapid cooling at 500 °C/h, experiment 28-N263 was held isothermally at 1200 °C for 4 h before a second rapid constant cooling step (300 °C/h) down to 900 °C, at which temperature the charge was held isothermally for 62 h. This long duration at low temperature can explain the spherulitic texture of the devitrified glass. (d) Enlarged view of the rectangle in (c), showing that glass inclusions (Gi) hosted in olivine bars have 'negative' skeletal crystal shapes.

#### 3.4. Cooling and reheating experiments

We performed five experiments initially cooled to 1200 °C then reheated to 1400 or 1500 °C. Of these, four were initially cooled by 500 °C/h before reheating (three to 1400 °C and one to 1500 °C); the fifth was cooled by 50 °C/h before reheating to 1400 °C (Table 2).

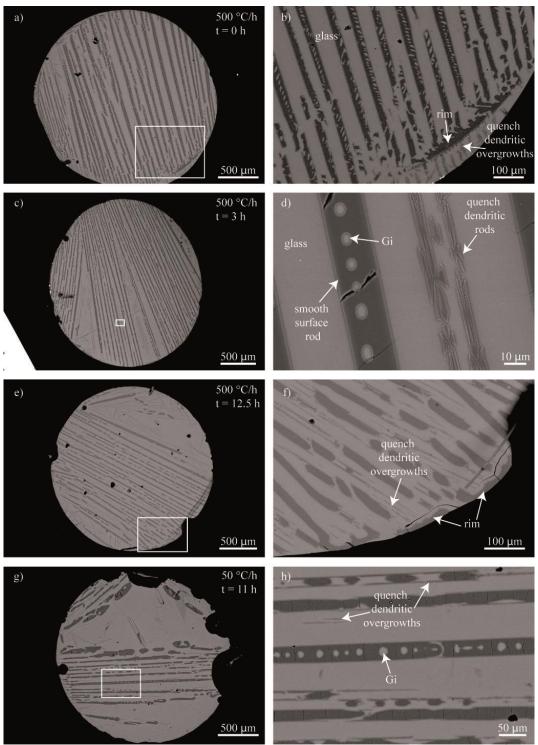
#### 3.4.1. Experiments reheated to 1400 °C

The three experiments cooled at 500 °C/h then reheated to 1400 °C no longer showed rods comprising dove units, but instead contained rods with smooth surfaces (Fig. 6a–f). Rods were either continuous or formed from smaller segments. Rod segmentation increased with

increasing time spent at the reheated temperature, consistent with textural ripening (although sectioning effects cannot be ruled out).

The first experiment was directly quenched after reheating to 1400 °C. That charge displayed, to a first approximation, a texture that best matches the "classic" BO chondrule texture because it contained both mostly parallel bars and a prominent rim. However, some bars showed slight misorientations; these may represent several distinct olivine crystals. Moreover, the rim is discontinuous and slightly offset from the border of the charge. These two observations could represent an experimental artefact. Indeed, on one hand, Tsuchiyama et al. (2004) showed that contact with the carbon capsule precludes the formation of a continuous rim. On the other hand, the offset of the border of the charge is probably due to the air quench when the sample was rapidly removed from the vertical furnace, which would be consistent with the small dendrites that grew in the free space between the olivine rim and the border of the charge. Similarly, both experiments reheated and isothermally held for 3 and 12.5 h showed numerous small dendritic olivine bars and dendritic overgrowths on segments, suggesting that the dendrites resulted from the quench. Moreover, this quench texture is consistent with the high MgO content of the liquid, which is due to reheating to 1400 °C. After  $\geq 3$  h of reheating, inclusions within olivine bars were ovoid and resemble natural glass inclusions (Fig. 6d).

The experiment initially cooled by 50 °C/h before reheating to 1400 °C and held isothermally for 11 h before quenching showed bars that were more or less segmented depending on the section viewed. The larger segments were euhedral, with well-developed external faces, even if containing a large central hole recalling their former skeletal shape, i.e., hopper crystals (Fig. 6g). Most glass inclusions were ovoid in shape. Moreover, numerous overgrowths and dendritic olivines (quench crystals) were superimposed on the initial BO texture.



**Fig. 6.** BSE images of experimental charges showing textural ripening due to reheating to 1400 °C after rapid cooling by (a–f) 500 °C/h or (g–h) 50 °C/h. (a) Experiment 36-N264 was reheated to 1400 °C and immediately quenched. (b) Enlarged view of the rectangle in (a), showing that bars are still dendritic and quench dendrites developed on the rim. (c) Experiment 37-N265 was reheated to 1400 °C and held for 3 h; this charge displays the true BO texture with flat olivine bars. (d) Enlarged view of the rectangle in (c), showing that quench dendritic rods developed between the smooth surfaces of the well-developed rods. (e) Experiment 38-N266 was reheated to 1400 °C and held for 12.5 h. (f) Enlarged view of the rectangle in (e), showing dendritic overgrowths developed on segmented rods. (g) Experiment 39-N271 was cooled at 50 °C/h then reheated to 1400 °C for 11 h. (h) Enlarged view of the rectangle in (g), showing that, even with a slower initial cooling rate, quench overgrowths are always present in reheating experiments.

#### 3.4.2. Experiment reheated to 1500 °C

The experiment reheated to 1500 °C showed numerous dendritic olivine crystals resembling those produced during the quench of 2h isothermal experiments at 1500 or 1600 °C (Fig. S2). This observation suggests that these dendritic crystals resulted from the quench and do not correspond to the ripening of crystals formed during the initial cooling step. Therefore, reheating to 1500 °C must have melted all crystalline phases formed during the initial cooling step, and the charge was totally liquid before the quench.

#### 4. Discussion

Numerous experiments over the past few decades have reproduced barred olivines as observed in chondrules. However, no clear consensus exists on the thermal conditions necessary to produce barred olivines. This results from the fact that multiple thermal parameters must be considered (degree of superheating, degree of undercooling, cooling rate), and because even the definition of a barred olivine chondrule varies among researchers. Therefore, we here first discuss the definition a barred olivine chondrule before exploring the thermal parameters required to truly reproduce of this peculiar texture.

#### 4.1. Definition of barred olivine chondrules

As indicated by their name, barred olivines constitute bars that are parallel when belonging to the same crystal. Therefore, bars oriented in several directions suggest the presence of several crystals, unless a twinning law can explain the misorientation. However, only a few crystals are observed in natural BO chondrules, varying from one in "classic" BO chondrules to eight in "multiple" BO chondrules. Another criterion defining barred olivines is the presence of an external olivine rim connected to the bars. Furthermore, the shape of the bars must be considered. In natural BO chondrules, bars have smooth or slightly curved faces, and never complex faceted arrangements that would correspond to a true dendritic morphology. Similarly, glass inclusions within olivine bars display rounded or ovoid shapes, not 'negative' dendritic crystal shapes.

Based on these five criteria (few crystals, sets of parallel bars, the presence of an olivine rim, smooth bar faces, round glass inclusions), we now discuss which thermal protocol best reproduces the BO texture.

#### 4.1.1. Thermal conditions producing few crystals

In contrast to porphyritic chondrules, BO chondrules characteristically contain only a few crystals. This major difference in chondrule texture has been explained by the extent of melting of chondrule precursors (Lofgren, 1989; Connolly et al., 1998; Tsuchiyama et al., 2004). Partial melting promotes heterogeneous nucleation on relict crystals or nuclei that survived the melting event; in this case, crystal growth begins immediately upon cooling, forming porphyritic chondrules comprising numerous polyhedral crystals. In contrast, crystallisation following complete initial melting requires nucleation, implying that an energetic barrier must be overcome (Kirkpatrick, 1983). A recent experimental study has shown that the number of crystals produced experimentally varies by one to two orders of magnitude depending on whether the charge was initially completely or only partially melted (Auxerre et al., submitted). Our results here confirm that charges heated above their liquidus temperature (superliquidus experiments) form few (1-5) crystals, regardless of the cooling rate considered (5-1000 °C/h). Moreover, even if the liquidus temperature was not well constrained in our open-system experiments (due to evaporation and variation of the oxidation state of iron), our isothermal experiments longer than 15 minutes at 1500 °C and dynamic crystallisation experiments reheated to 1500 °C demonstrate that olivine crystals cannot survive at this temperature (Fig. S2). Indeed, these different experimental charges showed similar dendritic quench textures comprising numerous crystals (40–80), i.e., at least an order of magnitude more crystals than in superliquidus cooling experiments. Therefore, the liquidus temperature in our experiments was below 1500 °C, but must have been above 1450 °C according to isothermal experiments. We therefore assume that the liquidus temperature was near 1500 °C and that the degree of superheating (+ΔT) at the beginning of dynamic crystallisation experiments was around of 100 °C. Such a degree of superheating is sufficient to ensure initial total melting but low enough that nucleation should not be suppressed. Indeed, nucleation is totally suppressed at degrees of superheating exceeding 400 °C (Connolly et al., 1998), although the duration of heating also effects nucleation (First et al., 2020). Therefore, our experiments confirm that the BO texture requires that chondrules were initially completely molten (Lofgren, 1989; Connolly et al., 1998; Tsuchiyama et al., 2004).

#### 4.1.2. Thermal conditions promoting the crystallisation of dendritic olivines

It is well known that dendritic morphologies result from crystallisation at a high degree of undercooling. Such degrees of undercooling can be induced by delayed nucleation, which is promoted by initial superheating, as suffered by natural BO chondrules (see section

4.1.1). In our experiments, because the solidification process was not observed in situ, we cannot directly measure the timing and temperature of nucleation. However, by quenching two series of experiments (cooling rates of 500 and 50 °C/h) at three different temperatures, we showed that charges were always completely liquid at 1400 °C. In contrast, at 1300 °C, olivine crystals corresponded to the BO texture, not a dendritic quench texture, suggesting that the degree of undercooling due to delayed nucleation was around 100 °C. However, this value is not well constrained because we did not quench any experiments at temperatures between 1300 and 1400 °C, and because the liquidus temperature evolved in our open-system experiments. Therefore, precisely determining the degree of undercooling in our experiments is beyond the scope of this study. Nevertheless, we estimate the degree of undercooling was around 100 °C, regardless of the cooling rate tested, which is consistent with the occurrence of dendritic crystallisation in the charges.

#### 4.1.3. Thermal conditions promoting the formation of parallel olivine bars

Numerous previous experiments have reproduced olivines displaying parallel dendritic bars over a large range of cooling rates (Donaldson, 1976; Tsuchiyama et al., 1980; Lofgren, 1989; Lofgren and Lanier, 1990; Radomsky and Hewins, 1990; Connolly and Hewins, 1991; Kennedy et al., 1993; Connolly et al., 1998; Faure et al., 2003a, 2006). This observation is consistent with our results that parallel olivine bars are observed at any cooling rate between 5 and 1000 °C/h. Even charges that were only isothermally melted well above their liquidus temperature produced parallel bars during the quench, although this result is clearly an experimental artefact because the air quench is not fast enough to chill MgO-rich liquid into glass. Even if it is not possible to precisely constrain the cooling rate during quenching, the quench rate is necessarily faster than all other cooling rates explored in our controlled cooling experiments. Therefore, the presence of parallel bars does not seem to be a reliable criterion for estimating the cooling rate of BO chondrules.

#### 4.1.4. Thermal conditions producing an olivine rim around the chondrule

Reproducing the external rims around BO chondrules has long been an experimental difficulty. As noted by Tsuchiyama et al. (2004), only two prior experiments reproduced this peculiar texture with conventional experimental techniques (i.e., in 1-atm furnaces), although the experimental conditions that produced the rims were not clear. In contrast, experiments performed under vacuum produced olivine rims (Nagahara, 1996; Tsuchiyama et al., 2004). Tsuchiyama et al. (2004) succeeded in reproducing both olivine rims and parallel bars over a

large range of cooling rates between 500 and 1200 °C/h under vacuum. However, the olivine rims they produced displayed dendritic shapes not observed in natural BO chondrules. This result is consistent with our experiments that produced highly dendritic olivine rims under rapid cooling (1000 °C/h). Here, however, olivine rims became increasingly rounded and smooth (ripening texture) with decreasing cooling rate. Notably, this change in shape seems to occur around 500 °C/h because both dendritic and rounded morphologies were present in that sample. Nonetheless, it was only at cooling rates of ≤50 °C/h that olivine rims began to resemble natural BO rims.

#### 4.1.5. Thermal conditions forming smooth olivine bars

Olivine bars in natural BO chondrules are flat, sometimes segmented, and variably corrugated, whereas bars obtained experimentally are always dendritic (Tsuchiyama et al., 2004). Although Tsuchiyama et al. (2004) suggested that decreasing the cooling rate might produce smoother bars, they considered that a reheating step was more likely to texturally ripen the dendritic shape. Our results demonstrate that the cooling rate must indeed be relatively slow (<10 °C/h) because experiments cooled faster (≥50 °C/h) always showed dendritic crystal units, whereas those cooled at ≤10 °C/h showed more or less segmented bars limited by smooth faces. Corrugation increased with decreasing cooling rate, and was particularly obvious at 5 °C/h. Our reheating experiments showed that the same corrugated texture can be obtained by holding the charge for several hours at 1400 °C, producing segmented bars after 3 h and corrugated bars after 11–12 h. In contrast, the duration that the charges were held at increased temperature was not long enough to produce textural ripening because pieces of dendrites were always noticeable. Therefore, our experimental results demonstrate that bars truly similar to natural BO chondrules require slow cooling (<10 °C/h) or a relatively long reheating episode (>10 h). However, reheating enriched the liquid in the olivine component, causing a second dendritic crystallisation step that is not observed within natural BO chondrules.

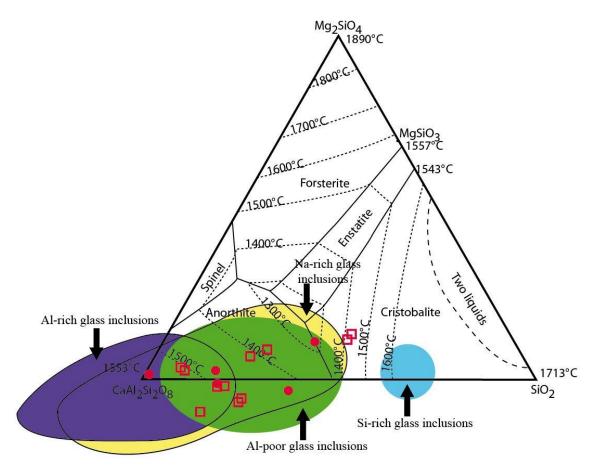
#### 4.1.6. Thermal conditions forming round glass inclusions

Glass inclusions in both olivine bars and rims of natural BO chondrules are rounded or ovoid (Varela et al., 2006). In contrast, glass inclusions in olivines crystallised in rapidly cooled charges (>10 °C/h) are limited by faces that correspond to the 'negative' crystal shape that is characteristic of melt inclusions formed during rapid crystal growth (Colin et al., 2012). Tsuchiyama et al. (2004) described glass inclusions with the same shape in their rapidly

cooled experiments (>500 °C/h). Therefore, our results suggest that slow cooling (<10 °C/h) is necessary to form rounded glass inclusions. However glass inclusions obtained in reheating experiments are similarly shaped.

#### 4.2. Cooling conditions required to crystallise BO chondrules

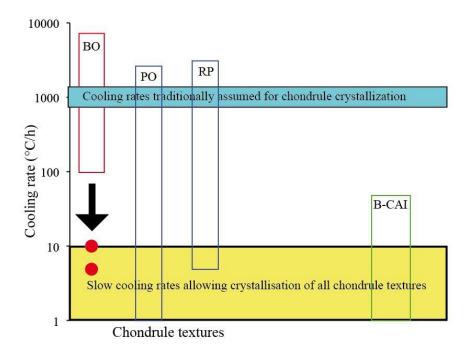
Our experimental results show reproducing all the characteristics of BO chondrules (few crystals, parallel bars, rims, smooth and corrugated bars, and ovoid glass inclusions), requires slow cooling (<10 °C/h). Although reheating after fast cooling could be an alternative to slow cooling because it allows textural ripening and reproduces most of the textural characteristics of BO chondrules, reheating also results in olivine dissolution. Therefore, the chemical composition of the liquid mesostasis becomes enriched in the forsterite component, particularly MgO. The first consequence of this change in liquid composition translates to difficulty in quenching the samples and the presence of numerous dendritic olivine crystals. The second consequence is that melt inclusion MgO contents should also increase accordingly. However, our results (Supplementary Table S1) and scarce literature data (Varela et al., 2006) show that natural BO glass inclusions always have low MgO contents (2.65 ± 1.87 wt.%). Such low-MgO glass inclusions are undersaturated in the olivine component and are compositionally very similar to glass inclusions hosted in magnesian olivines in porphyritic chondrules (Fig. 7), which are only produced through slow cooling (Faure et al., 2012; Faure, 2020). Indeed, such low MgO contents result in the equilibrium metastable crystallisation of the olivine rim around the inclusion (Faure and Tissandier, 2014). In natural BO chondrules, glassy mesostases are also olivine-undersaturated (Varela et al., 2006; Berlin, 2010), inconsistent with rapid cooling. Moreover, slow cooling can explain the lack of Fe-Mg growth zoning in bars of natural BO chondrules, in contrast to synthetic olivines crystallised under rapid cooling rates (Lofgren and Lanier, 1990; Tsuchiyama et al., 2004). Therefore, although BO chondrules might have formed during a singular cooling event or experienced an oscillatory thermal history (reheating), slow terminal cooling is necessary to obtain the true BO texture.



**Fig. 7.** Normative compositions of olivine-hosted glass inclusions in BO chondrules projected onto the forsterite-anorthite-silica plane. Analysed glass inclusions in natural BO chondrules (open red squares, this study; filled red circles, Varela et al., 2006) show the same compositional variability as olivine-hosted glass inclusions in porphyritic chondrules (Al-rich, Al-poor, Na-rich, and Si-rich glass inclusions, represented by their respective coloured fields). Regardless of chondrule texture, the compositions of glass inclusions plot outside the stability field of their host forsterite.

#### 4.3. Implications for chondrule crystallisation

Our results on BO chondrule crystallisation have broad implications because there remains no further textural evidence for the rapid cooling of chondrules, porphyritic or not. Indeed, this result is consistent with plagioclase-bearing porphyritic chondrules that seem to require very slow cooling rates (1 °C/h) at the end of crystallisation (Wick and Jones, 2012). Moreover, the slow cooling rates obtained here for BO chondrule crystallisation are consistent with those (0.5–50 °C/h) determined for magmatic type-B Ca-Al-rich inclusions, which are considered to have experienced a similar thermal history (Jones et al., 2000). Therefore, slow cooling rates may be common to all similar chondritic objects (Fig. 8), with important implications for the formation of the solar system.



**Fig. 8.** Cooling rates used to experimentally reproduce chondrule textures. Various chondrule textures (BO, barred olivine; PO, porphyritic olivine and porphyritic olivine-pyroxene; RP, radial pyroxene) can be reproduced over large ranges of cooling rates, except BO chondrules, which are traditionally interpreted to result from rapid cooling (red rectangle; data compilation after Desch et al., 2012; Jones et al., 2018). However, those experiments never reproduced the true BO texture, which our slow cooling results (red circles) reproduce well, thus challenging the traditional assumption that chondrules crystallised under rapid cooling. Consequently, all chondrule textures can be explained by slow cooling rates (<10 °C/h), consistent with those envisioned for magmatic type-B Ca-Al-rich inclusions (Jones et al., 2000).

No consensus exists on the process(es) of chondrules formation, and numerous models ranging from nebular to planetary processes have been proposed to explain why chondrules display such a wide variety of textures and chemical compositions (Desch et al., 2012; Connolly and Jones, 2016). However, in all cases, it is largely accepted that chondrules resulted from the crystallisation of small beads of liquid that had already more or less crystallised within a gas. The density of chondrules in the chondrule-forming region of the gas is generally constrained based on the occurrence of compound chondrules, peculiar chondrules that resulted from chondrule-chondrule collisions while at least one of them was partially molten. Initially thought to have formed exclusively at above 1400 K (Ciesla et al., 2004), compound chondrules may have formed at lower temperatures during collisions between undercooled melt droplets (Arakawa and Nakamoto, 2016). Whatever the temperature range considered, to date, all models have considered rapid phenomena occurring over 100–1,000 s in the molecular cloud. However, the slow cooling rates determined herein for chondrule crystallisation suggest a longer time scale of several days, not minutes to hours,

implying that the density of chondrules in the chondrule-forming region was two to four orders of magnitude lower than previously considered (Table S2). Similarly, solid:gas ratios calculated for this new time scale are larger than the canonical value (0.005), but smaller than oft-proposed values that result in too rapid a gravitational instability (Bischoff et al., 2017).

#### 5. Conclusions

We proposed a definition of the natural BO texture that considers (i) the presence of parallel bars and rims, (ii) the fact that bars correspond to ripened dendrites, and (iii) that melt inclusions have ovoid shapes and are olivine undersaturated. Our experimental results show that these characteristics can only be reproduced under relatively slow cooling rates (<10 °C/h); reheating scenarios cannot form true BO textures because they cause the melt to become enriched in the olivine component, producing olivine-enriched melt inclusions. Therefore, chondrule crystallisation must have occurred over days, not minutes to hours as generally suggested. These slow rates are consistent with rates determined for other chondritic objects, including plagioclase-bearing porphyritic chondrules and magmatic type-B Ca-Alrich inclusions, suggesting that slow cooling could be common to all chondritic objects.

#### Acknowledgements

We thank Robert Dennen (RD Editing Services) for improving the English of the paper. We are grateful to the Muséum national d'Histoire naturelle de Paris for the Felix 1 and Sahara 00177-2 samples. This study was supported by the Programme National de Planétologie: PNP-INSU and by Région Grand Est in France through the grant provided to MA.

#### References

- Anders, E., Grevesse, N., 1989. Abundance of the elements: Meteoritic and solar. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 197–214.
- Arakawa, S., Nakamoto, T., 2016. Compound chondrule formation via collision of supercooled droplets. Icarus 276, 102–106.
- Berlin, J., 2010. Mineralogy and bulk chemistry of chondrules and matrix in petrologic type 3 chondrites: implications for early solar system processes. Ph. D. Dissertation. Free University, Berlin, 233 pp.
- Bischoff, A., Wurm, G., Chaussidon, M., Horstmann, M., Metzler, K., Weyrauch, M., Weinauer, J., 2017. The Allende multicompound chondrule (ACC)-Chondrule formation in a local super-dense region of the early solar system. Meteorit. Planet. Sci.

- 52, 906–924.
- Ciesla, F. J., Lauretta, D. S., Hood, L. L., 2004. The frequency of compound chondrules and implications for chondrule formation. Meteorit. Planet. Sci. 39, 531–544.
- Cohen, B. A., Hewins, R. H., Alexander, C. M. O'D., 2004. The formation of chondrules by open-system melting of nebular condensates. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 1661–1675.
- Colin, A., Faure, F., Burnard, P., 2012. Timescales of convection in magma chambers below the Mid-Atlantic ridge from melt inclusions investigation. Contrib. Mineral. Petrol. 164, 677–691.
- 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., 1991. The influence of bulk composition and dynamic melting conditions on olivine chondrule textures. Geochim. Cosmochim. Acta 55, 2943–2950.
- 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. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 3231–3246.
- Connolly, H. C. Jr., Jones, B. D., Hewins, R. H., 1998. The flash melting of chondrules: An experimental investigation into the melting history and physical nature of chondrule precursors. Geochim. Cosmochim. Acta 62, 2725–2735.
- Connolly, H. C. Jr., Jones, R. H., 2016. Chondrules: The canonical and noncanonical views. J. Geophys. Res. Planets 121, 1885–1899.
- DeHart, J. M., Lofgren, G. E., 1996. Experimental studies of group A1 chondrules. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 2233–2242.
- Desch, S. J., Morris, M. A., Connolly, Jr., H. C., Boss, A. P., 2012. The importance of experiments: Constraints on chondrule formation models. Meteorit. Planet. Sci. 47, 1139–1156.
- Donaldson, C. H., 1976. An experimental investigation of olivine morphology. Contrib. Mineral. Petrol. 57, 187–213.
- Faure, F., 2020. Early silica crust formation in planetesimals by metastable silica-rich liquid immiscibility or cristobalite crystallisation: the possible origin of silica-rich chondrules. Scientific Reports 10, 4765. <a href="https://doi.org/10.1038/s41598-020-61806-5">doi.org/10.1038/s41598-020-61806-5</a>
- Faure, F., Arndt, N., Libourel, G., 2006. Formation of spinifex texture in Komatiites: an experimental study. J. Petrol. 47, 1591–1610.

- 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.
- 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., Trolliard, G., Nicollet, C., 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.
- Faure, F., Trolliard, G., Soulestin, B., 2003b. TEM investigation of forsterite dendrites. Am. Miner. 88,1241–1250.
- First, E. C., Leonhardi T. C., Hammer, J. E., 2020. Effects of superheating magnitude on olivine growth. Contrib. Mineral. Petrol. 175, 13.
- Gooding, J. L., Keil, K., 1981. Relative abundances of chondrule primary textural types in ordinary chondrites and their bearing on conditions of chondrule formation. Meteoritics 16, 17–42.
- Hayashi, C., Nakazawa, K., Nakagawa, Y., 1985. The formation of the solar system, in: Black, D. C., Mathews, M. (Eds.) Protostars and planets II. Univ. of Arizona Press, Tucson, pp. 1100–1153.
- Hewins, R. H., Radomsky, P. M., 1990. Temperature conditions for chondrule formation. Meteoritics 25, 309–318.
- Jambon, A., Lussiez, P., Clocchiatti, R., 1992. Olivine growth rates in a tholeitic basalt: An experimental study of melt inclusions in plagioclase. Chem. Geol. 96, 277–287.
- Jones, R. H., Lee, T., Connolly, H. C. Jr., Love, S. G., Shang, H., 2000. Formation of chondrules and CAIs: Theory vs. observation, in: Mannings, V., Boss, A. P., Russell, S. S. (Eds.), Protostars and Planets IV. Univ. of Arizona Press, Tucson, pp. 927–962.
- Jones, R. H., Villeneuve, J., Libourel, G., 2018. Thermal histories of chondrules: Petrologic observations and experimental constraints, in: Russell, S. S., Connolly, H. C. Jr., Krot, A. N. (Eds.) Chondrules: Records of protoplanetary disk processes. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 57–90.
- Kennedy, A. K., Lofgren, G. E., Wasserburg, G. J., 1993. An experimental study of trace element partitioning between olivine, orthopyroxene and melt in chondrules: equilibrium values and kinetic effects. Earth Planet. Sci. Lett. 115, 177–195.
- Kirkpatrick, J. R., 1983 Theory of nucleation in silicate melts. Am. Miner. 68, 66–77.
- Libourel, G., Portail, M., 2018. Chondrules as direct thermochemical sensors of solar

- protoplanetary disk gas. Sci. Adv. 4, eaar3321.
- Lofgren, G., 1989. Dynamic crystallization of chondrule melts of porphyric olivine composition: Textures experimental and natural. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 461–470.
- Lofgren, G., Lanier, A. B., 1990. Dynamic crystallization of barred olivine chondrules. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 3537–3551.
- Lofgren, G., Russell, W. J., 1986. Dynamic crystallization of chondrule melts of porphyritic and radial pyroxene composition. Geochim. Cosmochim. Acta 50, 1715–1726.
- Nagahara, H., 1996. Evaporation induced isothermal crystallization of silicate melt. Lunar Planet. Sci. 27, 927–928.
- Noguchi, T., 2002. Estimation of three-dimensional internal structures of some barred olivine chondrules in Allende (CV3) chondrite. Antatct. Meteorite Res. 15, 59–77.
- Radomsky, P. M., Hewins, R. H., 1990. Formation conditions of pyroxene-olivine and magnesian olivine chondrules. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 3475–3490.
- Rubin, A. E., 2000. Petrologic, geochemical and experimental constraints on models of chondrule formation. Earth Sci. Rev. 50, 3–27.
- Tsuchiyama, A., Kawabata, T., Kondo, M., Uesugi, K., Nakano, T., Suzuki, Y., Yagi, N., Umetani, K., Shirono, S., 2000. Spinning chondrules deduced from their three-dimensional structures by X-ray CT method. Lunar Planet. Sci. 31, 1566.
- Tsuchiyama, A., Nagahara, H., Kushiro, I., 1980. Experimental reproduction of textures of chondrules. Earth Planet. Sci. Lett. 48, 155–165.
- Tsuchiyama, A., Osada, Y., Nakano, T., Uesugi, K., 2004. Experimental reproduction of classic barred olivine chondrules: Open-system behavior of chondrule formation. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 653–672.
- Tsukamoto, K., Kobatake, H. Nagashima, K. Satoh, H., Yurimoto, H., 2001. Crystallization of Cosmic Materials in Microgravity. Lunar Planet. Sci. 32, 1846–1847.
- Varela, M. E., Kurat, G., Zinner, E., 2006. The primary liquid condensation model and the origin of barred olivine chondrules. Icarus 184, 344–364.
- Weisberg, M. K., 1987. Barred olivine chondrules in ordinary chondrules: petrologic constraints and implications. J. Geophys. Res. 92, 663–678.
- Wick, M., Jones, R. H., 2012. Formation conditions of plagioclase-bearing type I chondrules in CO chondrites: A study of natural samples and experimental analogs. Geochim. Cosmochim. Acta 98, 140–159.

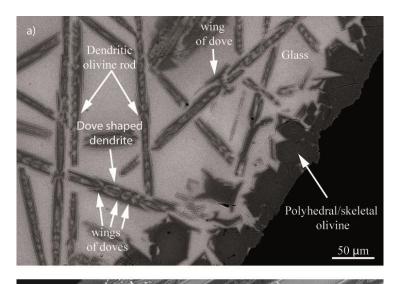
#### **Author contributions**

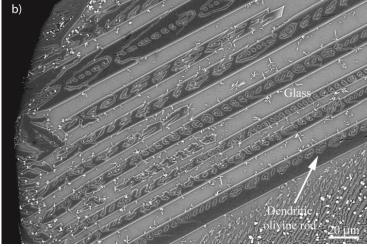
F.F. and V.C. designed the study and experiments. F.F. and M.A. conducted the analytical work. All authors participated in the interpretation of the data. F.F. wrote the manuscript with input from M.A. and V.C.

### **Competing interests**

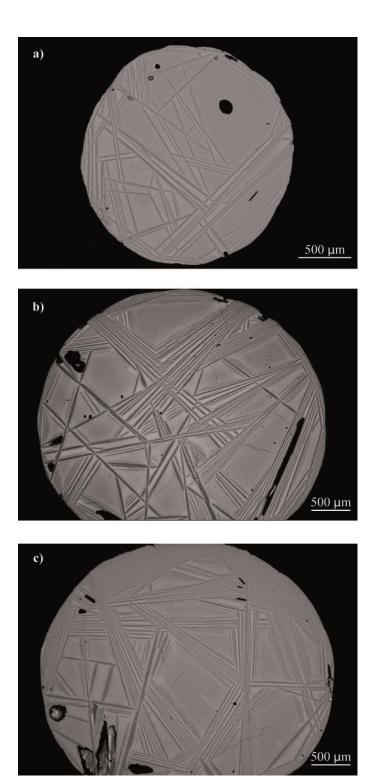
The authors declare no competing interests.

## **Supplementary Material**





**Fig. S1.** BSE images of isothermal experimental charges showing dendritic crystal textures produced during air quenching. (a) Experiment 8-N180 was held isothermally at 1450 °C for 16 h before quenching in air and shows both dendritic rods and polyhedral-skeletal olivine crystals. (b) Experiment 7-N173 was held isothermally at 1450 °C for 7 h before quenching in air and shows dendritic parallel rods of olivine.



**Fig. S2.** BSE images of experimental charges showing dendritic crystal textures produced during air quenching. (a) Dynamic crystallisation experiment 40-N269 was cooled to 1200 °C and reheated to 1500 °C; it displays numerous thin dendrites of olivine in the glass mesostasis. (b) Isothermal experiment 12-N194 was held at 1500 °C for 2 h before air quenching and shows a dendritic texture similar to that in (a). (c) Isothermal experiment 16-N234 was held at 1600 °C for 5 minutes before air quenching, and shows a dendritic texture similar to those in (a) and (b).

**Table S1.** Chemical compositions (EDS analyses, in wt.%) and normative mineralogy of glass inclusions in barred olivine chondrules.

sample	A-211	A-212	A-225	A-226	A-228	A-230	A-231	A-232	F-340	S-273	V-1 <sup>a</sup>
SiO <sub>2</sub>	46.78	51.58	51.02	49.30	48.25	49.16	48.74	51.97	63.90	65.34	47.51
$TiO_2$	nd	2.46	2.00	2.05	2.74	3.00	3.78	2.43	nd	nd	0.05
$Al_2O_3$	32.36	19.98	24.77	25.49	21.72	21.18	18.19	20.23	16.13	16.57	32.79
$Cr_2O_3$	nd	0.93	0.97	1.02	0.82	nd	1.19	1.28	2.15	nd	0.01
FeO	nd	1.16	1.08	0.59							
MnO	nd	0.00									
MgO	1.45	0.87	1.28	1.04	1.86	1.15	3.85	0.82	3.93	3.98	0.69
CaO	17.38	16.00	8.43	10.34	16.03	18.23	16.59	15.71	4.93	3.20	17.11
$Na_2O$	2.03	8.17	11.52	10.75	8.57	7.28	7.66	7.56	6.52	8.34	2.07
$K_2O$	nd	1.29	1.49	0.04							
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.85
An	90.14	61.64	79.06	80.72	67.46	64.40	56.82	62.22	49.51	50.75	91.22
Di	-1.67	21.90	-23.48	-16.50	17.95	28.34	29.08	19.94	-17.11	-25.65	-3.66
Fo	3.12	-5.39	10.25	7.47	-2.14	-6.97	-1.76	-4.87	13.27	16.13	2.41
Qtz	8.41	21.85	34.17	28.31	16.72	14.22	15.86	22.71	54.33	58.76	10.03

Abbreviations: sample A, Allende chondrite; sample F, Felix chondrite; sample S, Sahara chondrite; sample V, Vigarano chondrite; nd, not determined; An, anorthite; Di, diopside; Fo, forsterite; Qtz, quartz.

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup>Analysed by WDS.

Table S2. Chondrule number density and solid:gas ratio as a function of cooling time scale.

$T_{\rm in}$	$T_{ m end}$	Cooling	Cooling	Collision	Chondrule	Mass	Solid:gas
(K)	(K)	rate	time scale	velocity	number	density of	density
		(K/h)	(s)	$\nu$ (m/s)	density <i>n</i>	precursors	ratio
					$(m^{-3})$	$ ho_{ m s}$	
						$(Kg/m^3)$	
1900	1400	10	180,000	5	3.55	$6.4 \times 10^{-6}$	4.5
1900	1200	10	252,000	5	2.53	$4.5 \times 10^{-6}$	3.2
1800	1400	10	144,000	5	4.44	$8.0 \times 10^{-6}$	5.7
1800	1200	10	216,000	5	2.96	$5.3 \times 10^{-6}$	3.8
1900	1400	5	360,000	5	1.77	$3.2 \times 10^{-6}$	2.2
1900	1200	5	504,000	5	1.26	$2.2 \times 10^{-6}$	1.6
1800	1400	5	288,000	5	2.22	$4.0 \times 10^{-6}$	2.8
1800	1200	5	432,000	5	1.48	$2.6 \times 10^{-6}$	1.9
1900	1400	10	180,000	0.5	35.5	$6.4 \times 10^{-5}$	45.8
1900	1200	10	252,000	0.5	25.3	$4.5 \times 10^{-5}$	32.7
1800	1400	10	144,000	0.5	44.4	$8.0 \times 10^{-5}$	57.2
1800	1200	10	216,000	0.5	29.6	$5.3 \times 10^{-5}$	38.19
1900	1400	5	360,000	0.5	17.7	$3.2 \times 10^{-5}$	22.9
1900	1200	5	504,000	0.5	12.6	$2.2 \times 10^{-5}$	16.3
1800	1400	5	288,000	0.5	22.2	$4.0 \times 10^{-5}$	28.6
1800	1200	5	432,000	0.5	14.8	$2.6 \times 10^{-5}$	19.0
Results of l	Bischoff e	et al. (2017)	calculations				
1900	1400	1,800	1,000	5	640	$1.1 \times 10^{-3}$	825
1900	1400	18,000	100	5	6,400	$1.2 \times 10^{-2}$	8,250
1900	1400	1,800	1,000	0.5	6,400	$1.2 \times 10^{-2}$	8,250
1900	1400	18,000	100	0.5	64,000	$1.2 \times 10^{-1}$	82,500

 $T_{\rm in}$ , initial chondrule temperature;  $T_{\rm end}$ , the lowest temperature at which melt could have been present in the chondrule.

 $ho_s$ : the initial local mass density of all chondrule precursor materials can be calculated as  $ho_s = 3.3 \, 
ho_p \, \frac{r_p}{t_{cool} v}$ , where the individual chondrule mass density  $ho_s = 3,500 \, \text{kg/m}^3$  (Bischoff et al., 2017). The ratio between precursor density and gas density is calculated assuming a mass density of  $1.4 \times 10^{-6} \, \text{kg/m}^3$  at 1 AU in a minimum-mass solar nebula (Hayashi et al., 1985).

n: the local number density of chondrules can be estimated by n

 $<sup>=\</sup>frac{0.8}{t_{\rm cool}\,r_{\rm p}^2\,v}$ , where  $r_{\rm p}=0.5$  mm is the chondrule radius; v is the collision velocity, which typically varies between 0.5 and 5 m/s; and  $t_{\rm cool}$  is the cooling time, which corresponds to the time elapsed before chondrules were too cold to stick together (Bischoff et al., 2017).

# Annexe 2

# Pétrographie Chondres barrés

Tableau 1. Caractéristiques générales des BO étudiés (numérotés) dans trois météorites ordinaires étudiées.

Ordinaire		N°	Type BO	Forme BO	Taille BO	Mésostase	Taille bordure (µm)	Nb barre	Epaisseur barre (μm)	Epaisseur inter-barre (µm)	Inclusion
Chainpur	LL3.4	1	M (3)	irrégulière	380 - 470 μm	vitreuse	16	39	8 ± 1	5 ± 2	5 μm
		2	С	ronde	460 μm	cristallisée	33 ± 2	X	Х	X	4 μm
Villedieu	H4	1	С	ronde	364 μm	cristallisée	40 ± 6	10	10 ± 1	9 ± 2	5 μm
		2	M (2)	ronde	815 μm	cristallisée	22	9	17 ± 3	6 ± 2	Х
		3	M (2)	ovale	600-511 μm	cristallisée	60 ± 20	8	16 ± 2	4 ± 1	>5 μm
		4	С	ovale	945-600 μm	cristallisée	50	11	13 ± 3	7 ± 2	>5 μm
		5	С	ovale	630-720 μm	cristallisée	80	3	46 ± 13	25	<5 μm
		6	С	ovale	220-340 μm	cristallisée	30 ± 5	6	17 ± 5	7 ± 3	Х
		7	С	irrégulière	420-620 μm	cristallisée	Х	40	10 ± 2	2 ± 1	Х
		8	M (2)	irrégulière	350-560 μm	cristallisée	34 ± 6	11	16± 2	5 ± 1	<5 μm
		9	С	irrégulière	170-270 μm	cristallisée	8	7	11 ± 3	8 ± 2	Х
		10	С	irrégulière	400-570 μm	cristallisée	104 ± 25	5	21 ± 5	15 ± 4	>5 μm
	_	11	M (3)	irrégulière	320-470 μm	cristallisée	X	40	9 ± 2	2 ± 1	X
Mëzo											
Madaras	L3.7	1	M (3)	ronde	610 μm	vitreuse	X	30	14 ± 3	5 ± 2	Х
		2	С	ovale	470-580 μm	cristallisée	35 ± 10	20	18 ± 4	8 ± 3	Х
		3	С	ovale	550-825 μm	cristallisée	X	20	15 ± 4	4 ± 1	Х

LL: Low low fer metal

H: High fer métal

L: Low fer métal

C: Chondre barré "classique" M: Chondre barré "multiple"

Figure 1. Images MEB (a) et microscope optique à lumière polarisée et analysée (b, d et f) et non analysée (c et e) de six BO étudiés provenant de trois chondrites ordinaires. Les numéros correspondent aux numéros des BO présents dans le tableau 1.

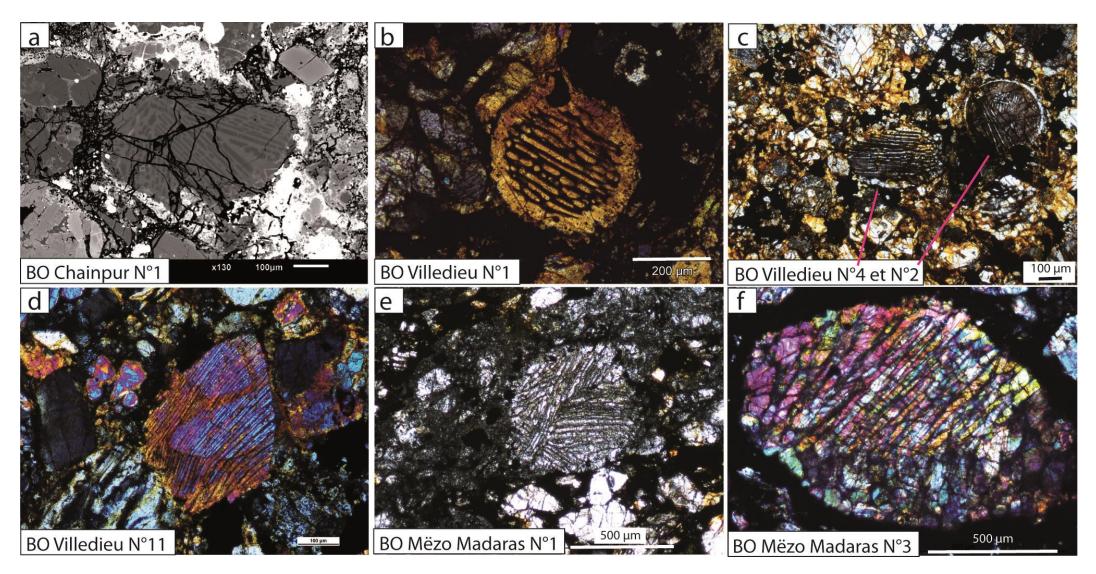


Tableau 2. Caractéristiques générales des BO étudiés (numérotés) dans trois météorites carbonées étudiées.

Carbonée	·	N°	Type BO	Forme BO	Taille BO	Mésostase	Taille bordure (μm)	Nb barre	Epaisseur barre (µm)	Epaisseur inter-barre (μm)	Inclusion
Félix	CO3	1	С	ronde	265 μm	vitreuse	23	28	8 ± 1	4 ± 1	5 μm
		2	С	ronde	210 μm	cristallisée	23	7	25 ± 5	Х	4 μm
		3	M (4)	irrégulière	545 μm	vitreuse	16	49	15 ± 5	3 ± 1	10 μm
		4	С	ronde	113 μm	cristallisée	6	10	6	3 ± 1	2 μm
		5	С	ronde	180 μm	cristallisée	8	2	10 ± 1	Х	X
		6	С	irrégulière	120-243 μm	cristallisée	Χ	4	14 ± 2	9 ± 3	X
		7	M (2)	ovale	205 μm	cristallisée	15 ± 4	9	7 ± 1	7 ± 1	5 μm
		8	С	irrégulière	191-188 μm	cristallisée	Χ	12	8 ± 2	5 ± 2	X
		9	С	ronde	70 -60 μm	cristallisée	8	3	5 ± 2	3,5	X
	-	10	M (5)	ronde	430-390 μm	cristallisée	32 ± 10	23	12	4,5	5-6 μm
Sahara2	C3.4	1	С	rond	710 μm	vitreuse	42 ± 5	15	18 ± 3	9 ± 3	5 μm
	-	2	M (2)	rond	1100 μm	cristallisée	103 ± 18	16	14 ± 2	23 ± 6	>6 µm
Allende 1	CV3	1	С	ronde	1320 - 1390 μm	cristallisée	50	~10	30 ± 5	20 ± 5	10 μm
		2'	С	ronde	1800 μm	cristallisée	75	2?	80 ± 10	N?	~10 µm
		2"	С	ronde	1390 μm	cristallisée	100	1?	95 ± 10	N?	~10 μm
		3	С	ronde	570 μm	cristallisée	20	~30	10 ± 5	10 ± 5	<10 μm
		4	С	ronde	620 μm	cristallisée	90	~13	20 ± 5	20 ± 5	- <10 μm

C: Chondre barré "classique"

M: Chondre barré "multiple"

(.): Nombre de cristaux pour les chondres barrés "multiples"

En rouge: Chondre barré composé défini en deux chondres barrés

Tableau 2 suite. Caractéristiques générales des BO étudiés (numérotés) dans trois météorites carbonées étudiées.

Carbonée		N°	Type BO	Forme BO	Taille BO	Mésostase	Taille bordure (μm)	Nb barre	Epaisseur barre (μm)	Epaisseur inter-barre (µm)	Inclusion
Allende 2	CV3	1	С	cassée	550 - 450 μm	cristallisée	25	40	14 ± 5	5 ± 1	5-10 μm
		2	С	ronde	525 μm	cristallisée	90	25	12 ± 3	8 ± 2	5-10 μm
		3	M (3)	ronde	900 μm	cristallisée	150	23	24 ± 7	13 ± 5	5 μm
		4	С	ronde	1050 μm	cristallisée	230	~10	38 ± 11	23 ± 9	<10 μm
		5	С	ronde	1200 μm	cristallisée	350	~6	41 ± 10	24 ± 6	<10 μm
		6	С	ronde	1680 μm	cristallisée	40	100	14 ± 2	6 ± 3	<5 μm
Allende 3	CV3	1	С	ronde	1150 - 970 μm	cristallisée	65	50	24 ± 6	5 ± 1	<5-10 μm
		2	С	ronde	370 - 295 μm	cristallisée	35-141	5	35 ± 5	10 ± 5	<10 μm
		3	M (2)	ronde	500 μm	cristallisée	30	16	26 ± 4	16 ± 5	5 μm
Allende 4	CV3	1	С	ronde	390 - 450 μm	cristallisée	30	~10	25 ± 6	8 ± 2	<5-10 μm
		2	С	irrégulier	560 - 520 μm	cristallisée	90-220	5	27 ± 8	11 ± 2	<10 μm
		3	M (3)	irrégulier	420 - 570 μm	cristallisée	40	17	14 ± 4	10 ± 5	5 μm
		4	С	ronde	600 μm	cristallisée	110	2?	Х	Х	<10 μm
		5	M (3)	ovale	1140 - 1650 μm	cristallisée	70	14	70 ± 20	10 ± 5	<10 μm

C: Chondre barré "classique"

M: Chondre barré "multiple"

(.): Nombre de cristaux pour les chondres barrés "multiples"

Figure 2. Images au microscope optique à lumière polarisée et analysée (b et d) et non analysée (a, c, e et f) de six BO étudiés provenant de trois chondrites carbonées. Les numéros correspondent aux numéros des BO présents dans le tableau 2.

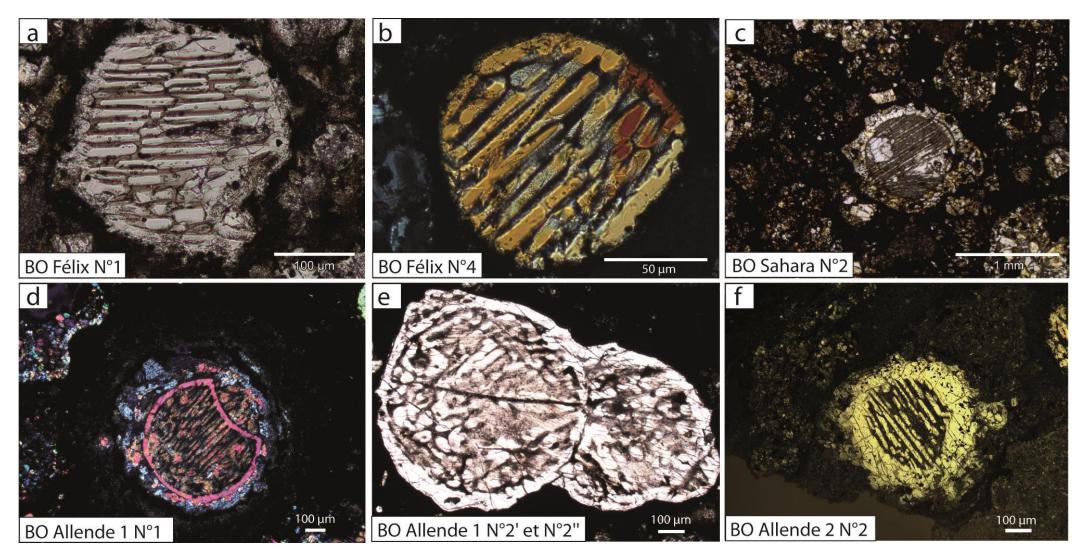


Tableau 3. Caractéristiques générales des BO étudiés (numérotés) dans trois météorites rumuruti étudiées.

Rumuruti		N°	Туре ВО	Forme BO	Taille BO	Mésostase	Taille bordure (μm)	Nb barre	Epaisseur barre (µm)	Epaisseur inter-barre (µm)	Inclusion
NWA-753-IX	R3	1	M (2)	irrégulière	250 - 190 μm	cristallisée	18	16	9 ± 1	7 ± 2	<10 μm
		2	С	ronde	60 - 150 μm	cristallisée	12	4	8 ± 2	5 ± 1	<5 μm
		3	С	rectangle	270 - 400 μm	cristallisée	30	4	23 ± 3	16 ± 5	<10 μm
NWA-753-VII	R3	1	С	irrégulière	370 - 580 μm	cristallisée	45-75	5	23 ± 5	20 ± 3	<10 μm
		2	С	carrée	570 - 840 μm	cristallisée	50-90	11	24 ± 3	12 ± 3	<10 μm
NWA-2446	R3	1	С	ronde	289 - 280 μm	cristallisée	45	10	14 ± 3	8 ± 2	<10 µm
		2	С	irrégulière	600 - 710 μm	cristallisée	15-20	40	10 ± 1	8 ± 2	<10 μm
		3	С	irrégulière	187 - 370 μm	cristallisée	30	5	15 ± 5	15 ± 7	X
	_	4	M (2)	irrégulière	467 μm	cristallisée	40	10	26 ± 3	10 ± 3	<10 μm

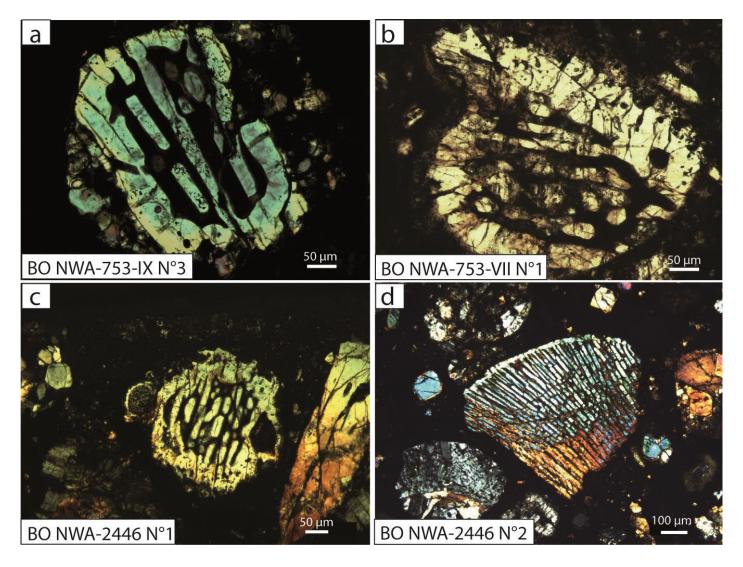
R: Rumuruti

C: Chondre barré "classique"

M: Chondre barré "multiple"

(.): Nombre de cristaux pour les chondres barrés "multiples"

Figure 3. Images au microscope optique à lumière polarisée et analysée (a, c et d)) et non analysée (b) de quatre BO étudiés provenant de trois chondrites de type rumuruti. Les numéros correspondent aux numéros des BO présents dans le tableau 2.



# Annexe 3

# Concentrations et Coefficients de partage

Tableau A3.1. Concentration (en ppm) des REE dans le verre des expériences isotherme à 1600 °C ( $T_{départ}$ ) de la composition Fo#24TR avec leurs erreurs associées en bleu ( $1\sigma$ ).

		Support	T <sub>départ</sub> (°C)	temps palier	La	Се	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu
Fo#24TR	374_1	Bille	1600	4 h	1168	1237	1518	1680	1672	1520	1716	1797
					66.96	68.19	68.64	76.93	67.89	11.54	55.37	61.52
	374_2	В	1600	4 h	1148	1221	1505	1655	1688	1536	1695	1759
					49.75	47.38	93.65	61.91	61.49	49.23	50.88	50.85
	374_3	В	1600	4 h	1221	1277	1558	1706	1664	1588	1745	1794
					44.21	50.60	71.65	55.00	52.92	37.77	48.22	52.64
	374_4	В	1600	4 h	1043	1026	1275	1447	1624	1388	1720	1765
					62.02	74.97	63.59	68.86	64.14	53.17	42.05	48.64
	374_1	Capsule	1600	4 h	1037	1018	1264	1410	1523	1295		
					<i>57.71</i>	65.06	67.76	13.18	62.21	48.24		
	374_2	С	1600	4 h	1036	969	1177	1376	1588	1167		
					69.99	79.31	92.60	70.50	17.34	71.86		
	<i>374_3</i>	С	1600	4 h	1073	907	1170	1372	1589	1289		
					50.35	12.14	65.82	55.04	49.95	52.86		
	374_4	С	1600	4 h	982	806	1000	1214	1520	1133		
					65.34	59.52	70.75	60.35	42.63	45.43		_
	373_1	С	1600	30 mins	1694	2008	2260	2389	1700	2193		
					34.30	54.78	37.96	34.70	32.01	36.48		
	<i>373_2</i>	С	1600	30 mins	1432	1650	1937	1962	1700	1875		
					63.59	68.89	13.96	59.81	64.49	59.41		
	<i>373_3</i>	С	1600	30 mins	1346	1465	1741	1876	1727	1741		
					56.67	66.41	78.86	61.29	55.04	67.36		
	<i>373</i> _4	С	1600	30 mins	1071	1075	1362	1510	1645	1438		
					81.54	105.00	111.04	67.51	79.72	71.08		

Tableau A3.2. Concentration (en ppm) des REE dans le verre des expériences dynamiques de la composition Fo#24TR-d avec leurs erreurs associées en bleu (1 $\sigma$ ).

		TR (°C/h)	temps palier	T <sub>trempe</sub> (°C)	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu
Fo#24	441_1	50	0	1200	1355.3	1506.9	1832.9	1861.0	2034.4	2037.7	2057.6	2170.3
TR-d					56.3	68.2	78.3	83.5	93.3	53.7	78.5	86.7
	441_2	50	0	1200				1787.7			2106.3	
					51.3	64.6	76.5	78.4	84.7		87.6	95.2
	441_3	50	0	1200							1947.6	
			_		56.3	68.2	78.3	83.5	93.3	53.7	78.5	86.7
	441_4	50	0	1200		1399.6					2008.8	
	442.4	50	241	1200	60.3	75.1	89.0	91.2	102.5	61.1	82.1	90.4
	443_1	50	24 h	1200				1686.9				
	444 1	50	7 irc	1200	1206.7	12.8	9.1	9.5	2070.6	20.1	77.8	82.3
	444_1	50	7 jrs	1200	1390.7	14.8	14.6	1841.6 <i>13.5</i>	17.8	25.1	34.1	2353.8 115.1
	444 2	50	7 jrs	1200		14.8						
	444_2	30	7 113	1200	44.8	54.8	17.9	81.7	89.8	86.1	89.8	93.3
	444_3	50	7 jrs	1200				1666.8				
	, , , 3	30	, ,,,	1200	26.6	36.5	11.7	14.1	14.2	73.4	79.9	88.5
Fo#24	437_1	100	0	1200	1318.4	1457.3	1767.9	1833.9	2078.2	1567.1	2013.9	2196.3
TR-d	_				74.6	95.4	114.6	128.7	138.3	107.2	119.8	107.1
	437_2	100	0	1200	1318.4	1457.3	1767.9	1833.9	2078.2	1567.1	2013.9	2196.3
					74.6	95.4	114.6	128.7	138.3	107.2	119.8	107.1
	437_3	100	0	1200	1425.6	1614.9	1951.0	1962.1	2106.3	1817.6	1797.1	2118.3
					74.6	95.4	114.6	128.7	138.3	107.2	119.8	107.1
	437_4	100	0	1200				1764.0				
					69.4	85.1	105.4	113.7	122.8	76.3	70.4	62.0
	437_5	100	0	1200		1381.2						
	407.6	400	•	1200	63.6	79.2	100.0	96.3	103.9	55.7	61.2	57.2
	437_6	100	0	1200				1702.1				
	120 1	100	1 h	1200	72.3			118.9				
	438_1	100	1 h	1200	27.8	32.3	51.9	2218.0 <i>61.9</i>	69.0	67.3	72.5	56.8
	438_2	100	1 h	1200				2018.0				
	<del>4</del> 50_2	100	<b>1</b> 11	1200	72.1	92.5	117.2	128.4	144.4	124.4	139.3	130.1
	440 1	100	24 h	1200				1937.4				
					76.8	94.7	113.2	122.6	134.4	109.2	133.0	132.0
	440_2	100	24 h	1200				1893.6				
	_				63.5	77.1	91.6	95.9	105.9	96.7	113.0	108.0
	436_1	100	7 jrs	1200	1289.3	1439.1	1725.8	1742.6	1921.9	1807.6	1930.2	2013.1
					77.5	96.5	120.5	132.9	143.4	120.7	137.2	120.8
	436_2	100	7 jrs	1200	1428.2	1601.6	1934.2	1990.8	2184.9	1972.1	2127.2	2270.7
					66.9	81.2	97.1	100.3	113.7	100.3	123.9	108.0
	436_3	100	7 jrs	1200	1440.7	1614.3	1950.9	2000.5	2200.9	1972.2	2148.4	2344.7
					66.9	81.2	97.1	100.3	113.7		123.9	108.0
	436_4	100	7 jrs	1200	1421.7			1989.6	2182.8			2297.2
					77.5	96.5	120.5	132.9	143.4	120.7	137.2	120.8

Tableau A3.3. Concentration (en ppm) des REE dans le verre des expériences dynamiques de la composition Fo#24TR-d avec leurs erreurs associées en bleu (1 $\sigma$ ).

		TR (°C/h)	temps palier	T <sub>trempe</sub> (°C)	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu
Fo#24	433_1	500	0	1200	1589.7	1749.1	2103.3	2190.6	2220.3	1885.4	2083.5	2493.6
TR-d					84.5	108.8	137.8	157.8	40.2	25.5	34.8	129.2
	433_2	500	0	1200	1597.6	1765.5	2147.7	2238.8	2451.7	1968.0	2283.6	2581.2
					77.3	101.6	127.7	144.6	159.5	24.9	142.2	128.2
	433_3	500	0	1200	1522.9	1680.7	2050.5	2137.7	2341.9	1978.8	2157.7	2426.8
					76.4	98.1	121.9	142.2	157.6	128.1	139.3	129.6
	434_1	500	1 h	1200	1709.3	1904.3	2312.5	2442.1	2493.7	2279.0	2531.2	2820.2
					98.5	127.1	155.7	181.1	48.9	176.7	191.6	165.3
	434_2	500	1 h	1200	1595.1	1779.0	2159.8	2262.0	2483.4	2090.9	2316.4	2567.8
					84.7	108.4	131.8	156.3	171.0	147.8	172.2	151.9
	439_1	500	6 h	1200	1534.0	1708.0	2074.7	2174.5	2397.1	2009.1	2230.9	2485.5
					75.5	92.2	113.5	139.3	155.8	133.0	157.4	146.6
	435_1	500	24 h	1200	1428.9	1601.8	1859.9	1998.4	2181.2	1900.1	2082.9	2374.3
					53.7	65.8	18.8	95.4	103.9	112.6	127.5	128.8
	432_1	500	11 jrs	1200	1370.4	1544.5	1874.5	1916.5	2095.8	1827.9	1993.8	2274.8
					50.7	63.5	74.8	89.0	92.0	103.3	119.0	124.5
	432_2	500	11 jrs	1200	1356.3	1528.4	1866.7	1923.3	2102.7	1831.6	1991.9	2275.7
					41.1	51.4	62.7	74.7	77.1	91.8	103.6	109.6
	432_3	500	11 jrs	1200	1423.7	1600.4	1946.9	2004.0	2187.2	1891.4	2055.4	2342.5
					48.0	60.1	74.9	92.1	98.0	103.4	118.4	124.9
Fo#24	431_1	1000	0	1200	1210.3	1340.1	1589.6	1700.2	1854.4	1622.9	1720.9	1991.2
TR-d					41.0	51.1	15.8	73.5	80.9	76.3	72.7	74.9
	431_2	1000	0	1200	1220.6	1358.0	1659.2	1694.9	1839.0	1619.7	1730.7	2001.3
					38.1	45.9	55.0	68.1	74.3	78.6	85.4	89.5
	431_3	1000	0	1200	1230.5	1370.6	1646.4	1681.5	1834.6	1589.9	1689.7	1947.5
					48.5	58.1	74.6	87.7	94.7	97.0	100.1	95.1
	429_1	1000	1 h	1200	1350.3	1514.2	1855.5	1904.1	2071.3	1818.2	1937.5	2220.7
					48.5	62.5	75.1	88.6	99.6	98.1	103.6	101.5
	428_1	1000	6 h	1200	2414.4	2729.2	3305.4	3420.3	3759.9	3196.3	3511.4	3952.2
					106.5	134.5	163.2	191.0	205.3	204.7	248.2	245.4
	430_1	1000	24 h	1200	1708.4	1924.5	2309.9	2406.4	2632.6	2232.8	2474.7	2774.3
					95.1	119.5	147.6	169.8	184.1	167.0	214.6	201.4
	427_1	1000	11 jrs	1200	2354.6	2645.9	3237.5	3330.1	3649.7	3125.8	3456.5	3877.7
					116.3	142.2	170.2	195.9	206.2	196.3	244.4	235.5
	427_2	1000	11 jrs	1200	2356.4	2637.1	3199.6	3303.6	3638.6	3084.3	3433.1	3786.3
					127.3	153.7	182.2	211.5	233.6	209.5	269.8	255.6
	427_3	1000	11 jrs	1200	2859.9	3300.6	3895.4	3340.4	3528.9	3210.6	3342.7	4073.8
					194.1	234.2	305.5	59.7	64.8	80.5	344.9	356.4

Abréviations Tableau A3.2 et A3.3: TR: Taux de refroidissement (°C/h)

jrs: jours ; h: heure

T<sub>trempe</sub>: Température de trempe (°C)

Tableau A3.4. Concentration (en ppm) des REE dans le verre (en noir) et les inclusions vitreuses (en rouge) des expériences dynamiques de la composition Fo#24TR-d avec leurs erreurs associées en bleu (1o).

		TR (°C/h)	temps palier	T <sub>trempe</sub> (°C)	La	Се	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu
Fo#24	422_1	2	0	1000	1335.9	1388.4	1808.1	1839.0	2034.9	1833.8	1988.3	637.9
TR-d					36.2	44.9	60.0	70.4	78.5	90.6	98.8	29.7
	422_2	2	0	1000	1387.3	1444.2	1874.0	1902.7	2082.4	1897.2	2063.6	666.7
					40.9	46.4	69.4	80.7	87.7	91.3	107.3	31.3
	422_3	2	0	1000	1583.9	1666.8	2137.3	2197.8	2408.8	2137.1	2305.1	746.2
					58.2	66.6	92.2	101.8	108.7	105.5	114.6	37.3
Fo#24	411_1	2	0	600	2291.3	2417.7	3105.2	3145.2	3541.7	3261.4	3672.5	1195.6
TR-d					88.3	100.2	115.4	123.4	133.2	137.4	182.1	56.0
	411_2	2	0	600	1875.7	1984.2	2448.0	2465.1	2691.6	2409.1	2679.0	863.9
					76.7	76.9	103.7	113.5	120.2	123.6	167.9	52.4
	411_3	2	0	600	2421.4	2660.1	3316.6	3425.7	3760.5	3278.3	3523.1	1143.6
					70.7	84.0	112.4	1650.8	132.9	131.1	165.0	52.9
	411_4	2	0	600	2480.8	2718.3	3390.0	3488.0	3806.4	3396.2	3699.5	1190.3
					85.3	96.2	126.5	144.8	147.2	169.6	197.6	60.9
	411_5	2	0	600	2437.1	2669.2	3327.6	3406.7	3708.7	3274.1	3587.9	1157.0
					82.6	95.0	127.9	148.1	152.1	168.8	202.3	61.9

# Abréviations Tableau A3.4:

TR: Taux de refroidissement (°C/h)

jrs: jours ; h: heure

T<sub>trempe</sub>: Température de trempe (°C)

En rouge: données dans les inclusions vitreuses

Tableau A3.5. Concentration (en ppm) des REE dans l'olivine des expériences dynamiques de la composition Fo#24TR-d avec leurs erreurs associées en bleu (1 $\sigma$ ).

Compo		TR (°C/h)	temps palier	T <sub>trempe</sub> (°C)	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu
Fo#24	422_1	2	0	1000	0.003	0.009	0.042	0.230	0.433	0.808	23.34	34.73
TR-d	_				4E-04	7E-04	0.003	0.009	0.014	0.028	0.76	1.16
	422_2	2	0	1000	0.003	0.010	0.077	0.364	0.645	1.193	25.37	36.33
					4E-04	7E-04	0.004	0.014	0.021	0.04	0.83	1.21
	422_3	2	0	1000	0.005	0.014	0.102	0.463	0.802	1.405	26.21	37.17
					5E-04	8E-04	0.005	0.017	0.026	0.047	0.85	1.25
	422_4	2	0	1000	0.006	0.019	0.124	0.529	0.919	1.671	26.75	37.69
					5E-04	9E-04	0.005	0.019	0.03	0.055	0.87	1.27
	422_5	2	0	1000	0.007	0.023	0.151	0.609	1.064	1.814	28.05	38.92
					5E-04	0.001	0.006	0.022	0.034	0.06	0.92	1.31
Fo#24	411_1	2	0	600	0.001	0.005	0.044	0.238	0.467	0.914	26.50	39.67
TR-d	_				3E-04	5E-04	0.003	0.009	0.015	0.031	0.87	1.34
	411_2	2	0	600	0.002	0.007	0.068	0.317	0.608	1.170	26.80	39.01
					5E-04	7E-04	0.004	0.013	0.02	0.041	0.88	1.33
	411_3	2	0	600	0.003	0.010	0.086	0.397	0.729	1.332	26.79	38.37
					4E-04	6E-04	0.004	0.015	0.024	0.045	0.89	1.31
	411_4	2	0	600	0.005	0.016	0.108	0.479	0.869	1.532	27.05	38.19
					4E-04	8E-04	0.005	0.017	0.028	0.051	0.9	1.31
	411_5	2	0	600	0.006	0.020	0.134	0.551	0.961	1.672	27.32	37.97
					5E-04	9E-04	0.006	0.02	0.031	0.056	0.91	1.31

# Abréviations Tableau A3.5:

TR: Taux de refroidissement (°C/h)

jrs: jours ; h: heure

T<sub>trempe</sub>: Température de trempe (°C)

Tableau A3.6. Concentration (en ppm) des REE dans l'olivine des expériences dynamiques de la composition Fo#24TR-d avec leurs erreurs associées en bleu (1 $\sigma$ ).

Composition		TR (°C/h)	temps palier	T <sub>trempe</sub>	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu
Fo#24TR-d	441_1	50	0	1200	0.005	0.017	0.117	0.567	1.070	1.931	45.63	66.67
					8E-04	0.001	0.007	0.022	0.036	0.067	1.57	2.39
	441_2	50	0	1200	0.004	0.016	0.095	0.462	0.881	1.602	32.02	46.02
					8E-04	0.001	0.006	0.018	0.03	0.056	1.11	1.67
	441_3	50	0	1200	0.005	0.016	0.105	0.505	0.893	1.587	34.07	49.39
					8E-04	0.001	0.006	0.02	0.03	0.056	1.19	1.81
	441_4	50	0	1200	0.007	0.021	0.126	0.557	0.972	1.747	30.65	43.55
					9E-04	0.001	0.007	0.021	0.033	0.061	1.08	1.61
	441_5	50	0	1200	0.006	0.022	0.143	0.617	1.031	1.853	30.75	42.82
					7E-04	0.001	0.007	0.022	0.035	0.064	1.09	1.6
Fo#24TR-d	444_1	50	7 jrs	1200	0.005	0.017	0.116	0.479	0.879	1.523	29.01	40.90
	-				6E-04	0.001	0.006	0.018	0.03	0.054	1.04	1.55
	444_2	50	7 jrs	1200	0.007	0.021	0.131	0.568	0.994	1.758	29.20	40.75
					7E-04	0.001	0.007	0.021	0.034	0.062	1.06	1.56
	444_3	50	7 jrs	1200	0.008	0.025	0.180	0.670	1.153	1.972	29.85	41.16
					7E-04	0.001	0.008	0.024	0.039	0.069	1.09	1.59
	444_4	50	7 jrs	1200	0.005	0.019	0.129	0.559	0.974	1.722	29.35	40.72
					6E-04	0.001	0.006	0.021	0.034	0.061	1.08	1.59
	444_5	50	7 jrs	1200	0.005	0.018	0.138	0.553	1.000	1.749	29.45	40.86
					6E-04	0.001	0.007	0.02	0.035	0.062	1.1	1.62
Fo#24TR-d	431_1	1000	0	1200	0.008	0.020	0.148	0.637	1.071	1.930	33.66	47.72
					1E-03	0.001	0.007	0.023	0.035	0.065	1.09	1.58
	431_2	1000	0	1200	0.011	0.023	0.125	0.543	0.950	1.664	30.53	42.97
					0.001	0.001	0.007	0.02	0.031	0.056	0.99	1.43
	431_3	1000	0	1200	0.012	0.027	0.149	0.612	1.099	1.930	34.24	48.38
					0.001	0.002	0.008	0.024	0.036	0.066	1.12	1.61
	431_4	1000	0	1200	0.009	0.038	0.237	0.856	1.607	2.815	46.59	65.71
					0.001	0.002	0.011	0.031	0.052	0.094	1.52	2.2
Fo#24TR-d	427_1	1000	11 jrs	1200	0.015	0.059	0.140	0.847	1.442	2.870	72.82	106.5
					0.002	0.004	0.013	0.042	0.051	0.11	2.41	3.61
	427_2	1000	11 jrs	1200	0.006	0.019	0.170	0.899	1.680	3.270	81.83	119.8
					8E-04	0.001	0.009	0.033	0.055	0.11	2.7	4.08
	427_3	1000	11 jrs	1200	0.005	0.016	0.147	0.770	1.485	2.850	65.64	95.77
					8E-04	0.001	0.007	0.027	0.048	0.094	2.18	3.29
	427_4	1000	11 jrs	1200	0.010	0.020	0.130	0.629	1.316	2.625	64.06	93.74
					0.001	0.002	0.011	0.03	0.046	0.098	2.15	3.24

Abréviations Tableau A3.6:

TR: Taux de refroidissement (°C/h)

jrs: jours ; h: heure

T<sub>trempe</sub>: Température de trempe (°C)

Tableau A3.7 Coefficient de partage entre olivine et liquide de l'expérience dynamique à 50 °C/h sans palier et ses erreurs associées en bleu (%) pour la composition Fo#24TR-d.

La	Се	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu
4.150E-06	1.185E-05	6.658E-05	3.172E-04	5.482E-04	8.836E-04	2.166E-02	3.117E-02
16.53	7.42	7.35	5.93	5.69	4.36	5.14	5.37
4.463E-06	1.276E-05	7.131E-05	3.426E-04	5.900E-04	9.851E-04	2.343E-02	3.323E-02
16.48	7.38	7.39	5.86	5.49	4.89	5.40	5.71
4.291E-06	1.229E-05	6.881E-05	3.303E-04	5.679E-04	9.455E-04	2.271E-02	3.206E-02
16.66	7.76	7.65	6.37	6.15	4.42	5.30	5.61
4.386E-06	1.319E-05	7.689E-05	3.964E-04	7.362E-04	1.050E-03	2.494E-02	2.444E-02
16.70	7.96	7.94	6.58	6.40	4.58	5.34	5.63
3.354E-06	1.123E-05	5.387E-05	2.584E-04	4.514E-04	7.331E-04	1.520E-02	2.151E-02
20.43	7.72	7.62	5.94	5.71	4.38	5.15	5.40
3.607E-06	1.209E-05	5.769E-05	2.792E-04	4.858E-04	8.172E-04	1.644E-02	2.293E-02
20.38	7.67	7.66	5.87	5.52	4.91	5.41	5.74
3.467E-06	1.165E-05	5.567E-05	2.691E-04	4.676E-04	7.844E-04	1.594E-02	2.213E-02
20.53	8.04	7.91	6.38	6.17	4.44	5.32	5.64
3.544E-06	1.250E-05	6.221E-05	3.230E-04	6.062E-04	8.709E-04	1.750E-02	1.687E-02
20.56	8.24	8.19	6.59	6.42	4.60	5.36	5.66
3.729E-06	1.068E-05	5.971E-05	2.825E-04	4.575E-04	7.262E-04	1.618E-02	2.309E-02
16.53	7.72	7.13	5.98	5.68	4.40	5.17	5.42
4.011E-06	1.150E-05	6.395E-05	3.052E-04	4.924E-04	8.096E-04	1.749E-02	2.461E-02
			5.91				
3.855E-06	1.107E-05	6.171E-05	2.942E-04	4.739E-04	7.771E-04	1.696E-02	2.375E-02
16.66	8.04	7.44	6.41	6.14	4.47	5.33	5.67
			3.531E-04				
			6.63				
			3.116E-04				
13.51	6.57	7.01	5.86	5.71	4.37	5.19	5.44
			3.366E-04				
			5.78				
5.367E-06	1.522E-05	7.362E-05	3.245E-04	5.159E-04	8.554E-04	1.526E-02	2.094E-02
13.67	6.95	7.32	6.30	6.16	4.44	5.35	5.69
5.487E-06	1.634E-05	8.226E-05	3.895E-04	6.688E-04	9.497E-04	1.675E-02	1.596E-02
13.71	7.17	7.62	6.51	6.41	4.60	5.40	5.71
4.610E-06	1.530E-05	8.117E-05	3.451E-04	5.282E-04	8.479E-04	1.460E-02	2.002E-02
12.38	6.41	6.50	5.73	5.71	4.34	5.21	5.47
4.958E-06	1.647E-05	8.693E-05	3.729E-04	5.685E-04	9.453E-04	1.579E-02	2.134E-02
12.31	6.36						
4.766E-06	1.586E-05	8.388E-05	3.594E-04	5.472E-04	9.073E-04	1.531E-02	2.059E-02
12.55	6.80	6.83	6.18	6.16	4.41	5.37	5.71
4.872E-06	1.703E-05	9.374E-05	4.314E-04	7.094E-04	1.007E-03	1.680E-02	1.570E-02
12.61	7.03	7.16	6.40	6.41	4.57	5.41	5.73

Tableau A3.8 Coefficient de partage entre olivine et liquide de l'expérience dynamique à 50 °C/h avec long palier (jours) et ses erreurs associées en bleu (%) pour la composition Fo#24TR-d.

La	Се	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu
3.838E-06	1.155E-05	6.335E-05	2.601E-04	4.227E-04	8.280E-04	1.428E-02	1.738E-02
12.03	5.96	5.23	3.83	3.52	3.80	3.96	6.19
3.986E-06	1.178E-05	6.656E-05	2.589E-04	4.259E-04	8.380E-04	1.466E-02	1.861E-02
12.45	6.95	5.27	5.80	5.53	5.92	5.78	5.69
4.298E-06	1.257E-05	7.040E-05	2.874E-04	4.756E-04	8.998E-04	1.566E-02	1.985E-02
12.19	6.45	5.22	3.85	3.50	5.60	5.61	5.73
3.998E-06	1.228E-05	6.926E-05	3.047E-04	5.407E-04	7.899E-04	1.456E-02	1.476E-02
10.04	4.86	5.40	3.77	3.53	3.78	4.00	6.21
4.990E-06	1.374E-05	7.158E-05	3.084E-04	4.780E-04	9.557E-04	1.437E-02	1.731E-02
10.54	6.04	5.44	5.76	5.53	5.91	5.81	5.72
5.183E-06	1.401E-05	7.521E-05	3.070E-04	4.816E-04	9.673E-04	1.476E-02	1.854E-02
10.22	5.44	5.39	3.79	3.51	5.59	5.64	<i>5.75</i>
5.589E-06	1.496E-05	7.955E-05	3.408E-04	5.378E-04	1.039E-03	1.576E-02	1.978E-02
8.80	4.12	4.52	3.66	3.49	3.76	4.02	6.23
5.199E-06	1.460E-05	7.826E-05	3.613E-04	6.115E-04	9.117E-04	1.466E-02	1.470E-02
9.36	5.46	4.56	5.69	5.51	5.89	5.83	5.74
5.921E-06	1.686E-05	9.819E-05	3.638E-04	5.544E-04	1.072E-03	1.469E-02	1.749E-02
9.01	4.79	4.50	3.68	3.47	5.57	5.65	5.78
6.150E-06	1.720E-05	1.032E-04	3.622E-04	5.587E-04	1.085E-03	1.509E-02	1.873E-02
12.03	5.35	4.72	3.83	3.59	3.80	4.04	6.26
	1.835E-05						
	6.44						
6.168E-06	1.792E-05	1.073E-04	4.262E-04	7.093E-04	1.023E-03	1.499E-02	1.485E-02
	5.89						
3.924E-06	1.241E-05						
	5.64		3.69				
	1.266E-05						
	6.68						
	1.351E-05						
12.19	6.15	5.12	3.71	3.58	5.60	5.70	5.85

Tableau A3.9 Coefficient de partage entre olivine et liquide de l'expérience dynamique à 1000 °C/h sans palier et ses erreurs associées en bleu (%) pour la composition Fo#24TR-d.

La	Се	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu
6.197E-06	1.470E-05	9.304E-05	3.747E-04	5.775E-04	1.189E-03	1.956E-02	2.397E-02
12.95	6.29	4.83	5.63	5.45	5.78	5.32	5.01
6.145E-06	1.451E-05	8.914E-05	3.758E-04	5.824E-04	1.192E-03	1.945E-02	2.384E-02
12.88	6.04	5.78	5.40	5.20	5.91	5.90	5.56
6.095E-06	1.437E-05	8.983E-05	3.788E-04	5.838E-04	1.214E-03	1.992E-02	2.450E-02
13.11	6.56	6.55	6.34	6.11	6.97	6.75	5.90
5.741E-06	1.359E-05	8.752E-05	3.778E-04	6.306E-04	9.632E-04	1.824E-02	1.849E-02
9.70	5.78	5.69	5.68	5.45	5.78	5.33	5.02
9.039E-06	1.731E-05	7.863E-05	3.194E-04	5.123E-04	1.025E-03	1.774E-02	2.158E-02
9.61	5.51	6.51	5.45	5.19	5.91	5.90	5.57
8.963E-06	1.708E-05	7.534E-05	3.204E-04	5.166E-04	1.027E-03	1.764E-02	2.147E-02
9.91	6.07	7.20	6.39	6.11	6.97	6.75	5.91
8.891E-06	1.693E-05	7.592E-05	3.229E-04	5.178E-04	1.047E-03	1.807E-02	2.206E-02
9.00	8.33	5.46	5.84	5.46	5.81	5.34	5.02
8.375E-06	1.601E-05	7.397E-05	3.221E-04	5.594E-04	8.305E-04	1.654E-02	1.665E-02
8.90	8.14	6.31	5.61	5.20	5.94	5.92	5.57
1.025E-05	1.977E-05	9.373E-05	3.599E-04	5.926E-04	1.189E-03	1.990E-02	2.430E-02
9.22	8.53	7.03	6.53	6.11	6.99	6.77	5.91
1.016E-05	1.951E-05	8.980E-05	3.611E-04	5.976E-04	1.192E-03	1.978E-02	2.417E-02
11.62	6.50	4.75	5.64	5.43	5.77	5.34	5.04
1.008E-05	1.933E-05	9.050E-05	3.640E-04	5.990E-04	1.214E-03	2.026E-02	2.484E-02
11.54	6.26	5.70	5.41	5.18	5.89	5.92	5.59
9.492E-06	1.829E-05	8.818E-05	3.630E-04	6.471E-04	9.632E-04	1.855E-02	1.874E-02
11.79	6.76	6.49	6.35	6.09	6.96	6.76	5.92

Tableau A3.10 Coefficient de partage entre olivine et liquide de l'expérience dynamique à 1000 °C/h avec un long palier (jours) et ses erreurs associées en bleu (%) pour la composition Fo#24TR-d.

La	Се	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu
6.328E-06	2.245E-05	4.324E-05	2.543E-04	3.951E-04	9.182E-04	2.107E-02	2.747E-02
14.22	8.65	10.67	7.69	6.67	7.36	7.81	6.96
6.323E-06	2.253E-05	4.376E-05	2.564E-04	3.963E-04	9.305E-04	2.121E-02	2.814E-02
14.39	8.94	10.89	8.10	7.33	7.80	8.53	7.55
5.210E-06	1.800E-05	3.594E-05	2.536E-04	4.086E-04	8.939E-04	2.178E-02	2.615E-02
14.96	9.81	12.15	5.27	3.99	4.58	10.84	9.38
6.143E-06	2.175E-05	4.484E-05	2.736E-04	4.560E-04	7.761E-04	2.119E-02	2.204E-02
14.22	7.52	7.46	6.93	6.53	7.12	7.80	6.96
2.701E-06	7.030E-06	5.245E-05	2.700E-04	4.603E-04	1.046E-03	2.367E-02	3.089E-02
14.39	7.85	7.78	7.38	7.21	7.58	8.52	7.56
2.699E-06	7.053E-06	5.307E-05	2.721E-04	4.617E-04	1.060E-03	2.384E-02	3.164E-02
14.96	8.83	9.46	4.08	3.75	4.20	10.83	9.39
2.224E-06	5.635E-06	4.359E-05	2.691E-04	4.761E-04	1.018E-03	2.448E-02	2.940E-02
16.75	8.24	7.09	6.85	6.51	7.09	7.81	6.98
2.622E-06	6.809E-06	5.439E-05	2.904E-04	5.313E-04	8.843E-04	2.382E-02	2.479E-02
16.89	8.55	7.42	7.30	7.19	7.55	8.53	7.57
2.064E-06	5.896E-06	4.550E-05	2.312E-04	4.069E-04	9.118E-04	1.899E-02	2.470E-02
17.38	9.46	9.18	3.94	3.72	4.14	10.84	9.40
2.062E-06	5.916E-06	4.604E-05	2.331E-04	4.081E-04	9.240E-04	1.912E-02	2.529E-02
11.15	11.35	9.96	7.57	6.64	7.31	7.83	6.99
1.699E-06	4.726E-06	3.781E-05	2.305E-04	4.208E-04	8.877E-04	1.964E-02	2.351E-02
11.37	11.57	10.20	7.98	7.31	7.75	8.55	7.58
2.004E-06	5.711E-06	4.718E-05	2.487E-04	4.696E-04	7.707E-04	1.910E-02	1.982E-02
12.09	12.26	11.54	5.09	3.95	4.50	10.85	9.41

Tableau A3.11 Coefficient de partage entre olivine et liquide/liquide-inclusion de l'expérience dynamique à 2 °C/h sans palier et ses erreurs associées en bleu (%) pour Fo#24TR-d.

Compo	T <sub>trempe</sub>	La	Се	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu
Fo#24TR-d	1000	2.021E-06	6.259E-06	2.345E-05	1.249E-04	2.128E-04	4.406E-04	1.174E-02	5.444E-02
		13.61	8.42	7.88	5.47	5.03	6.03	5.94	5.73
		1.946E-06	6.017E-06	2.263E-05	1.207E-04	2.079E-04	4.259E-04	1.131E-02	5.209E-02
		13.66	8.42	8.05	5.77	5.31	5.93	6.14	5.76
		1.954E-06	7.296E-06	4.253E-05	1.979E-04	3.170E-04	6.505E-04	1.276E-02	5.695E-02
		13.61	7.71	6.16	5.43	5.05	5.97	5.95	5.72
		1.881E-06	7.014E-06	4.104E-05	1.913E-04	3.097E-04	6.288E-04	1.229E-02	5.449E-02
		13.66	7.70	6.38	5.73	5.32	5.87	6.14	5.76
Kd		3.406E-06	1.002E-05	5.663E-05	2.518E-04	3.941E-04	7.662E-04	1.318E-02	5.827E-02
olivine/liq	uide	10.36	6.57	5.92	5.30	5.04	5.97	5.93	5.74
, ,		3.280E-06	9.632E-06	5.464E-05	2.433E-04	3.851E-04	7.405E-04	1.270E-02	5.575E-02
		10.43	6.56	6.14	5.61	5.31	5.86	6.13	5.77
		4.184E-06	1.360E-05	6.880E-05	2.877E-04	4.516E-04	9.112E-04	1.345E-02	5.909E-02
		8.76	5.74	5.22	5.25	5.05	5.94	5.94	5.75
		4.029E-06	1.307E-05	6.638E-05	2.780E-04	4.413E-04	8.807E-04	1.296E-02	5.653E-02
		8.84	5.72	5.47	5.56	5.33	5.83	6.13	5.78
		5.457E-06	1.678E-05	8.340E-05	3.312E-04	5.229E-04	9.892E-04	1.411E-02	6.101E-02
		7.64	5.42	5.18	5.26	5.01	5.95	5.95	5.75
		5.255E-06	1.613E-05	8.047E-05	3.201E-04	5.110E-04	9.561E-04	1.359E-02	5.837E-02
		7.73	5.41	5.43	5.57	5.29	5.84	6.15	5.78
Fo#24TR-d	1000	3.646E-06	1.104E-05	4.250E-05	2.257E-04	3.896E-04	8.193E-04	2.195E-02	1.024E-01
		13.83	8.74	8.34	6.06	5.55	6.03	5.94	6.01
		1.705E-06	5.214E-06	1.984E-05	1.045E-04	1.798E-04	3.781E-04	1.013E-02	4.654E-02
		13.83	8.06	6.75	6.02	5.56	5.97	5.95	6.01
		4.448E-06	1.373E-05	5.118E-05	2.674E-04	4.551E-04	9.757E-04	2.627E-02	1.212E-01
		10.65	6.97	6.53	5.91	5.56	5.96	5.94	6.02
Kd		1.623E-06	4.910E-06	1.842E-05	9.568E-05	1.643E-04	3.403E-04	9.115E-03	4.152E-02
olivine/lic	quide-	9.11	6.20	5.90	5.86	5.57	5.93	5.94	6.03
inclusi	on	3.524E-06	1.286E-05	7.708E-05	3.577E-04	5.804E-04	1.210E-03	2.386E-02	1.071E-01
		8.03	5.91	5.86	5.87	5.53	5.94	5.96	6.03
		1.648E-06	6.077E-06	3.598E-05	1.656E-04	2.678E-04	5.582E-04	1.101E-02	4.869E-02
		13.83	8.06	6.75	6.02	5.56	5.97	5.95	6.01
		4.300E-06	1.600E-05	9.283E-05	4.237E-04	6.780E-04	1.441E-03	2.855E-02	1.268E-01
		9.11	6.20	5.90	5.86	5.57	5.93	5.94	6.03
		1.569E-06	5.724E-06	3.341E-05	1.516E-04	2.448E-04	5.024E-04	9.908E-03	4.343E-02
		10.65	6.97	6.53	5.91	5.56	5.96	5.94	6.02

Tableau suite A3.11 Coefficient de partage entre olivine et liquide/liquide-inclusion de l'expérience dynamique à 2 °C/h sans palier et ses erreurs associées en bleu (%) pour Fo#24TR-d.

1 (()()()()	rempe (°C)	La	Се	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu
Fo#24TR-d	600	5.761E-07	1.936E-06	1.417E-05	7.554E-05	1.319E-04	2.802E-04	7.216E-03	3.318E-02
		30.25	10.82	7.77	5.45	4.95	5.41	5.95	5.77
		7.037E-07	2.359E-06	1.797E-05	9.639E-05	1.735E-04	3.794E-04	9.892E-03	4.592E-02
		30.28	10.72	8.03	5.96	5.50	6.15	7.08	6.94
		7.376E-07	2.841E-06	2.196E-05	1.008E-04	1.717E-04	3.587E-04	7.297E-03	3.263E-02
		25.30	10.82	6.96	5.68	5.00	5.48	5.95	5.79
		9.010E-07	3.462E-06	2.786E-05	1.286E-04	2.259E-04	4.857E-04	1.000E-02	4.516E-02
		25.33	10.72	7.25	6.17	5.55	6.21	7.08	6.96
Kd		1.148E-06	4.140E-06	2.782E-05	1.262E-04	2.058E-04	4.084E-04	7.295E-03	3.209E-02
olivine/liquio	40	13.88	7.29	5.95	5.45	5.00	5.40	5.97	5.80
Olivine/liquid	Je	1.402E-06	5.045E-06	3.529E-05	1.611E-04	2.708E-04	5.529E-04	1.000E-02	4.441E-02
		13.95	7.14	6.29	5.96	5.55	6.14	7.09	6.96
		2.021E-06	6.448E-06	3.488E-05		2.454E-04	4.697E-04	7.366E-03	
		8.88	6.49	5.94	5.29	4.95	5.37	5.97	
		2.468E-06	7.857E-06	4.424E-05		3.229E-04		1.010E-02	
		8.98	6.33	6.28	5.81	5.51	6.12	7.10	6.97
		2.562E-06	8.156E-06			2.713E-04		7.439E-03	
		9.18	6.12	5.82	5.34	4.95	5.38	5.97	5.82
			9.938E-06			3.570E-04		1.020E-02	
		9.28	5.94	6.16	5.86	5.51	6.13	7.10	6.98
Fo#24TR-d	600	5.451E-07	1.759E-06	1.327E-05	6.936E-05	1.242E-04	2.788E-04	7.522E-03	3.469E-02
		30.14	10.49	7.61	48.34	4.78	5.24	5.72	5.73
		5.321E-07	1.722E-06	1.298E-05	6.812E-05	1.227E-04	2.691E-04	7.163E-03	3.333E-02
		30.20	10.61	7.77	5.62	5.03	6.04	6.27	6.13
		5.416E-07	1.753E-06	1.322E-05	6.974E-05	1.259E-04	2.792E-04	7.386E-03	3.429E-02
		30.19	10.61	7.83	5.76	5.21	6.17	6.52	6.33
		6.980E-07	2.583E-06	2.056E-05	9.254E-05	1.617E-04	3.569E-04	7.607E-03	3.411E-02
		25.17	10.49	6.79	48.36	4.83	5.32	5.72	5.75
		6.812E-07	2.527E-06	2.012E-05	9.088E-05	1.597E-04	3.445E-04	7.244E-03	3.277E-02
		25.24	10.61	6.97	5.84	5.08	6.10	6.27	6.15
Kd		6.934E-07	2.574E-06	2.050E-05	9.305E-05	1.639E-04	3.573E-04	7.470E-03	3.372E-02
olivine/liquid	Δ-	25.23	10.61	7.03	5.98	5.26	6.23	6.52	6.34
inclusion		1.086E-06	3.763E-06	2.605E-05	1.159E-04	1.939E-04	4.063E-04	7.604E-03	3.355E-02
IIICIUSIOII		13.65	6.78	<i>5.75</i>	48.34	4.83	5.24	5.74	5.75
		1.060E-06	3.682E-06	2.549E-05	1.138E-04	1.915E-04	3.922E-04	7.242E-03	3.224E-02
		13.77	6.97	5.96	5.61	5.08	6.03	6.29	6.15
		1.079E-06	3.750E-06	2.596E-05	1.165E-04	1.966E-04	4.068E-04	7.467E-03	3.316E-02
		13.76	6.98	6.03	5.76	5.26	6.16	6.54	6.35
			5.861E-06		1.398E-04			7.678E-03	
		8.52	5.91	5.74	48.32	4.78		5.74	
			5.735E-06					7.312E-03	
		8.71	6.13	5.95	5.46			6.29	
			5.841E-06						
		8.69	6.14	6.02	5.61	5.22	6.14	6.55	6.36
		0.03	0.1	0.02	3.31	3.22	0.27	0.00	0.00

# **RÉSUMÉ**

Les chondres, constituants principaux des chondrites sont des sphères silicatées ferromagnésiennes d'origine ignée. Ils résultent de la fusion plus ou moins totale de précurseurs solides au cours d'événements brefs de haute température, c'est-à-dire des pics thermiques suivis d'épisodes de refroidissement rapide. Les chondres sont des témoins directs de la formation du système solaire et leurs conditions thermiques (surchauffe, vitesse de refroidissement...) peut apporter des informations sur les contraintes thermiques de formation. Pour cela, des études expérimentales et pétrographiques détaillées ont été réalisées sur des chondres de différentes textures (macro-porphyrique, porphyrique et barré). Pour reproduire la texture macro-porphyrique (peu de grands cristaux d'olivine), le liquide chondritique doit subir un épisode de surchauffe (au-dessus de la température liquidus) afin de réduire la nucléation et, être suivie par un refroidissement lent (quelques °C/h) afin de former les larges olivines présentant les lacunes de cristallisation caractéristiques. Les chondres macro-porphyriques n'ont pas la même histoire thermique que les chondres porphyriques qui ont été initialement moins chauffés (sous leurs températures liquidus). En revanche, les chondres macro-porphyriques et barrés sont issus d'un épisode de surchauffe. Une étude pétrographique et expérimentale sur les textures barrées confirme cette analogie. Les observations réalisées sur les textures barrées ont permis de proposer un modèle 3D de ces objets complexes mais aussi un modèle de formation des chondres barrés où les bordures irrégulières -permettant des interactions gaz/liquide- se forment en même temps que les barres -dendrites muries. Une étude sur le comportement des Terres Rares (REE) entre l'olivine et le liquide a été réalisée lors d'expériences dynamiques à taux de refroidissement (2-1000°C/h) et paliers variables. Un haut taux de cristallisation (composition, température de trempe basse, long palier) ou un taux de refroidissement lent favorisent un coefficient de partage bas entre l'olivine et le liquide (Kd). Toutefois, un taux de refroidissement très lent peut entraîner, par retard à la nucléation, des croissances initiales rapides ayant pour conséquence un enrichissement des olivines en REE et un  $Kd_{olivine-liquide}^{REE}$  variable.

### **ASBTRACT**

Chondrules are the main constituents of chondrites and are ferromagnesian silicate spherules of igneous origin. Chondrules result from the more or less complete melting of solid precursors during brief high temperature events, i.e., thermal peaks followed by episodes of rapid cooling. Chondrules are direct witnesses of the formation of the Solar System and the thermal conditions of their formation (superheating, cooling rate, etc.) can provide invaluable information on the formation. In order to provide their constraints, detailed experimental and petrographic studies were carried out on chondrules exhibiting different textures (macro-porphyritic, porphyritic and barred). To reproduce the macro-porphyritic texture (few large olivine crystals), the chondritic liquid must undergo a superheating episode (above the liquidus temperature) in order to reduce the number of nucleation sites and followed by an episode of slow cooling (a few °C/h) to form the large olivines and their peculiar embayments. Thus, the macro-porphyritic chondrules do not have the same thermal history than the porphyritic chondrules which were initially less heated (below their liquidus temperatures). On the other hand, the macro-porphyritic and barred chondrules come from a superheating episode. Petrographic and experimental studies on barred textures confirm this analogy. From the observations on the barred textures, a 3D model is proposed for the formation of these various complex objects. In particular, this model accounts for the formation of barred chondrules, where the irregular borders -due to gas/liquid interactions- are formed at the same time as the bars - ripened dendrites. A study on the behavior of Rare Earth Elements (REE) between olivine and liquid was carried out during dynamic experiments, using different cooling rates (2-1000°C/h) and dwell time (direct quench or long dwell). A high crystallization rate (composition, low quenching temperature, long dwell) or a slow cooling rate favors a low partition coefficient (Kd) between the olivine and the liquid. In turn, a very slow cooling rate can lead to a delay in nucleation, to fast initial growths resulting in an enrichment of olivines in REE and variable  $Kd_{olivine-liquid}^{REE}$ .