



HAL
open science

Minéralogie et composition isotopique des phases d'altération des premières roches du Système Solaire

Dan Lévy

► **To cite this version:**

Dan Lévy. Minéralogie et composition isotopique des phases d'altération des premières roches du Système Solaire. Minéralogie. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS206 . tel-03139878

HAL Id: tel-03139878

<https://theses.hal.science/tel-03139878>

Submitted on 12 Feb 2021

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.



SORBONNE-UNIVERSITE

Ecole Doctorale Sciences de la Nature et de l'Homme – ED 227

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie
en cotutelle avec l'Institut d'Astrophysique Spatiale

N°attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□□□□□

Minéralogie et composition isotopique des phases d'altération des premières roches du Système Solaire

Par Dan Lévy

Thèse de doctorat de cosmochimie

Sous la direction de : **Monsieur Jérôme Aléon, Chargé de recherche CNRS**

Et la codirection de : **Madame Alice Aléon-Toppani, Maître de Conférence Univ. Paris Saclay**

Présentée et soutenue publiquement

le 14 novembre 2019

JURY

M. Etienne Deloule	Directeur de Recherche, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques	Rapporteur
M. Guy Libourel	Professeur, Observatoire de la Côte d'Azur	Rapporteur
Mme Sara Russell	Professeure, Museum d'histoire naturelle, Londres	Examinatrice
Mme Lydie Bonal	Astronome adjoint, Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble	Examinatrice
M. Laurent Rémusat	Chargé de recherche, Museum national d'histoire naturelle - IMPMC	Examineur
M. Jérôme Aléon	Chargé de recherche, Museum national d'histoire naturelle - IMPMC	Directeur de thèse
Mme Alice Aléon-Toppani	Maître de conférence, Université Paris Saclay, Institut d'Astrophysique Spatiale	Directrice de thèse

Remerciements

Les paragraphes qui vont suivre permettent de remercier les personnes qui m'ont permis de réaliser cette thèse.

Merci tout d'abord à Lydie Bonal, Sara Russell, Etienne Deloule, Guy Libourel et Laurent Rémusat d'avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse. Cela a été un réel plaisir d'échanger avec vous.

Merci à Alice et Jérôme de m'avoir encadré pendant ces trois années. Cela n'a pas toujours été facile mais je suis heureux d'avoir fini cette thèse sereinement. Je suis sûr que nos futurs échanges seront fructueux!

Merci à Tix. J'ai adoré collaborer avec toi, discuter des manips, de la recherche et d'autres choses! Ta bonne humeur et ton soutien m'ont beaucoup apportés.

Merci à Rosario, pour m'avoir toujours aidé quand j'en avais besoin concernant l'infrarouge. Je suis très content de t'avoir rencontré. J'espère te recroiser par la suite.

Merci à toutes les personnes avec qui j'ai collaborées pour l'acquisition de données essentielles pour la thèse. Je pense à Jean-Michel avec qui j'adorais discuter et qui m'a toujours aidé mais aussi à Nicolas, Christophe, Ferenc, Olivier, Hélène, Hicham, François. Merci à Sylvain, une personne parfaite au labo, un modèle à suivre! Merci à Rémi et Adriana. Notre relation est forcément spéciale parce qu'on a partagé de lo(ooo)ngs moments à la nanoSIMS. Entre les inondations, la clim qui lâche, les problèmes logiciels, les pannes, les sources qui sont épuisées, les aimants en moins, en trop, on a résolu la plupart des problèmes et surtout toujours dans la bonne humeur. Cela m'a laissé beaucoup de bons souvenirs!

Merci à l'équipe de l'école doctorale 227 pour son suivi tout au long de la thèse, notamment Dario avec qui j'ai beaucoup aimé échanger. Tu as été l'un des piliers sur lesquels j'ai pu me reposer pendant cette thèse. J'espère te revoir dans le futur!

Merci à Laurence, Laurent et Aymeric pour votre bonne humeur et votre amour d'enseigner qui a été contagieux! J'ai beaucoup appris auprès de vous.

Merci à Violaine, Brigitte, Sylvain B., Laurent, Mathieu, Matthieu, Jean-Claude, J.J. pour nos discussions au labo à chaque fois que l'on se croisait. Ces petits moments m'étaient primordiaux.

Merci à Emmanuel. Ta personne mérite un paragraphe à lui seul bien sûr. Je te remercie pour avoir toujours aidé dans les moments de questionnement scientifique et pour m'avoir guidé sur le chemin de la diffusion scientifique. Cet aspect restera en moi et c'est principalement grâce à toi.

Merci à Maximilien, Lisa, Vassilissa, Pierre-Marie pour ces magnifiques moments passés ensemble au début de la thèse et en conférence. Le Japon n'aurait pas été pareil sans vous (et avec un aussi bon guide que Laurent c'était le top)! Je sais que notre relation ne s'essouffera pas. J'en profite pour remercier aussi Pierre-Marie pour ton aide et tes conseils concernant hyperspy qui m'ont été précieux pour avancer dans mon projet de cartographie des phases en infrarouge.

Merci à J.C., qui a pris la suite de Maximilien en tant que mentor. Tu m'as aidé à persévérer et je te remercie pour m'avoir poussé même dans les moments les plus difficiles. Tu as un grand avenir dans la recherche qui t'attend (en ping-pong aussi)!

Merci à Dave. Notre amitié n'a fait que s'accroître lors de ces dernières années. Tu as été d'une grande aide dans certains moments clés de ma thèse. Merci pour tous nos moments de rires à Paris et à Nancy!

Merci à Arnaud, Pierre, et Clément. On aura vu une belle évolution du labo ensemble. Je vous souhaite de continuer à faire en sorte que l'activité subsiste côté buffon! Avec Marine, Samantha, Marceau et Tommy (et Tommy) je suis sûr que ça ira.

Merci à Francois Faure pour nos discussions et ta bonne humeur. Toujours un bonheur de te revoir.

Merci à Yves, mon premier chef de stage. Tu m'as toujours conseillé et soutenu dans la recherche. Très content d'avoir partagé la metsoc avec toi!

Merci à mes amis pour m'avoir permis de m'évader dans certains moments où seule la thèse existait.

Merci à mes parents, mes frères et belle-soeurs pour avoir toujours cru en moi. Vous m'avez toujours soutenu et cela m'a toujours permis d'avancer.

Merci à Laly, pour m'avoir beaucoup supporté, énormément porté, et autant apporté depuis le début de cette thèse.

Merci à Mamie Sabine, dont la curiosité surpassait de loin la mienne, à qui j'adorais mettre des étoiles dans les yeux lorsque je parlais de météorites.

A tous, merci.

Table des matières

Introduction générale	3
1 Contexte scientifique	5
1.1 Formation et évolution des étoiles solaires	7
1.1.1 Origine du système solaire	7
1.1.2 Formation des premiers solides	8
1.1.3 Intégration des premières roches aux embryons planétaires et planètes	11
1.1.4 Système solaire actuel	13
1.2 Météorites chondritiques : témoins du système solaire jeune	14
1.2.1 Chondrites	14
1.2.2 CAIs	18
1.3 Phases d'altération des CAIs	33
1.3.1 Définition de l'altération	33
1.3.2 Altération des CAIs	34
1.4 Efremovka : météorite peu altérée	38
1.5 D/H : traceur des phases d'altération nébulaires	39
1.5.1 D/H dans le système solaire actuel	39
1.5.2 Processus de fractionnement	40
1.5.3 Evolution du D/H dans le système solaire	43
2 Instrumentation	47
2.1 Préparation d'échantillons	49
2.2 Microscopie électronique	52
2.2.1 Principe	52
2.2.2 Description des microscopes électroniques à balayage	54
2.2.3 Conditions d'analyse et de traitement de données	55
2.2.4 Microscope électronique à transmission	56
2.2.5 Conditions d'analyse et traitement de données	58
2.3 Microspectroscopie infrarouge et Raman	59
2.3.1 Principe	59
2.3.2 Microspectroscopie IR	60
2.3.3 Microspectroscopie Raman	65
2.4 NanoSIMS	65
2.4.1 Principe	65
2.4.2 Description	66

TABLE DES MATIÈRES

2.4.3	Conditions d'analyse et traitement de données	73
3	Développement analytique	75
3.1	Article NanoSIMS	77
3.1.1	Résumé	77
3.1.2	Article	77
3.2	Développement d'une cartographie de phases en FTIR	93
3.2.1	Introduction	93
3.2.2	Echantillon et méthodes	93
3.2.3	Résultats et Discussion	96
3.2.4	Conclusion	99
4	Etude des phases d'altération d'une CAI composée	101
4.1	Contexte	103
4.2	Résumé	104
4.3	Introduction	104
4.4	Echantillon et méthodes	106
4.4.1	Echantillon	106
4.4.2	Méthodes	109
4.5	Résultats	110
4.6	Discussion	135
4.7	Conclusion	143
5	Mesures du rapport D/H dans les minéraux d'E101.1	145
5.1	Introduction	147
5.2	Matériel et méthodes	148
5.3	Résultats	151
5.4	Discussion	155
5.5	Conclusion	162
5.6	Annexes	162
6	Pétrologie expérimentale	165
6.1	Introduction	167
6.2	Techniques expérimentales	168
6.2.1	Instruments	168
6.2.2	Matériaux de départ	169
6.3	Résultats	179
6.4	Discussion	183
6.5	Conclusion	186

7 Conclusions générales et perspectives	187
Bibliographie	191

Résumé

Les inclusions réfractaires riches en calcium et en aluminium (CAIs) sont les premiers objets solides du système solaire à s'être formés. Malgré 4,568 Ga d'évolution, on peut remonter à leurs conditions de formation et dire qu'elles se sont formées à plus de 1200 °C dans des conditions très réductrices près du Soleil jeune. Les phases secondaires présentes dans les CAIs suggèrent quant à elles une formation dans des conditions plus oxydantes et/ou à plus basse température. La plupart de ces phases ont été interprétées comme provenant d'évènements tardifs. Néanmoins, une origine nébulaire de certaines phases secondaires reste débattue. L'objectif de cette thèse est de vérifier en couplant différentes techniques si certaines phases secondaires se seraient formées lors de la formation des CAIs dans la nébuleuse. Pour cela une CAI composée, nommée E101.1, provenant de la météorite CV3 réduite Efremovka a été étudiée. Cette CAI a été choisie car comportant des phases riches en FeO incluses dans des diopsides eux-mêmes inclus dans la CAI hôte. Ces phases ont été caractérisées comme de la Fe-åkermanite, des assemblages à grains fins associés à de la kirschsteinite et de la wollastonite. L'étude pétrologique et texturale de ces phases réalisée pendant cette thèse a permis de suggérer que la kirschsteinite et la wollastonite s'étaient formées dans la nébuleuse au sein de précurseurs riches en diopside et anorthite. La Fe-åkermanite résulterait de l'incorporation de ces précurseurs dans une CAI de type A partiellement fondue. Cela est cohérent avec des expériences en pétrologie expérimentale qui ont été entamées. Après avoir développé une méthode d'imagerie du rapport D/H dans des sections ultraminces de minéraux peu hydratés en NanoSIMS, les δD des différents minéraux d'E101.1 ont été mesurés. Les valeurs les plus basses jamais mesurées dans un échantillon météoritique ont ainsi été répertoriées au sein de l'anorthite avec un δD de $-817 \pm 185 \text{ ‰}$ (2σ). Cette valeur est en accord avec une formation près du Soleil jeune. Les assemblages à grains fins ont des valeurs allant jusque $1250 \pm 516 \text{ ‰}$ (2σ). La kirschsteinite a quant à elle un δD chondritique de $163 \pm 201 \text{ ‰}$ (2σ). Les valeurs élevées ont été attribuées, en accord avec les observations pétrologiques, à la capture des xénolithes. La kirschsteinite et la wollastonite se sont donc formées dans la nébuleuse dans un réservoir avec une composition isotopique en H chondritique. Cela signifie que le D/H de l'eau dans la nébuleuse serait passé d'une valeur solaire à une valeur presque terrestre en quelques centaines de milliers d'années maximum. Ces approches complémentaires nous ont ainsi permis de montrer la présence de phases d'altération nébulaires dans une CAI et qu'un épisode oxydant non prédit par la thermodynamique a eu lieu dans la nébuleuse.

Mots clés : CAI composée, E101.1, altération nébulaire, développement analytique, rapport D/H, sections FIB.

Abstract

Calcium and aluminium-rich inclusions (CAIs) are the first solid objects formed in the solar system 4.568 Ga ago. We can estimate that they formed at a temperature higher than 1200 °C in very reducing conditions near the young Sun. In contrast, secondary phases found in CAIs suggest oxidizing and/or low temperature conditions. Most of these phases were interpreted as formed lately. However, a nebular origin of some secondary phases is still debated. The purpose of the thesis is to test if some secondary phases could have formed during CAI formation in the nebula using coupled different techniques. A compound CAI, named E101.1, from the CV3 reduced chondritic meteorite Efremovka was studied. This CAI is relevant for the study because it contains FeO-rich phases enclosed in diopside enclosed itself in the host CAI. These phases were characterized as Fe-åkermanite, kirschsteinite, fine-grained assemblage associated with wollastonite. The petrologic and textural study of these phases carried out during the thesis suggests that kirschsteinite and wollastonite formed in the nebula within an anorthite and diopside-rich precursors. Fe-åkermanite likely crystallized during the precursor incorporation into the partially melted host CAI. This is consistent with the first results of petrologic experiments that were initiated. After developing NanoSIMS imaging of D/H ratio on FIB (Focused Ion Beam) sections in weakly hydrated minerals, the δD of E101.1 minerals were measured. The lowest values ever measured in a meteoritic sample were found in anorthite with a δD of $-817 \pm 185 \text{ ‰}$ (2σ). This value is consistent with a formation near the young Sun. The fine-grained assemblage has high δD values up to $1250 \pm 516 \text{ ‰}$ (2σ). Kirschsteinite has chondritic δD value : $163 \pm 201 \text{ ‰}$ (2σ). The high values were attributed to evaporation during the xenolith capture in agreement with petrologic observations which implies that kirschsteinite and wollastonite formed in the nebula in a reservoir with a chondritic H isotopic composition. This means that the D/H ratio of the nebula water passed from a solar value to a nearly terrestrial value in several hundred thousand years maximum. These complementary approaches hence showed the presence of nebular alteration phases in a CAI and that a non-predicted thermodynamical oxidizing event occurred in the nebula.

Keywords : compound CAI, E101.1, nebular alteration, analytical development, D/H ratio, FIB sections.

Introduction générale

Les météorites contiennent des informations sur notre système solaire jeune. Certaines d'entre elles, nommées chondrites carbonées sont des agrégats d'objets plus vieux que la Terre. Parmi ceux-ci se trouvent les inclusions réfractaires riches en calcium et en aluminium (CAIs), âgées de 4,568 Ga (Connelly et al., 2012). Etant les premiers solides à s'être formés dans notre système solaire (Grossman, 1972), les CAIs définissent le temps 0 de notre système solaire. Formées près du Soleil jeune à plus de 1200°C dans des conditions très réductrices (Grossman et al., 2008), leur minéralogie a pu être modifiée par des processus ayant eu lieu au sein des astéroïdes. En effet, les astéroïdes n'ont pas seulement accréte des roches mais aussi de la glace. Une fois fondue, des fluides plus ou moins enrichis en eau ont circulé à travers l'astéroïde. Cela a eu pour effet de changer la minéralogie de certains composants des astéroïdes. Ainsi la majorité des phases d'altération, notamment des CAIs, sont interprétées comme résultant de processus astéroïdaux (Brearley, 2014). Néanmoins, certaines phases ont été interprétées comme s'étant formées dans la nébuleuse avant accretion sur l'astéroïde (Keller and Buseck, 1991; Hashimoto, 1992; El Goresy et al., 2002). Elles sont d'un grand intérêt car leur existence signifierait que des conditions non prédites par les modèles thermodynamiques ont pu avoir lieu.

L'objectif de la thèse est donc de rechercher des phases potentiellement nébulaires, contraindre leur contexte physico-chimique de formation en recoupant différentes méthodes d'analyse et enfin de contraindre leur environnement de formation.

Pour cela une CAI composée, nommée E101.1, provenant d'une chondrite carbonée très peu altérée a été analysée. Cette CAI est particulière car elle comporte d'autres CAIs qui comportent elles-mêmes des phases riches en FeO préalablement interprétées comme des phases d'altération nébulaires (El Goresy et al., 2002). Une étude pétrologique et texturale a ainsi été mise en oeuvre pour vérifier cette hypothèse. La taille de ces minéraux ne dépassant pas quelques microns, des méthodes d'analyse à nano-échelle ont dû être utilisées.

Parallèlement à ce travail, le développement analytique de l'imagerie du rapport D/H a été réalisé dans les minéraux peu hydratés (< 2 wt% H₂O) sur sections ultraminces (FIB). Le D/H fractionnant de plusieurs ordres de grandeur dans le système solaire jeune alors qu'au sein des astéroïdes et de la Terre les fractionnements sont faibles, il est un bon indicateur du contexte dans lequel les phases d'altération se sont formées. Ainsi, une fois l'imagerie du D/H développée sur les standards, elle a été appliquée sur des sections FIB provenant de l'échantillon précédemment analysé. Cela a permis ainsi de contraindre le contexte de

formation des différentes phases d'E101.1.

Enfin, des expériences ont été entamées dans différentes conditions visant à reproduire les phases d'altération potentiellement nébulaires et les textures associées pour contraindre leurs conditions physico-chimiques de formation.

Le premier chapitre décrit le contexte dans lequel les CAIs se sont formées et les différents types d'altération possibles. Les concepts liés au fractionnement du rapport D/H sont aussi présentés. Dans un deuxième chapitre, les instruments utilisés lors de cette thèse sont présentés, de la microscopie électronique à la sonde ionique en passant par la microspectroscopie infrarouge et Raman. Le troisième chapitre se focalise sur le développement analytique de l'imagerie du D/H dans les phases peu hydratées ($< 2 \text{ wt\% H}_2\text{O}$). Le développement d'un traitement de données en infrarouge est aussi présenté. Le chapitre suivant se focalise sur l'analyse de la CAI composée E101.1 comportant de potentielles phases d'altération nébulaires. Les rapports D/H des différents minéraux d'E101.1 sont présentés et discutés dans le cinquième chapitre. L'avant-dernier chapitre présente les résultats issus des expériences menées dans différentes conditions visant à reproduire les phases d'altération et les textures présentes dans la CAI étudiée. Enfin le dernier chapitre traitera des conclusions et des perspectives de la thèse.

Chapitre 1

Contexte scientifique

1.1	Formation et évolution des étoiles solaires	7
1.1.1	Origine du système solaire	7
1.1.2	Formation des premiers solides	8
1.1.3	Intégration des premières roches aux embryons planétaires et planètes	11
1.1.4	Système solaire actuel	13
1.2	Météorites chondritiques : témoins du système solaire jeune . . .	14
1.2.1	Chondrites	14
1.2.2	CAIs	18
1.2.2.1	Minéralogie et différents types de CAIs	18
1.2.2.2	Caractéristiques géochimiques	21
1.2.2.3	Formation et histoire thermique	25
1.2.2.4	Problèmes avec le modèle de formation des CAIs : conditions redox	30
1.3	Phases d'altération des CAIs	33
1.3.1	Définition de l'altération	33
1.3.2	Altération des CAIs	34
1.3.2.1	Altération aqueuse	35
1.3.2.2	Métasomatisme	36
1.4	Efremovka : météorite peu altérée	38
1.5	D/H : traceur des phases d'altération nébulaires	39
1.5.1	D/H dans le système solaire actuel	39
1.5.2	Processus de fractionnement	40
1.5.3	Evolution du D/H dans le système solaire	43

1.1 Formation et évolution des étoiles solaires

1.1.1 Origine du système solaire

Les étoiles se forment à partir de nuages pouvant mesurer jusqu'à quelques centaines de parsecs ($> 3 \times 10^{15}$ km) composés principalement d'hydrogène. Si la densité du nuage est assez importante (10^3 cm^{-3}), certains rayonnements ionisants provenant des étoiles alentours sont écartés et l'hydrogène peut se combiner pour former de l'hydrogène moléculaire. Des poussières sont présentes dans le nuage, constituées de silicates majoritairement amorphes (Kemper et al., 2004) d'olivine et de pyroxène. Le carbone est majoritairement sous forme de molécules organiques. Les températures étant inférieures à 50 K au sein du nuage (Wooden et al., 2004), les poussières sont associées à des glaces (Ehrenfreund and Charnley, 2000).

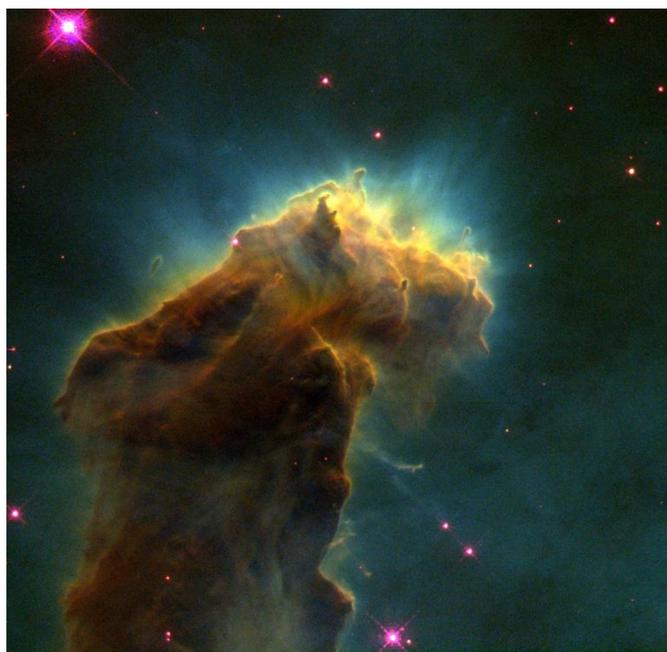


FIGURE 1.1 – Nuage moléculaire M16 en train de s'effondrer et donnant naissance à différentes proto-étoiles dans la nébuleuse de l'aigle (Hester et al., 1995). Chaque protrusion du nuage est le lieu de formation des étoiles dont le diamètre est supérieur à la taille du système solaire ($> 100 \text{ UA}$ avec $1 \text{ UA} = 1,50 \times 10^5 \text{ km}$). L'image est en fausse couleur : rouge : S^+ , vert : $H\alpha$, bleu : O^{2-} . L'enveloppe bleue du nuage moléculaire correspond à l'évaporation de poussières due aux radiations émises par les proto-étoiles en formation.

L'explosion d'étoiles en fin de vie peut irradier le nuage moléculaire, le déstabilisant gravitationnellement. Des zones de haute densité ($> 10^6 \text{ cm}^{-3}$) nommées cœurs denses se forment (Wooden et al., 2004) menant à l'effondrement du nuage moléculaire malgré des forces opposées telles que : la turbulence du nuage moléculaire, la champ magnétique

couplé au gaz et le mouvement de rotation (Boss and Ciesla, 2014). Le nuage moléculaire M16 présenté Figure 1.1 est un nuage moléculaire présent dans la nébuleuse de l'Aigle en train de s'effondrer. La présence de plusieurs protrusions révèle la formation de différentes protoétoiles à partir du même nuage.

L'effondrement commencé, le nuage devient de plus en plus épais optiquement. Un premier cœur formé de dihydrogène se constitue. L'effondrement continuant, la température augmente jusque ~ 2000 K au cœur du nuage, dissociant les molécules de dihydrogène (Larson, 2003). L'équilibre hydrostatique du cœur du nuage est rompu et subit un nouvel effondrement jusqu'à ce qu'un nouvel équilibre hydrostatique soit atteint. Ce moment est défini comme le temps 0. Le nuage ayant une rotation non nulle, son effondrement va permettre la formation d'un disque à partir duquel la matière va s'accréter sur l'étoile. Le disque va par la suite s'étendre par conservation du moment cinétique (Boss and Ciesla, 2014).

1.1.2 Formation des premiers solides

Cassen (2001) a modélisé l'évolution de la température dans le plan médian du disque proto-planétaire à différentes périodes en prenant en compte les radiations provenant de l'étoile, la dissipation visqueuse due au transport des particules dans le gaz et les pertes d'énergies dues aux radiations du disque lui-même. On observe Figure 1.2 que les températures peuvent dépasser 1350 K dans les régions internes du disque permettant aux poussières de s'évaporer. La nébuleuse refroidit ensuite en quelques centaines de milliers d'années. A la suite des processus d'évaporation, des processus de condensation peuvent ainsi avoir lieu. Les études spectroscopiques suggèrent que les premiers minéraux peuvent apparaître dès les premiers stades d'évolution des étoiles jeunes (Meeus et al., 2001; Boekel et al., 2004; Waelkens et al., 1996).

Pour prédire les phases pouvant se former lors des processus de condensation, des calculs thermodynamiques ont été menés en partant d'une composition solaire (Larimer, 1967; Grossman, 1972; Lodders, 2003), qui peut être associée à la composition moyenne du système solaire. Pour calculer les températures de condensation, il faut prendre en compte la pression, qui varie avec le temps et la distance par rapport à la proto-étoile, et la fugacité en oxygène (f_{O_2}). Celle-ci est définie comme la quantité d'oxygène disponible. La f_{O_2} est régulée par la réaction [1.1], définissant l'équilibre entre le dihydrogène et la vapeur d'eau. Cet équilibre est dépendant de la température [1.2]. Il est important de noter que cette équation est valide entre 298 et 2500 K.

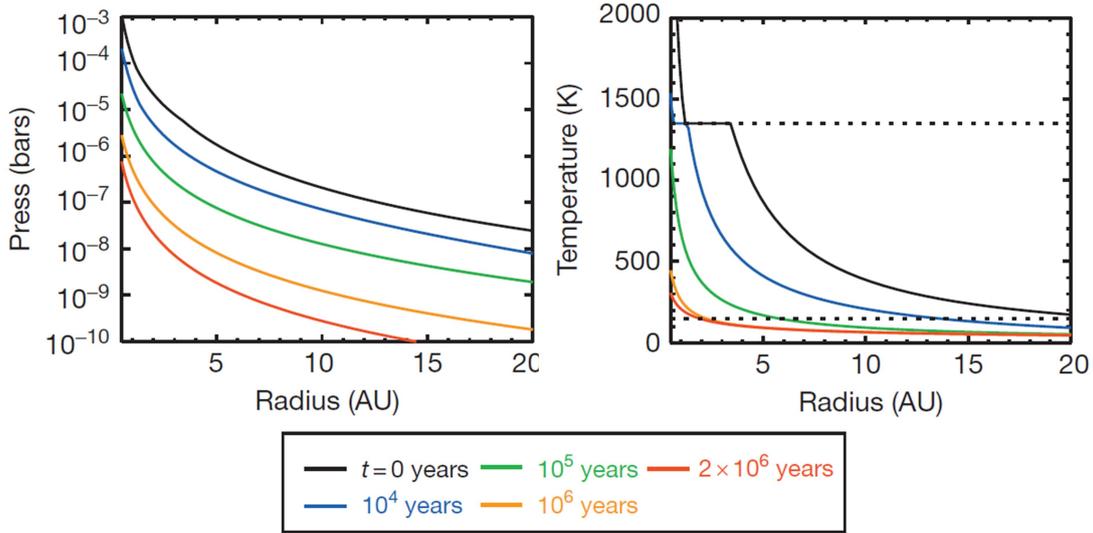


FIGURE 1.2 – Evolution de la pression et de la température dans le plan médian du disque à différentes périodes (Cassen, 2001)

Le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ est contrôlé par l'équilibre entre les molécules CO et CH_4 [1.3] et par la quantité d'oxygène consommée lors de la formation des minéraux mais aussi par la quantité de carbone dans le gaz. En effet, l'oxygène se liant préférentiellement au carbone pour former du CO , si le rapport C/O est supérieur à 1, l'oxygène ne sera pas disponible et la condensation mènera à des phases riches en carbone. Si le rapport C/O est inférieur à 1, l'oxygène est partagé entre les molécules CO et H_2O . Des silicates pourront ainsi se former grâce à l'oxygène disponible comme c'est le cas pour la nébuleuse protosolaire ayant un rapport C/O d'environ 0,5. D'après la composition solaire, le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ de la nébuleuse protosolaire est d'environ 5×10^{-4} , ce qui permet de calculer la f_{O_2} en fonction de la température [1.4]. Ainsi, à une température de 1500 K, on obtient par exemple une f_{O_2} égale à 10^{-18} bar ce qui fait de la nébuleuse protosolaire un environnement très réducteur (Krot et al, 2000).



$$\log_{10}(f_{\text{O}_2}) = 2\log_{10}(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) + 5.67 - 25.664/T \quad (1.2)$$



$$\log_{10}(fO_2) = -0.85 - 25.664/T \quad (1.4)$$

Enfin, le dernier paramètre à prendre en compte pour le calcul des températures de condensation est l'équilibre des minéraux avec le gaz, signifiant que les minéraux formés peuvent réagir avec le gaz pour former d'autres minéraux à plus basse température. Les minéraux issus de la condensation des éléments majeurs sont présentés Table 1.1 pour une pression de 10^{-4} bar et une fO_2 solaire.

TABLE 1.1 – Température de condensation des premiers minéraux à se former lors du refroidissement d'un gaz de composition solaire à 10^{-4} bar. (Lodders, 2003)

Ideal Formula	Mineral Name	Solar System Composition (K)	Photospheric Composition (K)
Al ₂ O ₃	Corundum	1677	1665
CaAl ₁₂ O ₁₉	Hibonite	1659	1647
CaAl ₄ O ₇	Grossite	1542	1531
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	Gehlenite	1529	1519
CaTiO ₃	Perovskite	1593	1584
Ca ₄ Ti ₃ O ₁₀	Ca titanate	1578	1567
Ca ₃ Ti ₂ O ₇	Ca titanate	1539	1529
Ca ₄ Ti ₃ O ₁₀	Ca titanate	1512	1502
CaTiO ₃	Perovskite	1441	1429
MgAl ₂ O ₄	Spinel	1397	1387
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Anorthite	1387	1378
Mg ₂ SiO ₄	Forsterite	1354	1346
MgSiO ₃	Enstatite	1316	1308
CaMgSi ₂ O ₆	Diopside	1347	1339
Fe	Fe alloy	1357	1351
Fe ₃ P.....	Schreibersite	1248	1245
FeS	Troilite	704	693
Fe ₃ O ₄	Magnetite	371	365
H ₂ O	Water ice	182	181

Comme illustré par Cassen (2001), la pression du gaz évolue au sein du disque avec la distance héliocentrique et le temps. Cette séquence de condensation peut donc évoluer selon le lieu et la période de formation des minéraux.

Pour savoir si ces calculs sont corrects, il faut avoir accès à des roches ayant été très peu modifiées depuis le début du système solaire. Néanmoins, les premières roches du système solaire ont été transportées dans le disque et intégrées à des plus gros corps comme expliqué ci-après.

1.1.3 Intégration des premières roches aux embryons planétaires et planètes

Les premiers solides formés ne font pas plus que quelques millimètres, voire centimètres. Une fois formés, ils peuvent être remobilisés au sein du disque. La Figure 1.3 illustre l'évolution du disque jusqu'à 2 Ma suivant l'effondrement (Cassen, 2001). On observe premièrement une expansion du disque avec le temps, principalement due à la conservation du moment cinétique. L'expansion est significative jusque quelques centaines de milliers d'années. La fin de l'expansion correspond à la fin de l'effondrement. Parallèlement, durant les premières centaines de milliers d'années, les matériaux présents dans le disque interne s'accrètent sur l'étoile alors que les matériaux des régions externes vont vers l'extérieur, ce qui est principalement dû à l'expansion du disque. Lorsque l'effondrement s'arrête, le disque accrète tous les matériaux présents dans le disque. En parallèle de l'expansion du disque, des jets bipolaires (Shu et al., 1996) permettent de transporter le matériel de l'intérieur vers l'extérieur du disque durant la période d'effondrement. Des phénomènes de turbulence peuvent aussi transporter du matériel au sein du disque.

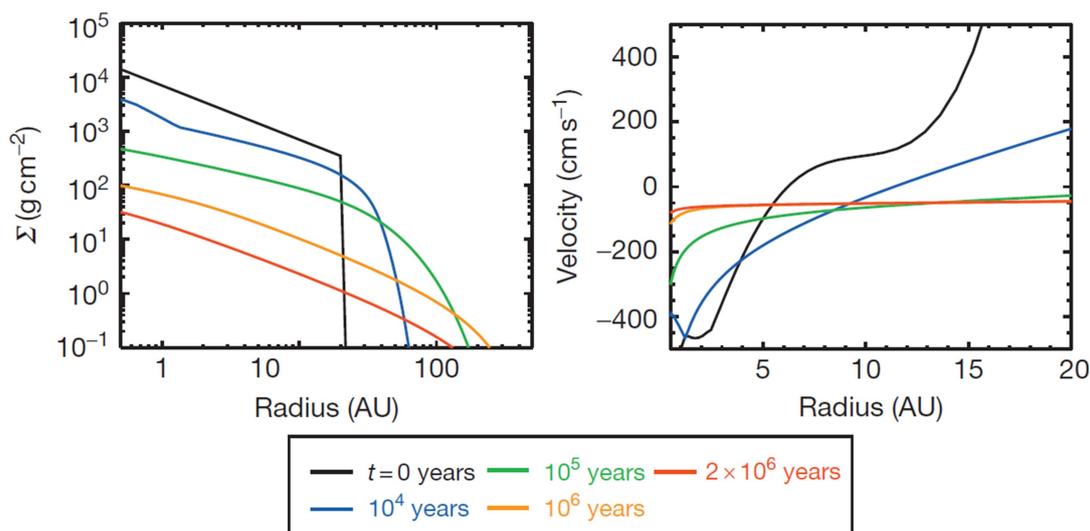


FIGURE 1.3 – Evolution de la densité de surface du disque et de la vitesse radiale du matériel présent dans le disque à différentes périodes

Les observations dans l'infrarouge du télescope ALMA ont permis de révéler des structures concentriques dans le disque de l'étoile HL Tau, âgée d'environ 1 Ma par rapport à l'effondrement, présentes dans le plan médian. De nombreux auteurs ont déduit que ces structures provenaient de la présence de planète. La présence de grains plus gros qu'autour des étoiles plus jeunes confirme qu'après un épisode de sédimentation dans le plan médian du disque, des phénomènes de coagulation sont en jeu. Des études suggèrent que la présence de glace (Wang et al., 2005; Ros and Johansen, 2013) favorise la coagulation

de solides pour former des grains décimétriques, puis métrique et kilométrique. Des embryons planétaires peuvent ainsi se former après seulement quelques millions d'années. Une fois les embryons planétaires formés, ils s'agglomèrent sur l'embryon le plus massif jusqu'à ce que celui-ci ait accreté tous les embryons sous son influence gravitationnelle. Cette croissance est dite oligarchique.

Pour résumer les principaux stades d'évolution de la proto-étoile et de son disque, on peut se baser sur l'étude spectroscopique des étoiles jeunes. L'évolution d'une étoile jeune peut ainsi être séparée en 4 classes (Lada, 1999), dépendant de l'émission de l'étoile et de la matière présente autour d'elle. La classe 0 dure moins de 30 000 ans et correspond à la première phase d'effondrement. La classe I dure une centaine de milliers d'années et correspond à une phase d'effondrement plus avancée où un disque optiquement épais est présent, avec la présence de jets bipolaires le long de l'axe de rotation de la proto-étoile. Après 1 Ma, le disque est optiquement fin et n'a plus de jets bipolaires. C'est à ce stade que les embryons planétaires peuvent commencer à se former. Enfin, un disque de débris se forme après 10 Ma dépourvu de gaz.

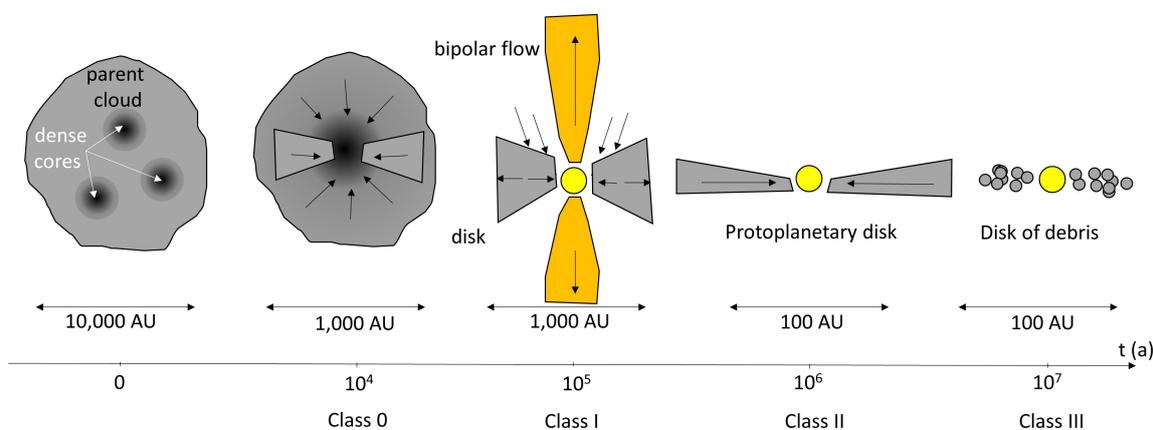


FIGURE 1.4 – Différents stades d'évolution d'une proto étoile et leur durée sur la base d'études spectroscopiques (Lada, 1999).

Cette évolution est basée sur l'hypothèse où le nuage ne mène à la formation que d'une seule étoile. Néanmoins, la formation de plusieurs étoiles à partir du même nuage moléculaire est très probable (Wooden et al., 2004) ce qui a pour conséquence de changer la dynamique des solides dans le disque pendant les premiers épisodes de formation stellaires (Boss and Ciesla, 2014). Ceci est d'autant plus probable qu'une étoile ayant environ le même âge que le Soleil avec une masse et une composition similaire a été découverte (Adibekyan et al., 2018). Celle-ci est nommée HD 186302.

1.1.4 Système solaire actuel

Le système solaire contient des planètes telluriques dans les régions internes : Mercure, Venus, la Terre et Mars. Des planètes géantes gazeuses sont quant à elles présentes dans les régions externes du système solaire : Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune. Outre ces objets très massifs entourés d'un ou plusieurs satellites, des corps ayant été peu modifiés depuis le début du système solaire et pouvant abriter les premières roches du système solaire existent. Ce sont les comètes et les astéroïdes.

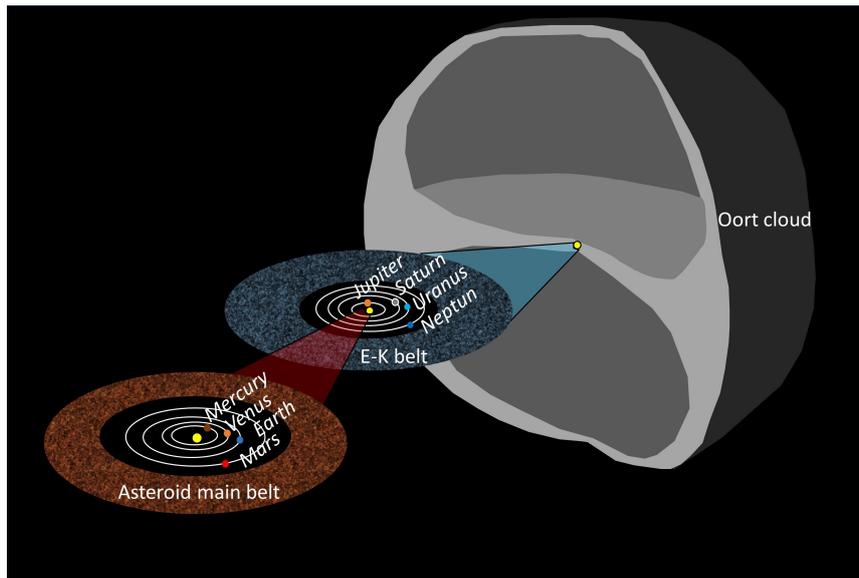


FIGURE 1.5 – Structure du système solaire

Les comètes se situent au-delà de Neptune. Ce sont des corps riches en glace formés dans les régions froides du système solaire et peu modifiés depuis leur formation. Elles sont présentes dans deux réservoirs : le nuage de Oort et la Ceinture d'Edgeworth-Kuiper (Figure 1.5). Les comètes provenant du nuage de Oort sont observées via les comètes à longue période (> 200 ans) ou de plus courte période comme celles de la famille dynamique de Halley (HFCs). Les comètes de la ceinture d'Edgeworth-Kuiper sont quant à elles échantillonnées via des comètes à plus courte période et en résonance avec Jupiter et le Soleil (JFCs).

Les astéroïdes sont présents entre Mars et Jupiter au sein de la ceinture principale d'astéroïdes. Une fois déviés de leurs trajectoires lors de collision ou lors de l'entrée dans des zones d'instabilité gravitationnelle (lacunes de Kirkwood), les astéroïdes (ou météoroïdes si fragmentés) peuvent croiser la Terre. Tombent alors des roches que nous appelons météorites si elles atteignent la surface de la Terre. Ce sont dans ces objets que nous allons étudier les premières roches du système solaire.

1.2 Météorites chondritiques : témoins du système solaire jeune

Plus de 5000 météorites de plus de 1 kg tombent chaque année sur Terre. Elles proviennent de différents objets du système solaire : la Lune, Mars et la ceinture principale d'astéroïdes situés entre Mars et Jupiter. Ces derniers objets sont classés en deux catégories, les météorites différenciées, ayant subi une fusion, et les météorites indifférenciées nommées chondrites, n'ayant jamais été fondues. Ces derniers objets contiennent les plus vieilles roches du système solaire et c'est sur elles que nous allons nous focaliser.

1.2.1 Chondrites

Les chondrites sont classées en fonction de leurs caractéristiques pétrologiques, chimiques et isotopiques (Weisberg et al., 2006). Elles sont subdivisées en 3 types : les chondrites à enstatite, les chondrites ordinaires et les chondrites carbonées. Le terme « carboné » est trompeur car des chondrites ordinaires et à enstatite peuvent contenir plus de carbone que les chondrites carbonées. Les chondrites carbonées sont subdivisées en 7 sous-groupes : CI, CM, CV, CO, CR, CK, CH-CB. Les chondrites CV sont elles-même subdivisées en CV oxydées : CV_{oxA} (du groupe de la météorite d'Allende) et CV_{oxB} (du groupe de la météorite de Bali), et en CV réduites. Cette classification peut évoluer. En effet, de nouvelles météorites sont régulièrement découvertes dont les caractéristiques font qu'elles constituent un nouveau groupe. C'est le cas des chondrites de type R et K.

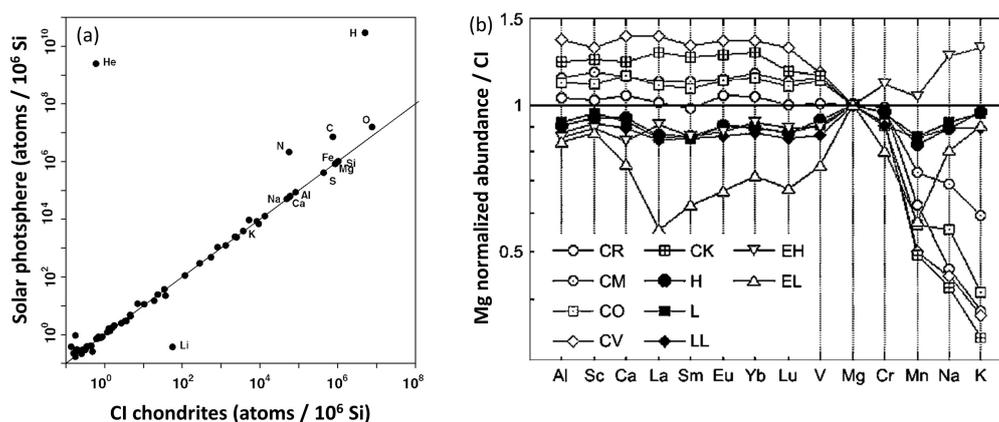


FIGURE 1.6 – a) Chimie de la photosphère Soleil en fonction de la chimie des chondrites de type CI (Lodders, 2003). b) Abondance des éléments lithophiles des chondrites normalisée au Mg et aux CI affichée en fonction de leur volatilité, le K étant le plus volatil. (Weisberg et al, 2006)

1.2. MÉTÉORITES CHONDRITIQUES : TÉMOINS DU SYSTÈME SOLAIRE JEUNE

La caractéristique principale des chondrites est qu'elles ont une composition proche de la composition solaire. C'est notamment le cas de la chondrite carbonée Ivuna dont la chimie correspond pour tous les éléments sauf les plus volatils, à la composition de la photosphère solaire (Figure 1.6a). Cela illustre le fait que les chondrites sont très primitives.

Néanmoins, si on compare la chimie des autres chondrites à la chondrite Ivuna, on observe que les chondrites carbonées sont toutes enrichies en éléments réfractaires par rapport aux autres chondrites (Figure 1.6b). Cela est principalement dû à l'enrichissement en composants riches en Ca et en Al par rapports aux autres chondrites.

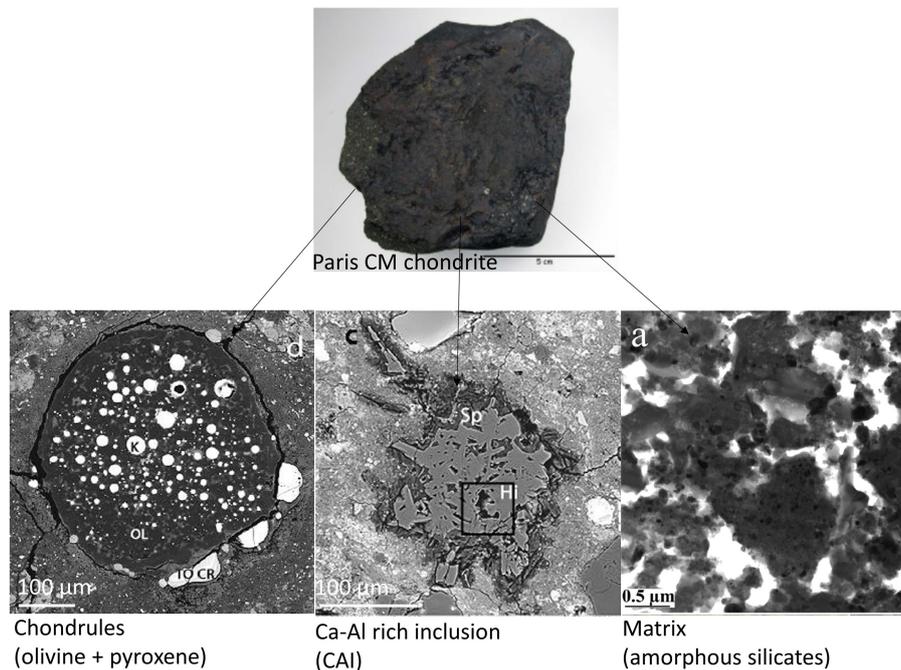


FIGURE 1.7 – Constituants des chondrites en prenant l'exemple de la météorite de Paris, où on observe de gauche à droite des chondres, de inclusions riches en Ca et Al et la matrice à grains fins (Hewins et al., 2014; Leroux et al., 2015).

Les chondrites sont des agrégats de (i) chondres (ii) d'inclusions réfractaires et de matrice à grains fins (Figure 1.7). Les inclusions réfractaires les plus abondantes sont formées par les inclusions réfractaires riches en Ca-Al (CAIs). La datation des chondres et des CAIs montrent que ces objets millimétriques à centimétriques sont les plus vieux du système solaire. Les chondres se formant entre $4567,32 \pm 0,42$ Ma et $4564,71 \pm 0,30$ Ma se sont néanmoins formés plus tard que les CAIs qui ont un âge de $4567,30 \pm 0,16$ Ma (Connelly et al., 2012). En plus d'être les plus vieilles roches du système solaire, les CAIs sont aussi considérées comme les premières roches à s'être formées, leurs minéraux riches en Ca et Al étant similaires à ceux formés lors du refroidissement d'un gaz de composition solaire (Christophe Michel-Lévy, 1968; Grossman and Larimer, 1974). Nous allons nous focaliser sur ces objets pour avoir des informations sur les conditions physico-chimiques ayant eu

lieu dans la nébuleuse lors de leur formation.

Il faut cependant faire attention à dissocier les processus ayant eu lieu dans la nébuleuse de ceux ayant eu lieu dans l'astéroïde. En effet, les météorites sont le résultat de l'aggrégation de roches quelques millions d'années après la formations des CAIs (Doyle et al, 2015) et ont subi des modifications selon le lieu et la période d'accrétion. En effet, les radionucléides tels que l'²⁶Al ont pu mener à du métamorphisme si l'accrétion a eu lieu seulement quelques millions d'années après les CAIs. L'accrétion de glace a aussi pu mener à de l'altération aqueuse remplaçant les silicates par des minéraux riches en eau par exemple (Brearley, 2014).

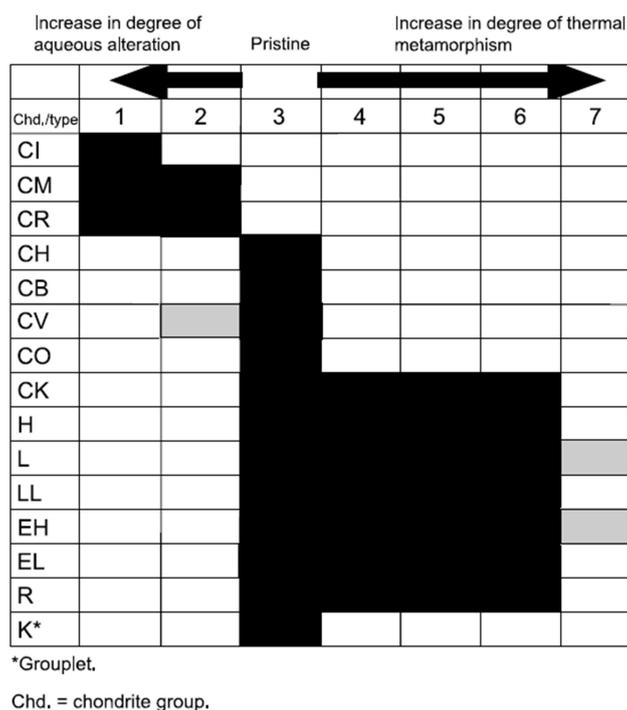


FIGURE 1.8 – Diagramme tiré de Weisberg et al (1997) montrant différents types pétrologiques de toutes les chondrites.

On classe ainsi les météorites selon leur degré d'altération ou leur degré de métamorphisme. Considérant que l'altération est liée à des processus de basse température et le métamorphisme à des processus de haute température, impliquant que s'il y a altération il n'y a pas de métamorphisme, Weisberg et al. (2006) ont défini la classification présentée ci-dessous. Les météorites les moins altérées ont un chiffre associé de 3, ce qui équivaut à leur type pétrologique. Plus elles sont altérées, plus le chiffre diminue alors que si elles sont métamorphisées, le chiffre augmente. On obtient ainsi 7 types pétrologiques différents (figure 1.8).

1.2. MÉTÉORITES CHONDRITIQUES : TÉMOINS DU SYSTÈME SOLAIRE JEUNE

Les CI, bien qu'ayant une chimie très proche de celle de la photosphère solaire, sont les météorites les plus altérées. Les CM et CR sont aussi très altérées alors que les CH, CB, CV et CO sont très peu modifiées. Ces dernières contiennent ainsi des informations très primitives.

TABLE 1.2 – Différentes conditions de chocs définies par les effets des chocs sur l'olivine et le plagioclase en fonction de la pression et de la température définies par Stöffler et al (1991).

Shock stage	Effects resulting from equilibration peak shock pressure		Effects resulting from local P-T-excursions	Shock pressure GPa *	Post-shock temperature increase °C **	Estimated minimum temperature increase, °C
	Olivine	Plagioclase				
unshocked S1	Sharp optical extinction, irregular fractures		none	< 4 - 5	10 - 20	10
very weakly shocked S2	Undulatory extinction, irregular fractures		none			
weakly shocked S3	Planar fractures, undulatory extinction, irregular fractures	Undulatory extinction	Opaque shock veins, incipient formation of melt pockets, sometimes interconnected	5 - 10	20 - 50	20
moderately shocked S4	Mosaicism (weak), planar fractures	Undulatory extinction, partially isotropic, planar deformation features	Melt pockets, interconnecting melt veins, opaque shock veins	15 - 20	100 - 150	100
strongly shocked S5	Mosaicism (strong), planar fractures + planar deformation features	Maskelynite	Pervasive formation of melt pockets, veins and dikes; opaque shock veins	30 - 35	250 - 350	300
very strongly shocked S6	Restricted to local regions in or near melt zones		as in stage S5	45 - 55	600 - 850	600
	Solid state recrystallization and staining, ringwoodite, melting	shock melted (normal glass)				
Shock melted	Whole rock melting (impact melt rocks and melt breccias)					

Il faut aussi prendre en compte que les météorites sont le résultat de chocs répétés depuis leur formation. Cela est notamment supporté par le fait que la majorité voire toutes les chondrites sont des brèches (Bischoff et al., 2006). Stöffler et al. (1991) ont défini une classification permettant d'attribuer des caractéristiques pétrologiques à une intensité de choc allant de S1 à S6. S1 correspond au choc le plus faible alors que S6 correspond à un choc entre 75 et 90 GPa, menant à des températures supérieures à 1500 °C. Avec de telles pressions et températures, les minéraux peuvent être fracturés, maclés, déformés, amorphisés, et des processus de fusion partielle peuvent avoir lieu.

L'étude minéralogique des CAIs est donc primordiale pour comprendre les processus secondaires subis, pour ensuite remonter à leurs caractéristiques propres permettant de contraindre les conditions dans lesquelles ces objets se sont formés.

1.2.2 CAIs

1.2.2.1 Minéralogie et différents types de CAIs

La découverte de CAI a été effectuée par Christophe Michel Lévy en 1968 dans la météorite de Vigarano, météorite représentative du groupe des CV (Christophe Michel-Lévy, 1968). Cette CAI avait été nommée « chondre blanc » par sa richesse en mélilite avec une bordure en spinelle. Depuis, de nombreuses CAIs ont été découvertes.

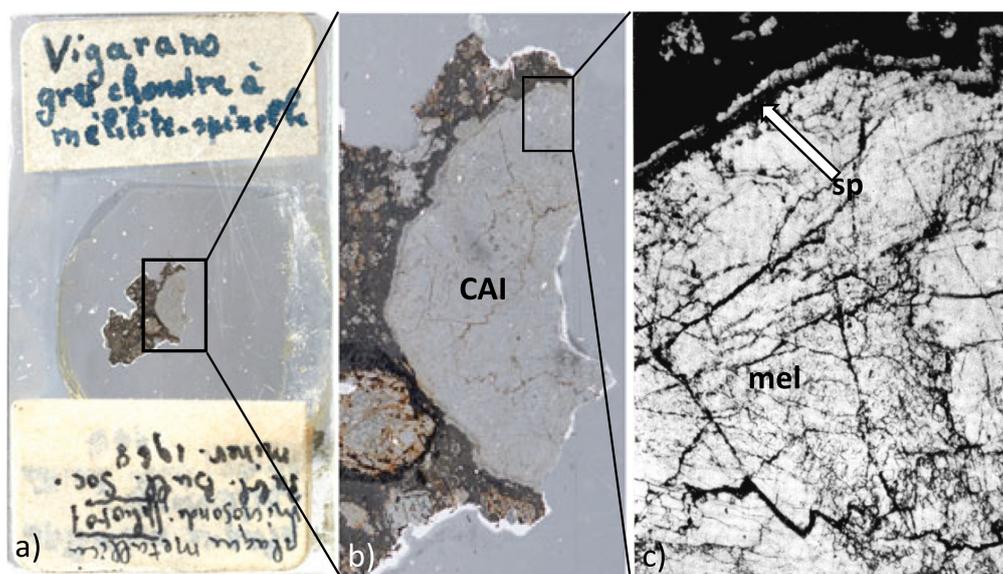


FIGURE 1.9 – a) Lame mince d'un fragment de la météorite Vigarano dans lequel a été découvert pour la première fois une CAI (Christophe Michel-Lévy, 1968; Gounelle, 2018). b) Zoom sur la CAI. c) Photographie optique faite par Christophe Michel-Lévy (1968) d'une zone de la CAI où on observe de la mélilite et une bordure de réaction contenant du spinelle.

Les principaux minéraux primaires contenus dans les CAIs sont le corindon, l'hibonite, la perovskite, le spinelle, la mélilite, le clinopyroxène, l'anorthite, la forsterite, la grossite et les métaux de Fe et de Ni et pouvant contenir des platinoïdes. Les CAIs sont ainsi principalement constituées d'oxydes et des silicates riches en éléments réfractaires : Ca, Al, Ti. On peut déjà noter que ces minéraux sont similaires à ceux formés par condensation d'un gaz de composition solaire listés Table 1.1.

Une multitude de CAIs existe en fonction des minéraux présents, de leur taille, de leur proportion, de leur texture et de leurs caractéristiques isotopiques. On peut ainsi citer les CAIs contenant du corindon, les CAIs riches en pyroxène et anorthite, les CAIs contenant du spinelle et de l'hibonite (SHIBs), les CAIs avec des cristaux tabulaires d'hibonite (PLACs), les agrégats bleus d'hibonite (BAGs), les agrégats d'olivine amoéboïdes, les CAIs de type A, B, C, les inclusions FUN (Fractionated with Unknown Nuclear effects),

les CAIs à grains fins et les micro CAIs. Au vu de la multitude de CAIs, nous ne nous focaliserons ici que sur les CAIs à grains fins, et les CAIs de type A, B et C et les inclusions FUN.

Les CAIs à grains fins sont des agrégats de nodules micrométriques à texture concentrique. Au centre des nodules, ils contiennent du spinelle avec plus ou moins d'hibonite et de perovskite. Les couches externes contiennent de l'anorthite, de la mélilite et du diopside plus ou moins alumineux (Aléon et al., 2002; Krot et al., 2004). La richesse en spinelle leur donne une teinte rosée reconnaissable. Ces objets n'ont pas de forme particulière et peuvent faire quelques millimètres.

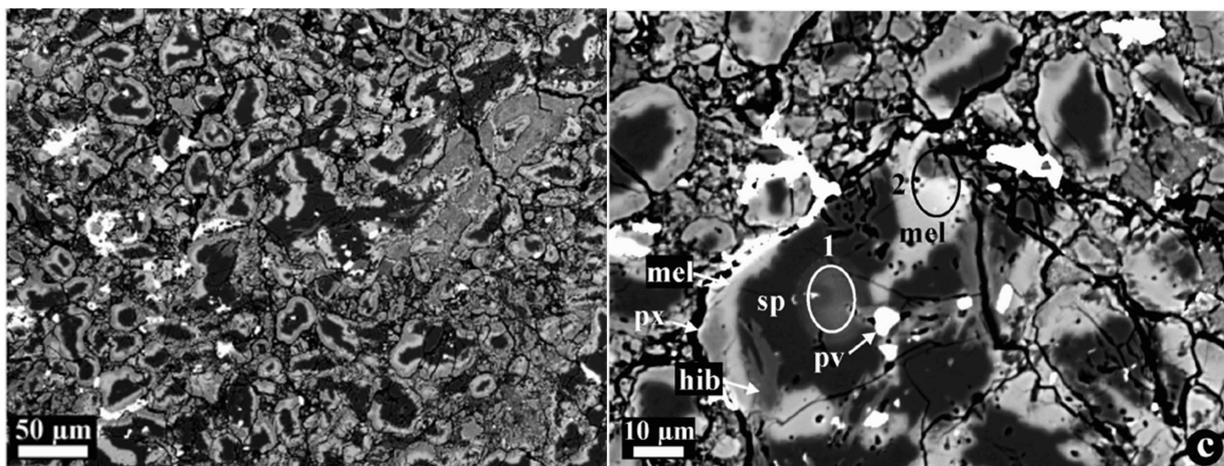


FIGURE 1.10 – Image en électrons rétrodiffusés d'une CAI à grains fins PCA-16-3-MK-2. Chaque cœur de nodule est constitué de spinelle et de perovskite entourés de mélilite et de pyroxène. (Aléon et al, 2002).

Les CAIs à gros grains sont divisés en différentes catégories selon leur minéralogie : les type A, B et C.

- Les CAIs de type A sont très riches en mélilite. Ils contiennent généralement des spinelles. On distingue dans cette catégorie les CAI de type A compactes contenant de grands cristaux de mélilite, des CAIs de type A à aspect « floconneux » (« fluffy » en anglais) qui sont des agrégats de petits grains riches en mélilite sans structure concentrique.
- Les CAIs de type B sont subdivisées en 2 groupes : B1 et B2. Les CAIs de type B1 contiennent « un manteau » riche en mélilite avec un cœur enrichi en pyroxène, anorthite, spinelle et un alliage Fe,Ni sous forme métal. Les CAIs de type B2 correspondent aux CAIs de type B1 sans le manteau mélilitique (MacPherson, 2014).
- Enfin, les CAIs de type C contiennent de la mélilite et du pyroxène associés à une grosse proportion d'anorthite (Krot et al., 2007).

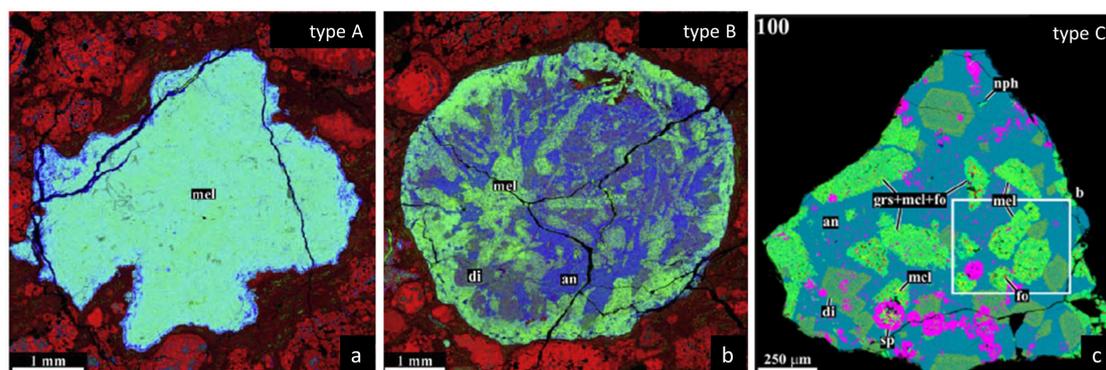


FIGURE 1.11 – a) CAI de type A constituée principalement de mélilite (Krot et al., 2009). b) CAI de type B2 constituée de mélilite, de diopside et d’anorthite (Krot et al., 2009). c) CAI de type C constituée d’anorthite, de mélilite et de diopside (Krot et al., 2007). Les images sont en fausses couleurs : rouge : Mg, vert : Ca, rouge : Al. On distingue donc bien la matrice riche en Mg en rouge comparée aux CAIs bleu-verts.

Wark and Lovering (1977) ont noté la présence quasi systématique d’une séquence minéralogique particulière autour des CAIs, comportant, de l’hibonite, du spinelle, de la perovskite, de l’anorthite, de la mélilite, du diopside alumineux (Figure 1.12). Cette séquence est plus ou moins complète selon les CAIs. On la nomme "Wark Lovering Rim" (WLR).

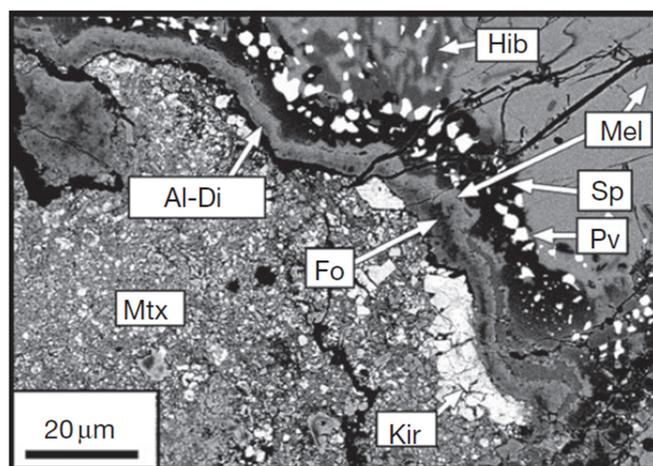


FIGURE 1.12 – Bordure minéralogique d’une CAI nommée Wark Lovering Rim (Wark and Lovering, 1977). Elle est constituée de l’intérieur vers l’extérieur d’hibonite, de spinelle et de perovskite, de mélilite, de diopside alumineux de forsterite. Des minéraux riche en Ca et Fe sont aussi présents entre la forsterite et la matrice, ici représentés par de la kirshcsteinite (MacPherson, 2014).

Il est important de noter que ces différents types de CAIs ne sont pas uniformément répartis parmi toutes les chondrites. Par exemple, les chondrites CM ne contiennent que des CAIs à grains fins alors que les chondrites CV contiennent tous les types de CAIs sauf celles riches en hibonite (SHIBs, PLACs, BAGs) et en grossite. A l’inverse les chondrites

CV sont les seules contenant les CAI de type B. Ce dernier cas est important à noter car la chondrite CV Allende tombée en 1969 a permis d'avoir accès à une multitude de CAIs plurimillimétriques à centimétriques, faciles à analyser. Ce type de CAIs a donc longtemps monopolisé la littérature des CAIs alors qu'au regard des météorites, ce type de CAIs n'est pas majoritaire. On peut enfin noter que des CAIs ont été retrouvées dans des échantillons provenant de la comète Wild 2 (Brownlee et al., 2006).

CAI type \ Chondrite	Fine grained	Type A	Type B	Type C	CAI volume (wt%)
CO	■	■	■	■	13
CV	■	■	■	■	10
CM	■	■	■	■	5
CI	■	■	■	■	0.5
CR	■	■	■	■	0.5
CH	■	■	■	■	0.1
CB	■	■	■	■	0.1
OC	■	■	■	■	0.1
EC	■	■	■	■	0.1
R	■	■	■	■	0.1

FIGURE 1.13 – Diagramme résumant les différents types de CAIs présents au sein des chondrites avec la proportion volumique de CAIs.

1.2.2.2 Caractéristiques géochimiques

Isotopes de l'oxygène

L'oxygène est représenté par trois isotopes stables, ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O . Si les processus de fractionnement sont dépendants de la masse, la proportion d'isotopes les uns par rapport aux autres vont varier sur le seul critère de la masse. L' ^{18}O fractionnera donc deux fois plus par rapport à l' ^{16}O que l' ^{17}O . Si on représente le $\delta^{17}\text{O}$ par rapport au $\delta^{18}\text{O}$ avec $\delta^{17,18}\text{O}$ correspondant à :

$$\delta^{17,18}\text{O} = \left(\frac{^{17,18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{sample}} / \left(\frac{^{17,18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{standard}} - 1 \times 1000 \quad (1.5)$$

toutes les roches terrestres s'alignent selon une droite de pente 0,5. Cette droite est définie comme la droite de fractionnement terrestre.

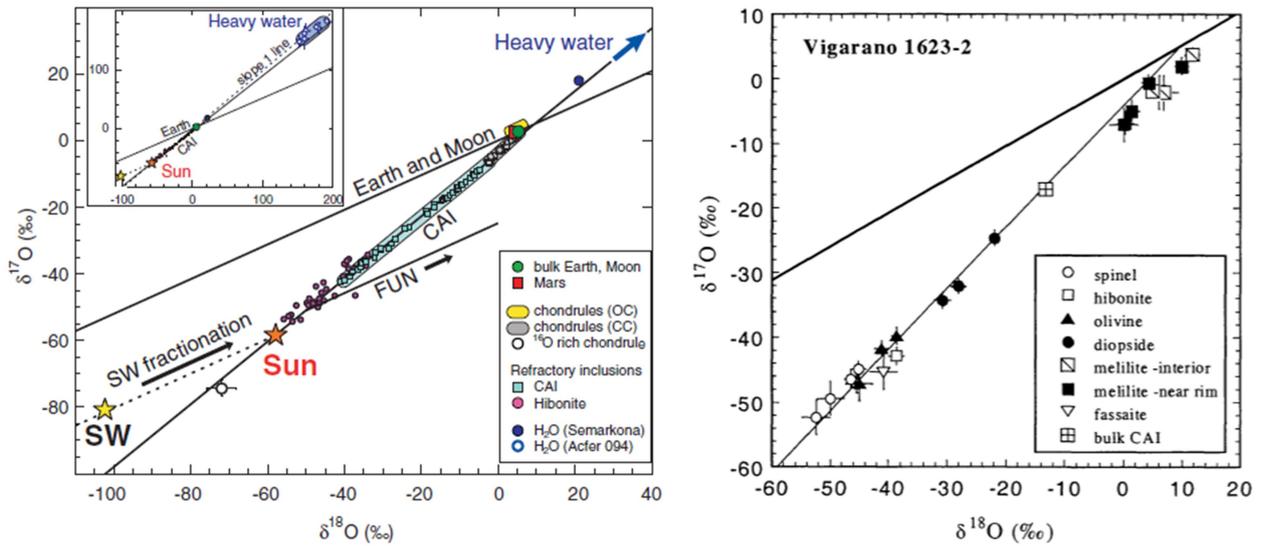


FIGURE 1.14 – a) $\delta^{17}\text{O}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ de tous les constituants du système solaire mesurés, à savoir la Terre, la Lune, Mars, Les chondres, les CAIs, des symplectites cosmiques et le Soleil (McKeegan et al., 2011, et références associées). La droite de fractionnement dépendant de la masse terrestre la droite de pente 1 révélant des processus indépendants de la masse sont représentés. Les CAIs déviant de cette dernière droite sont nommées FUN (fractionnements et effets nucléaires non identifiés). b) Même graphique avec cette fois les compositions isotopiques de minéraux au sein d'une seule CAI (McKeegan et al., 1998).

Les mesures faites dans les différents composants des météorites, montrent qu'ils ne s'alignent pas selon une droite de pente 0,5 mais selon une droite de pente 1 (Figure 1.14a). Les processus à l'origine de cette droite sont donc indépendants de la masse. Cette droite a été interprétée par Clayton and Mayeda (1984) comme une droite de mélange entre un réservoir silicaté riche en ^{16}O et un réservoir d'eau riche en ^{17}O et ^{18}O . Différents mécanismes ayant eu lieu dans le disque protoplanétaire ont été proposés pour former cette eau riche en isotopes lourds de l'oxygène. Celui qui est le plus admis actuellement est celui du "self-shielding" (Clayton, 2002). Ce modèle se base sur la photodissociation sélective de la molécule CO , la longueur d'onde dissociant les différents isotologues (C^{16}O , C^{17}O et C^{18}O) étant différente. L'isotopologue C^{16}O étant très abondant, les longueurs d'onde nécessaires à sa photodissociation sont rapidement saturées (Lyons and Young, 2005). Ce n'est pas le cas pour C^{17}O et C^{18}O . Le gaz s'enrichit alors en ^{17}O et en ^{18}O menant par réaction avec H_2 à la formation d'une eau enrichie en ces isotopes. A haute température, même si cette eau enrichie en $^{17,18}\text{O}$ se forme, elle est rapidement équilibrée avec la molécule C^{16}O . L'eau riche en $^{17,18}\text{O}$ se forme donc principalement dans les régions froide du disque, sous forme de glace. La mesure par Sakamoto et al. (2007) de symplectites enrichies en $^{17,18}\text{O}$ ($\Delta^{17}\text{O} = 90$ ‰) supporte ce modèle.

Un exemple montré Figure 1.14b montre qu'au sein d'une même CAI, les minéraux enregistrent différentes compositions isotopiques en O. L'enregistrement de deux réservoirs isotopiques a été interprété dans de nombreuses CAIs comme le résultat d'un transport d'un réservoir riche en ^{16}O vers un réservoir pauvre en ^{16}O (Simon et al., 2011; Aléon, 2016) suggérant que les CAIs ont pu être transportées des régions internes vers des régions plus externes par exemple.

On peut noter que les inclusions FUN s'éloignent de la droite de pente 1. Des phénomènes d'évaporation pourraient expliquer ces variations.

Isotopes de l'Al et du Mg

L' ^{26}Al est un isotope radioactif qui décroît en ^{26}Mg avec une demi-vie de 0,73 Ma. Depuis que des excès en ^{26}Mg ont été mesurés (Gray and Compston, 1974; Lee and Papanastassiou, 1974), l' ^{26}Al a été utilisé pour dater les événements ayant eu lieu dans les premiers millions d'années du système solaire (Lee et al, 1976). Il est important de noter, que cet isotope n'existant plus, on ne peut pas l'utiliser pour faire de la datation absolue mais de la datation relative, datant un événement par rapport à un autre. On utilise généralement les CAIs de type B d'Allende comme valeur de référence. La première étape pour calculer l'intervalle de temps entre un échantillon et un référence (les CAIs), est de calculer la pente entre le rapport $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ et $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$ donnant le rapport $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ initial noté $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$.

$$^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg} = (^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 \times (^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}) \quad (1.6)$$

On utilise ensuite le rapport $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ déterminé pour calculer l'intervalle de temps entre une référence (les CAIs) et l'échantillon avec λ_{26} la constante de décroissance de l' ^{26}Al :

$$\Delta t = \frac{1}{\lambda_{26}} \ln \left(\frac{(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_{\text{CAI}}}{(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_{\text{sample}}} \right) \quad (1.7)$$

Néanmoins, toutes ces équations se basent sur le fait que le rapport $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ était uniforme au début du système solaire. Or, MacPherson et al. (1995) ont mis en évidence que ce rapport initial n'était pas que de $\sim 5 \times 10^{-6}$, une autre population de CAI ayant un rapport nul, c'est-à-dire ne comportant pas d' ^{26}Al lors de leur formation (Figure 1.15). C'est notamment le cas des inclusions FUN. La présence de deux populations de CAIs révèle selon les auteurs une hétérogénéité en $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ au tout début du système solaire.

Pour expliquer cette hétérogénéité très précoce dans le système solaire, certains auteurs (Sahijpal and Goswami, 1998; Krot et al., 2012) ont proposé que l' ^{26}Al était absent dans le nuage moléculaire initial et a été injecté pendant son effondrement. Cette injection pourrait provenir d'une étoile massive voisine du Soleil jeune, telle une supernova de type II (Cameron and Truran, 1977) ou une étoile de type Wolf-Rayet (Arnould and Prantzos, 1986; Gaidos et al., 2009). Les CAIs enregistrent ainsi un épisode très court ayant eu lieu très tôt.

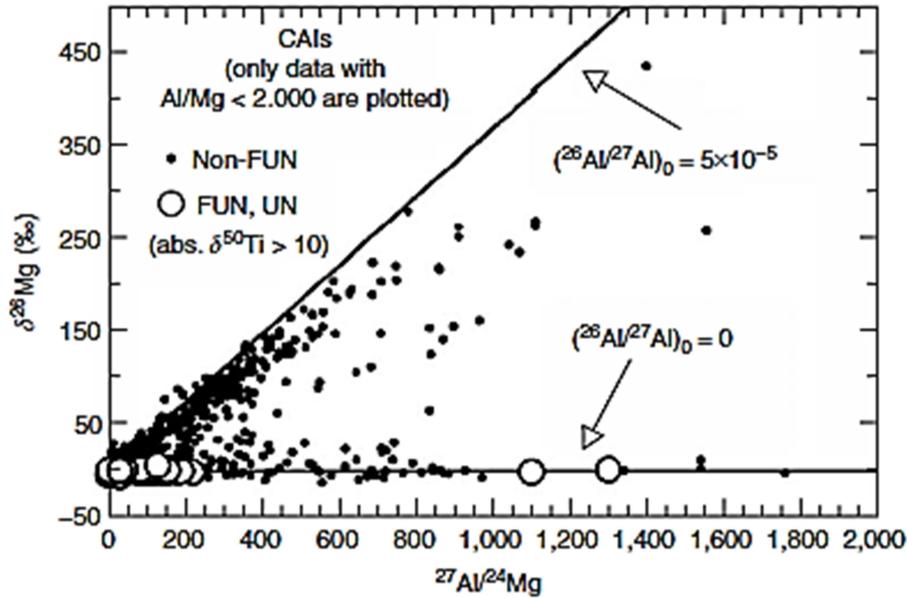


FIGURE 1.15 – $\delta^{26}\text{Mg}$ en fonction du rapport $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$ dans les CAIs. On observe deux populations de CAIs : d'une part celles ayant un isochrone avec un rapport $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ de 5×10^{-5} et d'autre part les CAIs ne présentant pas d'isochrone avec un rapport $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0$ de 0. Les CAIs se sont donc formées dans des régions riches et pauvres en ^{26}Al à la fois, illustrant l'hétérogénéité du nuage dans lequel elles se sont formées (MacPherson et al., 2005).

Pour les CAIs contenant de l' ^{26}Al et dans l'hypothèse d'un nuage uniforme, on peut quand même calculer un intervalle de temps par rapport aux CAIs de référence. Plus l' ^{26}Al sera bas, plus la CAI se sera formée tard. Certaines études montrent ainsi que les CAIs se sont formées dans un intervalle de quelques centaines de milliers d'années (Mishra and Chaussidon, 2014).

^{10}Be

McKeegan et al. (2000) ont mis en évidence que les CAIs comportaient du ^{10}Be lors de leur formation. Cet isotope se serait formé dans la nébuleuse solaire par le rayonnement très intense du Soleil jeune dans les régions internes du disque (< 1 UA (Jacquet, 2019)). D'autres auteurs ont proposé que le ^{10}Be proviendrait de l'irradiation du nuage moléculaire par des rayons cosmiques galactiques (GCR) (Desch et al., 2004) ou de l'injection de

particules provenant d'une supernova (Cameron, 2001). Le fait que le ^{10}Be soit découplé de l' ^{26}Al privilégie la première interprétation. Cela supporte le fait que les CAIs se forment près du Soleil jeune, dans les régions de haute température.

1.2.2.3 Formation et histoire thermique

Condensats

Christophe Michel-Lévy (1968) a interprété les CAIs comme résultant de la condensation d'un gaz solaire à haute température sur la base de calculs thermodynamiques faits par Larimer (1967). Les calculs thermodynamiques de Grossman (1972) ont par la suite permis de définir une séquence de condensation des minéraux à partir d'un gaz solaire. La compilation de données faite par Grossman and Larimer (1974) a permis d'associer les minéraux des CAIs aux produits de condensation d'un gaz solaire.

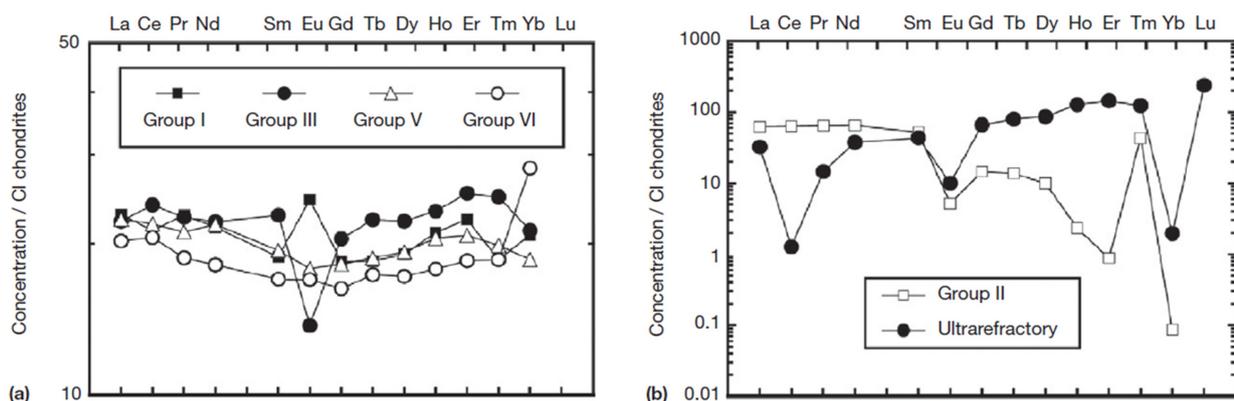


FIGURE 1.16 – Différents profils en terres rares observés dans les CAIs (MacPherson, 2014). Les terres rares sont présentées en fonction de leur volatilité avec le Lu le plus réfractaire.

L'étude des terres rares dans les CAIs a mené à distinguer différents groupes. On peut distinguer les profils de terres rares qui sont environ chondritiques comme les groupes I, III, V, VI (Figure 1.16a) alors que d'autres CAIs dites ultraréfractaires sont enrichies en terres rares les moins volatils (Figure 1.16b). Les CAIs du groupe II sont quant à elles appauvries en terres rares les moins volatils et les plus volatils (Figure 1.16b). Ces deux derniers groupes contiennent donc des terres rares fractionnées en fonction de leur volatilité. Cela est révélateur d'une formation par condensation.

Les processus de condensation sont aussi mis en évidence par des fractionnements isotopiques, avec un enrichissement en isotope léger. C'est le cas dans certaines CAIs où les isotopes du Si et du Mg sont enrichis en isotopes légers par rapport aux isotopes lourds (Aléon et al., 2018).

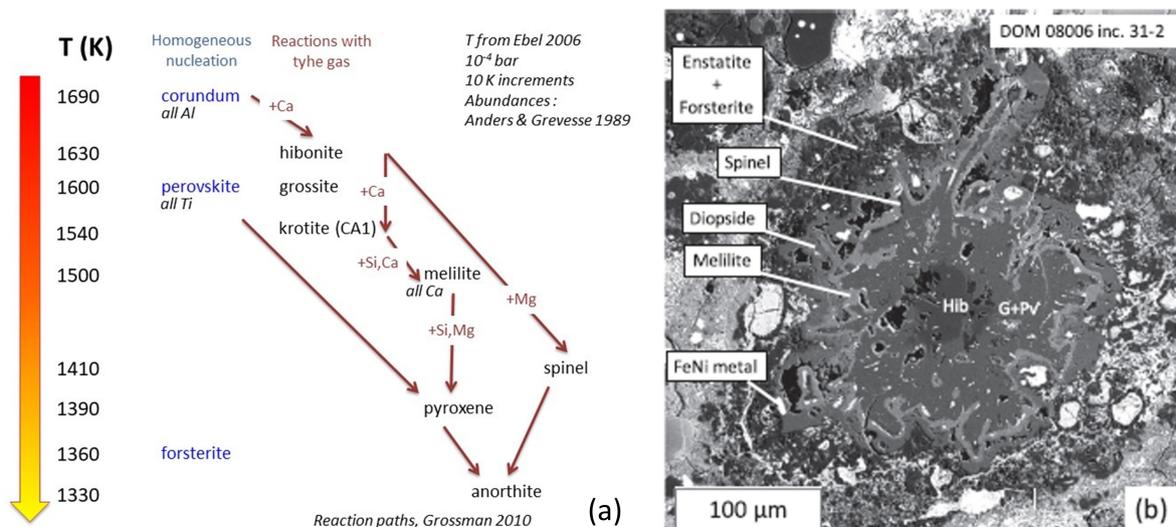


FIGURE 1.17 – a) Schéma de la séquence de condensation et des réactions de condensation hétérogène déduites des calculs thermodynamiques (Aléon, 2016; Ebel, 2006). b) CAI zonée présentant du cœur vers l'extérieur la séquence de condensation prédite par les calculs thermodynamiques (Simon et al., 2019).

La comparaison entre des condensats créés en laboratoire à partir d'un gaz de composition solaire (Toppani et al., 2006) et des CAIs à grains fins à l'échelle inframicrométrique révèle aussi des similitudes texturales, suggérant une formation par condensation.

Certaines CAIs exceptionnellement bien conservées montrent une zonation similaire où la séquence minéralogique du centre vers l'extérieur de la CAI est similaire à la séquence de condensation définie par les calculs thermodynamiques (Ebel, 2006). C'est le cas par exemple dans une CAI décrite par Simon et al. (2019) où du centre vers l'extérieur les minéraux sont : l'hibonite, grossite, perovskite, méllilite, spinelle, diopside et forsterite (Figure 1.17b). Néanmoins, dans la majorité des CAIs à grains fins, le spinelle est formé avant la méllilite. Différentes hypothèses peuvent expliquer cette déviation des modèles thermodynamiques. La première est la présence de processus cinétiques et non à l'équilibre. Une seconde hypothèse est la condensation à partir d'un gaz de composition non solaire. Enfin, la non prise en compte de toutes les solutions solides dans les calculs thermodynamiques pourraient mener à des surestimations ou sous-estimations dans les températures de condensation de certains minéraux pour une certaine pression (Wood et al., 2019).

Certaines CAIs, notamment les CAIs à grains fins, sont des roches formées par condensation. Néanmoins, toutes les CAIs ne se sont pas formées, en tout cas seulement, par des processus de condensation, mais par de la fusion partielle. C'est le cas des types A, B et C.

CAIs fondues

Les caractéristiques pétrographiques (gros grains plus ou moins automorphes, forme arrondie) et chimiques (terres rares) des CAIs à gros grains de type A, B et C révèlent qu'elles se sont formées par fusion partielle. Pour contraindre les conditions dans lesquelles elles se sont formées, des expériences de pétrologie expérimentale ont été menées.

Les expériences de Stolper (1982) et de Stolper and Paque (1986) ont permis de reproduire en laboratoire des CAIs de type B et de définir leur séquence de cristallisation à l'équilibre des CAIs avec le spinelle qui se forme en premier, puis la mélilite, le plagioclase et enfin le pyroxène. Stolper and Paque (1986) ont ensuite fait des expériences dites dynamiques à différents taux de refroidissement. Sur base de la texture et la minéralogie des CAIs, ils ont déduit que le taux de refroidissement des CAIs de type B était à peu près de 10 °C/h. Ils ont aussi déterminé la température maximale subie par la CAI comme étant entre 1400 °C et 1500 °C.

Stolper and Paque (1986) ont aussi montré que la fO_2 n'a pas pas d'effet sur la séquence de cristallisation de la CAI de type B. La seule différence est que le plagioclase et le pyroxène apparaissent à des températures plus élevées.

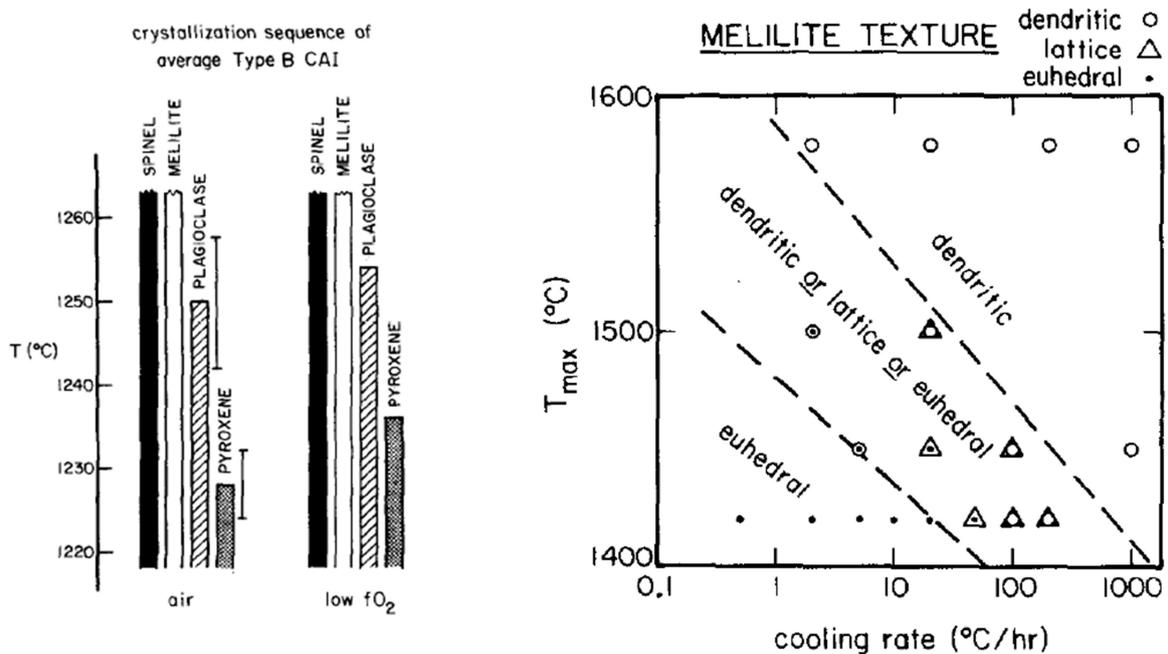


FIGURE 1.18 – a) Séquence de cristallisation d'un liquide ayant une composition d'une CAI de type B. b) Texture de la mélilite en fonction de la température et du taux de refroidissement (Stolper and Paque, 1986).

Beckett (1986) a permis de recréer la séquence de cristallisation des types A avec la ménilite qui se forme en premier, suivie du spinelle et de la perovskite. Il n'existe aucune donnée par rapport aux taux de refroidissements des CAIs de type A.

Des CAIs étant fondues, Yoneda and Grossman (1995) ont cherché si le liquide pouvait être stable dans la phase gazeuse. Ils ont trouvé qu'un liquide pauvre en MgO et en SiO₂ est stable à des pressions totales supérieures à 10⁻³ mbar ou alors dans des régions où le rapport poussières/gaz est élevé, pour des températures entre 1500 K et 2400 K.

Les calculs thermodynamiques à l'équilibre pour la condensation d'un gaz chaud de composition solaire (Yoneda and Grossman, 1995) ont montré que les CAIs de type B sont appauvries en Mg et en Si par rapport aux compositions théoriques. Cette différence a été interprétée par différents auteurs (Grossman et al., 2002; Richter et al., 2007) comme le résultat de l'évaporation de CAIs à l'état liquide. De plus, leurs expériences ont montré que l'évaporation permet de reproduire les fractionnements isotopiques dépendants de la masse du Mg, du Si et de l'O observé dans les CAIs.

Les CAIs de type C sont considérées comme s'étant formées par la capture de chondre dans une CAI de type B permettant d'enrichir le liquide en SiO₂ et de cristalliser de l'anorthite (Krot et al., 2007; Beckett and Grossman, 1988).

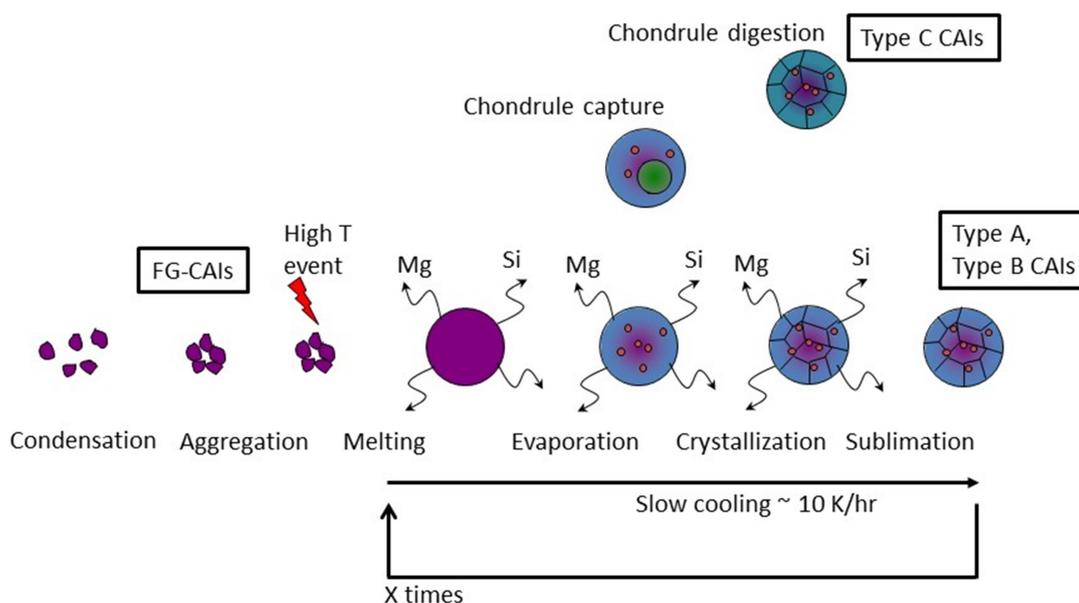


FIGURE 1.19 – Schéma représentant l'évolution des CAIs à grains fins en CAI de type A, B et C (modifié depuis Aléon (2016)).

CAIs composées

Des CAIs contenant d'autres CAIs ont été observées. On les nomme CAIs composées. L'exemple le plus extrême de la littérature est une CAI découverte par Ivanova et al. (2012) où une CAI de type B renferme 26 CAIs de différents types. D'autres CAIs composées ont été décrites dans la littérature (MacPherson et al., 2012; Aléon et al., 2007; Aléon et al., 2018). La CAI décrite par MacPherson et al. (2012) présentée Figure 1.20 montre par exemple une CAI de type A incluse avec une type B au sein d'une CAI de type C. La CAI hôte (contenant les autres CAIs) a été dans la plupart des CAIs fondue partiellement. Il est interprété que les CAIs composées résultent de l'incorporation de CAIs déjà cristallisées au sein d'une CAI partiellement fondue. La présence de ces CAIs composées illustre le fait que certaines CAIs se sont formées dans des régions riches en poussières.

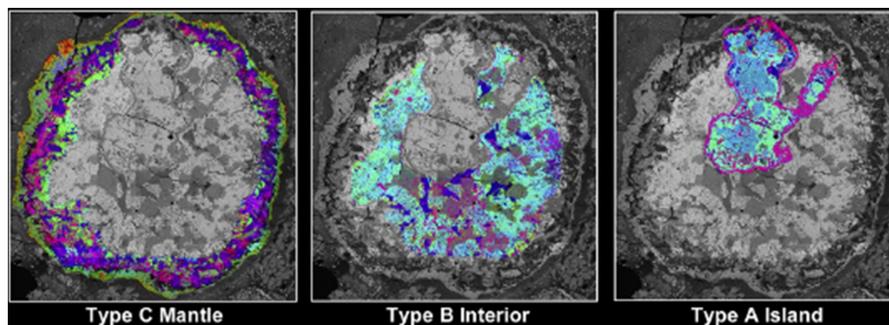


FIGURE 1.20 – Image en fausse couleur (rouge : Mg, vert : Ca, bleu : Al) superposée à une image en électrons rétrodiffusés d'une CAI composée de la météorite Vigarano comportant un manteau de type C, et un intérieur de type A et B (MacPherson et al., 2012).

Contexte astrophysique de formation des CAIs

Les CAIs sont les premiers solides à s'être formés il y a 4,568 Ga par condensation à plus de 1300 K dans un intervalle de quelques dizaines de milliers d'années (Connelly et al., 2012) et ont parfois subi des processus de fusion partielle. La classe 0 ne durant que quelques dizaines de milliers d'années (Lada, 1999) est cohérent avec l'environnement de formation des CAIs (Figure 1.4). L' ^{26}Al suggère que les CAIs se sont formées dans la classe I (Mishra and Chaussidon, 2014).

Le fait que les CAIs se soient formés à haute température suggère qu'elles se sont formées dans les régions internes du disque à moins de 1 UA du Soleil, et se formant de plus en plus près du Soleil à mesure que celui-ci évolue dans le temps. Malgré une formation très proche du Soleil, les CAIs sont très abondantes dans les chondrites carbonées supposées s'être accrétées dans des régions plus externes que les autres chondrites (Alexander et al., 2012). Par ailleurs, la mission Stardust a permis de trouver des CAIs dans la comète Wild2 (Brownlee et al., 2006) qui s'est formée dans les régions les plus externes du système solaire.

Cela suggère un transport précoce des régions internes vers les régions externes de la nébuleuse. Shu et al. (1996) a d'abord proposé que les jets bipolaires pouvaient transporter les CAIs loin du Soleil jeune. Se basant sur le fait que les CAIs se formaient dans un disque d'accrétion c'était le seul moyen de transport de CAIs de l'intérieur vers l'extérieur du disque. Mais les datations ont permis à Yang and Ciesla (2012) et Pignatale et al. (2018), sur la base du modèle de Hueso and Guillot (2005), d'expliquer la dispersion des CAIs dans le disque par l'expansion du disque pendant son effondrement. Les modélisations montrent que les CAIs formées le plus tôt se retrouvent les plus éloignées du Soleil alors que celles formées plus tard sont plus abondantes près du Soleil. Différentes populations de CAIs seraient donc enregistrées dans les météorites. Par ailleurs, Taillifet et al. (2014) ont montré qu'en 2000 ans, les CAIs peuvent être transportées dans les régions externes du disque avec des populations ayant plus ou moins subi des épisodes de haute température, en accord avec les observations des météorites. Ce transport précoce est en accord avec l'enregistrement au sein des CAIs des réservoirs riches et pauvres en ^{16}O .

Malgré le fait que ces modèles arrivent à expliquer le timing et la localisation actuelle des CAIs, les conditions redox lors de la formation des CAIs censées être très réductrices ne sont pas en accord avec la présence de certains minéraux contenant des indices d'une formation dans des conditions plus oxydantes.

1.2.2.4 Problèmes avec le modèle de formation des CAIs : conditions redox

Différents marqueurs d'oxydation existent dans les CAIs. On peut distinguer d'une part les éléments qui comportent différents états de valence selon la fugacité en oxygène ($f\text{O}_2$). C'est le cas du Fe, du V et du Ti (Grossman et al., 2008). D'autre part, certains éléments sont plus volatils dans des conditions oxydantes. Leur proportion en fonction d'éléments dont la volatilité de change pas en fonction de la $f\text{O}_2$ nous donne ainsi une information sur les conditions redox.

Ti

Il a été montré que le rapport $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ est révélateur de la $f\text{O}_2$ dans laquelle s'est formée la fassaïte ou la rhonite (Beckett, 1986). Celle-ci est cohérente avec la $f\text{O}_2$ solaire. Néanmoins, si la fassaïte a cristallisé lors d'un épisode d'évaporation, la composition globale de la CAI a changé (Grossman et al., 2008). Dans de telles conditions, la $f\text{O}_2$ enregistrée par le rapport $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ de la fassaïte ne garantit pas qu'il ait été le même que celui du gaz. Simon et al (1991) suggèrent que la fassaïte a commencé à cristalliser à partir d'un cœur en équilibre avec le gaz. Ainsi, le cœur d'une fassaïte zonée en $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ peut quand même donner une information sur la $f\text{O}_2$ du gaz.

L'hibonite comportant du Ti a aussi été étudiée pour déduire la fO_2 dans laquelle elle s'est formée. Néanmoins, Doyle et al. (2014) ont montré que le rapport Ti^{3+}/Ti^{4+} n'était pas seulement lié à la fO_2 mais était aussi contrôlé par la cristallographie de l'hibonite. Il est donc difficile de déduire le fO_2 seulement à partir du rapport Ti^{3+}/Ti^{4+} de l'hibonite.

Fe

Dans un gaz de composition solaire, la fO_2 est théoriquement trop réductrice pour former des minéraux de haute température riches en FeO, le Fe ne s'oxydant qu'à quelques centaines de degrés celsius (Lodders, 2003). Néanmoins, certains spinelles présents au sein de CAIs de la météorite Allende sont enrichis en FeO (Kornacki and Wood, 1985). Les ratios Fe/Ni et Fe/Co supérieurs aux valeurs chondritiques ont mené les auteurs à suggérer que l'enrichissement en FeO a eu lieu dans la nébuleuse. Kornacki and Wood (1985) ont proposé que les spinelles se sont enrichis en FeO à haute température où la nébuleuse avait une fO_2 proche du tampon fer-wüstite, ce qui est supérieur à la fO_2 solaire de 6 ordres de grandeurs.

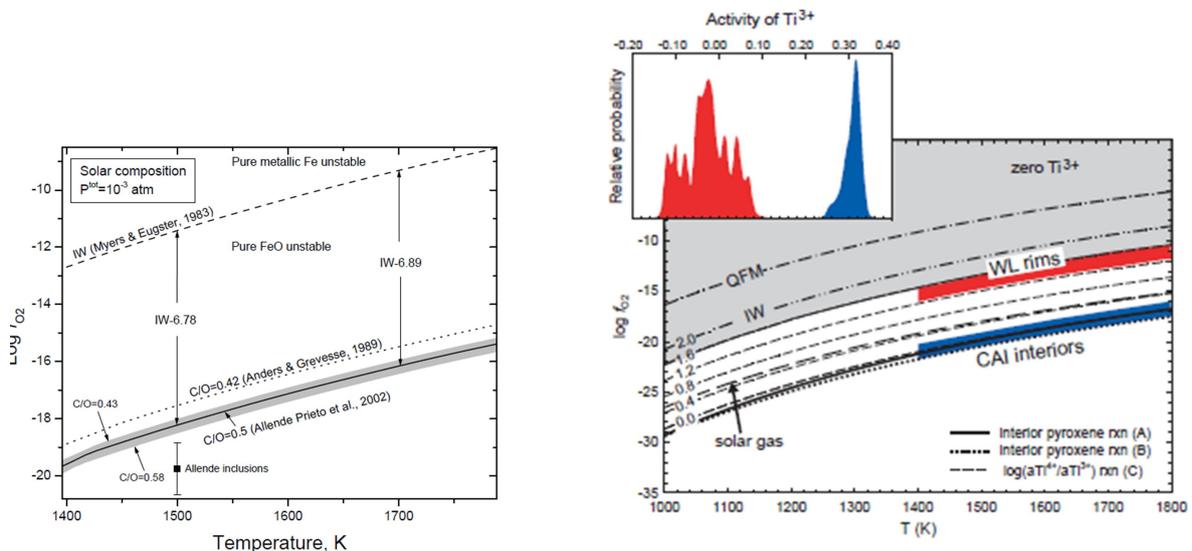


FIGURE 1.21 – a) Variation du logarithme de la fO_2 en fonction de la température dans un gaz de composition solaire à une pression totale de 10^{-3} bar. Deux rapports C/O sont représentés, dont celui de 0,5 qui est le plus utilisé dans la littérature. Le tampon entre le Fe métal et FeO est représenté par la courbe IW. Quelques valeurs pour les CAIs d'Allende sont représentées (Simon et al., 2005; Grossman et al., 2008).

Par ailleurs, la présence d'hedenbergite et d'andradite dans les WLR (Wark and Lovering, 1977) suggère que les WLR se sont formées dans un endroit avec une fO_2 plus élevée que la fO_2 solaire et donc dans des conditions plus oxydantes que celles des CAIs s'étant formées à une fO_2 solaire (Grossman et al., 2008). La datation en ^{26}Al des WLR montre qu'elles se sont formées $\sim 300\,000$ ans après l'intérieur des CAIs. Les CAI ont ainsi pu changer d'environnement redox en quelques centaines de milliers d'années, mis en évidence par la variation du rapport Ti^{3+}/Ti^{4+} dans le pyroxène (Simon et al., 2005).

Elements dont la volatilité change avec la fO_2

Certaines espèces telles que le Ce, Mo, W, Yb, Sr, Ba, U et V peuvent donner des informations sur la fO_2 dans laquelle les minéraux porteurs de ces éléments se sont formés. En effet, une fois oxydés, ces éléments sont plus volatils (Boynton and Cunningham, 1981; Davis et al., 1982; Boynton, 1978; Fegley, 1986; Fegley and Palme, 1985). Ils sont alors présents en teneurs plus faibles que d'autres éléments présents dans les minéraux. C'est le cas dans certaines CAIs, où des teneurs faibles en Mo et W ont été observées (Fegley and Palme, 1985). Un enrichissement de 50 à 500 du rapport poussière/ gaz ou glace/gaz dans la nébuleuse est nécessaire pour expliquer la baisse en Mo et W dans certaines CAIs (Fegley and Palme, 1985).

TABLE 1.3 – Liste des minéraux secondaires présents dans les CAIs

Secondary minerals	Formula
Phyllosilicates	
Margarite	$CaAl_2(Al_2Si_2)O_{10}(OH)_2$
Na-phlogopite	$Na(Mg,Fe,Mn)_3Si_3AlO_{10}(F,OH)_2$
Clintonite	$Ca(Mg,Al)_3(Al_3SiO_{10})(OH)_2$
Vesuvianite	$Ca_{10}(Mg,Fe)_2Al_4(SiO_4)_5(Si_2O_7)_2(OH,F)_4$
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Feldspathoïdes	
Nepheline	$(Na,K)AlSiO_4$
Sodalite	$Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$
Wadalite	$Ca_6Al_5Si_2O_{16}Cl_3$
Pyroxènes	
Wollastonite	$CaSiO_3$
Hedenbergite	$CaFeSi_2O_6$
Grenats	
Grossulaire	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$
Andradite	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$
Olivines	
Monticellite	$CaMgSiO_4$
Kirschsteinite	$CaFeSiO_4$
Plagioclases	
Anorthite	$CaAl_2Si_2O_8$ (triclinique)
Dmisteinbergite	$CaAl_2Si_2O_8$ (hexagonal)
Melilite	
Na-melilite	$(Ca,Na)_2(Al,Mg)(Al,Si)_2O_7$
Carbonates	
Calcite	$CaCO_3$

L'étude de ces marqueurs d'oxydation suggèrent malgré certains débats encore actuels que certains minéraux se sont formés dans des conditions plus oxydantes que ce que prédisent les modèles thermodynamiques. En plus des phases formées à une fO_2 plus élevée que la fO_2 théorique, des phases de basse température, comme les phyllosilicates, sont

parfois présents dans les CAIs. Tous ces minéraux dits secondaires sont listés Table 1.2. Différentes hypothèses ont tenté d'expliquer leur présence : l'une suggérant que ces phases se sont formées dans la nébuleuse alors qu'une autre hypothèse suggère que ces phases se sont formées au sein de l'astéroïde. La prochaine section discute ces deux modèles.

1.3 Phases d'altération des CAIs

1.3.1 Définition de l'altération

Le mot altération est couramment utilisé mais la diversité des processus impliqués mène à devoir lui donner une définition. L'altération correspond au processus impliquant le remplacement d'une phase minérale par une autre. Nous ne traiterons ici que de l'altération causée par l'introduction d'un matériel, généralement un fluide, provenant d'une source externe. Nous pouvons distinguer deux principaux types d'altération :

- **L'altération aqueuse.** Elle est déterminée par la présence des minéraux riche en eau comme les phyllosilicates, associés à des carbonates, sulfates, sulfures et oxydes. Les conditions de pression, température, fO_2 peuvent varier (Brearley, 2006; Zolensky et al., 1993). La température est généralement inférieure à 500 K. Le rapport eau/roche est supérieur à 0,2.
- **Le métasomatisme.** Il est caractérisé par l'absence de minéraux hydratés. Le rapport eau/roche est inférieur à 0,2 (Petaev and Mironenko, 1997). La température peut varier de 300 K à 1500 K pour des conditions de pression et fO_2 variables.

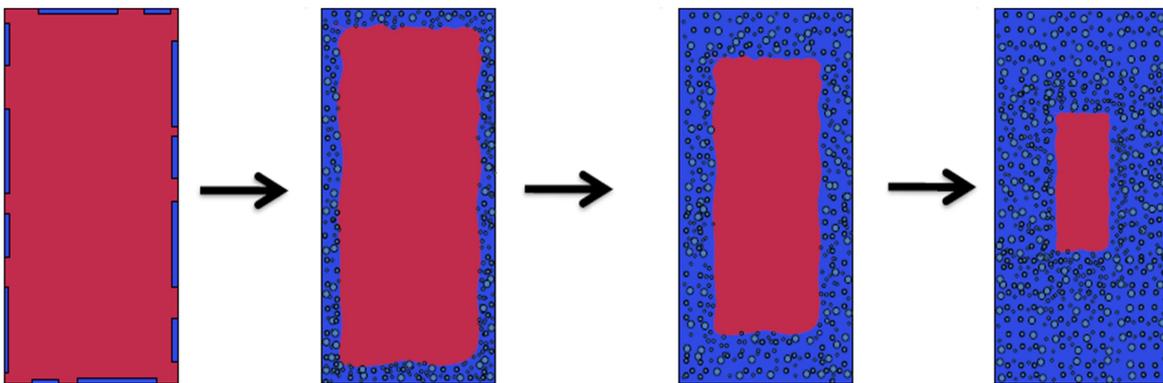


FIGURE 1.22 – Evolution de la dissolution d'un minéral en déséquilibre avec un fluide dont le produit de dissolution peut mener à la précipitation d'une phase en équilibre avec le fluide (Putnis and Austrheim, 2010; Ruiz-Agudo et al., 2014).

Il faut noter que l'altération aqueuse suivie de métamorphisme mène à la déshydratation des minéraux d'altération (Ichimura et al., 2017). Ceux-ci peuvent ainsi avoir la même minéralogie que les minéraux issus du métasomatisme. Il est alors difficile de distinguer le processus à l'origine de l'altération. Le terme anglophone pour décrire ce phénomène est « fluid-assisted metamorphism ».

Note : le métamorphisme est du métasomatisme à petite échelle. Mais le timing n'est pas le même et l'implication d'un fluide est plus claire lors de métasomatisme. Par ailleurs, le métasomatisme mène à des interfaces non équilibrées (Putnis and Austrheim, 2010).

L'altération présente dans les CAIs peut avoir différentes origines. Elle peut avoir eu lieu (i) dans la nébuleuse avant accrétion sur l'astéroïde (altération nébulaire), ou alors (ii) sur corps parent après accrétion sur l'astéroïde (altération astéroïdale). Pour distinguer l'altération nébulaire et astéroïdale, Brearley (2014) a répertorié tous les critères à observer :

- Minéraux d'altération parmi les différents composants des chondrites : leur homogénéité est plus cohérente avec une altération astéroïdale
- Isotopes stables : révèlent si les minéraux d'altération se sont formés à partir du même réservoir ou non
- Corrélation entre l'altération minéralogique et les données isotopiques
- Fractionnements isotopiques. Pour l'O par exemple, les processus nébulaires mènent à des fractionnements indépendants de la masse alors que les processus astéroïdaux mènent à des fractionnements dépendants de la masse au niveau des composants individuels ou de la roche totale
- Mobilité des éléments : si l'altération est isochimique, l'altération astéroïdale est plus probable
- Stabilité thermodynamique par rapport aux conditions nébulaires ou astéroïdales
- Cinétique et période d'altération : il faut qu'elles soient cohérentes avec le contexte d'altération
- Datation des minéraux d'altération. Le système Al-Mg et Mn-Cr et dans certains cas, I-Xe peuvent être utilisés selon la phase minérale.

1.3.2 Altération des CAIs

Les chondrites ayant subi des processus différents selon le groupe, il faut les traiter séparément pour dissocier l'altération astéroïdale de l'altération ayant pu avoir lieu dans la nébuleuse. Nous ne parlerons ici que des CAIs des chondrites CM et CV dont l'origine nébulaire de certaines phases est encore débattue.

1.3.2.1 Altération aqueuse

CM

Les chondrites de type CM sont connues pour avoir subi de l'altération aqueuse plus ou moins importante. La mélilite des CAIs au sein des chondrites de type CM est souvent remplacée par des phyllosilicates ou des zéolites, phases riches en eau. La Figure 1.23 présente une CAI au sein de la météorite de Paris, contenant de la mélilite et du spinelle. En bordure de la CAI, la mélilite a totalement été remplacée par une zéolite alors qu'en son cœur, la mélilite n'est pas altérée (Hewins et al., 2014). Ce remplacement préférentiel en bordure de la CAI est cohérent avec une altération astéroïdale (Greenwood et al., 1994).

Néanmoins, des observations texturales et des critères chimiques ont mené Armstrong et al. (1982) et Macpherson and Davis (1993) à suggérer que l'altération des CAIs dans les chondrites de Murchison et Mighei n'ont pas eu lieu au sein du dernier corps parent des CAIs mais aurait pu avoir lieu dans un corps parent précédent ou dans la nébuleuse.

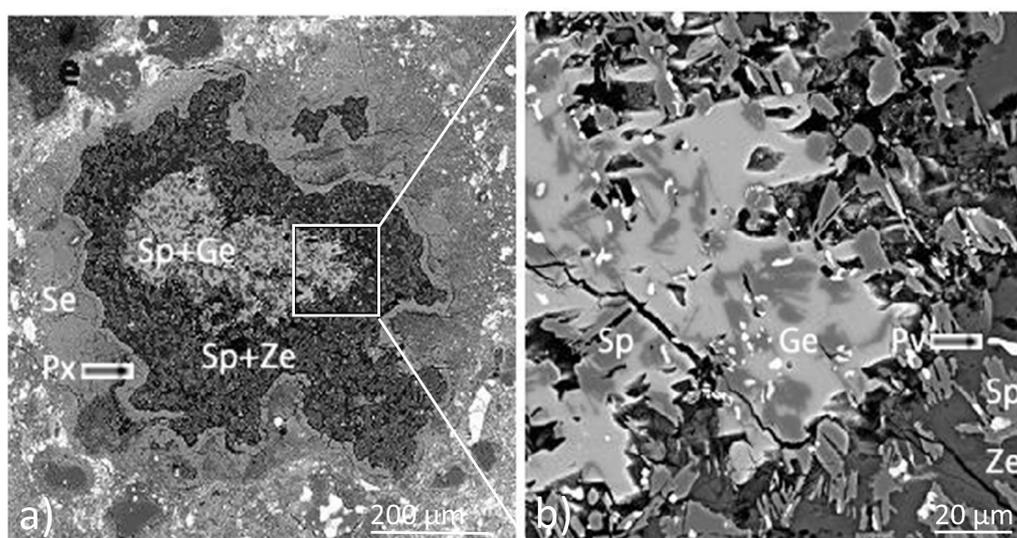


FIGURE 1.23 – Remplacement de la mélilite d'une CAI par une phase riche en eau, une zéolite, dans la météorite de Paris (Hewins et al., 2014).

Dans les chondrites de type CM, les CAIs, tout comme les chondres, sont entourés d'une bordure dont la composition est très proche de celle de la matrice. Metzler et al. (1992) et Bischoff (1998) ont suggéré texturalement que ces mélanges à grains fins contenant des phases en déséquilibre ont pu se former dans la nébuleuse. Néanmoins, former des phases hydratées dans la nébuleuse pose problème. En effet, dans un gaz de composition solaire, pour faire de l'altération aqueuse, il faut être à basse température (Grossman and Larimer, 1974). Or ces réactions sont cinétiquement non favorables (Prinn and Fegley, 1987). Il faudrait des pressions partielles en eau bien supérieures telles que celles présentes

dans l'atmosphère de Jupiter pour former rapidement des phyllosilicates. Cette hypothèse ne semble donc pas valable pour former les phases d'altération aqueuse. Néanmoins, pour pallier le problème de la cinétique, Ciesla (2003) ont proposé que les CAIs puissent être altérées dans des régions riches en glaces lors du passage d'ondes de chocs. Cela augmenterait en effet la température et donc la pression partielle en eau par évaporation de la glace.

CV

Les CAIs des chondrites CV_{oxA} ont subi peu d'altération aqueuse, tout comme leur corps parent. Cependant, des phyllosilicates (clintonite et margarite) ont été découverts au sein d'une CAI d'Allende en étudiant les phases d'altération au microscope électronique à transmission (MET) (Keller and Buseck, 1991). La texture de ces phases a permis aux auteurs de suggérer qu'elles se sont formées dans la nébuleuse. Ford and Brearley (2010) ont aussi découvert au MET la présence de vesuvianite, de kaolinite et de margarite.

Les chondrites CV_{oxB} sont connues pour avoir subi de l'altération aqueuse. La mélilite et l'anorthite des CAIs sont souvent remplacée par des phyllosilicates riches en Al, comme le montrent Brearley and Krot (2013). Elles sont interprétées comme provenant d'altération astéroïdale.

1.3.2.2 Métasomatisme

CV

Les chondrites de type CV sont connues pour avoir subi du métasomatisme enrichissant les minéraux en FeO, alcalins et halogènes (Brearley, 2014). La mélilite et l'anorthite des CAIs des chondrites CV sont souvent remplacées par de la néphéline et de la sodalite, notamment dans la météorite Allende. Le métasomatisme sur corps parent est le processus le plus utilisé dans la littérature pour expliquer l'origine de la néphéline et de la sodalite (Brearley, 2014) même si du « fluid-assisted metamorphism » pourrait en être à l'origine. En effet, les expériences menées par Nomura and Miyamoto (1998) et Ichimura et al. (2017) ont montré que la néphéline peut se former par altération aqueuse, donnant de l'analcime ou de la fabriésite, suivie de métamorphisme. De la même façon, l'hydroxycancrinite résultant de l'altération aqueuse peut se métamorphoser en sodalite.

Le grossulaire est un des principaux minéraux remplaçant l'anorthite et la mélilite (Brearley and Krot, 2013). Il apparaît soit en gros grains associés à la monticellite, la wollastonite, la forsterite et la wadalite, soit en grains fins sous forme de veines associé à du diopside alumineux comme on l'observe Figure 1.24. Ces assemblages suggèrent du métasomatisme sur corps parent. De la Na-mélilite est parfois également associée au grossulaire

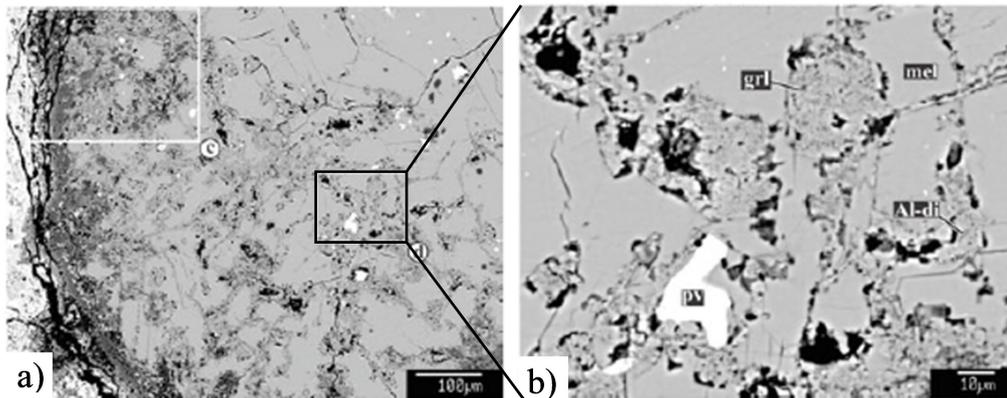


FIGURE 1.24 – a) Image en électrons rétrodiffusés d'une CAI de type A dans la météorite d'Axtell (CV oxA). b) Zoom sur une des veines riches en grossulaire et en diopside aluminé, recoupant la mélilite (Brearley and Krot, 2013).

à gros grains. Néanmoins la Na-mélilite ne semble pas avoir été formée sur le corps parent, mais par des processus de fusion partielle ayant eu lieu avant accréation sur corps parent (Beckett and Stolper, 2000).

Les CAIs dans les chondrites de type CV contiennent aussi des minéraux riches en FeO, comme de l'hedenbergite associée à de l'andradite dans les CV oxydées ou de la kirschsteinite dans les CV réduites (MacPherson and Krot, 2014). Certaines zonations en minéraux secondaires riches en FeO dans les CAIs suggèrent du métasomatisme en système ouvert avec l'ajout de Si, Fe, Mg et la perte de Ca et Al (Brearley and Krot, 2013). Hashimoto (1992) a proposé que ce métasomatisme avait pu avoir lieu dans la nébuleuse dans des conditions oxydantes. En effet, il a montré que les hydroxydes de Ca et d'Al étaient plus volatils que les hydroxydes de Si, Fe et Mg, menant à une perte de Ca et d'Al dans la CAI et un ajout de Si, Fe et Mg dans un environnement oxydant. Néanmoins, certaines observations suggèrent que la Ca et l'Al ont été remobilisés au sein de la CAI, ce qui n'est pas cohérent avec le modèle d'Hashimoto (1992). MacPherson and Krot (2014) et Ganino and Libourel (2017) supportent la théorie d'une précipitation des phases riches en FeO comme l'hedenbergite, l'andradite et la kirschsteinite à partir d'une phase aqueuse jusque 600 °C. La présence de FeO dans des spinelles suggère quant à elle que des processus d'oxydation à haute température ont bien eu lieu dans la nébuleuse (Kornacki and Wood, 1985) bien que du métamorphisme sur corps parent puisse en être à l'origine (McSween, 1977).

Bien qu'il soit admis que certaines phases secondaires proviennent d'altération astéroïdale, l'origine nébulaire de certaines phases secondaires est encore débattue. Pourtant, si des phases secondaires se sont réellement formées dans la nébuleuse, il y aurait d'importantes implications concernant les conditions dans lesquelles les CAIs se seraient formées.

Pour répondre au débat, deux méthodes peuvent être utilisées : trouver un échantillon unique qui comporte des caractéristiques d'altération nébulaire au sein d'une météorite ayant subi peu de processus secondaires, ou alors développer une nouvelle méthode permettant de contraindre l'origine de l'altération présente dans les CAIs. Ces deux méthodes ont été mises en pratique pendant la thèse d'une part par l'étude d'une CAI composée provenant de la météorite Efremovka dont les propriétés sont résumées dans la section suivante, et d'autre part par le développement de l'imagerie du rapport D/H (section 1.5).

1.4 Efremovka : météorite peu altérée

Cette section a pour objectif de montrer les caractéristiques pétrologiques d'Efremovka et en quoi cette météorite est un bon objet d'étude pour la recherche de phases d'altération nébulaires.

Efremovka est une chondrite carbonée de type CV3 réduite qui a été trouvée au Kazakhstan en 1962. Son type pétrologique a été redéfini récemment par (Bonal et al., 2006) comme étant entre 3.1 et 3.4. Efremovka aurait subi une température maximale sur corps parent entre 300 °C et 400 °C (Huss et al., 2006). La matrice contient de la fayalite, de l'hedenbergite associée à de la kirschsteinite ainsi que de l'andradite, de la wollastonite, de la troilite, de la néphéline, de la sodalite (Ganino and Libourel, 2017, et références associées). Des phyllosilicates ont été observés, associés à des chondres ou des inclusions sombres ("dark inclusions") (Krot et al., 2006). Efremovka est ainsi une météorite provenant d'un corps parent ayant subi peu d'altération et un faible métamorphisme. Néanmoins, Efremovka aurait subi plusieurs chocs à haute pression (21 GPa) (Nakamura, 2000), la température ayant pu augmenter jusque 800 °C. Cela aurait mené au l'aplatissement et à la fusion partielle de certains composants d'Efremovka (Acquadro et al., 2018).

Malgré le fait qu'Efremovka soit une météorite dont les composants ont subi différents impacts et du métasomatisme et/ou de l'altération aqueuse suivie de métamorphisme, l'altération reste limitée. Les informations enregistrées par les inclusions réfractaires ont ainsi pu être conservées.

Pour contraindre au mieux la présence de phases d'altération potentiellement nébulaires, la thèse a porté principalement sur l'étude des phases présentes au sein des xénolithes d'une CAI composée d'Efremovka (Chapitre 4). Comme dit précédemment, une fois que des phases d'altération potentiellement nébulaires seront observées, leur rapport D/H sera mesuré. La section suivante explique en quoi la

mesure de ce rapport est pertinente pour rechercher des phases d'altération nébulaires.

1.5 D/H : traceur des phases d'altération nébulaires

1.5.1 D/H dans le système solaire actuel

L'hydrogène comporte trois isotopes : l'hydrogène ^1H , le deutérium ^2H (noté D) et le tritium ^3H . Le tritium étant radioactif avec une période de demi-vie très courte (12 ans), nous ne nous intéressons qu'à H et D qui sont deux isotopes stables formés lors du big bang. Pour commencer, on peut faire l'état de l'art sur le rapport D/H des différents corps du système solaire.

Le Soleil, principalement constitué de dihydrogène représente à plus de 99% la masse du système solaire. Déterminer le rapport D/H de l'hydrogène moléculaire du Soleil revient ainsi à déterminer celle de la nébuleuse protosolaire. La composition du vent solaire implanté dans le sol lunaire (Geiss and Gloeckler, 1998) a ainsi permis de définir un rapport D/H porté par l'hydrogène moléculaire dans la nébuleuse protosolaire de $(0,2 \pm 0,05) \times 10^{-4}$. Cette valeur est cohérente avec le rapport D/H de l'hydrogène moléculaire des planètes géantes gazeuses (Mahaffy et al., 1998; Pierel et al., 2017). Cette valeur est bien inférieure au rapport D/H terrestre moyen de l'eau qui est de $1,49 \times 10^{-4}$ (Lécuyer et al., 1998), celui des océans étant à $1,56 \times 10^{-4}$.

Alexander et al. (2012) et Piani and Marrocchi (2018) ont permis d'obtenir les rapports D/H de l'eau d'altération des météorites de type CR, CM et CV variant de $0,87 \times 10^{-4}$ à $1,44 \times 10^{-4}$. Certaines comètes de la famille de Jupiter ont aussi un D/H similaire à celui de la Terre alors que la majorité a un D/H plus élevé (Eberhardt et al., 1995; Bockelée-Morvan et al., 1998; Meier, 1998; Hutsemékers et al., 2008; Villanueva et al., 2009; Biver et al., 2006; Hartogh et al., 2011) comme 67P/Churyumov-Gerasimenko visitée par la mission Rosetta (Altwegg et al., 2015).

Pour comprendre pourquoi certains corps du système solaire sont plus enrichis en D qu'en H par rapport à d'autres il faut comprendre les processus de fractionnement isotopiques qui ont pu avoir lieu au tout début du système solaire. En effet, l'étude des nuages moléculaires nous montre qu'il est possible d'atteindre de très forts enrichissement en D menant à des D/H de 10×10^{-4} à 800×10^{-4} (Coutens et al., 2012; Liu et al., 2011) dans le système solaire jeune. Les processus à l'origine de ces fractionnements sont présentés ci-après.

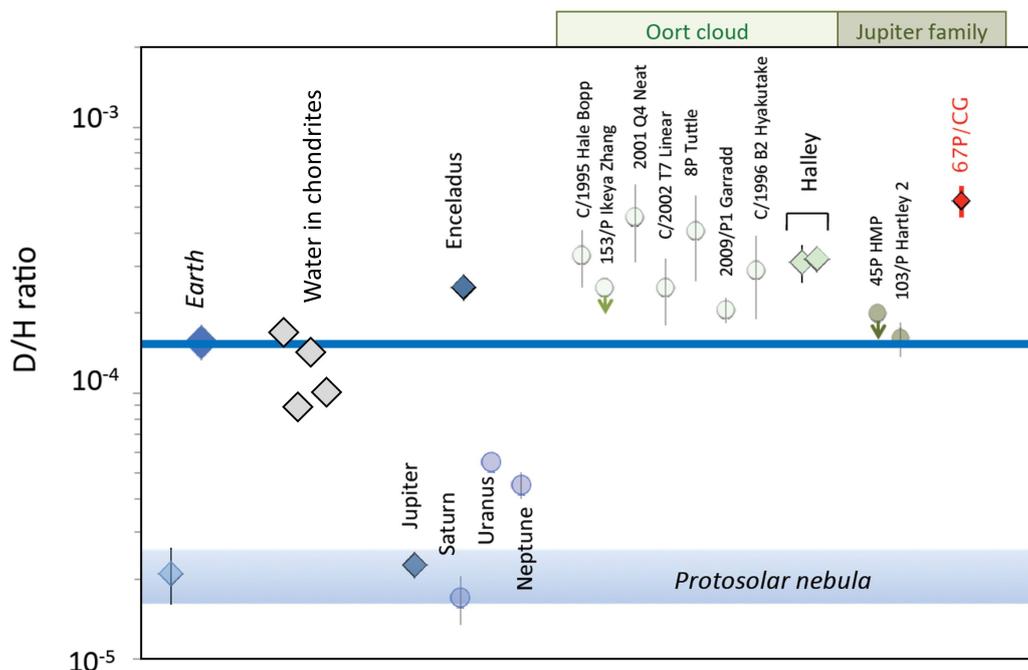


FIGURE 1.25 – Compilation faite par Altwegg et al. (2015) des rapports D/H dans tous les corps du système solaire. Les rapports D/H de l’eau des chondrites obtenus par Alexander et al. (2012) et Piani and Marrocchi (2018) ont été rajoutés.

1.5.2 Processus de fractionnement

Notation

Par convention, le rapport D/H peut être écrit sous forme δD :

$$\delta D = ((D/H)/(D/H)_{SMOW} - 1) \times 1000 \quad (1.8)$$

où $(D/H)_{SMOW}$ est le rapport D/H de référence de l’eau des océan, SMOW signifiant « Standard Mean Ocean Water ».

Les processus de fractionnement peuvent être séparés en deux groupes, les processus ayant lieu à l’équilibre et les processus liés à des effets cinétiques.

A l'équilibre

Les fractionnements isotopiques sont contrôlés par des réactions enrichissant dans des molécules un isotope par rapport à un autre. Les isotopes ayant par définition le même comportement chimique, le fractionnement va dépendre de leur différence de masse. En effet, un isotope plus lourd crée des liaisons plus difficiles à dissocier qu'un isotope léger. De plus la difficulté à dissocier une molécule comportant un isotope lourd par rapport à une molécule comportant un isotope léger dépend de la température. A haute température, il sera plus facile de dissocier les liaisons créées par l'isotope lourd. Ainsi les réactions ayant lieu à basse température mèneront à des fractionnements isotopiques plus forts qu'à plus haute température.

Brown and Millar (1989) ont modélisé les réactions présentes dans le nuage moléculaire. Ils ont ainsi trouvé que la réaction entre les ions H_3^+ et les molécules HD [1.9] permettait d'expliquer les enrichissements en D. En effet, aux températures du nuage moléculaire (< 50 K), la formation de H_2D^+ est favorisée alors que la réaction inverse est inhibée à basse température, impliquant l'augmentation de H_2D . Les réactions ayant lieu dans le gaz mènent ainsi à un rapport D/H de l'eau élevé qui peut atteindre 10^{-3} (Roberts and Millar, 2000).



A plus haute température (> 100 K) l'eau s'équilibre isotopiquement avec l'hydrogène moléculaire [1.10] (Geiss and Reeves, 1981) d'autant plus efficacement que la température augmente (Richet et al., 1977; Yang et al., 2013; Thi et al., 2010). Ainsi à 1000 K, le rapport D/H de l'eau sera le même que celui du dihydrogène alors qu'à plus basse température, le rapport D/H de l'eau sera plus élevé que celui du dihydrogène.



Cela est traduit par le facteur de fractionnement noté α égal au rapport D/H d'une espèce divisé par le rapport D/H d'une autre espèce. Ainsi si le rapport D/H associé à H_2 est le même que celui de H_2O , on aura $\alpha = 1$. Yang et al. (2013) a affiché différentes évolutions de α modélisées pour la réaction [1.10] et a montré que α suit une évolution en $A + B/T$ avec A et B des constantes, en accord avec Richet et al. (1977).

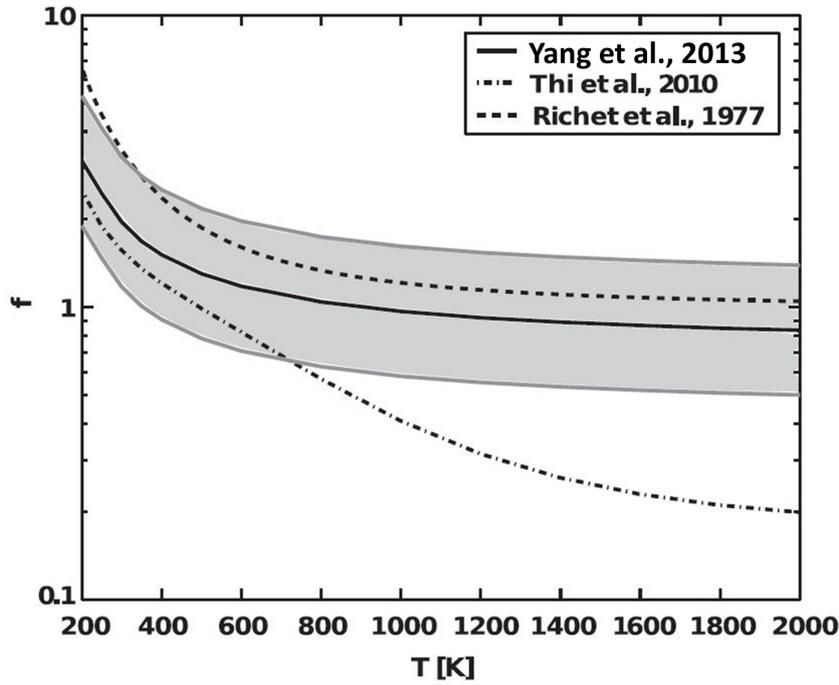


FIGURE 1.26 – Evolution du facteur de fractionnement isotopique à l'équilibre entre l'eau et le dihydrogène en fonction de la température calculé dans différentes études (Richet et al., 1977; Yang et al., 2013; Thi et al., 2010).

Cinétique

Les fractionnements cinétiques sont dus à des processus unidirectionnels, rapides et incomplets comme la diffusion, l'évaporation, ou les réactions de dissociation.

Pour des processus cinétiques, le facteur de fractionnement α correspond à la racine de la masse de l'isotope (ou isotopologue) léger divisée par celle de l'isotope (ou isotopologue) lourd. Par exemple, pour un processus d'irradiation électronique, les isotopes fractionnant l'un par rapport à l'autre sont H et D. Le facteur de fractionnement correspond ainsi à $\alpha = \sqrt{1/2}$ (Roskosz et al., 2016). Le facteur de fractionnement α peut être inclus dans l'équation de Rayleigh qui permet de prédire le D/H d'une phase résiduelle subissant par exemple un processus de fractionnement cinétique, ayant un certain D/H originel :

$$D/H_{\text{résiduel}} = D/H_{\text{initial}} \times f^{\alpha-1} \quad (1.11)$$

$$\iff \delta D_{\text{résiduel}} = \delta D_{\text{initial}} + (1000 + \delta D_{\text{initial}}) \times (f^{\alpha-1} - 1) \quad (1.12)$$

où f est la fraction résiduelle de l'espèce porteuse d'hydrogène.

1.5.3 Evolution du D/H dans le système solaire

Des modélisations de la nébuleuse protosolaire ont permis d'avoir une idée de la façon dont laquelle le rapport D/H a pu évoluer (Drouart et al., 1999). Elles indiquent que des grains de glace interstellaire, ayant des rapports D/H très élevés (10^{-3}) sont vaporisés une fois rentrés dans la nébuleuse, ce qui mène à une eau riche en D. Celle-ci s'équilibre alors avec l'hydrogène moléculaire plus efficacement lorsque la température augmente (Richet et al., 1977). La température refroidissant, des grains de glace condensent enregistrant le D/H local. Cela mène à un gradient où plus on est proche du Soleil, plus le D/H est faible.

Suivant ce modèle on peut s'attendre à ce que les comètes, formées loin du Soleil présentent des rapports D/H très élevés. Néanmoins, certaines comètes présentent un rapport D/H presque terrestre. Des modèles plus complexes d'évolution du D/H que celui de Drouart et al. (1999) ont alors été menés. Yang et al. (2013) ont par exemple pris en compte l'expansion visqueuse du disque dans leur modèle. Cela permet d'apporter de la glace ayant un rapport D/H très bas des régions internes vers les régions externes pendant l'effondrement du nuage moléculaire. Lorsque l'expansion visqueuse s'arrête, ce qui correspond à l'arrêt de l'effondrement du nuage, plus aucun matériel n'est emmené de l'intérieur vers l'extérieur du disque. La turbulence redonne alors une évolution monotone du rapport D/H. Ces observations suggèrent donc que les comètes ayant un faible rapport D/H ont enregistré la glace provenant des régions internes lorsque le nuage moléculaire s'effondrait encore.

La prise en compte dans les modèles des phénomènes d'accrétion soudaine nommés « explosions FU Orionis » notamment provoqués par la présence de zone morte dans le disque permet aussi d'apporter de l'eau pauvre en D dans les régions externes (Owen and Jacquet, 2015). Owen and Jacquet (2015) ont aussi remarqué que la prise en compte des zones mortes mène à une zone d'équilibre entre l'eau et l'hydrogène moléculaire plus importante (1-3 AU). Ces différentes études permettent ainsi d'apporter des contraintes sur les processus ayant pu amener de la glace avec un rapport D/H très bas dans les régions externes.

Une étude menée par Thi et al. (2010) s'est focalisée quant à elle sur la région interne du disque. Prenant en compte des processus de fractionnement entre molécules neutres sous-estimés dans d'autres modèles, ils ont montré que la formation préférentielle de OD par rapport à la formation de OH permettait d'atteindre des rapports D/H de l'eau très élevés dans les régions internes du disque.

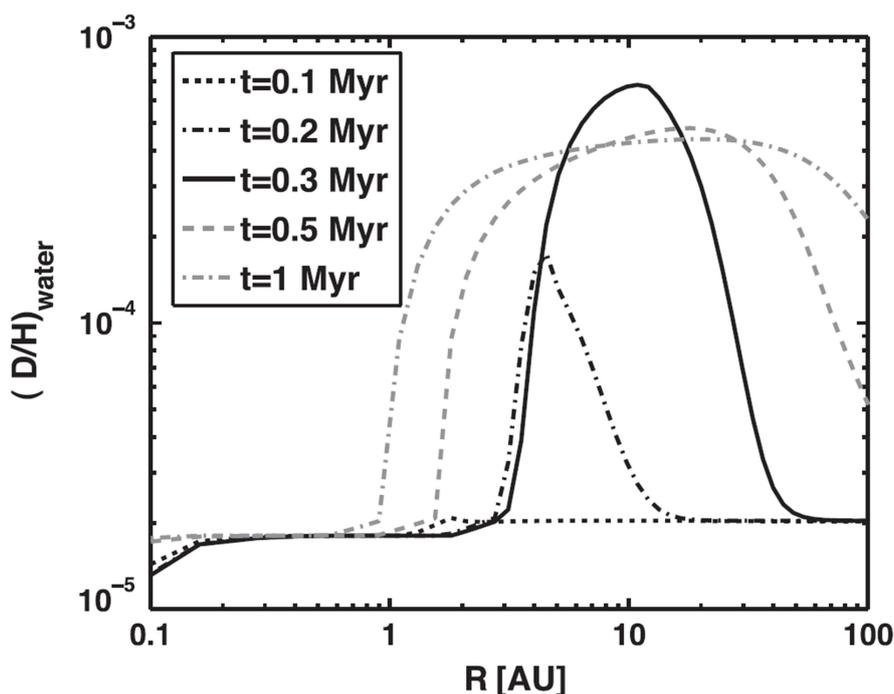


FIGURE 1.27 – Evolution du rapport D/H de l'eau en fonction de la distance par rapport à la proto-étoile à différentes périodes (Yang et al, 2013).

Toutes ces études montrent que l'évolution du rapport D/H de l'eau dans le système solaire jeune résulte de l'héritage du nuage moléculaire, de l'échange isotopique dans le disque ainsi que des phénomènes de transport. Même si l'évolution du rapport D/H n'est pas monotone lors de l'effondrement du nuage, la mesure du rapport D/H combinée à d'autres observations peut se révéler déterminante pour comprendre l'origine de l'eau dans certains objets. En effet, les processus de fractionnements étant efficaces dans le système solaire jeune et très peu dans les chondrites et sur la Terre, le rapport D/H peut définir au premier ordre le contexte dans lequel se sont formées des phases hydratées ou hydroxylées.

En conclusion, si on mesure le rapport D/H dans des phases potentiellement nébuleuses, différents cas sont possibles. (i) Le premier est de trouver un rapport D/H chondritique. Cela ne permettrait pas de trancher si l'altération s'est faite dans la nébuleuse ou au sein de l'astéroïde, même si une origine astéroïdale serait plus probable. Le deuxième cas possible est de trouver des rapports D/H très élevés ou très bas par rapport aux valeurs chondritiques. (ii) Si le rapport D/H est élevé, il faudra vérifier que ce rapport n'a pas été obtenu par des fractionnement de Rayleigh, comme de l'irradiation électronique (Roskosz et al., 2016) (pouvant avoir lieu dans la nébuleuse), ou des processus d'oxydation (Alexander, 2017) (pouvant avoir lieu sur l'astéroïde). Si c'est le cas, il faudra calculer le rapport D/H avant fractionnement isotopique. Si ceci n'est pas possible, on ne pourra pas conclure. Si le rapport D/H sont trop élevées pour être expliquées par des fractionnements

isotopiques classiques, alors cela signifiera que la phase d'altération a enregistré un rapport D/H élevé lors de leur formation. (iii) A l'inverse si le rapport D/H est très bas, cela signifiera que la CAI s'est formée dans un milieu où l'eau était pauvre en D, possiblement près du proto-Soleil. L'implantation du vent solaire pourrait aussi expliquer un faible rapport D/H.

L'objectif de la thèse est de mesurer le rapport D/H de phases d'altération potentiellement nébulaires pour contraindre l'environnement dans lequel elles se sont formées. Les phases d'altération qui ont été étudiées dans cette thèse se situent dans une CAI composée nommée E101.1 provenant de la météorite Efremovka du groupe CV3_{red} ayant peu subi d'altération aqueuse. La texture des phases secondaires suggère qu'elles se sont formées avant l'accrétion de la CAI sur le corps parent (El Goresy et al., 2002; Aléon et al., 2018). Une étude pétrologique et texturale au microscope électronique à transmission a été réalisée pour confirmer cette hypothèse. Ces phases étant inframicrométriques et très peu hydratées, un développement analytique pour savoir dans quelles conditions mesurer le rapport D/H à la NanoSIMS a d'abord été réalisé avant de mesurer le rapport D/H des phases présentes dans E101.1.

Le chapitre suivant présente les instruments et les conditions d'analyse utilisés pendant la thèse.

Chapitre 2

Instrumentation

2.1	Préparation d'échantillons	49
2.2	Microscopie électronique	52
2.2.1	Principe	52
2.2.2	Description des microscopes électroniques à balayage	54
2.2.3	Conditions d'analyse et de traitement de données	55
2.2.4	Microscope électronique à transmission	56
2.2.4.1	Description	56
2.2.5	Conditions d'analyse et traitement de données	58
2.3	Microspectroscopie infrarouge et Raman	59
2.3.1	Principe	59
2.3.2	Microspectroscopie IR	60
2.3.2.1	Spectroscopie IR à transformée de Fourier	60
2.3.2.2	Description	62
2.3.2.3	Conditions d'analyse et traitement de données	63
2.3.3	Microspectroscopie Raman	65
2.3.3.1	Conditions d'analyse et traitement de données	65
2.4	NanoSIMS	65
2.4.1	Principe	65
2.4.2	Description	66
2.4.2.1	Source	69
2.4.2.2	Colonne primaire	69
2.4.2.3	Colonne secondaire	70
2.4.2.4	Spectromètre de masse	71
2.4.2.5	Détection	72
2.4.2.6	Caractéristiques	73
2.4.3	Conditions d'analyse et traitement de données	73

2.1 Préparation d'échantillons

Les différentes études faites pendant la thèse ont nécessité la préparation de sections polies et de sections ultraminces nommées FIB (Focused Ion Beam). Les protocoles de préparation de ces deux types d'échantillon sont décrits ci-dessous.

Sections polies

L'étude de l'hydrogène dans des minéraux contenant une faible concentration en eau a nécessité des préparations en section polie, notamment de standards, avec le moins d'eau possible lors du processus de polissage mais aussi lors de l'enrobage. Pour cela, différentes méthodes ont été utilisées. Les sections ont soit été déposées dans de l'indium soit enrobées dans un minimum de résine.

Pour le dépôt dans l'indium, les sections ont préalablement été polies avec du carbure de silicium avant d'être polies avec de la pâte de diamantée jusqu'au $\frac{1}{2}$ μm ou $\frac{1}{4}$ μm selon la dureté de l'échantillon en lubrifiant avec de l'éthanol. Chaque section polie a ensuite été déposée dans de l'indium chauffé à 210 °C (supérieur à la température de fusion de l'indium) lui-même placé dans une bague en aluminium.

L'enrobage dans un faible volume de résine a nécessité de percer un trou d'environ 1 mm³ dans des plots en Al. De la résine (epoxy) y a ensuite été injectée à l'aide d'une pipette. La section a enfin été déposée dans la résine encore liquide. Une fois la résine solidifiée, le polissage a été réalisé suivant le même protocole que celui défini précédemment.

E101.1, principal objet d'étude de la thèse, est enrobée dans de la résine dans un plot en plexiglas. Pour l'étude inframicrométrique au microscope électronique à transmission (MET) et à la NanoSIMS, des sections FIB d'E101.1 et de standards, dont le protocole est présenté ci-dessous.

Sections FIB

Les sections FIB ont été réalisées dans un microscope FEI Strata DB 235 (IEMN) par David Troadec. Ce microscope permet de générer des ions Ga⁺. Ces ions, une fois accélérés, servent à arracher des particules d'un échantillon et éroder l'échantillon selon la forme et la profondeur souhaitée. L'érosion est d'autant plus forte que les ions sont accélérés. Le protocole de préparation des sections FIB réalisées pendant la thèse est présenté ci-dessous pour les sections analysées directement au MET d'une part, et directement à la NanoSIMS d'autre part, avec ou sans couplage avec l'infrarouge et le MET.

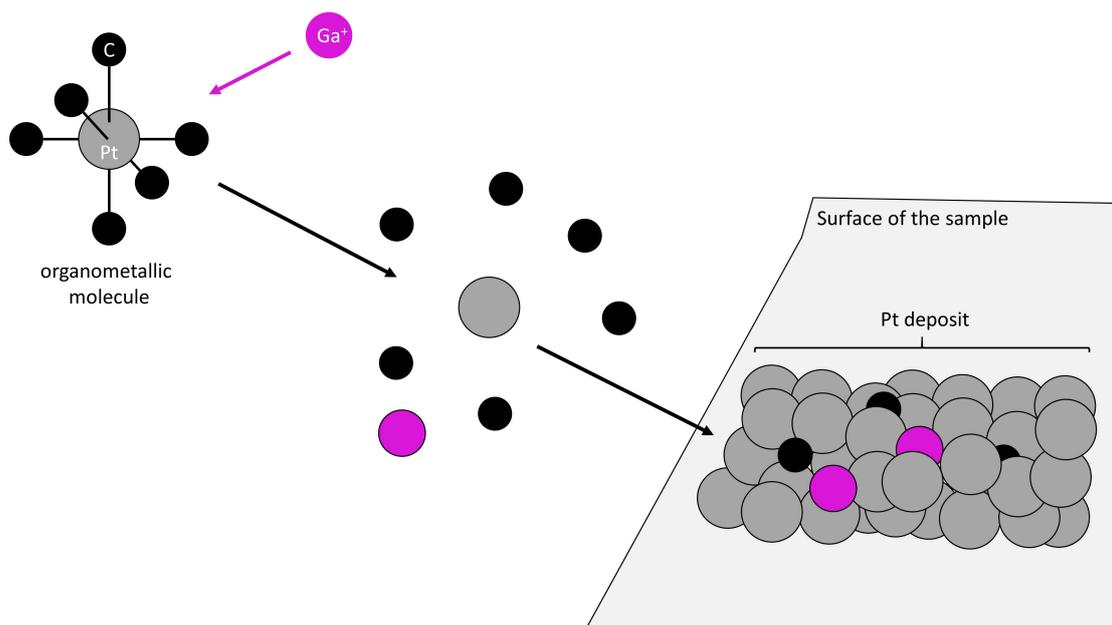


FIGURE 2.1 – Schéma de la cassure des liaisons d'une molécule métallo-organique par bombardement d'ions Ga^+ , et du dépôt de Pt à la surface d'un échantillon. Le dépôt de Pt contient des impuretés de Ga et de C.

La première phase consiste à déterminer une zone d'intérêt de quelques microns de largeur sur une longueur d'une dizaine de microns. Une fois déterminée, une couche de Pt d'une épaisseur de quelques centaines de nm est déposée sur cette zone. Pour cela, des ions Ga^+ bombardent des molécules métallo-organiques contenant du Pt et du C (Figure 2.1). Cela aura pour effet de casser les liaisons entre le Pt et le C et de libérer les particules de Pt qui pourront se déposer sur la zone souhaitée. Le dépôt de Pt peut contenir environ 25 at% de C et environ 25 at% de Ga (Tao et al., 1990), la proportion de Pt ne représentant que 50 at%.

Une fois le dépôt de Pt réalisé, le faisceau d'ions Ga^+ de 30 keV bombarde la zone adjacente du dépôt de Pt, avec un angle de 17° par rapport à la normale de l'échantillon, pour réaliser des tranchées d'environ $10\ \mu\text{m}$ de profondeur. Le bombardement final se fait avec un angle de 52° . La section FIB est ensuite soudée à une aiguille avec du Pt pour extraction.

Pour analyse au MET, la section FIB est transportée sur une demi-grille en Cu et soudée à celle-ci avec du Pt. La section peut être soudée sur ce qu'on appelle une grille en Cu en forme de I présentée Figure 2.2, mais peut aussi être déposée dans une grille en Cu en forme de M ou la section est déposée dans le creux du M. Cette dernière configuration a souvent été réalisée car elle présente moins de risque de perte, étant protégée par deux barreaux en Cu. La section FIB est ensuite affinée par des ions Ga^+ de 4 keV jusqu'à avoir une

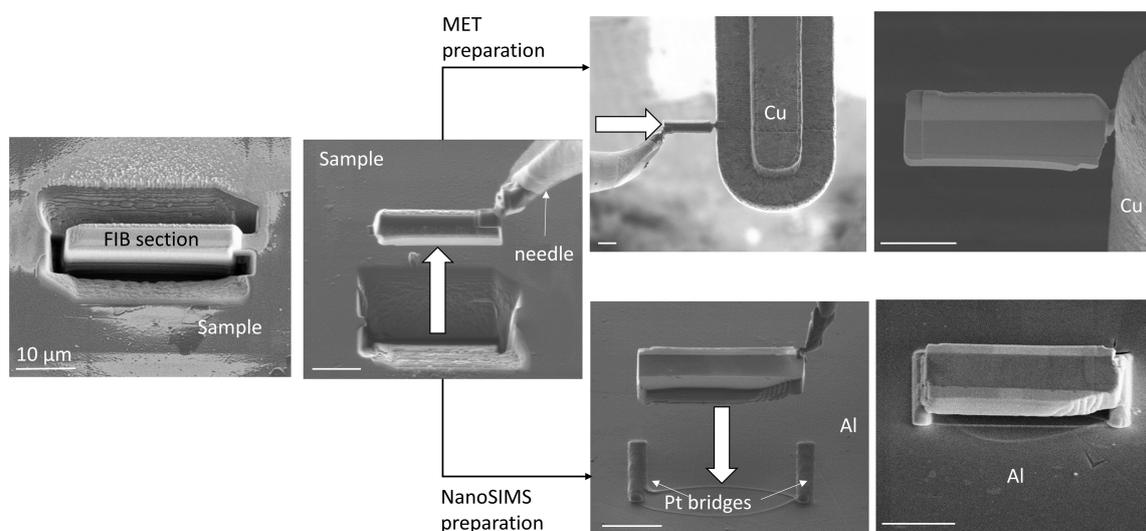


FIGURE 2.2 – Images en électrons secondaires de chaque étape de la préparation d’une section FIB. a) Tranchées faites par le bombardement d’ions Ga^+ . La zone d’intérêt au centre est protégée par une couche de Pt. b) Extraction à l’aide d’une aiguille de la section FIB. c) Section FIB déposée sur une grille MET à laquelle elle est soudée par du Pt. d) Affinage de la section FIB pour atteindre une épaisseur qui permet aux électrons de traverser la section FIB (100 nm). e) La section FIB est déposée sur 2 ponts en Pt. f) La section FIB une fois déposée peut être récupérée. La barre d’échelle est de 10 μm dans chaque image.

épaisseur de 100 nm. L’utilisation d’ions Ga^+ faiblement énergétiques permet de limiter les dommages comme l’amorphisation et l’implantation d’ions Ga^+ (Volkert and Minor, 2007; Mayer et al., 2007).

Pour l’analyse à la NanoSIMS, nous avons choisi de ne pas suivre le protocole de précédentes études d’imagerie de section FIB (Carpenter et al., 2013; Floss et al., 2014; Le Guillou et al., 2013; Groopman et al., 2014; Penen et al., 2016). En effet, leur préparation de sections FIB d’une épaisseur de 100 nm déposées sur une grille en Cu présentait plusieurs désavantages :

- risque de perte élevé (vibrations de la section FIB),
- faible épaisseur pour analyse,
- difficulté de reproduire les mêmes conditions d’analyse pour bien standardiser les analyses,
- difficulté de faire la mise au point ,
- difficulté de se déplacer d’un échantillon à un autre.

TABLE 2.1 – Liste de toutes les sections FIB réalisées pendant la thèse avec une longueur de 10 à 15 μm et une longueur de 5 à 8 μm . Les différents standards utilisés sont spécifiés dans la partie développement analytique.

épaisseur	Support	Analyse	Nombre et échantillons
100 nm	Cu (forme en I)	MET	3 dans E101.1
100 nm	Cu (forme en M)	MET	6 dans E101.1
1-2 μm	Plot en Al sans ponts en Pt	NanoSIMS	16 de différents standards
500 nm	Plot en Al avec ponts en Pt	NanoSIMS	1 d'un standard
2 μm	Plot en Al avec ponts en Pt	NanoSIMS	7 de différents standards
2 μm	Plot en Al avec ponts en Pt	NanoSIMS	5 dans E101.1

Nous avons donc opté pour une nouvelle préparation. La section FIB une fois extraite est transportée et déposée sur un plot en Al préalablement poli. La section est ensuite soudée avec du Pt aux extrémités de la section. Pour coupler les analyses NanoSIMS avec d'autres analyses, certaines sections ont été déposées non pas directement sur le plot Al mais sur des « ponts » en Pt formés sur le plot en Al (Figure 2.2). Cela a l'avantage de pouvoir récupérer la section FIB, la réaffiner et l'analyser soit au microscope infrarouge soit au MET si on l'affine jusque 100 nm (voir Chapitre 3). Ce protocole a été mis au point en amont de la thèse et fait l'objet d'une publication en préparation (Aléon et al., en prép.). La liste de toutes les sections réalisées est présente Table 2.1. Les sections FIB analysées dans une même session de mesures ont été déposées sur le même plot en Al.

2.2 Microscopie électronique

2.2.1 Principe

La microscopie électronique permet l'analyse chimique et texturale d'un matériau à l'échelle micrométrique à nanométrique à travers l'interaction entre les électrons et la matière. Dans un matériau, les électrons peuvent interagir sans perte d'énergie, élastiquement, ou avec perte d'énergie, inélastiquement.

Les électrons ayant des interactions élastiques sont les électrons ayant des interactions coulombiennes avec le nuage électronique ou le noyau. Dans le cas de l'interaction avec

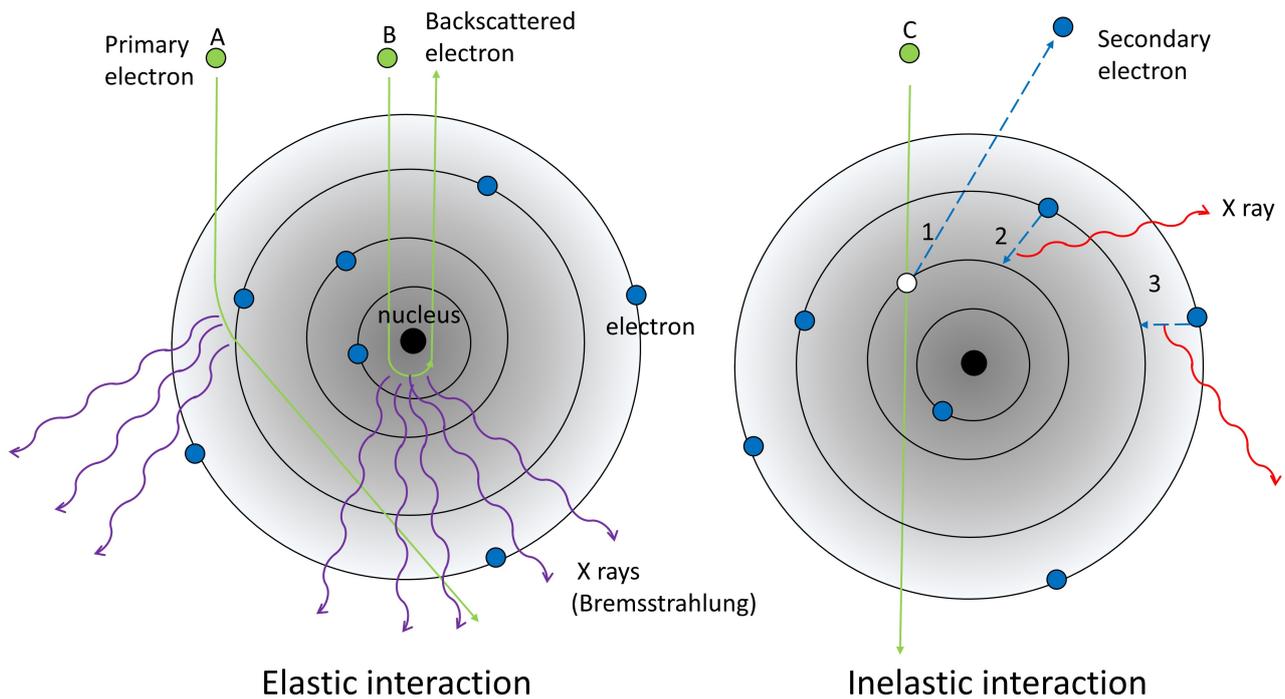


FIGURE 2.3 – Récapitulatif des interactions élastiques et inélastiques d'un électron primaire et d'un atome. Lors d'une interaction élastique (sans perte d'énergie), l'électron primaire (A,B) est plus ou moins dévié. Les électrons rétrodiffusés proviennent de l'interaction entre un électron primaire (B) et le noyau. Lors du changement de trajectoire de l'électron primaire, des photons, notamment des rayons X, sont émis. Ces derniers forment ce qu'on appelle le Bremsstrahlung. Lorsque l'électron primaire (C) transfère de l'énergie à d'autres électrons, des électrons secondaires peuvent être éjectés du nuage électronique. L'atome est alors ionisé. Les électrons des couches électroniques supérieures comblent la lacune électronique. Des rayons X sont ainsi émis.

Le nuage électronique la déviation est faible, alors que lors de l'interaction avec le noyau la déviation est forte, avec un angle de déviation pouvant aller jusqu'à 360° par rapport à l'angle incident. Ces derniers électrons sont dits rétrodiffusés. Cette déviation électronique induit un rayonnement synchrotron. Les phénomènes d'absorption à l'intérieur même de l'échantillon et dans le détecteur mènent à un signal de fond nommé Bremsstrahlung.

Dans le cas d'interactions inélastiques, les électrons primaires peuvent libérer de l'énergie aux atomes cibles, leur permettant d'éjecter des électrons de leur nuage électronique. Ces électrons sont dits secondaires et sont de faible énergie. Cela induit une ionisation, c'est-à-dire que l'électron passe d'un état d'énergie au repos à un état d'énergie excité. Par conséquent, un retour à l'équilibre a lieu ce qui a pour conséquence l'émission de photons X dont l'énergie révèle la nature de l'élément initialement excité. L'énergie libérée lors du retour à l'équilibre permet à un électron d'une couche supérieure d'être éjecté. Celui-ci est nommé électron Auger.

Pour un échantillon épais, les électrons secondaires proviennent des premières couches atomiques de l'échantillon. En effet, ceux provenant des couches plus profondes sont rapidement absorbés étant de faible énergie. Les électrons secondaires donnent ainsi une information sur la topographie de l'échantillon. Au contraire, les électrons rétrodiffusés, étant de plus forte énergie, proviennent de couches plus profondes dans une zone nommée poire d'interaction. Celle-ci évolue en taille selon les éléments présents et l'énergie du faisceau incident. Elle est généralement de l'ordre du micron. Malgré la moins bonne résolution spatiale, ces électrons donnent une information sur la chimie de l'élément analysé. En effet, la probabilité de rétrodiffusion est plus forte lorsque le l'élément est plus lourd. Les photons X de la poire d'interaction sont émis de façon isotrope. Leur bonne détection dépend de l'angle de collecte qui minimise les phénomènes d'absorption.

2.2.2 Description des microscopes électroniques à balayage

Le microscope à balayage (MEB) consiste à balayer un faisceau d'électrons à la surface d'un échantillon pour reconstruire une image des électrons et photons X résultant de l'interaction entre les électrons et l'échantillon.

Le faisceau d'électrons est formé à partir d'un canon à électron constitué d'une cathode, généralement un filament tungstène, et d'une anode. Les électrons sont créés par chauffage de la cathode et sont accélérés par la différence de potentiel entre un cylindre Wehnelt, présent autour de la cathode, et l'anode. Le faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon via des déflecteurs et des lentilles électromagnétiques. Un octopôle assure la focalisation du faisceau et l'absence d'astigmatisme. Le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon via des déflecteurs. Enfin plusieurs détecteurs sont présents dans la chambre d'analyse : (i) un détecteur d'électrons rétrodiffusés est situé autour de l'axe du faisceau incident, (ii) un détecteur d'électrons secondaires et enfin (iii) un détecteur de photons X est placé avec un certain angle par rapport à l'échantillon. Celui-ci peut être de deux natures différentes. Il peut être à dispersion d'énergie, ce qui permet de détecter tous les photons X en même temps mais avec une faible sensibilité ou alors il peut être à dispersion de longueur d'onde, où la détection se fait élément par élément. Dans ce dernier cas, l'acquisition est plus lente mais permet une meilleure sensibilité et une meilleure séparation des éléments.

2.2.3 Conditions d'analyse et de traitement de données

Pendant la thèse, trois types de microscopes ont été utilisés : le MEB TESCAN Vega 2LSU (IMPMC), le MEB FEG Zeiss ULTRE55 (IMPMC) et SUPRA 55 VP (ENS Paris), la microsonde électronique CAMECA SX-FIVE (Camparis). Les deux premiers microscopes ont servi à faire de l'imagerie. La microsonde électronique a servi à faire de la quantification chimique. Pour évacuer le surplus de charge à la surface des échantillons causé par le bombardement électronique, les échantillons ont tous été métallisés avec une couche de 20 nm de carbone.

MEB TESCAN VEGA 2LSU

Le MEB TESCAN Vega 2LSU à filament tungstène du MNHN a été utilisé pour faire de l'imagerie en électrons rétrodiffusés avec une tension d'accélération de 15 kV. Des analyses chimiques ponctuelles (détectant 500 000 coups) et des cartographies chimiques ont aussi été réalisées grâce au détecteur EDS BRUKER (Si(Li)) ayant une résolution spectrale de 133 eV, avec une tension d'accélération de 15 kV. Les échantillons ont toujours été sous vide à moins de 10×10^{-3} mbar. La distance de travail utilisée était de 15,4 mm. L'astigmatisme et les aberrations sphériques ont été minimisées par l'alignement du faisceau d'électrons avant chaque session.

ZEISS ULTRA55 – SUPRA55 VP

Le MEB ULTRA55 de l'IMPMC et le MEB SUPRA55 VP du laboratoire de géologie de l'ENS Paris ont été utilisés pour faire des images plus fines qu'au MEB TESCAN, et d'acquies des cartographies chimiques avec un meilleur rapport signal/bruit. En effet, leur source électronique est à émission de type FEG-Schottky ce qui permet d'accroître considérablement la densité du faisceau d'électrons et donc le nombre de photons X qui découlent de l'interaction entre les électrons et le faisceau d'électrons. Des images en électrons rétrodiffusés avec un détecteur de type ASB ont été acquies à une tension de 5 à 15 kV. La faible tension d'accélération de 5 kV a été utilisée pour diminuer au maximum la poire d'interaction et maximiser la résolution spatiale. Les cartographies ont été acquies à 15 kV. Le détecteur EDS Bruker avec une résolution spectrale de 123 eV été utilisé. L'astigmatisme et les aberrations sphériques ont été minimisées par l'alignement du faisceau d'électrons avant chaque session.

Pour obtenir des concentrations des éléments à partir des spectres en énergie (EDS), la méthode de Cliff-Lorimer a été utilisée après soustraction du Bremsstrahlung via le logiciel

ESPRIT développé par Bruker. La méthode est basée sur l'équation suivante :

$$C_A/C_B = k_{AB}I_A/I_B \quad (2.1)$$

où C_i est la concentration en élément I , I_i l'intégration du pic de l'élément i et enfin k_{AB} est le facteur de Cliff-Lorimer ou facteur de sensibilité. Celui-ci varie selon l'absorption des éléments au sein de l'échantillon et selon le détecteur EDS utilisé (Zanetta et al., 2019). Cette méthode permet de remonter à la concentration en élément sans avoir besoin de standard.

CAMECA SX-FIVE

La microsonde électronique CAMECA SX-FIVE de la plateforme CAMPARIS est équipée d'une source LaB_6 , d'un détecteur d'électrons secondaires, ainsi que de cinq spectromètres en dispersion de longueur d'onde (WDS - Wavelength Dispersive Spectroscopy). Cela permet d'avoir une très bonne résolution spectrale et de mesurer des concentrations jusqu'à 50 ppm. Une tension d'accélération de 15 kV a été utilisée. La densité du faisceau d'électrons étant très forte, menant à une intensité couramment utilisée de 10 nA, une défocalisation du faisceau et une baisse de l'intensité a parfois été appliquée ponctuellement sur les minéraux fragiles, comme ceux riches en Na, pour ne pas les dégrader.

La méthode de quantification est basée sur la mesure de standards qui permet d'associer une concentration à un pic d'un élément intégré.

2.2.4 Microscope électronique à transmission

Le microscope électronique à transmission (MET) consiste à analyser une section transparente aux électrons, d'une épaisseur de 100 nm, et à étudier les électrons après interaction avec l'échantillon. Seuls les électrons traversant l'échantillon sont détectés.

2.2.4.1 Description

Le faisceau d'électrons est formé de la même manière que dans un MEB. La particularité est que les électrons sont accélérés jusque 200 kV. La longueur d'onde des électrons étant alors de l'ordre de la distance interatomique, des phénomènes de diffraction peuvent apparaître et ainsi donner des informations sur la structure du matériau analysé.

Le faisceau est dirigé vers l'échantillon via des lentilles électromagnétiques, appelées

aussi condenseurs. A ce stade on peut choisir deux modes d'acquisition (Figure 2.4). Le premier est le mode microscope qui permet d'irradier la zone que l'on veut analyser. L'image sera ensuite reconstruite par la lentille objectif et la lentille de projection. C'est le mode TEM (Transmission Electron Microscope). Le second est un mode microsonde où le faisceau d'électrons est focalisé à la surface de l'échantillon et scanne, via des défecteurs la zone à analyser, sur le même principe que le MEB. C'est le mode STEM (Scanning TEM). Dans ce dernier cas, le diaphragme condenseur placé juste avant l'échantillon a une grande importance car il définit la taille du faisceau et donc la résolution spatiale de l'image. Plus il est fermé, plus le faisceau sera focalisé.

Après avoir traversé l'échantillon, le faisceau passe à travers une nouvelle lentille appelée objectif. En mode TEM, on peut avoir le choix entre deux modes d'acquisition : le mode imagerie et le mode diffraction. Ce dernier permet de mettre le plan focal dans le plan image. On a alors accès aux clichés de diffraction de la zone analysée. Un diaphragme de sélection permet de sélectionner et réduire la zone à analyser.

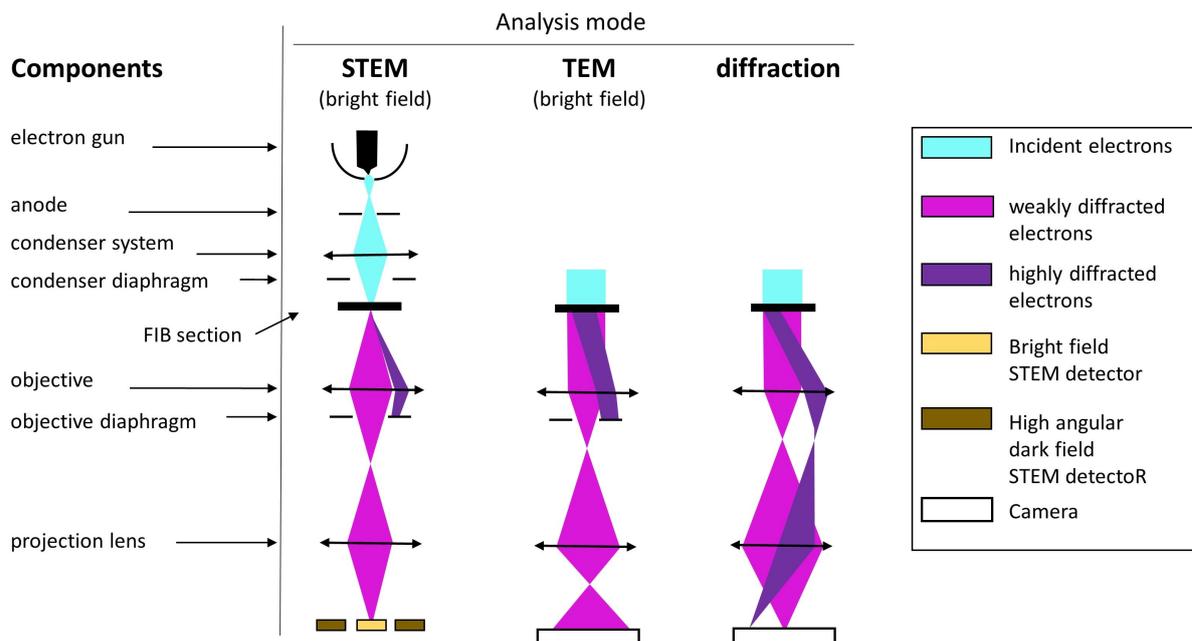


FIGURE 2.4 – Composants du MET et configuration dans 3 modes d'analyse possibles : STEM, TEM et diffraction.

Une fois le mode d'acquisition choisi, on peut enfin choisir quel type d'électron on veut détecter et donc imager. On peut collecter les électrons transmis ayant peu déviés après avoir traversé l'échantillon. Cela s'appelle le champ clair, car plus il y a d'électrons transmis, plus l'image est claire. On peut aussi détecter les électrons ayant diffracté à tra-

vers l'échantillon. On est alors en champ sombre. Ceux-ci sont déviés selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\vartheta \quad (2.2)$$

avec n un nombre entier définissant l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau incident, d la distance entre deux plans réticulaire et ϑ l'angle du faisceau incident par rapport à la normale de l'échantillon. Ainsi, pour des longueurs d'ondes très élevées, l'angle ϑ sera faible par rapport à l'axe optique. En mode STEM, des détecteurs collectent les électrons en champ clair et en champ sombre (HAADF) alors qu'en mode TEM, c'est une caméra. Le diaphragme objectif permet de limiter la collecte des électrons diffractés et n'est utilisé que pour réaliser des images de très haute résolution.

En mode STEM, l'image obtenue en champ sombre a un contraste dépendant de la chimie. Plus la couleur est claire, plus l'élément est lourd. Une faible épaisseur mène à une couleur sombre. C'est globalement le contraire pour une image en champ clair même si ce mode est moins dépendant de la chimie.

Un détecteur EDS permet de détecter les photons X. Une acquisition en mode TEM est possible mais l'imagerie n'est pas possible. Pour faire des images chimiques, il faut donc passer en mode STEM, où l'image est reconstruite sachant qu'un pixel correspond à un spectre EDS.

L'interaction entre les électrons et la matière peut induire des modifications de la cristallinité du matériau. Une procédure d'analyse est donc souhaitable pour éviter d'avoir des biais dans l'analyse de l'échantillon. Il est ainsi préférable de commencer en mode TEM pour acquérir des images et des clichés de diffraction. Dès que chaque cliché de diffraction est acquis, le mode STEM peut être utilisé pour avoir une image plus dépendante de la chimie.

2.2.5 Conditions d'analyse et traitement de données

Deux METs de l'IMPMC ont été utilisés pendant la thèse. Le MET à source LaB_6 et le MET à source FEG à une tension d'accélération des électrons de 200 kV. Le premier MET à source LaB_6 a permis de faire des images TEM en champ clair, STEM en champ clair, de la diffraction électronique ainsi que des cartographies chimiques grâce à un détecteur EDS JEOL. Le second MET à source FEG a permis de faire les mêmes analyses mais avec en plus des images STEM en champ sombre ce qui a été très utile pour se repérer dans les sections FIB analysées pendant la thèse, hétérogènes chimiquement. Des images en haute

résolution ont aussi été réalisées pour déterminer la taille des grains et voir si on pouvait déterminer des formes de joints de grains. Un spot de densité électronique peu intense (équivalent au spot 3 sur le MET FEG) a généralement été utilisé pour ne pas amorphiser les échantillons. De plus le mode TEM a été utilisé au maximum avant le mode STEM pour dégrader au minimum les échantillons avant analyse.

Les données de cartographie ont été traitées grâce au logiciel Analysis Station développé par JEOL. L'interface hyperspy a aussi permis de traiter des données mais a été appliqué tard dans la thèse à cause de la difficulté d'accès aux données brutes du détecteur EDS JEOL.

2.3 Microspectroscopie infrarouge et Raman

2.3.1 Principe

Pour comprendre l'information que nous apporte l'interaction entre une onde électromagnétique et la matière, il est nécessaire de discuter de l'énergie des molécules et de celle des ondes électromagnétiques. L'énergie d'une molécule, notée E , ne peut pas prendre n'importe quelle valeur, on dit qu'elle est quantifiée. E peut s'écrire comme la somme de différentes énergies :

$$E = E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (2.3)$$

avec E_{elec} l'énergie électronique dépendant du nombre d'électrons et de la forme de la molécule, E_{vib} l'énergie de vibration due aux vibrations des noyaux de la molécule et E_{rot} l'énergie de rotation de la molécule. On considère que E_{elec} a une énergie bien supérieure à E_{vib} qui a elle-même une énergie bien plus élevée que E_{rot} .

Il y a absorption lorsque l'énergie du rayonnement incident est similaire à la différence entre deux niveaux d'énergie d'une molécule par exemple. Autrement dit, il y a absorption quand :

$$h\nu = \Delta E \quad (2.4)$$

avec h la constante de Planck, ν la fréquence de l'onde électromagnétique et ΔE la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie.

Les ondes électromagnétiques utilisées dans un microscope en moyen infrarouge (2-20 μm) ayant une énergie similaire à celle de transition entre deux niveaux d'énergie vibrationnels, l'onde incidente peut être absorbée. Nous avons alors accès à des informations sur les liaisons chimiques des molécules. Le transfert d'énergie à la molécule va lui permettre d'entrer en vibration. Par exemple, les différents mouvements possibles pour la molécule d'eau (déformation et élongation symétriques ou déformation asymétrique), sont représentés Figure 2.5. Il faut noter que l'absorption n'est possible que si le moment dipolaire de la molécule change au cours de la transition d'énergie vibrationnelle. Dans le cas contraire, l'absorption ne peut pas être détectée.

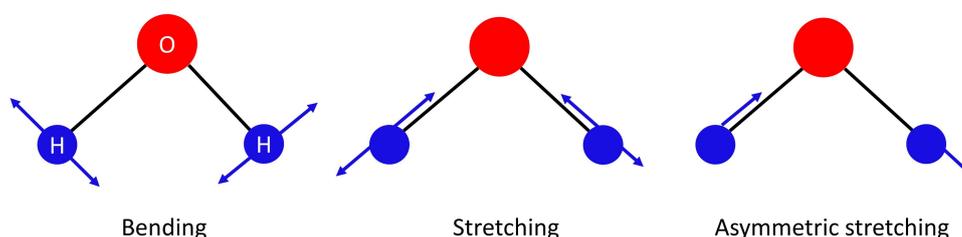


FIGURE 2.5 – Différentes vibrations possibles d'une molécule d'eau : déformation (bending) et élongation (stretching) symétrique et asymétrique.

Le rayonnement incident d'un microscope Raman (500-800 nm) peut mener à différentes interactions électromagnétiques (Figure 2.6). L'interaction peut être élastique, c'est-à-dire, que le rayonnement incident est totalement réémis sans perte d'énergie. Ce phénomène est nommé diffusion de Rayleigh. Si l'interaction est inélastique, l'énergie du rayonnement réémis est différente de l'énergie du rayonnement incident, on parle d'effet Raman. On nomme la différence entre l'énergie du rayonnement incident et l'énergie du rayonnement réémis : le déplacement Raman. On étudie généralement les déplacements Raman positifs, dits de Stokes. Enfin, si le rayonnement incident induit un changement d'état électronique de la molécule, un rayonnement très intense est réémis lors de la désexcitation. C'est la fluorescence.

2.3.2 Microspectroscopie IR

2.3.2.1 Spectroscopie IR à transformée de Fourier

La complexité de la spectroscopie infrarouge repose sur le fait qu'aucun détecteur ne peut discriminer les longueurs d'onde entre elles. Une des premières méthodes de spectroscopie infrarouge a donc intuitivement été d'irradier un échantillon avec une certaine longueur d'onde, celle-ci évoluant séquentiellement pour au final produire un spectre. Néan-

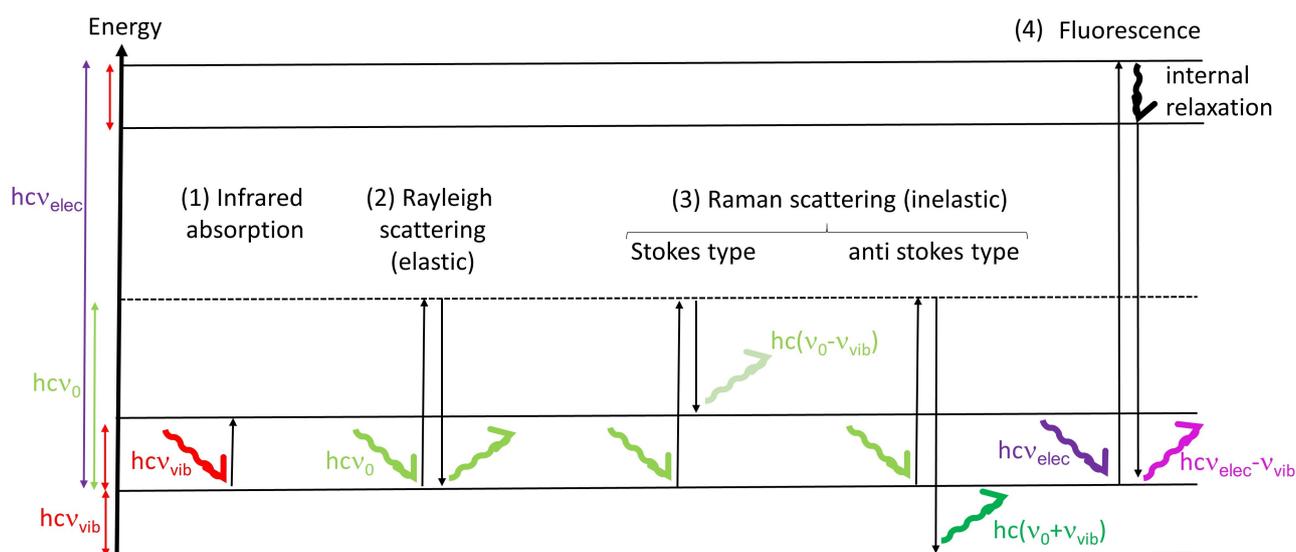


FIGURE 2.6 – Différentes interactions possibles entre un photon et une molécule dans un diagramme de niveau d'énergie simplifié (modifié de Nasdala et al. (2004)). (1) Absorption infrarouge : un rayonnement incident a une énergie qui correspond à la différence entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, le rayonnement incident est absorbé. (2) Diffusion de Rayleigh : le rayonnement incident est réémis par la molécule avec la même énergie. (3) Diffusion Raman : le rayonnement réémis par la molécule n'a pas la même énergie que le rayonnement incident, la différence d'énergie (Raman shift) correspond à la différence entre deux niveaux vibrationnels. (4) si le rayonnement incident est assez important, une transition électronique est possible. Le rayonnement réémis est nommé fluorescence.

moins, ce type de spectromètre est beaucoup moins utilisé aujourd'hui car trop coûteux en temps. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est maintenant la plus utilisée.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'interféromètre de Michelson créé à la fin du XIXe siècle. Ce système est composé de deux miroirs, l'un fixe, l'un mobile ainsi que d'une séparatrice. Cette dernière transmet 50% de la lumière et en réfléchit l'autre moitié. Un miroir fixe et un miroir mobile réfléchissent ensuite le rayonnement incident une nouvelle fois sur la séparatrice qui recombine la lumière. Le miroir mobile permet d'induire un déphasage δ . Des interférences constructives et destructives peuvent donc avoir lieu en fonction du déphasage. L'intensité du rayonnement exprimé en fonction du déphasage est appelé : interférogramme. C'est en 1892 que Strutt découvrit que l'interférogramme correspond à la transformée de Fourier d'un spectre [2.5]. Le calcul étant fastidieux, il fallut attendre l'arrivée de l'informatique pour calculer presque instantanément les transformées de Fourier. Cette technique comporte de nombreux avantages par rapport aux spectromètres dispersifs :

- Le temps d'acquisition pour avoir un bon rapport signal/bruit est beaucoup plus court

- La plus grande ouverture optique à l'entrée de l'interféromètre permet d'avoir un flux lumineux plus important
- La précision en nombre d'ondes est plus importante car non dépendante d'un phénomène mécanique. La résolution spectrale est contrôlée par la différence de marche. Ainsi pour une différence de marche de 0,025, la résolution sera de 4 cm^{-1} .

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} V(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \quad (2.5)$$

2.3.2.2 Description

Le microscope infrarouge Cary 670 (IAS) situé à SOLEIL a été utilisé (Figure 2.7). Il est composé d'une source électromagnétique global ou synchrotron, d'un interféromètre de Michelson, d'un objectif de Schwartzchild et d'un détecteur Focal Plane Array (FPA). Ce détecteur permet l'acquisition de cartes hyperspectrales en mode réflexion ou en mode transmission. Les caractéristiques des différents composants sont développés ci-dessous.

La source d'émission correspond à du carbure de silicium chauffé à plus de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, nommée global. Son émission correspond donc à celle d'un corps noir dont le gamme spectrale s'étend de 300 cm^{-1} à 5300 cm^{-1} . Le rayonnement IR synchrotron généré à SOLEIL peut aussi être utilisé. Ce rayonnement est émis par la déviation d'électrons allant à des vitesses relativistes via des aimants. Cette déviation induit un rayonnement continu et très intense dans toutes les gammes de longueur d'onde, dont l'IR.

L'interféromètre de Michelson est composé d'une séparatrice en KBr. La différence de marche du miroir mobile permet d'avoir une résolution spectrale de 1 cm^{-1} à 8 cm^{-1} .

Les objectifs disponibles sont de type Schwartzchild. Différents grossissements sont possibles : x5, x15 et x25. Un mode « high mag » est disponible sur les objectifs x15 et x25 permettant d'augmenter le grossissement. Les champs du vue sont listés Table 2.2.

TABLE 2.2 – Champs de vue et tailles de pixel associées aux différents objectifs du microscope infrarouge Cary 670.

Objectif	Mode	Champ du vue	Taille d'un pixel
x4	-	2,4 x 2,4 mm	19 μm
x15	Standard mag	700 x 700 μm	5,5 μm
x15	High mag	140 x 140 μm	1,1 μm
x25	Standard mag	211 x 211 μm	3,3 μm
x25	High mag	42 x 42 μm	0,66 μm

Bien qu'un pixel puisse avoir une taille inférieure au micron il faut bien différencier résolution spatiale et définition de l'image. La résolution spatiale est définie par le critère de Rayleigh. Celle-ci est fonction de l'ouverture numérique qui dépend de l'objectif utilisée :

$$R = \frac{0.61 \times \lambda}{\text{N.A.}} \quad (2.6)$$

avec R la résolution spatiale, λ la longueur d'onde du faisceau incident et N.A. l'ouverture numérique. Généralement la résolution spatiale est limitée par la limite de diffraction à peu près égale à la longueur d'onde considérée. La définition de l'image, définie par la taille d'un pixel peut donc être meilleure que la résolution spatiale. Cela permet de trouver des particules ayant une taille inférieure à la résolution spatiale (Dionnet et al., 2018).

L'échantillon est placé à l'air mais des porte-échantillons sont disponibles pour injecter un flux continu de diazote et/ou chauffer l'échantillon.

La détection et la construction d'une image s'effectue par le détecteur FPA (Focal plane array) constitué de 128 x 128 détecteurs photoélectriques de type MCT (Tellurure de mercure-cadmium, HgCdTe). Un détecteur MCT est un photoconducteur permettant de détecter les nombres d'onde de 400 cm^{-1} à 12500 cm^{-1} . La réception de chaque photon induit une émission de courant. Après transformée de Fourier, on obtient un spectre en chaque pixel (correspondant à un détecteur MCT). On a ainsi une carte hyperspectrale avec pour troisième dimension le nombre d'onde. Les tailles de pixel pour chaque objectif sont listées Table 2.2.

2.3.2.3 Conditions d'analyse et traitement de données

La microspectroscopie infrarouge a été utilisée pour rechercher les phases hydratées et les phases amorphes au sein de la section polie d'E101.1. Le mode réflexion a donc principalement été utilisé. L'échantillon étudié a toujours été démétallisé avant chaque mesure.

La source global a principalement été utilisée. La gamme du spectre infrarouge enregistré était entre 800 cm^{-1} et 3900 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Pour l'étude de l'eau, l'objectif x15 standard mag s'est révélé être le meilleur objectif pour limiter les interférences présentes entre 200 cm^{-1} et 3900 cm^{-1} causées par le relief de l'échantillon. L'objectif x25 high mag a été utilisé pour l'étude des bandes silicatées entre 800 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} . L'échantillon était généralement à l'air. Quelques tests ont néanmoins été réalisés sous flux d'azote pour voir l'effet sur la détection du pic associé à la vibration de la liaison OH moléculaire.

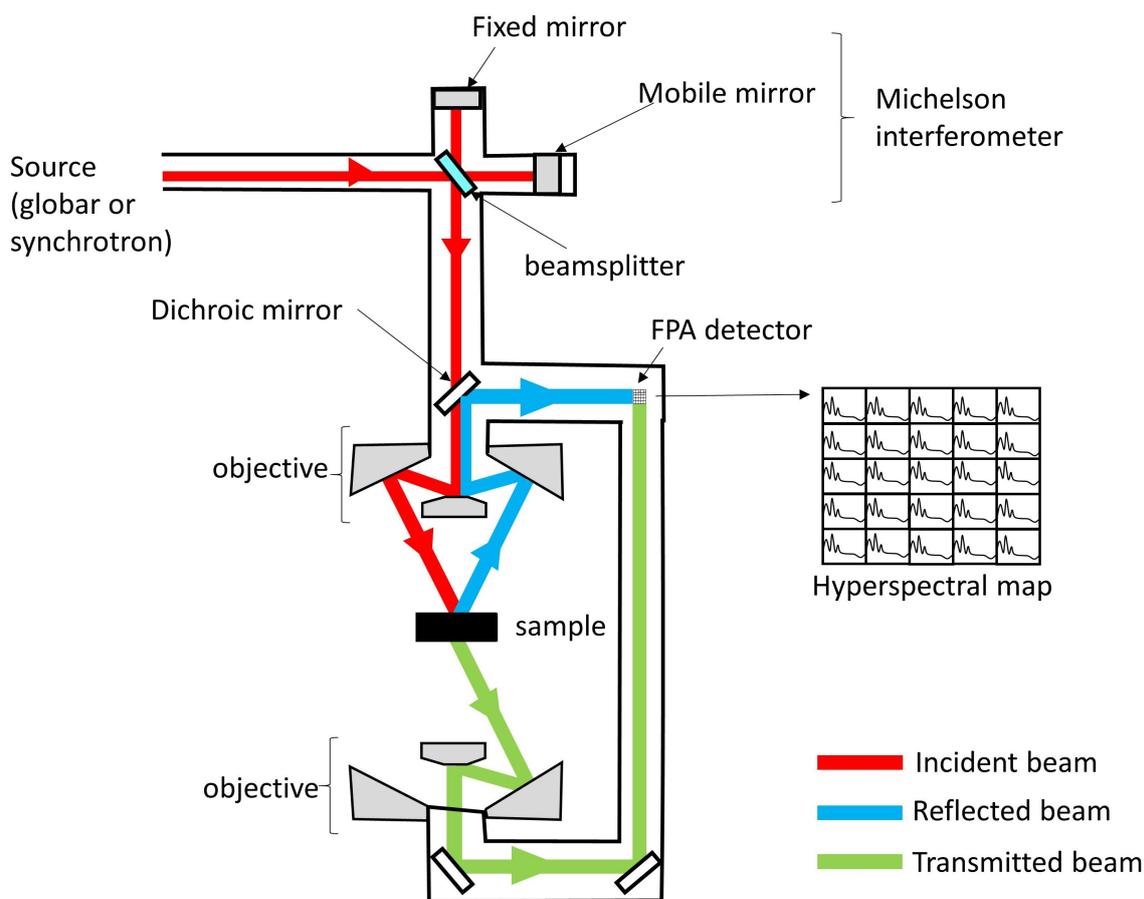


FIGURE 2.7 – Schéma du microscope infrarouge utilisé. Il est composé d'un interféromètre de Michelson, d'un objectif de type Schwartzchild et d'un détecteur FPA composé d'une matrice de détecteur MCT permettant l'acquisition d'une carte hyperspectrale. Seulement la moitié des faisceaux incidents, réfléchis et transmis sont représentés pour une meilleure représentation des trajectoires.

Un standard d'Au a toujours été mesuré avant les séries d'analyse pour corriger des effets atmosphériques.

Pour traiter les données, notamment hyperspectrales, le logiciel Agilent Resolution Pro a tout d'abord été utilisé. Néanmoins, le fait que seuls quelques ordinateurs en soient équipés et que les calculs associés aux spectres soient limités m'a amené dans un deuxième temps à utiliser le logiciel Orange développé en partie par une équipe de SOLEIL. Cela m'a montré la puissance d'avoir accès aux données brutes. Mais l'interface étant en développement, tous les calculs n'étaient pas possibles. Je me suis alors enfin déporté sur l'utilisation de l'interface hyperspy qui permet de traiter toute donnée hyperspectrale via le codage en python. Cela m'a notamment permis de faire des cartographies de phases à partir des spectres infrarouges. Cette méthode est présentée dans le chapitre 3.2.

2.3.3 Microspectroscopie Raman

2.3.3.1 Conditions d'analyse et traitement de données

Toutes les analyses ponctuelles en Raman ont été effectuées, en collaboration avec Olivier Beyssac, avec le microspectromètre Raman Renishaw InVia Reflex (IMPMC).

La source argon laser a été utilisée permettant de former un faisceau de 532 nm combiné avec l'objectif x100 d'un microscope DM2500 Leica. Des acquisitions ponctuelles en section polie sur l'anorthite et des phases riches en Na ont surtout été réalisées. La puissance du faisceau de photons a donc été réglée avec précaution pour ne pas dégrader l'échantillon, généralement aux environs de 0,8 mW ce qui équivaut à environ $\sim 1 \times 10^9 \text{ W.m}^{-2}$. Le signal Raman une fois créé est dispersé dans une grille de 2000 lignes/mm puis détecté par un détecteur CCD Rencam. Toutes les mesures ont été effectuées avec une polarisation circulaire pour minimiser les effets de polarisation. Les spectres ont été enregistrés dans une gamme spectrale allant de 85 cm^{-1} à 1350 cm^{-1} . 50 accumulations de spectres ont été réalisées pour obtenir un bon rapport signal/bruit. Tous les échantillons ont été démétallisés pour éviter les effets de fluorescence pouvant masquer le spectre des différents minéraux.

Les données ont été traitées par le logiciel CrystalSleuth permettant de faire une correction du bruit de fond et d'associer les spectres à ceux d'une grande librairie spectrale (RRUFF).

2.4 NanoSIMS

2.4.1 Principe

Le principe physique à l'origine de la spectrométrie de masse à ionisation secondaire correspond à la pulvérisation ionique. Ce phénomène résulte de l'interaction entre des ions énergétiques avec la matière. Si les ions arrivant sur l'échantillon, appelés ions primaires, sont monoatomiques (Cs^+ , O^+ , Ar^+), une cascade de collision a lieu dans les premières couches atomiques du matériau analysé (Sigmund, 1981). En conséquence, des particules sont éjectées. Celles-ci contiennent des électrons, des molécules, des atomes, et selon les conditions, quelques pourcents des atomes et molécules sont chargés négativement ou positivement. Le faisceau d'ions primaires peut augmenter la probabilité d'émission de certains ions. Par exemple, l'utilisation d'ions primaires Cs^+ augmente l'ionisation des élé-

ments avec une forte affinité électronique. Il faut donc un instrument capable d'extraire des ions secondaires de charge opposée au ions primaires.

C'est en 1949 (Herzog and Viehböck) que les premiers instruments récoltant les ions secondaires issus de la pulvérisation ionique ont été construits. Mais ce n'est qu'en 1962 que Castaing met à profit ce processus échantillonnant une partie infime de la matière pour faire de l'imagerie. Les spectromètres de masse à ionisation secondaire (SIMS) sont alors créés (Castaing and Slodzian, 1962; Slodzian, 1964). La précision, la reproductibilité, la résolution de masse et la résolution spatiale devant être augmentées, différents instruments ont été confectionnés selon les besoins scientifiques. Cela a abouti à la NanoSIMS qui est le SIMS ayant la meilleure résolution spatiale, celle-ci pouvant aller jusqu'à 50 nm avec la source Cs^+ .

2.4.2 Description

Pour comprendre le fonctionnement et l'intérêt de la NanoSIMS, décrivons en premier lieu les différentes sections d'un SIMS en général. Les différentes sections de l'instrument sont :

- La source d'ions primaires : permet l'ionisation de certains atomes, les extrait et les focalise
- La colonne primaire : dirige le faisceau sur l'échantillon en focalisant le faisceau au maximum
- La colonne secondaire : extrait les ions secondaires pulvérisés de l'échantillon et les dirige vers le spectromètre de masse
- Le spectromètre de masse : principalement constitué d'un secteur permettant de séparer les ions via leur rapport masse/charge. Un secteur électrostatique est généralement placé en amont du secteur magnétique pour limiter les aberrations et avoir un faisceau bien focalisé (Slodzian et al., 1986).
- La collection : constituée de multiplicateurs d'électrons et/ou de cage de Faraday pour collecter les ions et mesurer leur quantité via l'intensité mesurée.

L'imagerie est permise par la présence de déflecteurs dans la colonne primaire qui balayent le faisceau d'ions primaires à la surface de l'échantillon. L'image est donc reconstruite virtuellement.

Dans la configuration originelle, le faisceau d'ions primaires vient bombarder l'échantillon avec un certain angle. La résolution spatiale est donc régie par la taille de la projection du faisceau sur l'échantillon. La NanoSIMS optimise au maximum la résolution spatiale en

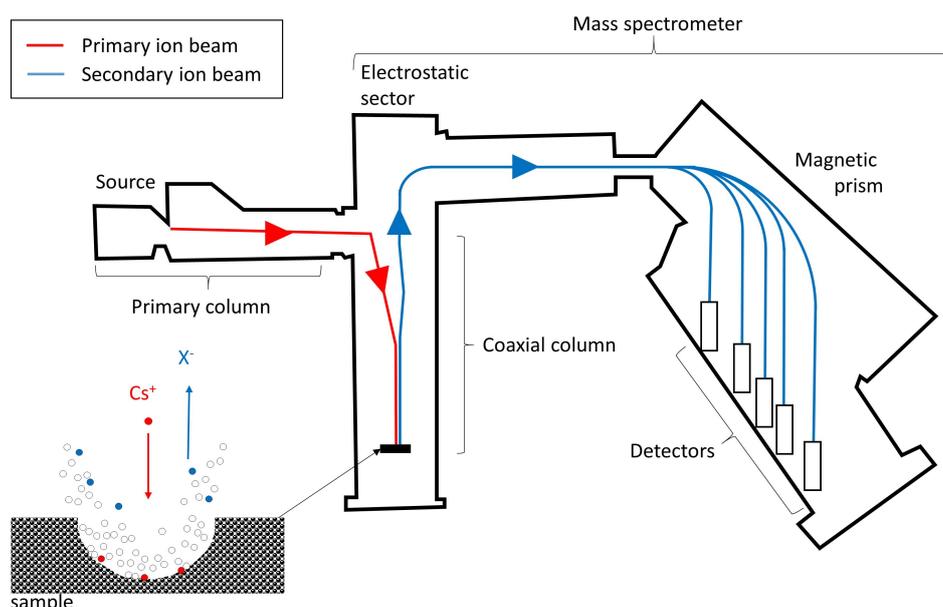


FIGURE 2.8 – Schéma de la NanoSIMS composée d'une colonne primaire, une colonne coaxiale, un spectromètre de masse et des détecteurs. Les ions secondaires sont créés par le bombardement d'ions primaires. Les ions secondaires sont séparés selon leur rapport masse/charge dans le spectromètre de masse. Après séparation, chaque isotope peut être mesuré.

bombardant l'échantillon avec un angle de 90°. Cela a plusieurs conséquences. Les colonnes primaire et secondaire sont superposées, cela constitue la colonne coaxiale. Les ions primaires et secondaires de charge opposée doivent donc naviguer dans la même colonne. Par ailleurs, la proportion d'ions pulvérisés est plus faible, notamment parce que l'angle est de 90° (Eckstein, 2007). Néanmoins, la nouvelle géométrie permet de rapprocher les lentilles d'extraction jusqu'à 400 μm de l'échantillon et donc d'optimiser la collecte d'ions secondaires.

Les différentes sections de la NanoSIMS sont présentées plus en détail ci-dessous. Toutes les lentilles électromagnétiques, déflecteurs et fentes mentionnés ci-après sont représentés Figure 2.9.

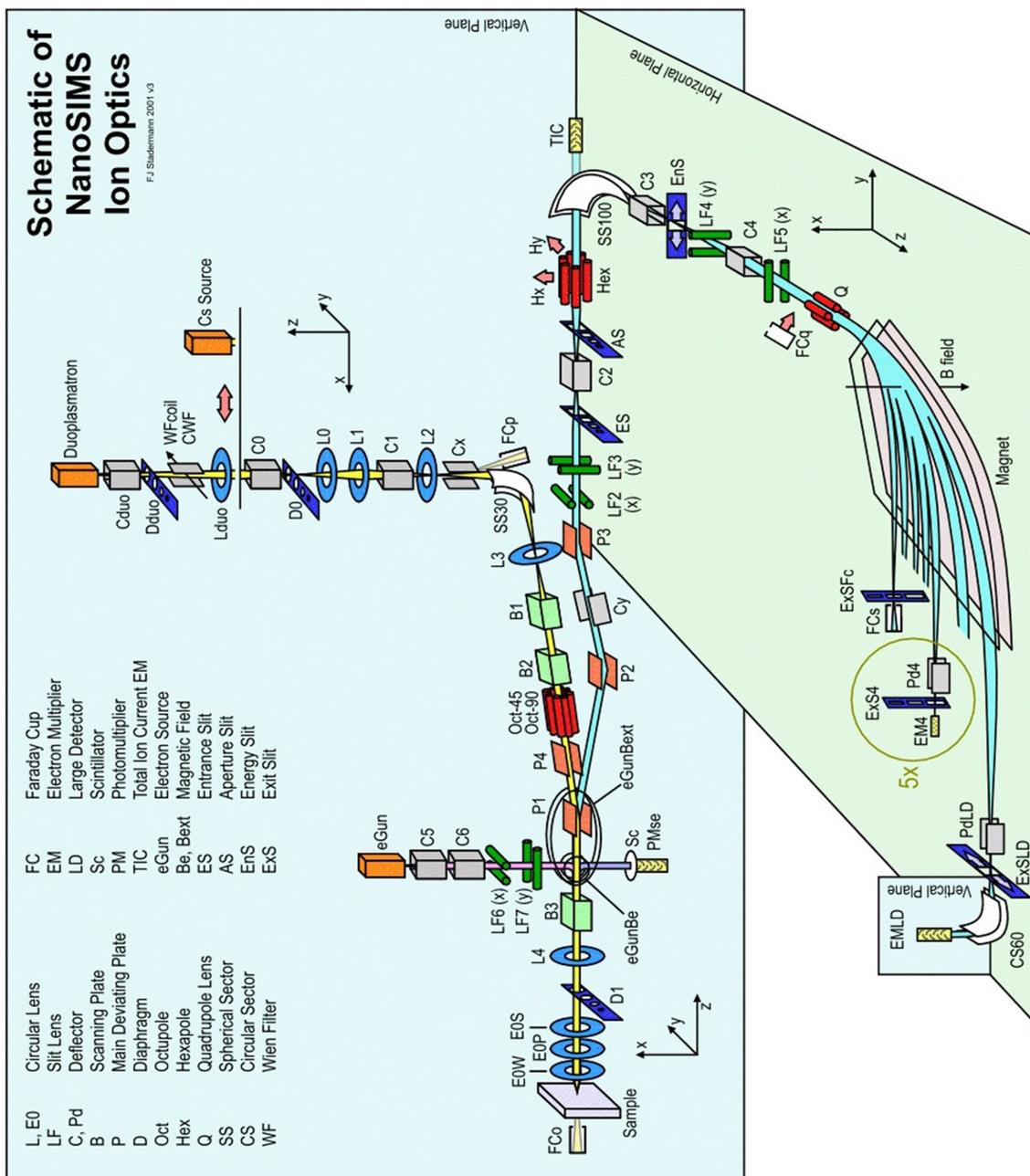


FIGURE 2.9 – Schéma de l’optique ionique de la NanoSIMS avec les lentilles électromagnétiques, les déflecteurs et les fentes représentés (Stadlermann, 2001).

2.4.2.1 Source

Les ions Cs^+ sont créés à partir d'un carbonate de Cs (Cs_2CO_3) (Figure 2.10). Celui-ci placé dans un réservoir de quelques centimètres est chauffé à $400\text{ }^\circ\text{C}$ par un filament. Des atomes de Cs sont libérés de la phase solide en phase gazeuse. Les atomes de Cs naviguent ensuite dans le tube de la source pour atteindre une plaque de W chauffée à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ par un deuxième filament. La température permet au Cs de s'ioniser en Cs^+ . Par différence de potentiel avec la lentille électromagnétique d'extraction, les ions sont alors accélérés vers la colonne primaire.

Le chauffage du filament du réservoir varie avec le temps. En effet, le carbonate de Cs décroît en quantité et il faut le chauffer de plus en plus jusqu'à ce qu'il n'y en ait plus assez pour produire des ions Cs^+ . Le carbonate de Cs est alors changé.

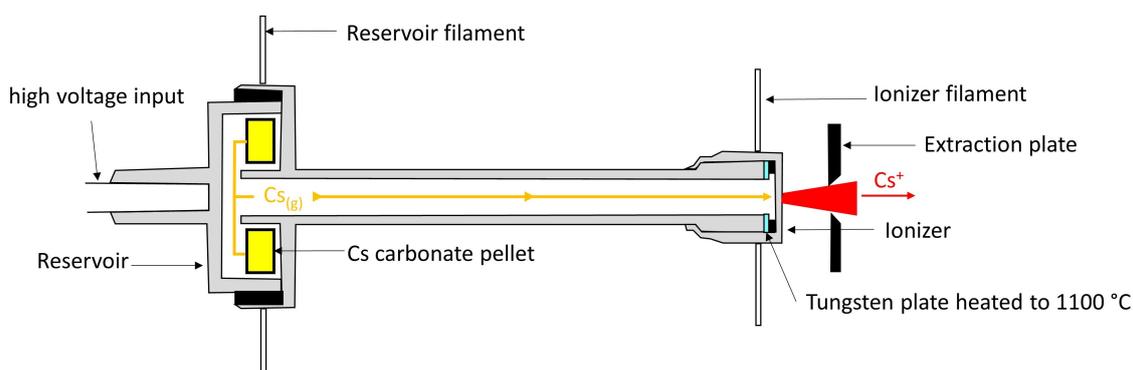


FIGURE 2.10 – Schéma du fonctionnement d'une source d'ions Cs^+ . Des atomes de Cs sont premièrement libérés du carbonate de Cs par application d'une tension sur le filament réservoir. Les atomes de Cs sont ensuite transférés vers le filament ioniseur qui va permettre de chauffer une plaque de tungstène à 1100°C . Les atomes de Cs sont alors ionisés et accélérés par la plaque d'extraction.

2.4.2.2 Colonne primaire

La colonne primaire permet d'ajuster l'intensité du faisceau d'ions primaires. Un premier alignement permet d'optimiser les valeurs des déflecteurs C1x et C1y pour obtenir le faisceau le plus intense, de l'ordre de 30 nA pour une valeur de L1 maximale. Une fois les valeurs de C1x et C1y définies, on ajuste la valeur de L1 pour obtenir les valeurs de courant souhaitées pour les mesures. La lentille L0 est utilisée lorsqu'on veut un faisceau d'ions primaires encore plus intense alors que le diaphragme D0 est utilisé lorsqu'on veut diminuer l'intensité du faisceau. Tout cela est réglé sur la cage de Faraday Fcp que le faisceau d'ions primaires atteint grâce au déflecteur Cx.

Une fois le faisceau aligné, il est orienté vers l'échantillon grâce au secteur sphérique électrostatique SS30. Le faisceau arrive alors dans la colonne coaxiale. L'objectif est d'atteindre l'échantillon avec le faisceau le plus focalisé possible. Cela est permis grâce à l'octopôle qui donne une image la plus sphérique possible. S'il est mal réglé, de l'astigmatisme peut apparaître. De plus, la lentille EOP permet d'avoir un faisceau bien focalisé. Régler l'octopôle avec EOP sur un objet dont la taille et la forme sont connues est essentiel.

La colonne primaire contient aussi un diaphragme D1 qui contribue aussi à la focalisation du faisceau en arrêtant les ions ayant une dispersion trop élevée par rapport à la trajectoire du faisceau. La cage de Faraday Fco située à l'emplacement de l'échantillon permet de savoir quelle intensité du faisceau reçoit exactement l'échantillon. Enfin, les composants de la colonne primaire nécessaires à l'imagerie sont les plaques défectrices B1, B2 et B3. Celles-ci permettent de balayer le faisceau d'ions primaires à la surface de l'échantillon.

Pour évacuer le surplus de charge à la surface de l'échantillon, celui-ci est métallisé avec une couche de 20 nm d'Or. Néanmoins, si des effets de charge subsistent lorsqu'on utilise la source Cs⁺, ce qui se manifeste par une baisse de l'émission ionique, un canon à électrons peut être utilisé. Il permet d'envoyer des électrons à la surface de l'échantillon, permettant de compenser l'accumulation de charge positive.

2.4.2.3 Colonne secondaire

La colonne secondaire a pour objectif d'extraire les ions secondaires émis lors de la pulvérisation de l'échantillon et de les diriger vers le spectromètre de masse. L'extraction s'effectue par la lentille électromagnétique EOW. Dans notre cas, où les ions primaires sont positifs, elle extrait les ions négatifs. Le faisceau d'ions secondaires doit être aligné, de la même manière que le faisceau d'ions primaires. Pour cela, la lentille EOS et les défecteurs P2, P3 et Cy sont régulièrement ajustés pour avoir le faisceau le plus centré possible.

Pour limiter les aberrations, le faisceau est focalisé au niveau du défecteur C2. Des diaphragmes sont alors présents avant (ES) et après (AS) cette focalisation pour diminuer les aberrations, c'est-à-dire encore une fois, arrêter les ions ayant des trajectoires trop éloignées de l'axe principal du faisceau. ES limite ainsi l'extension spatiale et arrête les ions ayant des énergies trop différentes des ions secondaires. Quant à AS, il limite l'extension angulaire. Un hexapôle placé à la fin de la colonne secondaire permet de limiter les aberrations de second ordre.

2.4.2.4 Spectromètre de masse

L'objectif du spectromètre de masse est de séparer les ions en fonction de leur rapport masse/charge, pour ne collecter qu'un isotope à la sortie. Cela est permis en premier lieu par le secteur sphérique électrostatique SS100 qui sépare angulairement les ions selon leur énergie. Des ions de même énergie et de masse différente peuvent alors prendre la même trajectoire alors que les ions de même masse mais d'énergie différente se séparent.

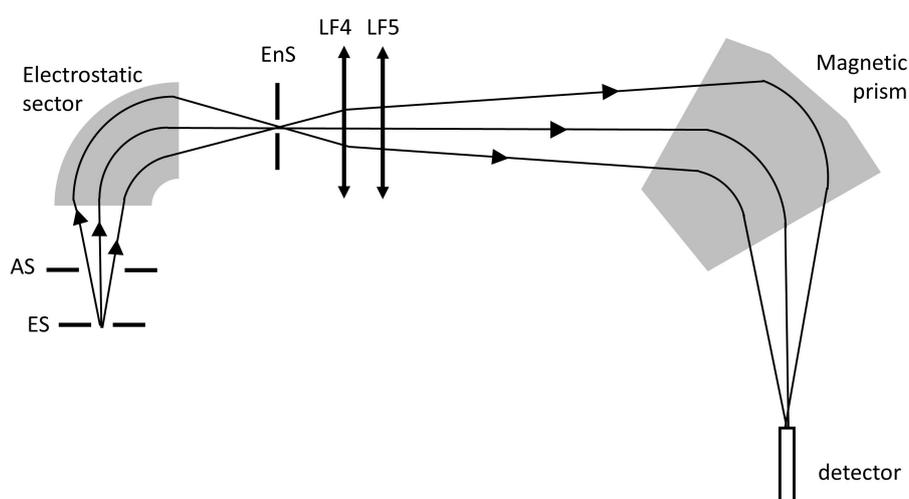


FIGURE 2.11 – Trajets d'ions secondaires de même rapport masse/charge mais ayant des énergies différentes. Le secteur électrostatique sépare ces ions secondaires selon leur énergie. Le secteur magnétique va ensuite permettre aux ions de retrouver la même trajectoire avant d'arriver dans le même détecteur.

La lentille LF4 permet de disperser les ions de telle façon qu'à la sortie du secteur magnétique, les ions de même masse et d'énergie différente soient focalisés en un même point. Au contraire, tous les ions ayant des rapports masse/charge différents sont séparés.

Une fente présente juste avant la lentille LF4 au niveau de la focalisation du faisceau permet de sélectionner les ions en fonction de leur énergie. Cela permet généralement de séparer les ions monoatomiques des ions polyatomiques.

Les déflecteurs C3 et C4 doivent être ajustés pour avoir un faisceau bien aligné. La présence d'un quadropôle permet de régler la focalisation du faisceau à la sortie du spectromètre de masse. Une fois ajusté, cela optimise notamment la résolution de masse dont nous allons discuter ci-après.

2.4.2.5 Détection

La détection peut se faire de différentes manières selon l'intensité du faisceau. Si celle-ci est faible, on utilise des multiplicateurs d'électrons. L'arrivée d'un ion dans le détecteur induit la production d'un électron qui en produit une multitude d'autres et ainsi de suite (Figure 2.12). Un signal non détectable directement devient détectable grâce à une cascade de réactions. Un certain courant correspond ainsi à la détection d'un ion. Ce processus induit un biais. Si un ion arrive trop peu de temps après la détection du premier, il est invisible au détecteur. Cette période pendant laquelle le détecteur ne peut détecter d'autres ions s'appelle le temps mort. Il est de l'ordre de 44 ns, pour la NanoSIMS 50.

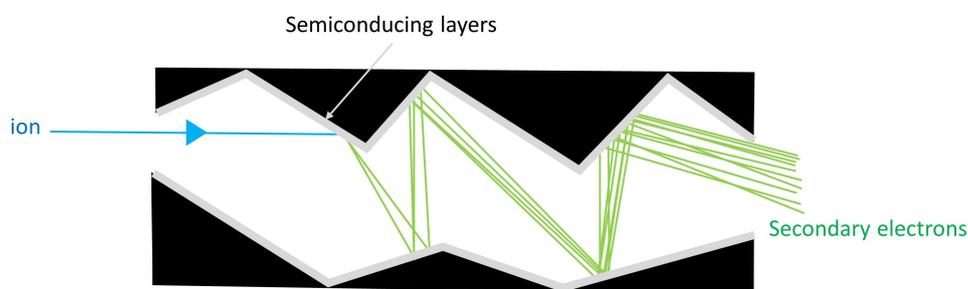


FIGURE 2.12 – Schéma du fonctionnement d'un électromultiplicateur. Les dynodes successives permettent de générer des cascades d'électrons à l'arrivée d'un ion permettant d'amplifier le signal.

Le multiplicateur d'électrons ne peut supporter que l'arrivée d'un million de coups par seconde (c/s). Au-delà, le détecteur vieillit trop vite et peut se dégrader. On utilise alors une cage de Faraday qui traduit une intensité en nombre de coups.

Le banc de détection de la NanoSIMS peut être ajusté selon les besoins. Celle de l'IMPMC comporte cinq multiplicateurs d'électrons. Cela permet donc de détecter au maximum cinq isotopes différents. Néanmoins, le secteur magnétique et la taille du banc ne sont pas optimisés pour avoir accès à tous les éléments pour un champ magnétique donné. Deux possibilités s'offrent donc à nous. La première est la multicollection : cela correspond à la détection de plusieurs isotopes pour un seul champ magnétique donné. La seconde est l'analyse combinée qui correspond à l'application de différents champs magnétiques pour mesurer différents isotopes, trop éloignés entre eux dans le tableau périodique pour être analysés en même temps. Dans le second cas, il faut faire attention à régler les déflecteurs C3 et C4 de telle façon qu'on récupère bien tous les isotopes. En effet, selon le champ magnétique, on peut faire dévier plus ou moins le faisceau verticalement.

2.4.2.6 Caractéristiques

Un paramètre essentiel est la résolution de masse. Celle-ci est définie par le rapport $M/\Delta M$. La résolution de masse minimale de la NanoSIMS50 est de 1500. Pour l'augmenter, il faut optimiser l'hexapôle et Q . Si cela ne suffit toujours pas, fermer les fentes ES et AS devient nécessaire, un compromis devant être trouvé entre perdre du signal et améliorer la résolution de masse.

La résolution spatiale est définie par la taille du faisceau. Si celui-ci est très bien aligné, sa taille est définie par son intensité. Ainsi plus l'intensité sera forte, plus la taille du faisceau sera grande. Pour un faisceau d'ions Cs^+ la taille peut aller de 50 nm pour quelques fractions de pA à quelques microns pour quelques centaines de pA. Généralement, le faisceau n'est pas forcément parfaitement aligné, ce qui peut dégrader la résolution spatiale.

2.4.3 Conditions d'analyse et traitement de données

La NanoSIMS 50 de l'IMPMC a permis de mesurer les rapport D/H sur des échantillons préparés en section polie et en section FIB épaisse de 2 μm comme développé dans la partie développement analytique. Les ions H^- et D^- ont surtout été collectés en mode multicol-lection (champ magnétique constant) sur les trolleys 1 et 2. Les ions $^{29}\text{Si}^-$ ou $^{30}\text{Si}^-$ ont aussi été collectés pour étudier le rapport H/Si. Pour cela, le mode combined analysis (champ magnétique différent pour l'étude de H^- , D^- et de Si^-) a dû être utilisé. Différentes conditions de fermeture des fentes, d'intensité primaire, de taille de raster et de temps d'analyse par pixel ont été étudiées. Tout est décrit dans le chapitre 3.1.

TABLE 2.3 – Récapitulatif des conditions d'analyse des différents instruments utilisés pendant la thèse. Les modes d'acquisition microsonde et microscope signifient que le faisceau est focalisé ou défocalisé respectivement.

CONDITIONS D'ANALYSES	MEB	MET	SPECTROSCOPIE IR	RAMAN	NANOSIMS
PRESSION	10 ⁻³ mbar	10 ⁻⁵ mbar	air	air	10 ⁻⁸ mbar
METALLISATION	C (20 nm)	non	non	non	Au (20 nm)
PARTICULE INCIDENTE	électron	électron	Photon (800-3800 cm ⁻¹)	Photon (532 nm)	Cs ⁺
MODE ACQUISITION	Microsonde	Microscope ou microsonde	Microscope	Microsonde	Microsonde
ENERGIE	5-15 x 10 ³ eV	2 x 10 ⁵ eV	(1,2 – 4,0) x 10 ⁻¹ eV	2,3 eV	8 x 10 ³ eV
INTENSITÉ	0,3 - 10 nA	~1 nA	-	-	0,1 nA
PUISSANCE	-	-	~440 W.m ⁻²	~1 x 10 ⁹ W.m ⁻²	-
RÉSOLUTION	~1 µm	~1 x 10 ⁻³ µm	3 à 10 µm	~1 µm	1,5 µm
DÉGRADATION	faible	amorphisation / implantation Ga	nulle	chauffage	destructif
FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE (D/H)	non	non (pas dans les conditions utilisées)	non	non	oui
PARTICULE DÉTECTÉE	Electrons rétrodiffusés – rayons X	Electrons transmis et diffractés – rayons X	Photon (800-3800 cm ⁻¹)	Photon (85 -1350 cm ⁻¹)	H ⁺ , D ⁺ , ²⁹ Si ⁺

Chapitre 3

Développement analytique

3.1 Article NanoSIMS	77
3.1.1 Résumé	77
3.1.2 Article	77
3.2 Développement d'une cartographie de phases en FTIR	93
3.2.1 Introduction	93
3.2.2 Echantillon et méthodes	93
3.2.3 Résultats et Discussion	96
3.2.4 Conclusion	99

3.1 Article NanoSIMS

3.1.1 Résumé

L'article présenté ci-dessous a pour objectif de définir les conditions et les limites d'imagerie du rapport D/H dans des sections FIB de minéraux peu hydratés en NanoSIMS. Pour cela, différents paramètres ont été explorés à travers l'analyse de sections FIB de standards pour maximiser la précision, la sensibilité tout en minimisant la contamination. Les conditions optimales ont ainsi été définies comme étant : (i) l'utilisation d'une source Cs⁺ et la détection d'ions H⁻ et D⁻, (ii) une intensité du faisceau d'ions primaires de 100 pA et (iii) une taille de balayage de 8-15 µm pour tout temps de résidence par pixel. L'analyse en section FIB s'est révélée très efficace pour réduire la contamination provenant de l'échantillon et acquise dans la chambre d'analyse par rapport à l'analyse en section polie. La limite de détection a été définie à 200 ppm. L'erreur globale du rapport D/H sur une section FIB totale est de 20 % et de 50 % à une échelle de 1,5 µm, correspondant à la résolution spatiale dans les conditions d'analyse.

3.1.2 Article

L'article a été accepté dans la revue *Analytical Chemistry*. L'article présenté correspond à la dernière version soumise non corrigée des épreuves.

NanoSIMS imaging of D/H ratios on FIB sections

Dan Lévy^{1,2}, Jérôme Aléon¹, Alice Aléon-Toppani², David Troadec³, Rémi Duhamel¹, Adriana Gonzalez-Cano^{1*}, Hélène Bureau¹, Hicham Khodja⁴

¹ Institut de Minéralogie de Physique des Matériaux, de Minéralogie et de Cosmochimie (IMPMC), Museum National d'Histoire Naturelle, Sorbonne Universités, UMR CNRS 7590, 61 rue Buffon, 75005 Paris, France

² Institut d'Astrophysique Spatiale (IAS), University of Paris Saclay, 91405 Orsay, France

³ Institut d'Electronique Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN), CNRS, University of Lille, Avenue Poincaré, 59652 Villeneuve d'Ascq, France

⁴ LEEL, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

ABSTRACT: The D/H ratio imaging of weakly hydrated minerals prepared as Focused Ion Beam (FIB) sections is developed in order to combine isotopic imaging by Nanoscale Secondary Ion Mass Spectrometry (NanoSIMS) of micrometer-sized grains with other nanoscale imaging techniques, such as Transmission Electron Microscopy. In order to maximize the accuracy, sensitivity, precision and reproducibility of D/H ratios at the micrometer-size, while minimizing the surface contamination at the same time, we explored all instrumental parameters known to influence the measurement of D/H ratios in situ. Optimal conditions were found to be obtained with the use of (i) a Cs⁺ ion source and detection of H⁻ and D⁻ at low mass resolving power, (ii) a primary beam intensity of 100 pA, and (iii) raster sizes in the range 8-15 μm. Nominally anhydrous minerals were used to evaluate the detection limits and indicate a surface contamination level of about 200 ppm equivalent H₂O in these conditions. With the high primary intensity used here, the dwell time is not a parameter as critical as found in previous studies and a dwell time of 1 ms/px is used to minimize dynamic contamination during analysis. Analysis of FIB sections was found to reduce significantly static contamination due to sample preparation and improved accuracy compared to using polished sections embedded not only in epoxy but in indium as well. On amphiboles, the typical overall uncertainty including reproducibility is about 20 % on bulk FIB sections and about 50 % at the 1.5 μm scale using image processing (1σ).

INTRODUCTION

Nanoscale Secondary Ion Mass Spectrometry (NanoSIMS) is a powerful technique for the surface analysis of trace elements and isotopes in materials, potentially allowing coupling with many other analytical techniques. One decade after its development^{1,2}, NanoSIMS analysis was used to image electron transparent sections prepared by Focused Ion Beam (FIB) in order to compare isotopic / trace element composition with mineralogy, as determined by Transmission Electron Microscopy (TEM). Most studies focused on oxygen, nitrogen and carbon isotopic systems, all elements having large ion yields in SIMS, which in turn allowed high lateral resolution imaging³⁻⁶. To our knowledge, only one study reported hydrogen isotopic analysis of FIB sections of organic material⁷. These measurements had several limitations: they were restricted to the mapping of large isotopic variations such as anomalies in meteorites^{4,5,7}, labelled biological material^{3,6}, or to elemental imaging⁸. Importantly, isotopic imaging was always performed after TEM, which required a complete initial characterization of the sections and did not allow specific analysis of sub-areas revealed as interesting from isotopic imaging. Furthermore, most of these studies did not use standards measured identically in FIB section, thus preventing precise quantitative measurements, since NanoSIMS analysis is very sensitive to surface conditions. Because the H isotopic composition is a well established geochemical tracer in many fields including biology^{9,10}, geology¹¹⁻¹³, astrophysics¹⁴⁻¹⁷ and environment^{18,19}, the goal of the present study is to quantitatively image D/H ratio in FIB sections, with a precision allowing to resolve moderate isotopic variations.

A major difficulty in imaging D/H ratio in SIMS resides in the ubiquitous presence of water molecules that stick to the surface and create an hydrogen background^{20,21}. This contamination is the result of two types of processes, which we refer to as (i) static contamination and (ii) dynamic contamination. All contamination sources independent from analysis are referred to here as static contamination, i.e. contamination resulting from sample degassing, atmospheric water adsorbed on the sample surface or residual water pressure in the analysis chamber. Dynamic contamination is considered here to correspond to all processes taking place in the analysis chamber during analysis. This includes for instance migration of water molecules at the sample surface into the sputtered area, arrival of water molecules impinging the sample surface from the residual gas, or redeposition of sputtered H atoms from the sample. Dynamic contamination clearly depends on static contamination but can be addressed by optimizing the measurement conditions, whereas static contamination needs to be taken care of prior to analysis (e.g. sample preparation, instrument vacuum).

Many attempts have been done to lower this hydrogen background but concluded that it is not possible to totally get rid of it²¹. This is the reason why most studies focus either on high lateral resolution imaging of D/H ratios in hydrogen-rich materials such as clays or organics^{22,23}, or measurement of the H/Si ratio in samples with low H content such as Nominally Anhydrous Minerals (NAMs) without imaging²⁴. The present study focuses on imaging D/H ratio in FIB sections of minerals having an hydrogen content intermediate between highly hydrated

* Current adress : Institut de Physique du Globe de Paris, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris-Cité, UMR 7154 CNRS, 1 rue Jussieu, 75238 Paris, France

minerals and NAMs and will use amphiboles as reference samples. In order to maximize collection of secondary ions, we explored several instrumental parameters: (i) using Cs⁺ versus O⁻ primary ions, (ii) collection of atomic or molecular ions, (iii) primary beam intensity, (iv) dwell time per pixel, (v) raster size and (vi) influence of sample preparation as FIB sections. We subsequently imaged D/H ratios using optimal conditions determined previously in order to maximize the accuracy, sensitivity, precision and reproducibility of D/H ratios at the micrometer-size, while minimizing the surface contamination at the same time. The limit of the method was evaluated by analyzing several NAMs, whose water contents were measured by Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA).

MATERIAL AND METHODS

Sample preparation

Eight reference samples were used in this study. Two amphiboles spanning a large range of Fe and Mg content (the Bamble Mg-hastingsite and the Illimaussaq Fe-rich arfvedsonite²⁵, one mica (CRPG phlogopite) and a Mid Ocean Ridge Basaltic glass (DR32²⁶) of known water content and H isotopic composition were used (Table S-1) to develop the method and compare matrix effects on FIB sections with classical polished sections. Nominally anhydrous minerals such as Bancroft nepheline and sodalite, 71-98 clinopyroxene and San Carlos olivine were used to monitor contamination during analysis of FIB sections.

All standards were mounted in epoxy stubs polished with SiC disks and diamond paste before being coated with 20 nm Au. Fragments of nepheline and olivine were mounted in indium for comparison with FIB sections and polished section. Having a hydrogen content lower than 30 ppm H₂O²⁷, the olivine was used to monitor the background contamination. FIB sections, 2 μm thick and about 5 × 10 μm in area, were extracted from the polished sections of amphiboles, phlogopite and nepheline and deposited onto a polished Al disk, used here to ensure high conductivity and good match with the NanoSIMS sample holders. Another FIB section of 500 nm thickness was extracted from the Illimaussaq amphibole and mounted similarly to determine the erosion rate. In the FIB-Scanning Electron Microscope (FIB-SEM), straps of Pt were deposited at the edges of the FIB sections to anchor them to the Al disk and increase conductivity. All FIB sections were prepared in the FEI strata DB 235 FIB-SEM at IEMN, Lille, France. After deposition, FIB sections were coated with 20 nm Au.

To measure D/H ratios, all samples were introduced in the NanoSIMS airlock between 1 and 21 days before analysis and stored in the vessel chamber in a 10⁻⁹ Torr vacuum in order to monitor the reduction of contamination with time.

Determination of water content in NAMs

Water content in NAMs (Table S-1) were determined by ERDA using the nuclear microprobe at the Laboratoire d'Etude des Elements Légers, CEA, Saclay, France and following well-established procedures^{28,29}. C-coated polished sections of the samples were irradiated using a ~ 3 × 3 μm, 3 MeV, ⁴He beam at a grazing angle yielding a ~ 12 × 3 μm spatial resolution on the samples. Maps were acquired in scanning mode using a 200 μm raster size. Other elements were monitored simultaneously using Rutherford Backscattering and Particle Induced X-ray Emission spectroscopies. Water contents were calculated from the H content obtained from the ERDA spectra and the chemical composition of the samples previously measured at the CAMPARIS electron microprobe facility in Paris, France in standard analytical conditions. For the considered analytical conditions and studied compositions, ERDA depth of analysis

is in the range of 0.5 to 1 μm, leading to spectra with clearly separated hydrogen contributions resulting from surface contamination and bulk content. Uncertainties as indicated in Table S-1 result from counting statistics.

NanoSIMS Analytical settings

H isotope analyses were performed with the NanoSIMS 50 installed at IMPMC at the Museum National d'Histoire Naturelle in Paris, France using an aperture diaphragm of 750 μm (D1-1), an entrance slit of 50 × 220 μm (ES1), and an aperture slit of 350 × 250 μm (AS1). For all analyses a 20 × 20 μm pre-analysis sputtering (hereafter presputtering) was performed during 8 min (5 min on Illimaussaq) with a 250 pA primary beam in order to remove the Au coat and surficial contamination from the analyzed area and to reach sputtering equilibrium. A normal incidence electron flood gun with a beam intensity of 2 μA was used for charge compensation. With this configuration, (i) we first determined, which primary and secondary ions to use in order to maximize the intensity of deuterium. (ii) The H/²⁹Si ratio, a proxy for the water content of the samples^{30,31}, was subsequently measured on the polished sections to determine the optimal analytical conditions in order to achieve maximal stability together with minimal contamination (Table 1). Finally, (iii) we evaluated the accuracy, precision and reproducibility on the D/H ratio in FIB sections.

We first used a 8 keV Cs⁺ primary beam and monitored H⁻ and ¹⁶OH⁻ intensities for different primary beam intensities (20 pA, 40 pA, 75 pA, 100 pA, 200 pA, 300 pA and 400 pA). Secondary ion intensities were determined with a default dwell time setting of 132 μs/pixel and 8 μm raster size. H⁺ ions emitted using 8 keV O⁻ primary ions from the duoplasmatron source were collected in similar conditions but opposite polarities.

H⁻ and ²⁹Si⁻ were subsequently collected by magnetic peak jumping on electron multipliers 1 and 5 in order to measure H/²⁹Si ratios using Cs⁺ primary ions. Optimal analytical conditions were evaluated using six different primary beam intensities (10 pA, 25 pA, 50 pA, 100 pA, 150 pA, 200 pA), five raster sizes (5 μm, 8 μm, 10 μm, 15 μm, 20 μm) and five dwell times (100 μs/px, 300 μs/px, 600 μs/px, 800 μs/px, 1000 μs/px). For each H/²⁹Si measurement, 10 scans of 256 × 256 pixels were acquired for the dwell time of 1000 μs/px. For lower dwell times, the number of scans was adjusted to keep a constant analysis time of about 10 min.

For the measurement of D/H ratios, H⁻ and D⁻ were collected in the optimal conditions (Table 1), with simultaneous detection of both isotopes on electron multipliers (EMs) 1 and 2 using a 100 pA primary Cs⁺ beam, an 8 μm raster and a dwell time of 1000 μs/pixel to form an image of 256 × 256 pixels. 20 scans were acquired for each analysis. In order to remove contamination deposited in the analysis area during the automated measurement of the primary current after presputtering at the beginning of each analysis, the first few cycles were manually removed until H⁻ intensity was stable³²⁻³⁴. Total analysis time is about 20 min. Data were processed with the L'IMAGE software ((c) L. Nittler, 1997). The dead time was set at 44 ns and corrected within L'IMAGE. In order to avoid edge effects associated with a beam size of at most 50 × 50 pixels (Figure S-1), isotope intensities were extracted from a 200 × 200 pixels area. In order to compare and understand instrumental effects, all D/H and H/Si ratios reported here are raw ratios uncorrected for instrumental fractionation and relative sensitivity factor.

RESULTS AND DISCUSSION

Optimal conditions for imaging D/H ratios

Choice of primary and secondary ions. Given the ion yields of hydrogen as secondary ions, hydrogen content and isotopic composition have been measured in SIMS using either H^- and H^+ ions³⁵. On one hand H^+ is known to have a lower yield than H^- ³⁵, but it can be measured without electron gun for charge compensation, which could result in a higher stability and lower contamination if the yield is sufficient. On the other hand, $^{16}\text{OH}^-$ has a stronger yield than H^- in samples where H is bonded to O (adsorbed or structural water, hydroxyls, H in silicates, phosphates...), so that hydrogen content is also often measured using $^{16}\text{OH}^-$, especially for samples with low H content²⁴. However, the mass resolving power (MRP) required for the measurement of OD^- is much higher (MRP = 8740) than that required to measure D^- or D^+ (MRP = 1300), which implies lower intensities for the measurement of D/H ratios. In order to optimize the measurement of FIB sections, we determined on the Bamble amphibole, which of H^+ , H^- and $^{16}\text{OH}^-$ gave the highest yield in mass resolution conditions to measure D/H ratios. Figure 1 shows the evolution of H^+ , H^- and $^{16}\text{OH}^-$ intensities with primary beam intensity. At the low mass resolving power required to measure D/H ratios using atomic hydrogen, the $^{16}\text{OH}^-$ intensity is about 15% higher than the H^- intensity, itself higher than H^+ intensity by about a factor 2. Given the decrease in $^{16}\text{OH}^-$ intensity by a factor 3 observed when closing the ES and AS slits to resolve $^{16}\text{OD}^-$ from the $^{17}\text{OH}^-$ ²², H^- is the hydrogen ion having the highest yield by far and was subsequently chosen for analysis using Cs^+ primary ions.

Figure 1 further shows that above 100-150 pA H^+ , H^- and $^{16}\text{OH}^-$ are related with primary beam intensity albeit with a shallower slope than below 100 pA. A likely interpretation is occurrence of charging effects incompletely compensated by the electron gun, which result in a decreased ion yield. Indeed, this decrease in intensity is associated to minor charging effects visible as lines that blur ion images (Figure S-2). As a result, 100 pA is considered in the following as the maximal intensity that can be used in optimal conditions. In negative secondary ion mode, this corresponds to a Cs^+ primary beam of $\sim 1.5 \mu\text{m}$ in diameter.

In the following, the evolution of the $\text{H}/^{29}\text{Si}$ ratio is evaluated as a function of primary beam intensity, raster size and dwell time (Figure 2). The corresponding evolution of the H^- and $^{29}\text{Si}^-$ secondary ion intensities are given as supplementary Figures S-3 to S-5.

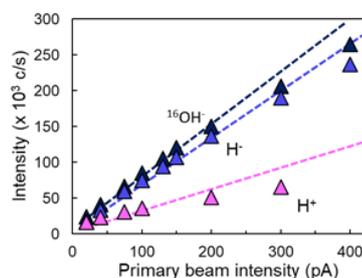


Figure 1. Evolution of the intensity of secondary ions with primary beam intensity on Bamble amphibole polished section mounted in epoxy. Cs^+ primary beam is used to collect $^{16}\text{OH}^-$ and H^- ions whereas duo source is used to collect H^+ ions. All values are collected in the tuning of the CAMECA software. Dashed lines correspond to the linear relationship between secondary ion intensity and primary beam intensity below 100 pA.

Effect of primary beam intensity. The H/Si ratio being a proxy of water content^{30,31}, some authors used it to track the evolution of contamination against the primary beam intensity^{33,34}. They observed that the H/Si ratio decreased with increasing primary beam intensity as a result of a decrease in contamination with increasing primary beam intensity. Stephant et al.²¹ studied the evolution of contamination as a function of primary beam intensity using the OH/Si ratio and observed the same trend.

Figure 2a presents the evolution of the $\text{H}/^{29}\text{Si}$ ratio with primary beam intensity, from 20 pA to 200 pA, for a raster width of $8 \mu\text{m}$ and a dwell time of $1000 \mu\text{s}/\text{px}$. On both amphiboles, the $\text{H}/^{29}\text{Si}$ ratio decreases when the primary beam intensity increases, reaching a threshold value at 100 pA. While the Bamble amphibole has a constant H/Si ratio above this value, the H/Si is slightly increasing at 150 pA on Illimaussaq due to a decrease in ^{29}Si intensity, which may be attributed to residual charging effects. At 200 pA, the hydrogen intensity becomes unstable probably due to residual charging, preventing an accurate measurement of the H/Si ratio.

Thus, using a primary beam intensity of 100 pA appears to be a good compromise to limit dynamic contamination, charging effects and have a high hydrogen intensity to measure D/H ratios.

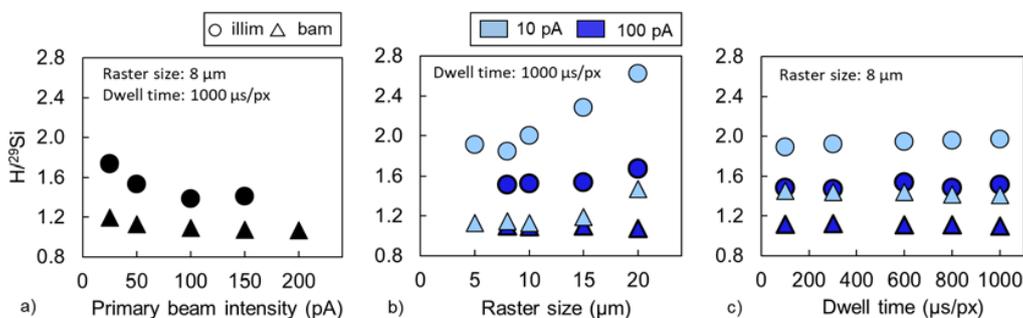


Figure 2. Evolution of $\text{H}/^{29}\text{Si}$ ratio of bamble (bam) and illimaussaq (illim) amphiboles with a) primary beam intensity, b) raster size and c) dwell time.

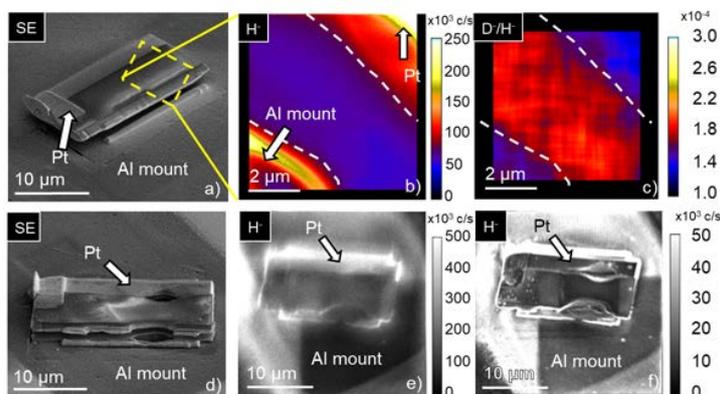


Figure 3. a) Secondary electron (SE) image of Bamble amphibole FIB section before NanoSIMS analysis. The square represents the area imaged by NanoSIMS. b) Image of hydrogen secondary ion intensity. c) Corresponding D/H ratio image. d) SE image of Bamble FIB section after NanoSIMS analysis. The darker part on the Al mount next to the FIB section is due to C deposited by the electron beam during the FIB mounting. e) and f) are the ion images of hydrogen of the same FIB section with respectively a primary beam intensity of 100 pA and 10 pA.

Effect of raster size. Stephant et al.²¹ explored the effect of raster size on dynamic contamination using the $^{16}\text{OH}/^{28}\text{Si}$ ratio for primary beam intensities between 1.5 and 15 pA. These authors showed that contamination increases with raster size, and that this increase can be compensated by using a more intense primary beam. Here, we explored the effect of raster size for 10 pA and 100 pA primary intensities and a dwell time of 1000 $\mu\text{s}/\text{pixel}$ (Figure 2b).

With a 100 pA primary beam, the $\text{H}/^{29}\text{Si}$ ratio decreases on Illimaussaq from 1.67 to 1.54 between 20 μm and 15 μm and is constant between 15 μm and 8 μm . On Bamble, the $\text{H}/^{29}\text{Si}$ ratio is constant. We measured H and ^{29}Si intensities for a raster size of 5 μm , but the absence of stability of H intensity prevented the measurement of $\text{H}/^{29}\text{Si}$ ratio on both amphiboles, probably because a major fraction of the rastered area is affected by edge effects for a large beam and a small raster. By contrast, with a 10 pA primary beam, there is a sharp decrease in the $\text{H}/^{29}\text{Si}$ ratio between 20 μm and 10 μm for both amphiboles. Below 10 μm , the $\text{H}/^{29}\text{Si}$ ratio is constant.

We thus show that the increase of contamination noticed with increasing raster size²¹ is strongly decreased at 100 pA, so that contamination is minimal for a raster size between 15 μm and 8 μm , while raster size should not exceed 10 μm at 10 pA. At 100 pA, the beam size is large, so that the variation in the degree of overlap between adjacent pixels is too small to produce any isotopic effect (the overlap varies between ~ 90 and 95% when the raster size varies between 8 and 15 μm).

Effect of dwell time. Besides raster size, it has been shown that increased dwell time reduced H contamination, notably when primary beam intensity lower than 20 pA were used²¹. Here, we explored the effect of dwell time for a primary beam intensity of 10 pA and 100 pA and a raster size of 8 μm . For samples introduced into vacuum 3 weeks before analysis, no effect of dwell time was observed for both primary beam intensities and both amphiboles (Figure 2c). By contrast, when samples are introduced into vacuum only one week before analysis, there is a sharp decrease in H intensity, from 8.4×10^4 c/s with a dwell time of 100 $\mu\text{s}/\text{pixel}$ to 3.4×10^4 c/s with a dwell time of 1000 $\mu\text{s}/\text{pixel}$ (Figure S-6).

As observed before, we show that using large dwell times helps reducing dynamic contamination for incompletely degassed samples. By contrast, extensively degassed samples can be analyzed with any dwell time. We show that allowing for samples to degas in high vacuum (pressure $\leq 10^{-8}$ Torr) during

at least 3 weeks prior to analysis results in significant improvement and helps keeping surface contamination negligible compared with the H intensity for small raster sizes and high primary beam intensity. Vacuum storage times correspond to the total of pre-analysis storage in the NanoSIMS vessel chamber and residence time in the analysis chamber during week-long analytical sessions, both at ambient temperature. Although pre-analysis sample heating under vacuum should have reduced storage times, common storage of heat sensitive materials in the vessel at the same time for other projects prevented it. Using a primary beam of 100 pA and a raster size between 8 and 15 μm in these conditions allows to minimize both contamination and instabilities due to charging and high sputter rate and provides optimal conditions for imaging D/H ratios.

Table 1: Summary of optimal analytical conditions to image H isotopes in weakly hydrated material by NanoSIMS

Primary beam intensity	100 pA
Raster size	8-15 μm
Dwell time	1000 $\mu\text{s}/\text{px}$
Pre-analysis vacuum storage time	~ 3 weeks

Analysis of FIB sections

D/H imaging. Typical images acquired by imaging of H isotopes in optimal conditions in amphibole FIB sections deposited on an Al disk are presented Figure 3. Secondary electron (SE) images acquired before (Figure 3a) and after (Figure 3d) analysis show that the 500 nm thick FIB section is not completely eroded, thus allowing repeated analyses of single FIB sections. The Pt strap deposited on the top part of the sample during FIB sectioning appears to sputter much faster than amphibole. In some cases, this results in a hole in Pt during H isotope imaging (Figure 3d). The SE image further shows that the amphibole is more eroded in contact with Pt due to this enhanced sputtering and along the edges due to topography. Hence, to preserve the FIB section from faster destruction, it is better to minimize the presence of Pt in the image.

With the 100 pA primary beam used during analysis, three zones with different H intensities can usually be identified in FIB section ion images (Figures 3b,d). (i) A central homogeneous zone which corresponds to H from the sample, here amphibole. (ii) A high H intensity zone in the border of the section corresponds to the Pt strap. The high emission of H in Pt can be explained by its organo-metallic content corresponding to a

C content of about 24 at%³⁶. The D/H ratio of H in Pt is significantly lower than that of the amphibole (Figure 3c) most likely due to matrix effects between amphibole and organics. (iii) A zone of varying intensity through time, opposite to the Pt strap, corresponds to the section's edge and the boundary between the amphibole and the Al mount. This boundary shows a high H⁺ intensity attributable to topography, which is responsible for creating an angle between the primary beam and the sputtered target surface corresponding to the maximal ion emission³⁷ instead of the perpendicular angle imposed by the NanoSIMS geometry. We attribute the variable H signal on the Al mount (from 2×10^5 c/s in the absence of presputtering down to 6×10^3 c/s) to rapid sputtering of an oxidized/hydrated nm-thick surface layer. Differing intensities around the FIB section can be attributed (Figure 3e,f) to combination in various proportions of enhanced ion emission, where C was deposited by the electron beam in the FIB-SEM during section handling (Figure 3a,d) and decreased ion emission due to sputtering of the oxidized layer during pre-analysis implantation (presputtering). Again the D/H ratio of this surface layer is lower than that of the amphibole (Figure 3c). The high resolution image obtained with a 10 pA primary beam compares well with the secondary electron image in that the H⁺ secondary intensity is strongly enhanced with topography and underlines the edges of the section as do secondary electrons (Figure 3f).

Reduction of static contamination. Mounting samples as polished sections in epoxy is well-known to result in enhanced H contamination due to degassing / release of atmospheric moisture preferentially adsorbed at the epoxy surface^{30,31}. In order to limit the use of epoxy during the sample preparation, Demouchy et al.³⁸ proposed to mount polished sections in indium. To evaluate the static contamination associated with sample preparation as FIB section, H⁺ intensities of Bancroft nepheline prepared as a polished section mounted in epoxy, in indium and as a FIB section were compared for different times after introduction into vacuum (Figure 4a). After 6 days into vacuum, FIB sections appears to be the type of preparation yielding the lowest static contamination with only about 10^4 c/s H⁺. By contrast, the polished section mounted in epoxy showed the highest H⁺ intensity with 9×10^4 c/s and the polished section mounted in indium yielded an intermediate H⁺ count rate of 2.2×10^4 c/s. After 24 days into vacuum, whatever the preparation

used, all count rates are lower than 10^4 c/s. The decrease of H⁺ intensity with time spent in vacuum indicates that a significant fraction of H in the analysis of polished sections is due to surface contamination that is removed by storage at ultra-high vacuum ($< 10^{-9}$ Torr). This fraction is especially important for polished sections in epoxy but is also noticeable for preparations in In suggesting it is due to adsorbed atmospheric moisture rather than H degassed from the mount. With a low hydrogen intensity being constant through time, mounting samples as FIB sections appears to be a good way to minimize surface contamination (Figure S-7).

Deloule et al.³⁵ observed that this decrease in static contamination is associated with an increase in D/H ratios due to a more fractionated D/H ratio (fractionation $\ll 1$) in weakly bonded H from contamination. Figure 4b indeed shows that the D/H ratio of the polished section steadily increases from 1.2×10^{-4} to 1.8×10^{-4} while the D/H ratio of the FIB section is constant through time after introduction into vacuum. These results are in agreement with those obtained on nepheline (Figure 4a): static contamination remains quite important on polished section mounted in epoxy up to 18 days after sample introduction into vacuum, while static contamination is low on FIB sections since the introduction into vacuum. We note that the low D/H ratio of surface contamination during analysis is in line with the low D/H of H in the oxidized surface of the Al mount (Figure 3c).

After 18 days into vacuum, FIB sections and polished sections yielded comparable results for both Bamble and Illimaussaq amphiboles and both 10 pA and 100 pA primary intensities (Figure 4c). Only the first three FIB sections measured at 100 pA show a slightly lower D/H ratio (analyses at 19 and 20 days in Figure 4b, first three FIB sections at 100 pA in Figure 4c). This can be explained by a slight difference in FIB section preparation. Although we systematically used image processing to discount the border of the sections in contact with Pt, contamination by organometallic H with low D/H ratios originating from Pt is still possible during FIB preparation. After these analyses, care was systematically taken to sputter clean the complete surface of the FIB sections using the FIB Ga beam, notably in the lower tilted part of the FIB sections, which resulted in improved D/H ratio consistency between FIB and polished sections.

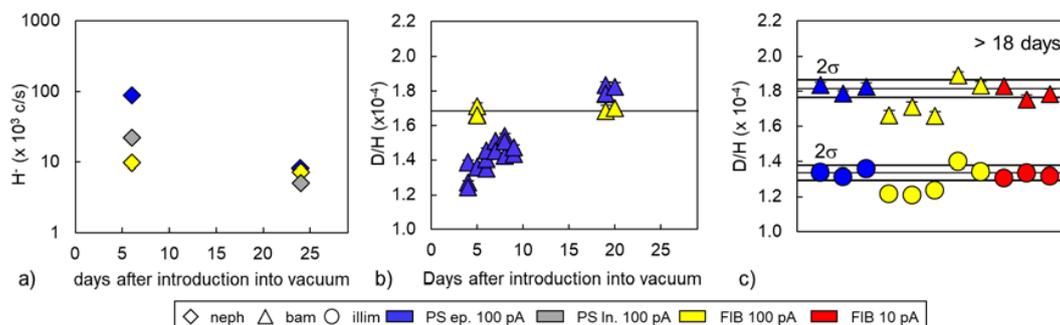


Figure 4. a) Evolution of hydrogen intensity of nepheline (neph) prepared as a polished section mounted in epoxy, in indium and as a FIB section. b) D/H ratio evolution with time after introduction of the sample into vacuum of Bamble amphibole FIB section and polished section mounted in epoxy. c) D/H ratio of Bamble (bam) and Illimaussaq (illim) amphibole polished sections mounted in epoxy and FIB section. All data were acquired with a primary beam intensity of 100 pA, except those corresponding to the orange symbols, which were acquired with a primary beam intensity of 10 pA.

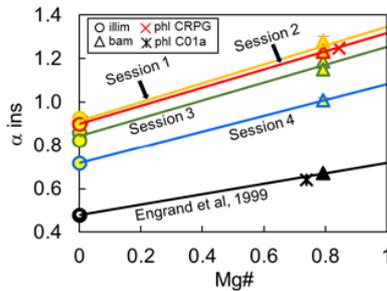


Figure 5. Instrumental fractionation factor on FIB sections of Illimaussaq amphibole (illim), Bamble amphibole (bam), and CRPG phlogopite (phi CRPG) during different sessions (represented by different colors). The results acquired by Engrand et al.³⁴ (shown in black) with an O⁻ source, on both amphiboles and phlogopite C01a (phi C01a) are plotted for comparison.

Matrix effects and reproducibility. The difference in instrumental fractionation of H isotopes in amphiboles and micas of different chemistry, i.e. the matrix effect, is related to the bonding energy of H with surrounding atoms³⁵. In a good approximation, this effect can be corrected using the relationship between fractionation and Mg#, with Mg# defined as $Mg/(Mg+Fe)$ ^{25,35}. Measurements done in four sessions are presented Figure 5. As expected the instrumental fractionation factor varies from session to session, but the linear relationship between fractionation and Mg# remains roughly constant, with a slope of ~0.4, slightly higher but close to the slope of 0.24 obtained by Engrand et al.²⁵ using an O⁻ duoplasmatron source on an IMF 3F instrument. This means that the preparation of FIB sections does not induce an additional matrix effect in comparison with polished sections. For these hydroxylated silicates the instrumental fractionation is still mainly controlled by the electronegativity of the octahedral site³⁵.

To test the reproducibility of the measurement of D/H ratios by imaging FIB sections, three FIB sections of the Illimaussaq and Bamble amphiboles were measured sequentially. In each image, we defined six circular regions of interest (ROI) of ~1.5 μm of diameter, similar to the size of the 100 pA primary beam and thus corresponding approximately to the lateral resolution of the images (Figure 6). Within a single image, the standard deviation between the ROIs varies from 2.9×10^{-6} to 9.9×10^{-6} which corresponds to 18 % to 63 % once expressed in per mil deviations relative to the Standard Mean Ocean Water reference value ($D/H = 1.5576 \times 10^{-4}$). The typical standard deviation is about 6.2×10^{-6} (or ~40 %), which compares well with the average Poisson counting statistics (standard deviation = $1/\sqrt{D} \approx 40 \%$, where D is the total number of D counts). Between the bulk FIB sections, the standard deviation is about 2.3×10^{-6} (15 %), which again compares well with the Poisson statistics. Using the standard error of the mean to evaluate the uncertainties yields similar values (Figure S-8). The overall uncertainty including reproducibility and average counting statistics on bulk FIB section is about 3.3×10^{-6} (20 %) with 1 σ uncertainty.

Duration of FIB section analysis. FIB sections are thin and easily destroyed during ion beam sputtering. It is thus essential to determine their erosion rate in order to evaluate the thickness required for an analysis and eventually for multiple analyses including electron microscopy, synchrotron based spectroscopies etc. To measure the erosion rate during typical D/H analyses, a specific FIB section with a thickness of 500 nm was prepared. Two measurements in optimal conditions were made in adjacent craters until the FIB section was totally destroyed. Examination of the images shows that the erosion can be followed using the intense signal ($\geq 6 \times 10^5$ c/s) that appears when the FIB

section is finally eroded (Figures S-9, S10). This signal corresponds to H from the underlying oxidized Al layer no longer protected from sputtering by the FIB section. After sputtering and removal of this surface layer, the edge of the eroded FIB section is visible due to the topographic enhancement of the H intensity. In adjacent craters, erosion starts from the edge of the first crater, which is the thinnest part of the remaining section. For each measurement, the thin FIB section lasted about 30 to 35 minutes (equivalent to a dose of 4.4 to 5.1×10^{19} Cs⁺ ions/cm²) and was completely eroded after 40 minutes (5.9×10^{19} Cs⁺ ions/cm²), corresponding to an erosion rate of 0.15 ± 0.06 nm. μm^2 /pA/s.

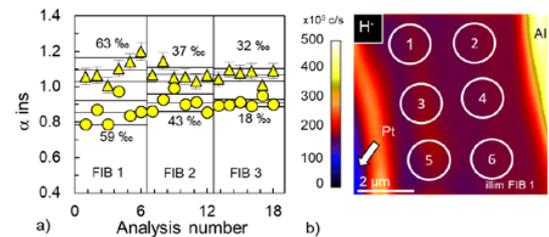


Figure 6. a) Instrumental fractionation factor of Illimaussaq (circles) and Bamble (triangles) amphiboles for six regions of interest (ROIs) in three distinct FIB sections. The standard deviation associated to a FIB section is noted next to the points. b) The hydrogen intensity image of the FIB section 1 of Illimaussaq amphibole is presented with the circular ROIs having a 1.5 μm diameter.

Sensitivity explored with nominally anhydrous minerals.

Given the high dynamic range between H and D, a sufficiently high amount of hydrogen must be measured to detect enough deuterium. Two different approaches can be used to estimate the analytical limit for which count rates are too low for a significant determination of the D/H ratios, hence the sensitivity of the method, for both FIB and polished sections.

First, we made the conservative assumption that 1 c/s D⁻ or 10 000 c/s H⁻ is a reasonable limit to avoid potential problems associated with detector background or count loss due to insufficient signal on individual pixels. Considering this limit the 71-98 clinopyroxene (182 ppm H₂O) has H⁻ and D⁻ count rates too low for a significant measurement, whereas Bancroft nepheline and sodalite (505 and 482 ppm H₂O, respectively) have near limit count rates (Figure 7a). By contrast, weakly hydrated phases such as DR32 glass (3099 ppm H₂O) and amphiboles (1.6 wt% and 2 wt% H₂O) have count rates well above the limit and yield reproducible D/H ratios (Figure 7b).

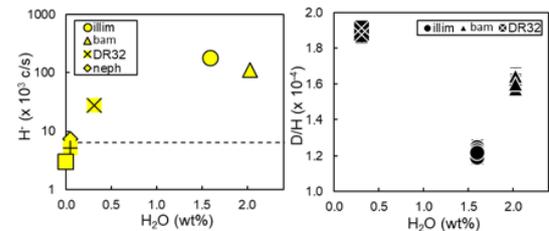


Figure 7. a) Hydrogen intensity of minerals prepared as FIB sections as a function of water content. The dashed line represents the hydrogen intensity for which the D count rate is only 1 c/s assuming a D/H ratio equal to the terrestrial reference. b) D/H ratio of minerals prepared as polished section and FIB sections as a function of water content. illim: illimaussaq, bam: bamble, DR32: DR32 glass, neph: nepheline, sod: sodalite, px: 71-98 pyroxene.

Elevated D/H ratios were initially observed in NAMs (Figure S-11) pointing to an analytical artifact at low H count rates. This

effect was explored using several polished sections of the San Carlos olivine embedded in epoxy or indium and having spent between 1 day and several months in vacuum to ensure different H count rates on the same sample without changing the analytical conditions (Figure S-11). We found that the observed D/H ratio is highly sensitive to the determination of the optimal ion impact area on the first dynode of the electron multiplier used to count D⁻ (EM2, Figure 8), which on our instrument appeared to be different from that usually determined for other elements. For low deflector voltages the D/H increases drastically but deflections higher than ~80 V yielded consistent D/H ratios. Using a 111 V deflection value, the D/H ratios were found to be comparable in NAMs and amphiboles to the first order (Figure S-11), suggesting that D/H ratios could be measured for count rates below the 1 c/s D⁻ limit. This optimal deflector voltage was determined for a given EM with a given degree of ageing and should be determined or checked for each analytical session.

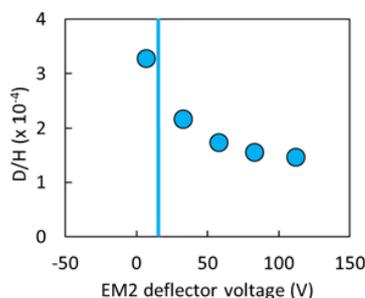


Figure 8: D/H ratio measured on San Carlos olivine plotted against the EM2 deflector voltage. The vertical line represents the usual optimal value (12 V).

We determined a very low typical background on EM2 of 2.7×10^{-2} c/s, which again suggests that the 1 c/s D⁻ limit could be too conservative. A more realistic limit to determine the lowest hydrogen concentration for which the D/H ratio can be reasonably measured in NAMs would be an estimate of the surface contamination. The San Carlos olivine (<30 ppm H₂O²⁷) used to monitor background hydrogen has an H⁻ intensity typically about 3000 c/s in optimal conditions. This means that a large part of the signal on NAMs comes from static contamination, thus affecting the measured D/H ratio. With an hydrogen content of ~500 ppm and a H count rate around 10000 c/s in nepheline, the background contamination on San Carlos olivine is estimated to 150-200 ppm equivalent H₂O, which in our conditions is the lowest limit for analysis of NAMs and introduces a systematic error proportional to its contribution in the total secondary H intensity (e.g. ~30% error for nepheline).

Applications in geo- and cosmochemistry

With a typical uncertainty of ~50% at the 1.5 μm and ~20% at the bulk FIB section scale and an analytical limit at 200 ppm H₂O, the analysis of D/H ratios in FIB sections allows measurement of the composition and heterogeneity of μm-scale minerals, in which significant isotopic variations are expected but where small size and low H content prevented previous analyses.

For instance, the H isotopic composition and potential heterogeneity of the Earth mantle is a key question to decipher the amount and origin of water stored in the deep Earth and to understand the accretion of volatile elements during the formation of our planet. The analysis of olivine-hosted melt inclusions from deeply sourced basalts from Baffin Island and Iceland³⁹ indeed suggests that these lavas tapped a primordial hidden deep mantle reservoir having a δD value lower than -200 ‰, well below the upper mantle having an average δD around -

60 ‰⁴⁰, where δD is the D/H ratio given in ‰ deviation relative to the Standard Mean Ocean Water value, the terrestrial reference. A ~40 μm crystal of ringwoodite, a high pressure polymorph of olivine, discovered in inclusion in diamond, was found to contain 1.5 wt% H₂O⁴¹. This single crystal testifies of a hydrous mantle transition zone between 410 and 660 km. The presently developed method allows H isotope analysis of such rare, small and scientifically precious samples to determine unambiguously the H isotopic composition of deep mantle reservoirs provided the inclusions do not undergo a retrograde transformation changing the solubility of water, upon decompression during sample preparation. At the same time, it allows coupling with other analytical techniques such as TEM or synchrotron-based spectroscopies.

Chondritic meteorites contain high temperature components, the so-called chondrules on one hand and refractory inclusions rich in Ca and Al (CAIs) on the other hand. These components were formed at temperatures ≥ 1500 K in the solar protoplanetary disk and constitute the first and major building blocks of terrestrial planets (CAIs and chondrules, respectively). However both often contain secondary minerals indicating more oxidizing conditions than usually expected in the protoplanetary gas. The usual consensus for the origin of these minerals is formation by late hydrothermal circulations on an asteroidal body after accretion⁴². Because astrophysical processes induce large H isotopic heterogeneities, whereas parent-body alteration would tend to homogenize the D/H ratios near the terrestrial composition, the H isotopic composition of these minerals is potentially a good tracer to determine whether oxidizing regions existed in the solar nebula. However these minerals are usually no more than a few μm in size and, apart for rare clay minerals, are usually nominally anhydrous or weakly hydrated minerals with water content lower than 1 wt%, which can now be studied with the present method.

CONCLUSIONS

This work defines a procedure to measure precisely H isotope ratios on FIB section mounted on an Al substrate and allows subsequent coupling with TEM provided the sections could be recovered and cleaned from the nm-thick layer of ion beam damaged material. It showed that imaging FIB sections provides reproducible and accurate measurements. Using FIB section is additionally a good way to get rid of static contamination without heating the samples. After only 5 days into vacuum, the D/H ratio is constant, whereas about 3 weeks are required for polished sections in epoxy.

In order to image D/H ratio in weakly hydrated materials, the best configuration is to use H⁻ secondary ions, 100 pA primary intensity, 8 μm raster size and a dwell time of 1000 μs/px. The raster size can be increased up to 15 μm and the dwell time is not a critical parameter given the high primary intensity. In these conditions a precision of a few tens of ‰ can be achieved with a beam size of about 1.5 μm. Finally, the residual background contamination and lowest possible H₂O concentration for H isotope analysis by imaging is estimated to be about 200 ppm.

These analytical developments open new perspectives in the H isotope analysis of small and rare samples, beyond the usual measurement of large isotopic anomalies or isotopically labelled materials.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Supplementary Figures and Table are available as a pdf file.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Email: dan.levy@mnhn.fr

Notes

The authors declare no competing financial interest.

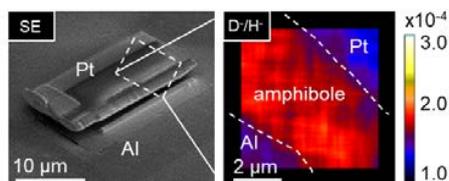
ACKNOWLEDGMENT

We thank Gabriel Carlier, Cristiano Ferraris and the mineralogical collection of the Museum National d'Histoire Naturelle, François Robert, Etienne Deloué and Cécile Engrand for providing the samples used as standards. We would like to thank Laurent Rémusat for helpful discussions and Nicolas Rividi and Michel Fialin for electron microprobe measurements at CAMPARIS. We thank the editor Renato Zenobi and the reviewers for their constructive reviews and editorial work. This work was supported by the ATM program of the Museum National d'Histoire Naturelle and the CNRS-INSU PNP national planetology program.

REFERENCES

- (1) Slodzian, G.; Daigne, B.; Girard, F.; Hillion, F. Ion Optics for a High Resolution Scanning Ion Microscope and Spectrometer: Transmission Evaluations. In: *Benninghoven, A., Huber, A.M., Werner, H.W. (Eds.), Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IX. Wiley (Chichester) 1993, 294–297.*
- (2) Hillion, F.; Daigne, B.; Girard, F.; Slodzian, G. A New High Performance SIMS Instrument: The Cameca “Nanosims 50”. In: *Benninghoven, A., Huber, A.M., Werner, H.W. (Eds.), Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS IX. Wiley (Chichester) 1993, 254–257.*
- (3) Carpenter, K. J.; Weber, P. K.; Davisson, M. L.; Pett-Ridge, J.; Haverty, M. I.; Keeling, P. J. Correlated SEM, FIB-SEM, TEM, and NanoSIMS Imaging of Microbes from the Hindgut of a Lower Termite: Methods for In Situ Functional and Ecological Studies of Uncultivable Microbes. *Microscopy and Microanalysis* **2013**, *19* (6), 1490–1501.
- (4) Floss, C.; Le Guillou, C.; Brearley, A. Coordinated NanoSIMS and FIB-TEM Analyses of Organic Matter and Associated Matrix Materials in CR3 Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2014**, *139*, 1–25.
- (5) Groopman, E.; Nittler, L. R.; Bernatowicz, T.; Zinner, E. NanoSIMS, TEM, and XANES Studies of a Unique Presolar Supernova Graphite Grain. *The Astrophysical Journal* **2014**, *790* (1), 9.
- (6) Penen, F.; Malherbe, J.; Isaure, M.-P.; Dobritsch, D.; Bertalan, I.; Gontier, E.; Le Coustumer, P.; Schaumlöffel, D. Chemical Bioimaging for the Subcellular Localization of Trace Elements by High Contrast TEM, TEM/X-EDS, and NanoSIMS. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **2016**, *37*, 62–68.
- (7) Le Guillou, C.; Remusat, L.; Bernard, S.; Brearley, A. J.; Leroux, H. Amorphization and D/H Fractionation of Kerogens during Experimental Electron Irradiation: Comparison with Chondritic Organic Matter. *Icarus* **2013**, *226* (1), 101–110.
- (8) Suer, T.-A.; Siebert, J.; Remusat, L.; Menguy, N.; Fiquet, G. A Sulfur-Poor Terrestrial Core Inferred from Metal–Silicate Partitioning Experiments. *Earth and Planetary Science Letters* **2017**, *469*, 84–97.
- (9) DeNiro, M. J.; Epstein, S. Hydrogen Isotope Ratios of Mouse Tissues Are Influenced by a Variety of Factors Other than Diet. *Science* **1981**, *214* (4527), 1374–1376.
- (10) Hobson, K. A.; Atwell, L.; Wassenaar, L. I. Influence of Drinking Water and Diet on the Stable-Hydrogen Isotope Ratios of Animal Tissues. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1999**, *96* (14), 8003–8006.
- (11) Craig, H. Isotopic Variations in Meteoric Waters. *Science* **1961**, *133* (3465), 1702–1703.
- (12) Dansgaard, W. Stable Isotopes in Precipitation. *Tellus* **1964**, *16* (4), 436–468.
- (13) Lécuyer, C.; Gillet, P.; Robert, F. The Hydrogen Isotope Composition of Seawater and the Global Water Cycle. *Chemical Geology* **1998**, *145* (3), 249–261.
- (14) Zinner, E.; McKeegan, K. D.; Walker, R. M. Laboratory Measurements of D/H Ratios in Interplanetary Dust. *Nature* **1983**, *305* (5930), 119–121.
- (15) Messenger, S. Identification of Molecular-Cloud Material in Interplanetary Dust Particles. *Nature* **2000**, *404* (6781), 968.
- (16) Altwegg, K.; Balsiger, H.; Bar-Nun, A.; Berthelier, J. J.; Bieler, A.; Bochsler, P.; Briois, C.; Calmonte, U.; Combi, M.; De Keyser, J.; et al. 67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter Family Comet with a High D/H Ratio. *Science* **2015**, *347* (6220), 1261952–1261952.
- (17) Robert, F.; Merlivat, L.; Javoy, M. Deuterium Concentration in the Early Solar System: Hydrogen and Oxygen Isotope Study. *Nature* **1979**, *282* (5741), 785–789.
- (18) Sternberg, L. da S. L. D/H Ratios of Environmental Water Recorded by D/H Ratios of Plant Lipids. *Nature* **1988**, *333* (6168), 59.
- (19) Jacob, J.; Huang, Y.; Disnar, J.-R.; Sifeddine, A.; Boussafir, M.; Spadano Albuquerque, A. L.; Turcq, B. Paleohydrological Changes during the Last Deglaciation in Northern Brazil. *Quaternary Science Reviews* **2007**, *26* (7), 1004–1015.
- (20) Magee, C. W.; Botnick, E. m. Hydrogen Depth Profiling Using SIMS—Problems and Their Solutions. *Journal of Vacuum Science and Technology* **1981**, *19* (1), 47–52.
- (21) Stephant, A.; Remusat, L.; Thomen, A.; Robert, F. Reduction of OH Contamination in Quantification of Water Contents Using NanoSIMS Imaging. *Chemical Geology* **2014**, *380*, 20–26.
- (22) Piani, L.; Remusat, L.; Robert, F. Determination of the H Isotopic Composition of Individual Components in Fine-Scale Mixtures of Organic Matter and Phyllosilicates with the Nanoscale Secondary Ion Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (23), 10199–10206.
- (23) Piani, L.; Robert, F.; Remusat, L. Micron-Scale D/H Heterogeneity in Chondrite Matrices: A Signature of the Pristine Solar System Water? *Earth and Planetary Science Letters* **2015**, *415*, 154–164.
- (24) Novella, D.; Frost, D. J.; Hauri, E. H.; Bureau, H.; Raepsaet, C.; Roberge, M. The Distribution of H₂O between Silicate Melt and Nominally Anhydrous Peridotite and the Onset of Hydrous Melting in the Deep Upper Mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **2014**, *400*, 1–13.
- (25) Engrand, C.; DeLoule, E.; Robert, F.; Maurette, M.; Kurat, G. Extraterrestrial Water in Micrometeorites and Cosmic Spherules from Antarctica: An Ion Microprobe Study. *Meteoritics & Planetary Science* **1999**, *34* (5), 773–786.
- (26) Clog, M. Concentration et Composition Isotopique En Hydrogène Du Manteau Terrestre. thesis, Paris 7, 2010.
- (27) Chen, J.; Liu, H.; Girard, J. Comparative in Situ X-Ray Diffraction Study of San Carlos Olivine: Influence of Water on the 410 Km Seismic Velocity Jump in Earth’s Mantle. *American Mineralogist* **2011**, *96* (5–6), 697–702.
- (28) Bureau, H.; Raepsaet, C.; Khodja, H.; Carraro, A.; Aubaud, C. Determination of Hydrogen Content in Geological Samples Using Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2009**, *73* (11), 3311–3322.
- (29) Withers, A. C.; Bureau, H.; Raepsaet, C.; Hirschmann, M. M. Calibration of Infrared Spectroscopy by Elastic Recoil Detection Analysis of H in Synthetic Olivine. *Chemical Geology* **2012**, *334*, 92–98.
- (30) Hauri, E.; Wang, J.; Dixon, J. E.; King, P. L.; Mandeville, C.; Newman, S. SIMS Analysis of Volatiles in Silicate Glasses I. Calibration, Matrix Effects and Comparisons with FTIR. *Chemical Geology* **2002**, *16*.

- (31) Koga, K.; Hauri, E.; Hirschmann, M.; Bell, D. Hydrogen Concentration Analyses Using SIMS and FTIR: Comparison and Calibration for Nominally Anhydrous Minerals. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **2003**, *4* (2).
- (32) Wittmaack, K. Background Formation in SIMS Analysis of Hydrogen, Carbon, Nitrogen and Oxygen in Silicon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **1983**, *218* (1–3), 327–332.
- (33) Rhede, D.; Wiedenbeck, M. SIMS Quantification of Very Low Hydrogen Contents. *Applied Surface Science* **2006**, *252* (19), 7152–7154.
- (34) Ludwig, T.; Stalder, R. A New Method to Eliminate the Influence of in Situ Contamination in SIMS Analysis of Hydrogen. *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, *22* (11), 1415–1419.
- (35) Deloule, E.; France-Lanord, C.; Albarède, F. D/H Analysis of Minerals by Ion Probe. *the Geochemical society* **1991**, No. 3, 53–62.
- (36) Tao, T.; Ro, J.; Melngailis, J.; Xue, Z.; Kaesz, H. D. Focused Ion Beam Induced Deposition of Platinum. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena* **1990**, *8* (6), 1826–1829.
- (37) Blanchard, B. Analyse Par Émission Ionique Secondaire SIMS. *Techniques de l'ingénieur* **1988**.
- (38) Demouchy, S.; Deloule, E.; Frost, D. J.; Keppler, H. Pressure and Temperature-Dependence of Water Solubility in Fe-Free Wadsleyite. *American Mineralogist* **2005**, *90* (7), 1084–1091.
- (39) Hallis, L. J.; Huss, G. R.; Nagashima, K.; Taylor, G. J.; Hall-dórsson, S. A.; Hilton, D. R.; Mottl, M. J.; Meech, K. J. Evidence for Primordial Water in Earth's Deep Mantle. *Science* **2015**, *350* (6262), 795–797.
- (40) Clog, M.; Aubaud, C.; Cartigny, P.; Dosso, L. The Hydrogen Isotopic Composition and Water Content of Southern Pacific MORB: A Reassessment of the D/H Ratio of the Depleted Mantle Reservoir. *Earth and Planetary Science Letters* **2013**, *381*, 156–165.
- (41) Pearson, D. G.; Brenker, F. E.; Nestola, F.; McNeill, J.; Nasdala, L.; Hutchison, M. T.; Matveev, S.; Mather, K.; Silversmit, G.; Schmitz, S.; et al. Hydrated Mantle Transition Zone Indicated by Ringwoodite Included within Diamond. *Nature* **2014**, *507* (7491), 221–224.
- (42) Brearley, A. J.; Krot, A. N. Metasomatism in Chondritic Meteorites. In 'Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock: The Role of Fluids in Terrestrial and Extraterrestrial Processes' Lecture Notes in Earth Sciences Series; Springer, 2013; pp 653–782.



For Table of Contents Only

Table S-1: H₂O content and D/H ratio of standards used in the study

Sample	H ₂ O	D/H ($\times 10^{-4}$)
San Carlos olivine ¹	<30 ppm	-
Pyroxene 71-98*	182 +/- 21 ppm	-
Bancroft Sodalite*	482 +/- 57 ppm	-
Bancroft Nepheline*	505 +/- 51 ppm	-
Basaltic glass DR32 ²	3099 ppm	1.42
Illimaussaq amphibole ³	1.6 wt%	1.33
Bamble amphibole ³	2.0 wt%	1.46
CRPG Phlogopite ⁴	2.4 wt%	1.46

* Measured by ERDA in this work

1. Chen, J.; Liu, H.; Girard, J. Comparative in Situ X-Ray Diffraction Study of San Carlos Olivine: Influence of Water on the 410 Km Seismic Velocity Jump in Earth's Mantle. *American Mineralogist* **2011**, *96* (5-6), 697-702. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3602>.

2. Clog, M. Concentration et Composition Isotopique En Hydrogène Du Manteau Terrestre. thesis, Paris 7, 2010.

3. Engrand, C.; DeLoule, E.; Robert, F.; Maurette, M.; Kurat, G. Extraterrestrial Water in Micrometeorites and Cosmic Spherules from Antarctica: An Ion Microprobe Study. *Meteoritics & Planetary Science* **1999**, *34* (5), 773-786. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1999.tb01390.x>.

4. Govindaraju, K. Report (1968-1978) on Two Mica Reference Samples: Biotite Mica-Fe and Phlogopite Mica-Mg. *Geostandards Newsletter* **1979**, *3* (1), 3-24. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1979.tb00235.x>.

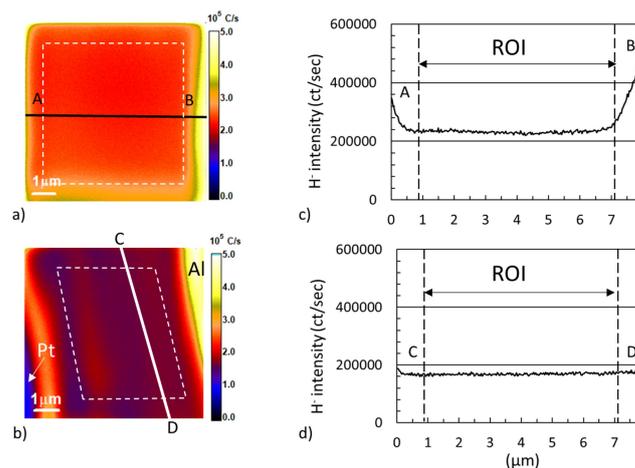


Figure S-1: a) Map of H intensity of Illimaussaq prepared on a polished section in epoxy and associated profile along line A-B; b) Map of H intensity of a FIB section of Illimaussaq deposited on an aluminium substrate and associated profiles along line C-D. Three types of edge effects possible (1) diffusion of surface atoms/molecules from neighbouring areas into the crater; (2) sampling of the immediate surroundings when the beam size is significantly larger than a few pixels; (3) topography effects due to crater depth. These images show that effects (1) and (2) associated with surface contamination are strongly reduced on FIB sections. To avoid effects associated with (2) and (3), intensities were extracted from a central 200×200 pixel area (shown here as white squares with dashed lines on images and lines in profiles).

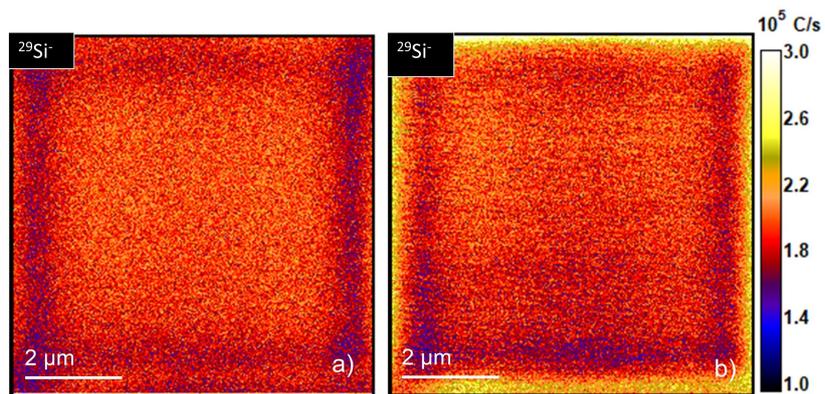


Figure S-2: $^{29}\text{Si}^-$ intensity image of Illimaussaq amphibole polished section for a primary beam intensity of 200 pA. a) image without charging effects. b) image with charging visible as horizontal lines the image.

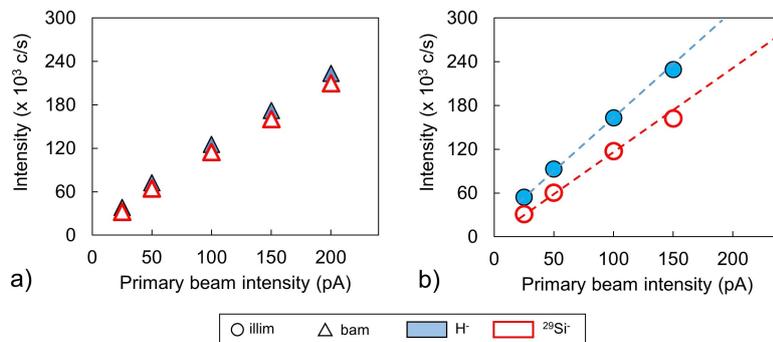


Figure S-3: H^- and $^{29}\text{Si}^-$ intensity evolution with primary beam intensity of a) Bamble and b) Illimaussaq amphiboles

10 pA

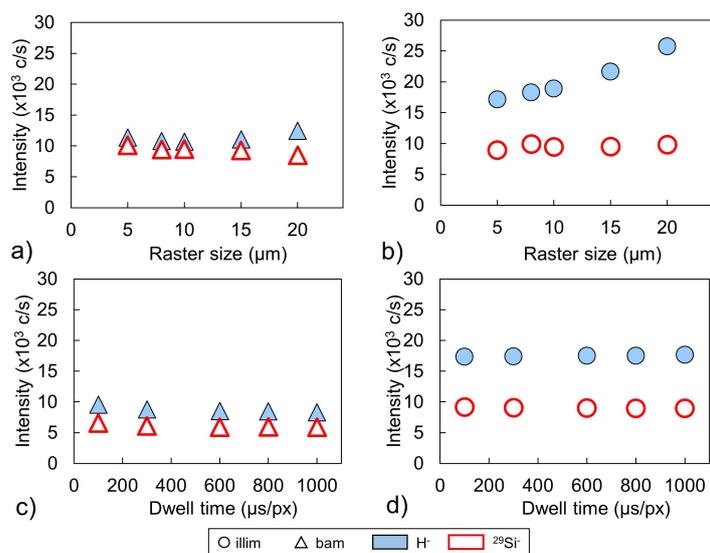


Figure S-4: H^- and $^{29}Si^-$ intensity evolution with raster size (a) in Bamble and (b) in Illimaussaq and with dwell time (c) in Bamble and (d) in Illimaussaq for a primary beam intensity of 10 pA.

100 pA

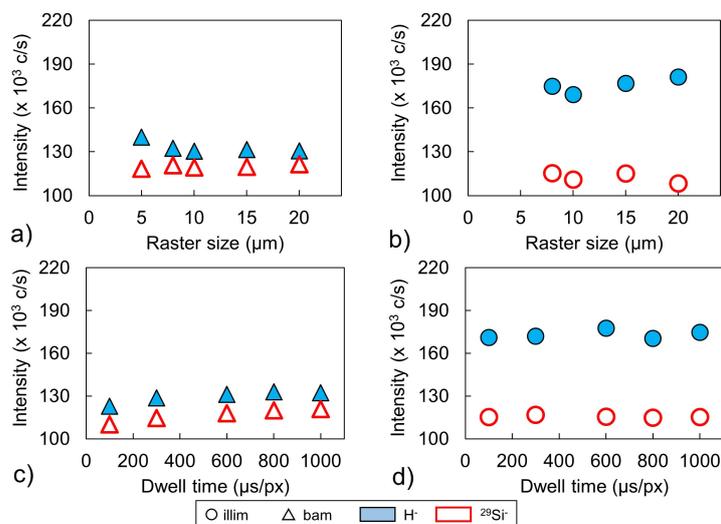


Figure S-5: H^- and $^{29}Si^-$ intensity evolution with raster size (a) in Bamble and (b) in Illimaussaq and with dwell time (c) in Bamble and (d) in Illimaussaq for a primary beam intensity of 100 pA.

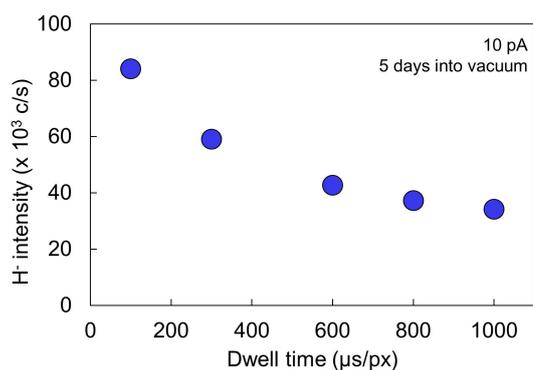


Figure S-6: H⁻ intensity evolution with dwell time of Illimaussaq amphibole polished section for a primary beam intensity of 10 pA. Measurements were done in tuning mode, after 5 days into vacuum.

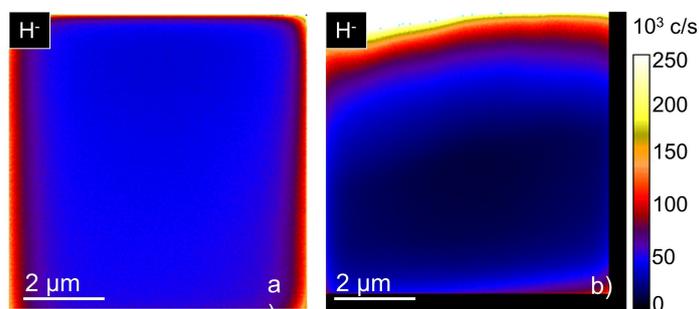


Figure S-7: Hydrogen intensity images of a) a polished section of 71-98 pyroxene and b) a FIB section of 71-98 pyroxene. The difference in intensity is due to a larger amount of surface contamination on the polished section.

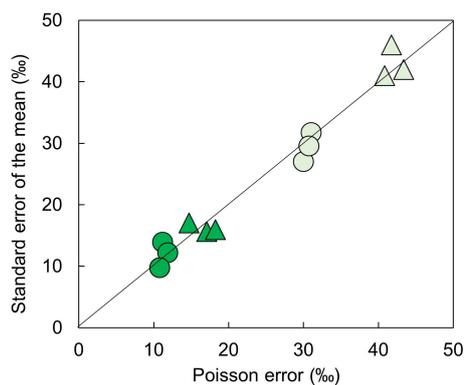


Figure S-8: Comparison of the average counting statistics of bulk FIB sections (deep green) and 1.6 µm zones (light green) of FIB sections of Bamble (triangles) and Illimaussaq (circles) amphiboles calculated with Poisson statistics with the standard error of the mean between image planes for the same analyses. All points plot along the slope 1 meaning that using both calculations give approximately the same results.

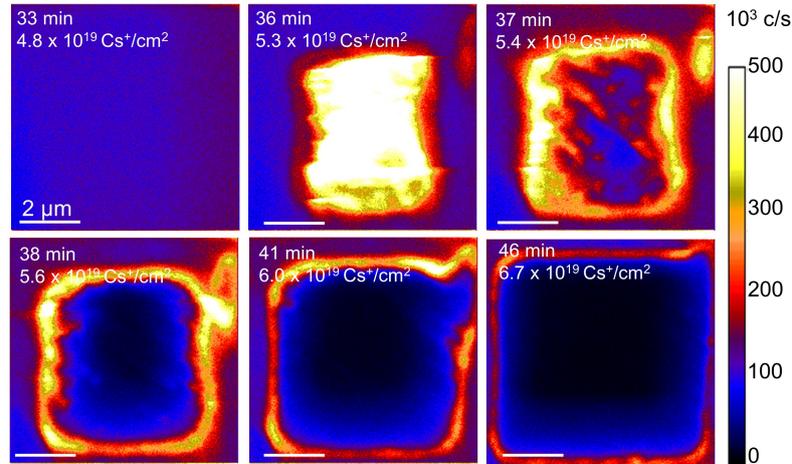


Figure S-9: Evolution of a 500 nm thick FIB section of Illimaussaq amphibole through time. After 36min, a high H^- intensity is visible at the center of the ion image. It corresponds to the contamination at the surface of the Al mount that was protected from sputter cleaning during implantation by the FIB section and is revealed when the FIB section is gone. This contamination is removed in roughly 2 min. The high H^- intensity on the edge of the hole is attributed to topography enhancement of the the H^- yield. Duration and Cs^+ dose (ions/cm²) are indicated.

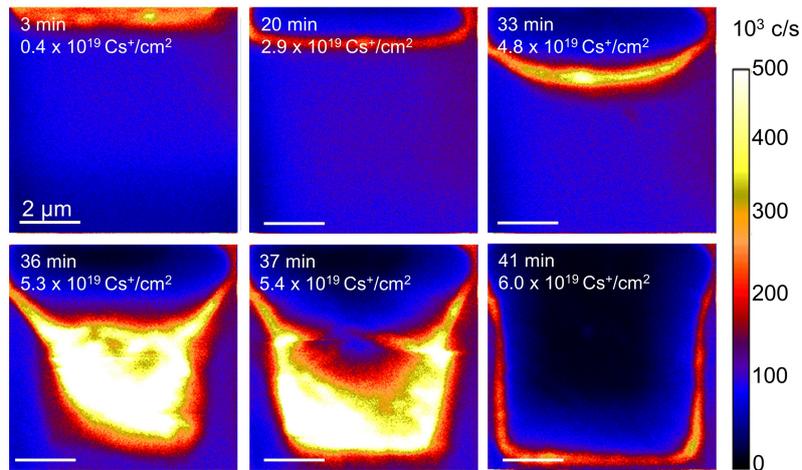


Figure S-10: Evolution of the 500 nm thick FIB section of Illimaussaq amphibole through time. Imaging was done next to the hole created during the sputtering experiment shown in Fig. S7. Between 0 and 33 min, the hole of the previous analysis expands by preferential erosion of the border (top of the image). At the 36th minute a second hole forms in the center of FIB section as in Fig. S7. The high H^- intensity can again be attributed to the contamination at the surface of the Al mount, removed in roughly 2 min. Similarly the high H^- intensity on the edge of the hole is due to topography. Duration and Cs^+ dose (ions/cm²) are indicated.

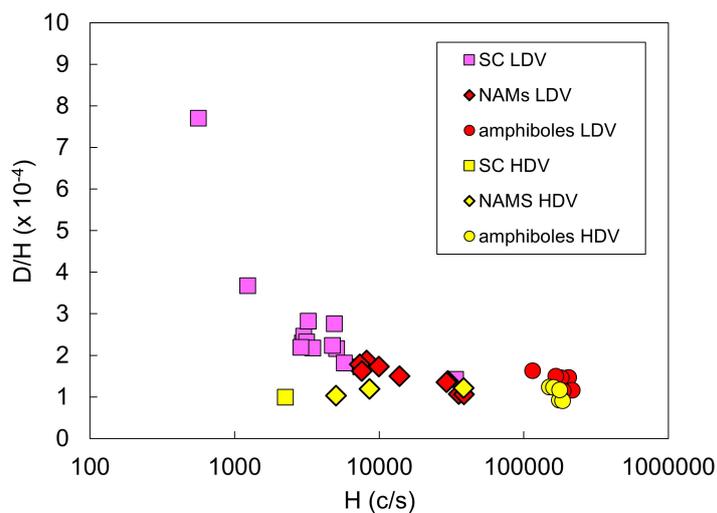


Figure S-11: D/H ratio plotted against hydrogen intensity. For a low EM2 deflector voltage (12 V, LDV), there is an increase in D/H ratio when the hydrogen intensity of the samples decreases. For a high EM2 deflector voltage (111 V, HDV), the D/H ratio is constant with hydrogen intensity and the Bamble and Illimaussaq amphiboles have the expected values (and difference relative to each other).

3.2 Développement d'une cartographie de phases en FTIR

3.2.1 Introduction

Les inclusions réfractaires riches en Ca-Al (CAIs) sont considérées comme les premiers solides du système solaire à s'être formés (Grossman, 1972). Pour comprendre l'environnement dans lequel elles ont pu se former, les spectres infrarouges (IR) des CAIs ont été acquis (Posch et al., 2007) en vue de les comparer avec les spectres issus de la poussières dans différents contextes astrophysiques (Morlock et al., 2008). Ces études ont néanmoins nécessité de détruire les échantillons pour en extraire une poudre mesurée par la suite en absorbance.

Le perfectionnement des microscopes infrarouges nous permet actuellement d'acquérir des spectres avec de bons rapports signal/bruit avec une très bonne résolution spatiale en réflexion, sans nécessité de destruction. Parallèlement au développement des outils de mesures, le traitement de données s'est automatisé et permet la cartographie des différentes phases dans un échantillon.

Cette étude présente le traitement de données d'une carte hyperspectrale acquise en infrarouge, permettant la cartographie de phase au sein d'une CAI nommée E101.1 provenant de la météorite chondritique CV3 réduite Efremovka (El Goresy et al., 2002; Aléon et al., 2018). Cette méthode présente plusieurs avantages : non destructrice, peu coûteuse en temps, et facile à mettre en oeuvre.

3.2.2 Echantillon et méthodes

Echantillon

L'échantillon étudié est une CAI composée provenant de la météorite chondritique CV3 Efremovka nommée E101.1 (El Goresy et al., 2002; Aléon et al., 2018). Cette CAI mesure 1,6 mm de diamètre et a été préparée en section polie enrobée dans de la résine. La CAI ayant été analysée en microsonde électronique dans de précédentes études (El Goresy et al., 2002; Aléon et al., 2018), elle a été démétallisée. Elle est constituée d'une CAI hôte de type A, riche en mélilite ($\sim \text{Åk}_{5-40}$). Des cristaux de 10 μm de FeNi métal, spinelle et perovskite sont aussi présents. La perovskite est entourée de clinopyroxènes titanifères (fassaïtes). La CAI hôte renferme des xénolithes riches en diopside alumineux mesurant environ 200 μm de longueur et leur largeur variant d'une dizaine de microns à quelques dizaines de mi-

crons. D'après les résultats présentés chapitre 4, de la Fe-åkermanite ($\text{Ge}_{0-6}\text{Åk}_{26-83}\text{Ferro-åk}_{13-75}$), de la kirschsteinite ($\text{Kir}_{61-79}\text{Mont}_{21-39}$) et de la wollastonite sont aussi présentes à l'intérieur de ces xénolithes. Des poches de verre de $100\ \mu\text{m}$ sont aussi présentes. Enfin, une bordure de Wark Lovering (WLR) complète entoure E101.1.

Conditions d'analyses en FTIR

Les mesures ont été réalisées avec un microspectromètre Agilent (Cary 670) équipé d'une source globar. Son détecteur FPA (Focal Plane Array), constitué d'une matrice de détecteurs MCT (128×128), permet l'obtention de cartes hyperspectrales. La carte hyperspectrale présentée a été acquise en réflectance entre $850\ \text{cm}^{-1}$ et $3900\ \text{cm}^{-1}$ avec une résolution spectrale de $4\ \text{cm}^{-1}$. L'objectif Schwartzchild x25 (ouverture numérique de 0,81) en grossissement standard a été utilisé permettant d'avoir une taille de pixel de $3,3 \times 3,3\ \mu\text{m}$. Le champ de vue n'étant que de $211 \times 211\ \mu\text{m}$, une mosaïque de 4×4 cartes hyperspectrales acquises dans les mêmes conditions a été réalisée. Pour le traitement de données présenté ci-dessous, la définition de l'image a été dégradée de 512×512 à 256×256 . La taille de pixel finale est donc de $6,6 \times 6,6\ \mu\text{m}$. Pour chaque carte hyperspectrale, 128 scans ont été acquis, ce qui correspond à environ 5 min. L'analyse complète a duré environ 90 min.

Traitement de données

Pour faire des cartes de phases, la fonction multifit d'hyperspy (Peña et al., 2017) a été utilisée. Celle-ci permet de déterminer en chaque pixel la contribution de spectres de référence que l'on implémente. La fonction calcule pour cela une multitude de combinaisons linéaires des spectres de référence, et détermine la meilleure combinaison par la méthode

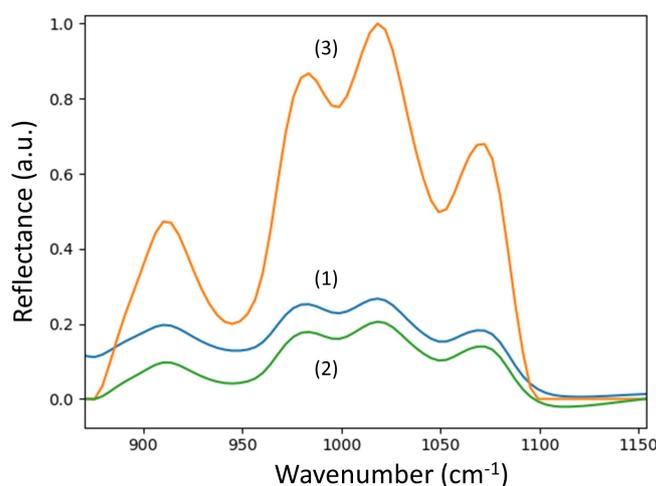


FIGURE 3.1 – Différentes étapes pour obtenir les spectres utilisés lors du traitement de données. (1) Spectre brut acquis lors de l'analyse en FTIR en réflectance (unité arbitraire : a.u.). (2) Spectre corrigé de la ligne de base. (3) Normalisation du spectre.

des moindres carrés (Leapman and Swyt, 1988). Pour utiliser la fonction multifit, deux étapes préalables sont donc nécessaires.

D'une part il faut choisir la partie du spectre brut qui nous paraît la plus discriminante pour ce que l'on veut étudier. Voulant cartographier les phases présentes dans E101.1, nous avons choisi d'utiliser la gamme spectrale située entre 870 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} qui contient les bandes silicatées et permet de discriminer les phases entre elles. Les spectres ont ensuite été corrigés de la ligne de base puis normalisés en les divisant par leur propre réflectance maximale. Cela permet ainsi de pouvoir comparer chaque spectre entre eux quelle que soit la réflectance. Les valeurs inférieures à 0 à l'issue du traitement de données ont été mises égales à 0. Toutes ces étapes sont illustrées Figure 3.1.

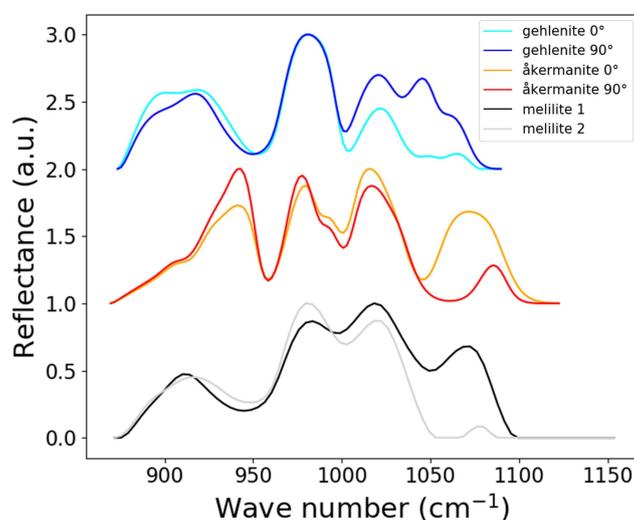


FIGURE 3.2 – Spectres corrigés de la ligne de base et normalisés de la géhénite et de l'åkermanite (Morioka) dans deux orientations cristallines différentes de 90° en comparaison avec les deux spectres corrigés de la ligne de base et normalisés de méllilites d'E101.1. On observe que la chimie de la méllilite modifie la position des pics alors que l'orientation cristalline change principalement l'intensité des pics.

La deuxième étape a été de choisir les spectres utilisés pour la déconvolution. Ils correspondent aux principales phases présentes dans E101.1 : la méllilite, le diopside, l'anorthite et le verre. Nous nous sommes rendus compte que la méllilite d'E101.1 ne contenait pas un spectre principal mais deux, correspondant à deux types de méllilite. Si ces deux spectres correspondaient à une différence chimique, leurs maxima devraient être différents d'un spectre à l'autre, ce qui n'est pas le cas. Une des possibilités est que chaque spectre de méllilite représente une orientation cristalline différente. Pour tester cette possibilité, nous avons acquis le spectre de cristaux de synthèse de géhénite et d'åkermanite (Nagasawa et al., 2001) dans deux orientations cristallines différentes (Figure 3.2). Pour cela nous avons coupé chaque cristal en deux. Les fragments ont ensuite été orientés de 90° l'un par rapport à l'autre de façon à mesurer deux plans cristallographiques différents. On observe

que la position des maxima des spectres ne change pas avec l'orientation cristalline, hormis le pic situé entre 1070 cm^{-1} et 1090 cm^{-1} de l'åkermanite. Cependant, on observe que l'intensité des maxima change avec l'orientation cristalline. Les deux spectres de mélilite (Figure 3.2) ont les mêmes variations entre 950 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} que l'åkermanite d'une orientation cristalline à l'autre. Les deux spectres de mélilite d'E101.1 pourraient ainsi représenter deux orientations cristallines différentes. Néanmoins, d'autres paramètres non explorés pourraient contribuer à obtenir deux spectres de mélilite différents.

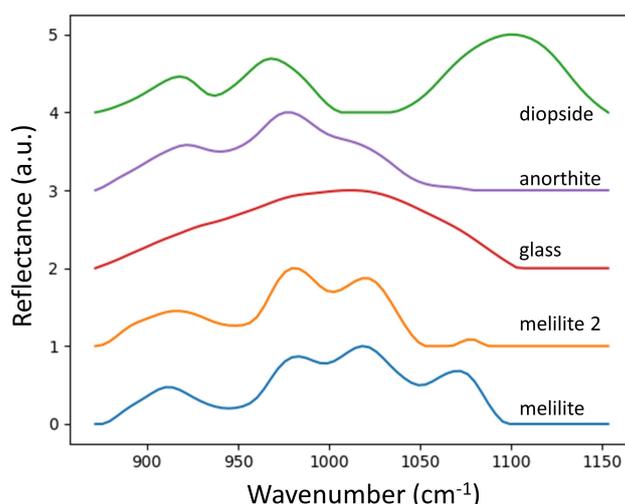


FIGURE 3.3 – Spectres corrigés de la ligne de base et normalisés des principaux minéraux d'E101.1 utilisés dans le traitement de données.

Les minéraux minoritaires comme la perovskite et le FeNi métal n'ont pas été pris en compte. Les spectres corrigés de la ligne de base et normalisés de chaque minéral sont présentés Figure 3.3. Ce sont ces spectres qui ont été implémentés dans la fonction `mutlifit`. Des cartes de proportion de chacune de ces phases ont ainsi été acquises.

3.2.3 Résultats et Discussion

Avant de discuter des cartes de proportion de phases, on peut discuter de la robustesse de la technique et de sa capacité à reproduire les spectres acquis (corrigés de la ligne de base et normalisés). Pour cela, j'ai calculé la moyenne de l'écart entre le spectre acquis et le spectre reconstruit pour chaque longueur d'onde, que je nomme erreur (en unité arbitraire : u.a.). Cela mène à la carte des erreurs présentée Figure 3.4a. Plus l'erreur est grande, plus le spectre reconstruit est différent du spectre acquis. On observe globalement 3 zones au sein de la carte des erreurs avec : (i) une erreur inférieure à 0,15 u.a. (bleue), (ii) à peu près égale à 0,15 u.a. (blanche) (iii) et supérieure à 0,15 u.a. (rouge). Les spectres acquis et reconstruits pour ces différentes erreurs sont présentés Figures 3.4b,c,d. On observe ainsi

que les zones bleues, majoritaires au sein de la CAI sont des zones où les spectres reconstruits reproduisent fidèlement les spectres acquis. Les zones blanches correspondent aux bords des grains, notamment des spinelles et de certaines zones à proximité des diopsides. Enfin, les zones rouges sont notamment celles où de l'olivine est présente. Cela est cohérent avec le fait que l'on n'ait pas pris l'olivine comme un des spectres de référence. Le spectre reconstruit correspond principalement à de l'anorthite dont le spectre contient des pics similaires à ceux du spectre de l'olivine (Figure 3.4d). En effet, le spectre de l'olivine contient des pics à 928 cm^{-1} et 987 cm^{-1} et le spectre de l'anorthite contient des pics à 923 cm^{-1} et 978 cm^{-1} (Figure 3.4d).

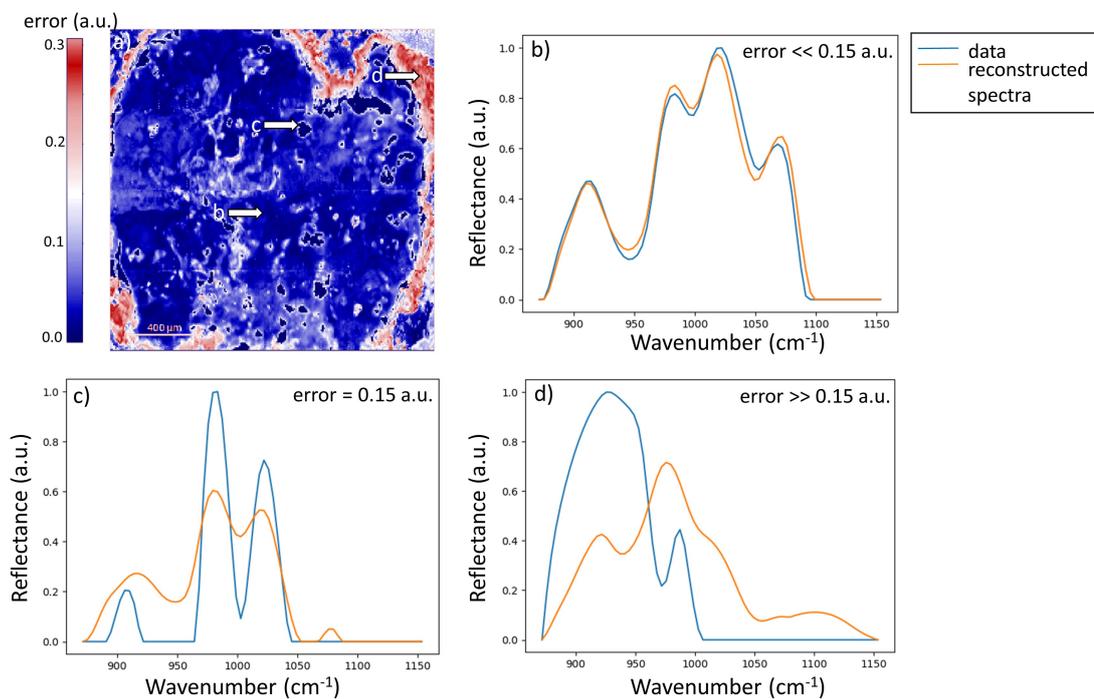


FIGURE 3.4 – a) Carte des erreurs entre les spectres acquis et les spectres reconstruits. Comparaison entre les spectres acquis (bleu) et reconstruits (orange) pour une erreur b) inférieure à 0,15 u.a. (bleu), c) à peu près égale à 0,15 u.a. (blanc), d) supérieure à 0,15 u.a. (rouge).

Si on prend une erreur inférieure à 0,1 u.a., on peut donc avoir confiance dans la représentation des cartes de contribution. Les cartes de contribution des phases présentées ci-après correspondent ainsi aux zones avec une erreur inférieure à 0,1 u.a..

Les cartes de proportion des phases sont présentées Figure 3.5 en comparaison avec une image acquise en électrons rétrodiffusés (BSE). On observe ainsi la proportion des mélilites ayant des spectres différents localisée dans des endroits différents. La taille des zones de forte proportion de la mélilite 2 fait quelques centaines de microns en accord avec la taille des mélilites définies par El Goresy et al. (2002). On n'observe pas de gradient entre

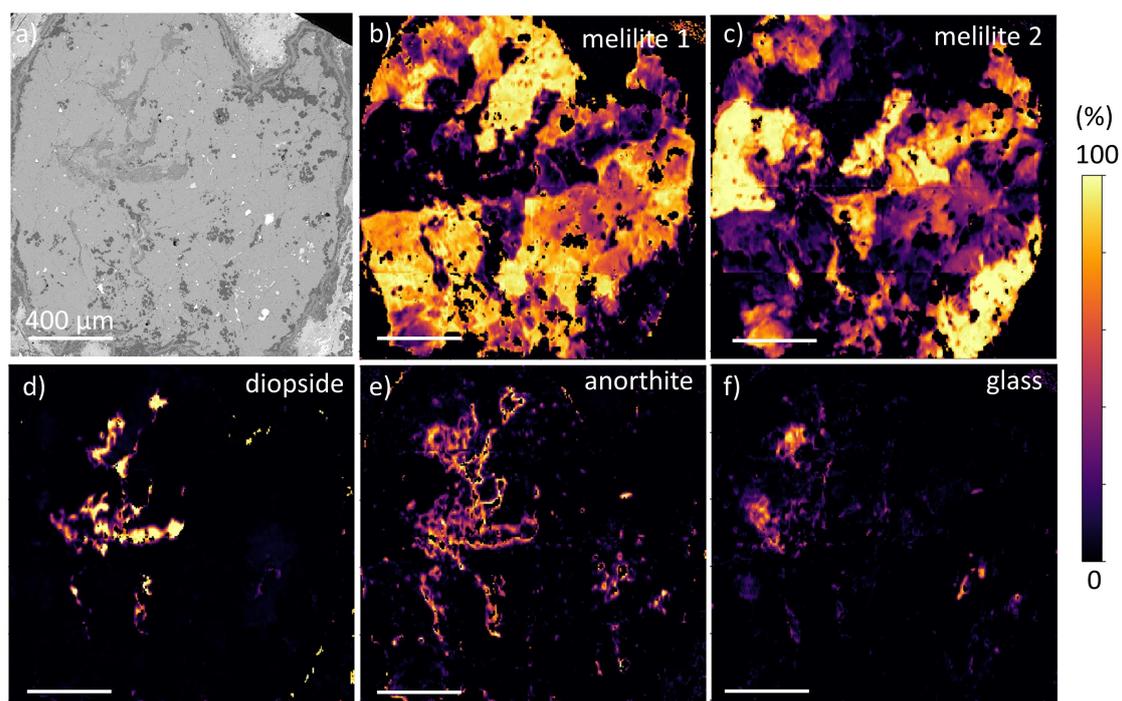


FIGURE 3.5 – a) Image BSE d'E101.1. Cartographies de phases en FTIR (b) de la mélilite 1, (c) de la mélilite 2, (d) du diopside, (e) de l'anorthite et (f) du verre. Toutes les barres d'échelle mesurent 400 µm.

un type de mélilite à l'autre par rapport à la bordure. Or Aléon et al. (2018) a montré que la mélilite était plus gehlénitique en bordure de la CAI, au contact de la WLR. Cela suggère que le spectre de la mélilite est peu sensible à sa composition, mais est sensible à un autre paramètre. Celui-ci pourrait être l'orientation cristalline (Figure 3.2).

La carte du diopside est cohérente avec la présence de xénolithes au sein d'E101.1. De plus, on remarque que le diopside est présent tout autour de la CAI. Cette bordure correspond à la WLR.

La carte de l'anorthite montre qu'elle est présente autour du diopside et au sein de la WLR, ce qui est cohérent avec les observations d'E101.1 (voir chapitre 4).

Enfin, la carte de la proportion du verre localise deux poches de verre d'une centaine de microns à proximité des xénolithes. Cela est cohérent avec les observations d'El Goresy et al. (2002). De plus, on peut remarquer qu'une composante amorphe est présente le long des xénolithes.

3.2.4 Conclusion

La méthode développée dans cette étude a permis de localiser les principales phases présentes dans E101.1. C'est une de seules méthodes permettant de localiser les phases amorphes au sein d'une section polie de façon non destructrice. Par ailleurs, deux types de mélilite ont été cartographiés, la différence entre leurs spectres provient probablement d'une orientation cristalline différente. On observe ainsi les différents cristaux de mélilite. Cette méthode permet donc une cartographie de phase avec une analyse durant 90 min. Cela est significativement plus rapide que les cartographies en microsonde électronique. Appliquer cette méthode sur d'autres types de CAIs permettraient d'avoir une librairie exhaustive pour l'étude de leurs régions de formation lorsque des spectres seront acquis par des télescopes performants comme le télescope James-Webb (JWST).

Chapitre 4

Etude des phases d'altération d'une CAI composée

4.1	Contexte	103
4.2	Résumé	104
4.3	Introduction	104
4.4	Echantillon et méthodes	106
4.4.1	Echantillon	106
4.4.2	Méthodes	109
4.5	Résultats	110
4.6	Discussion	135
4.7	Conclusion	143

4.1 Contexte

Ce chapitre se focalise sur l'étude d'une CAI composée provenant de la météorite chondritique CV3 réduite Efremovka, nommée E101.1, dont les minéraux primaires ont déjà fait l'objet de deux études (El Goresy et al., 2002; Aléon et al., 2018). L'étude présentée ci-après se focalise ainsi sur l'étude des phases secondaires d'E101.1. Pour comprendre leur intérêt, il faut d'abord définir les différentes lithologies de la CAI et les différentes conclusions apportées par les précédentes études.

E101.1 est une CAI mesurant 1,6 mm de diamètre. On peut distinguer différentes lithologies. On peut tout d'abord distinguer la CAI hôte qui est principalement constituée de mélilite. Celle-ci renferme des spinelles (10 μm), des perovskites (10 μm) et des diopsides alumineux (100 μm) entourés d'anorthite et contenant des phases riches en FeO. Des poches de verre ont aussi été observées. Enfin une bordure de Wark-Lovering (WLR) complète entoure E101.1.

Aléon et al. (2018) a révélé grâce aux isotopes du Si, du Mg et de l'O l'histoire complexe d'E101.1. Ils ont conclu que la CAI hôte était probablement de type FUN et qu'elle aurait été partiellement fondue pendant différents épisodes d'incorporation des spinelles, des perovskites et des diopsides alumineux, ces derniers s'étant formés par condensation. La WLR s'est ensuite formée. Le verre s'est probablement formé pendant un impact (El Goresy et al., 2002).

Les diopsides alumineux sont donc des xénolithes. Or, El Goresy et al. (2002) ont noté la présence de phases riches en FeO. Le fait qu'elles soient systématiquement incluses dans les diopsides eux-mêmes incorporés à la CAI hôte a amené ces auteurs à suggérer que les phases riches en FeO s'étaient formées dans la nébuleuse. Si c'était le cas, cela aurait d'importantes implications sur les modèles thermodynamiques qui ne prédisent pas la formation de ces phases dans la nébuleuse dans les conditions solaires.

L'étude se focalise ainsi sur la caractérisation de ces phases jusqu'à l'échelle inframicroscopique et cherche à contraindre d'abord par des arguments pétrologiques et texturaux l'origine de ces phases. Une étude du rapport D/H sera ensuite présentée, permettant aussi de contraindre le contexte de formation de ces phases.

Ce travail fait l'objet d'une publication dont la rédaction est entamée et dont le contenu est donné ici en français.

4.2 Résumé

L'étude se focalise sur les phases secondaires présentes dans les xénolithes d'une inclusion réfractaire riche en Ca et en Al (CAI) composée nommée E101.1 provenant de la météorite chondritique CV3 réduite Efremovka. Leur minéralogie étant inframicrométrique, des sections FIB ont été réalisées pour une étude au microscope électronique à transmission (MET).

Différents assemblages minéralogiques inclus et associés aux xénolithes ont été caractérisés. Un assemblage minéralogique constitué de Fe-åkermanite, de kirschsteinite, de wollastonite et d'assemblages à grains fins contenant des Fe-diopsides, de la Mg-kirschsteinite et des nodules de Fe métal sont situés au sein de xénolithes composés de diopside. Par ailleurs l'anorthite est partiellement remplacée par des lamelles riches en Na composés d'amorphe sodique et de particules décananométriques très riches en Na. Ces assemblages sont recoupés par une phase amorphe pauvre en Ca. Un verre contenant des dendrites de mélilite et de composition intermédiaire entre toutes les phases de la CAI hôte et des xénolithes est présent à proximité des xénolithes. De l'anorthite amorphe et de la Fe-åkermanite amorphe sont aussi présentes.

L'étude minéralogique et texturale nous a permis de contraindre la chronologie de formation des différentes phases. Le diopside alumineux et l'anorthite proviennent probablement de fragments de CAIs à grains fins formées par condensation. Nous proposons que la kirschsteinite s'est formée dans la nébuleuse en association avec la wollastonite dans un environnement oxydant enrichi en poussière et/ou en glace par rapport au gaz. L'anorthite aurait été partiellement remplacée par une phase riche en Na, probablement de la trinéphéline dans la nébuleuse avant l'incorporation des xénolithes. La Fe-åkermanite résulterait de l'interaction entre les xénolithes et la CAI hôte partiellement fondue. Lors de l'incorporation, les xénolithes auraient été partiellement fondus. Une fois sur le corps parent des épisodes d'altération et d'impacts auraient enfin mené à la formation de phases amorphes pauvres en Ca, et à l'amorphisation de certains minéraux tels que la Fe-åkermanite.

4.3 Introduction

Les inclusions riches en Ca-Al (CAIs) sont les plus vieux objets du système solaire formés il y a 4567.30 ± 0.16 Ma (Connelly et al., 2012). Les CAIs se trouvent dans les météorites chondritiques. Leur minéralogie, principalement composée de silicates riches en calcium et en aluminium, a été associée depuis leur découverte (Christophe Michel-Lévy, 1968) aux phases se formant lors du refroidissement d'un gaz de composition solaire entre

1350 et 1800 K (Grossman, 1972). Ces hautes températures sont présentes dans les zones internes du système solaire jeune. C'est pourquoi les CAIs sont considérées comme les premiers objets solides se formant près du Soleil jeune (< 1 UA). Dans une nébuleuse solaire aussi chaude, l'environnement est prédit comme très réducteur (Krot et al., 2000a). Des cosmobaromètres tels que le rapport Ti^{3+}/Ti^{4+} mesurés dans des pyroxènes riches en Al-Ti (fassaïte) sont en accord avec cette prédiction (Grossman et al., 2008; Simon et al., 2005). Cependant, des phases qui ne sont pas censées se former dans de telles conditions sont présentes dans certaines CAIs, tels que des minéraux formés dans des conditions oxydantes comme des phases riches en FeO (kirschsteinite, andradite, hedenbergite) ou formés à basse température (phyllosilicates, zéolites) (Keller and Buseck, 1991; Krot et al., 1995, 1998). Pour expliquer la présence de phases riches en FeO, il a été proposé que les phases d'altération se soient formées au sein des astéroïdes entre 250 °C et 600 °C (Ganino and Libourel, 2017; Krot et al., 2000b) par interaction avec un fluide, tandis que certains auteurs ont proposé que ces phases pouvaient se former à haute température dans un gaz de composition non solaire (Hashimoto, 1992). Les phases formées à basse température sont plus difficiles à former dans la nébuleuse à cause des cinétiques de réaction (Prinn and Fegley, 1987). Cependant, Ciesla (2003) a proposé un scénario permettant la formation de phyllosilicates dans la nébuleuse par une onde de choc dans une région riche en glace. Même si ce modèle est possible et que certaines textures suggèrent que certains phyllosilicates se sont formés dans la nébuleuse (Keller and Buseck, 1991; Brearley, 1997), il n'y a toujours pas de consensus quant à l'origine de ces minéraux.

Les CAIs composées sont de bons objets pour contraindre la présence ou non de phases d'altération nébulaires. Elles sont rares mais connues depuis la fin des années 1970s (Noonan et al., 1977). Ce sont des objets constitués d'une ou plusieurs CAIs qui ont été incorporées dans une CAI partiellement fondue qui a ensuite été cristallisée (Aleon et al., 2007; Ivanova et al., 2012, 2015). Si l'incorporation, événement de haute température, n'a pas duré trop longtemps, des informations sur les conditions ayant eu lieu dans la nébuleuse sont enregistrées dans les xénolithes.

Dans cette étude, nous nous focalisons sur une CAI provenant d'Efremovka, nommée E101.1. LA CAI hôte est une CAI de type A contenant des minéraux tous formés dans la même région (El Goresy et al., 2002). Au sein des xénolithes principalement constitués d'Al-diopside, des phases riches en FeO ont été trouvées. Ces phases riches en FeO ont été interprétées comme nébulaires en se basant sur leur texture. Dans le but de mieux contraindre l'origine de ces phases riches en FeO, nous avons réalisé une caractérisation minéralogique en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB), une microsonde électronique, des appareils de microspectroscopie infrarouge, Raman et un microscope électronique à transmission (TEM).

4.4 Echantillon et méthodes

4.4.1 Echantillon

E101.1 est une CAI composée de 1,6 mm de diamètre provenant de la météorite chondritique CV3 réduite Efremovka. Sa minéralogie a été premièrement définie par El Goresy et al. (2002) qui ont aussi mesuré les concentrations en terres rares des différents minéraux. Aléon et al. (2018) ont ensuite mesuré les isotopes de l'oxygène, du magnésium et du silicium des différents minéraux. Ces études ont permis de distinguer six lithologies : (1) Des diopsides alumineux sinueux de 200 μm contenant des phases riches en FeO, (2) Des spinelles de 10 μm qui se sont équilibrés avec un liquide mélilitique, (3) des perovskites de 10 μm riches en terres rares ultraréfractaires (UR REE), (4) la CAI hôte qui a subi de l'évaporation, (5) des poches de verre de 100 μm contenant des dendrites de mélilites, et (6) une bordure de Wark-Lovering (WLR) complète entourant E101.1.

Aléon et al. (2018) ont proposé en accord avec El Goresy et al. (2002), que E101.1 s'était formée en différentes étapes. Premièrement, un précurseur FUN (Fractionated with Unknown Nuclear effects) composé de mélilite a subi de l'évaporation. Des spinelles, des perovskites puis des diopsides alumineux, tous formés dans la même région d'après leurs profils similaires en terres rares, ont ensuite été incorporés dans le précurseur fondu partiellement. Finalement une WLR s'est formée autour de la CAI. Des poches de verre ont ensuite pu se former lors d'un impact sur l'astéroïde. Il a été proposé que les phases riches en FeO étaient déjà incluses dans les fragments de diopside avant leur incorporation dans la CAI partiellement fondue.

Pour cette étude, la section d'E101.1 a été repolie pour enlever les spots de SIMS (Spectromètre de Masse à Ionisation Secondaire) précédemment réalisés. La section polie a ensuite été métallisée avec 20 nm de carbone pour les analyses au microscope électronique à balayage (MEB) et à la microsonde électronique. La métallisation a été enlevée avant les analyses en microspectroscopie infrarouge et Raman.

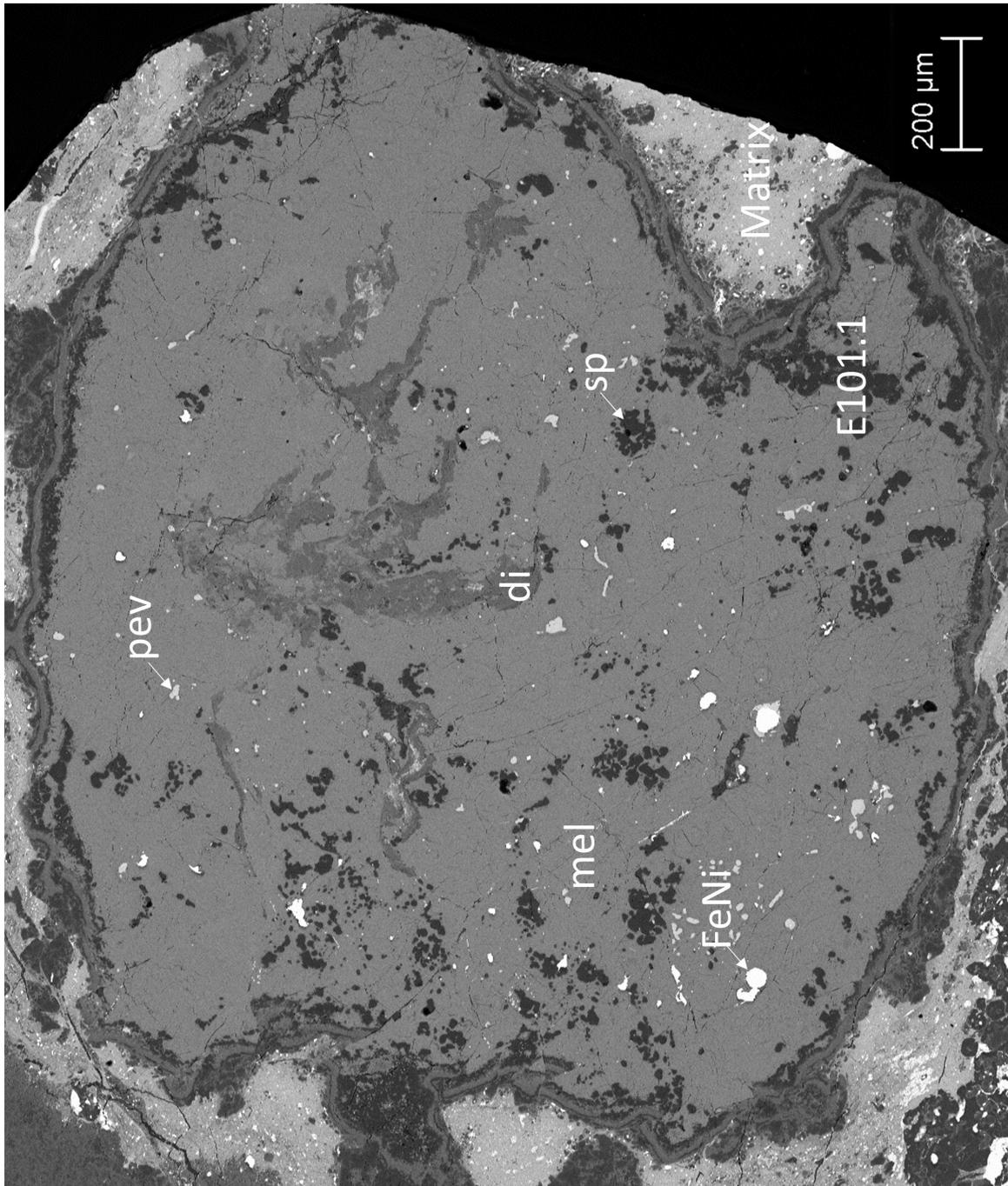


FIGURE 4.1 – Image BSE d'E101.1.1. di : diopside, mel : mélilite, pev : perovskite, sp : spinelle.

Sections FIB

Après avoir choisi les zones intéressantes au MEB, neuf sections FIB ont été extraites avec un microscope FEI strata DB 235 (IEMN, Lille). Les sections FIB sont localisées Figure 4.2. Ci-après sont présentées les différentes étapes de préparation des sections FIB.

Des sections FIB d'une taille de $10 \times 5 \mu\text{m}^2$ et d'une épaisseur de 100 nm ont été réalisées. Celles-ci ont été déposées sur une grille TEM en cuivre de 3 mm. Des ions Ga^+ de faible énergie (4 keV) ont été utilisés pour limiter l'amorphisation et l'implantation de Ga (Volkert and Minor, 2007; Mayer et al., 2007).

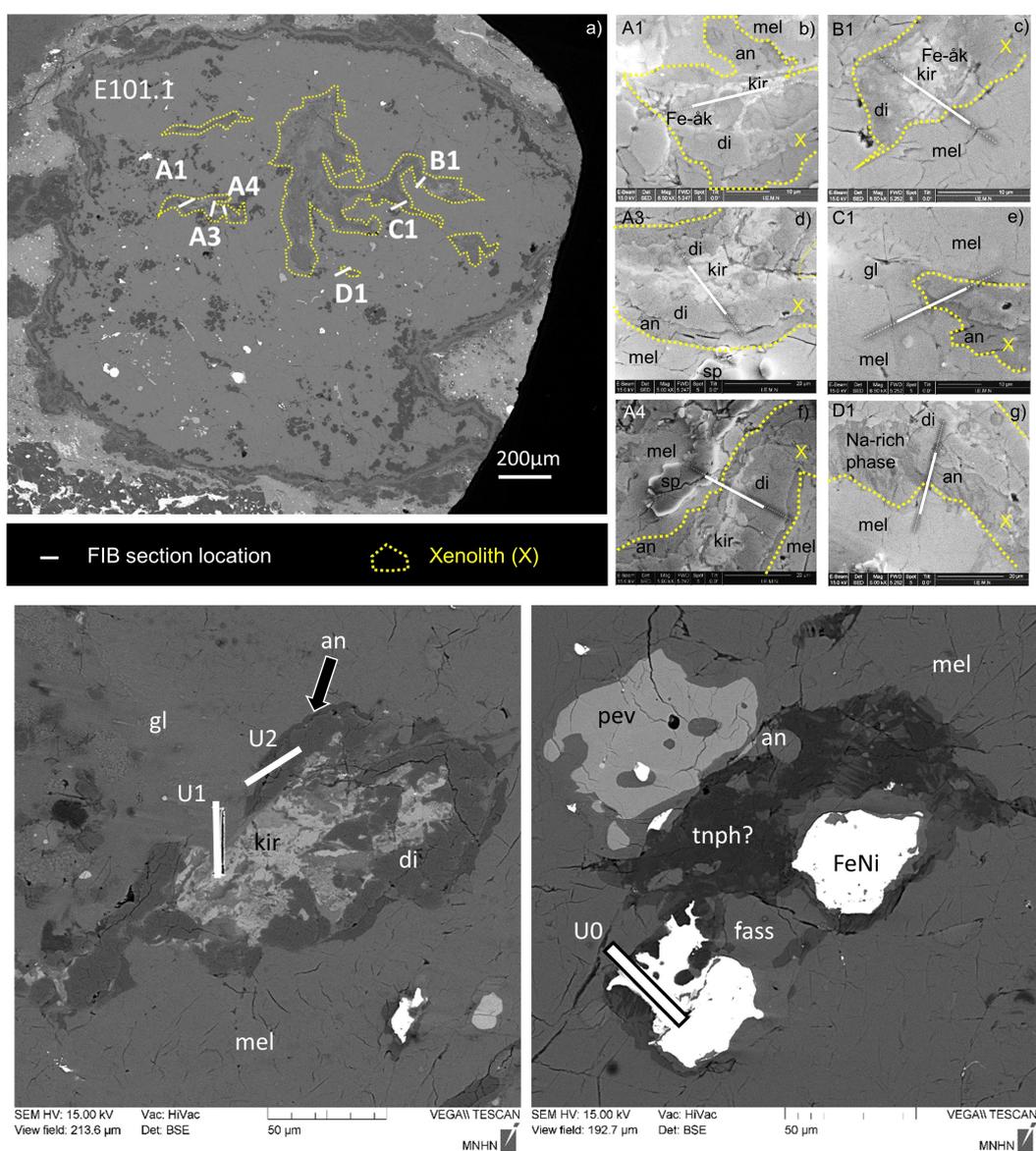


FIGURE 4.2 – Localisation des sections FIB au sein d'E101.1. an : anorthite, fass : fassaïte, Fe-åk : Fe-åkermanite, gl : verre, kir : kirschsteinite.

4.4.2 Méthodes

Microscopes électroniques à balayage et microsonde électronique

Un MEB FEG Zeiss Supra55 VP (ENS, Paris) et un MEB FEG Zeiss Ultra55 (IMPIC) ont été utilisés pour réaliser des images en électrons secondaires (BSE) avec une tension d'accélération de 10 à 15 kV.

Des mesures ponctuelles et des cartes en dispersion de longueur d'onde des éléments majeurs ont été obtenues avec une microsonde électronique CAMECA SX5 à CAMPARIS (UPMC, Paris). La tension d'accélération utilisée était de 15 kV pour une intensité de faisceau de 10 nA. Les standards utilisés pour la calibration étaient du diopside, de l'orthose, de l'hématite, de l'eskolaïte, de l'albite, du MnTi, du chrome et de la scapolite.

Microspectroscopie en moyen infrarouge

La microspectroscopie en moyen IR a été réalisée avec un microscope Agilent localisé au synchrotron Soleil. Il était équipé d'une source global, d'un objectif Shwartzchild x25 (ouverture numérique (NA) de 0,81) et d'un détecteur Focal Plane Array. Ce détecteur constitué d'une matrice 128 x 128 détecteurs MCT a permis l'acquisition d'une carte hyperspectrale. Celle-ci a été acquise en réflectance dans une gamme spectrale allant de 870 cm^{-1} à 3900 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Cette configuration permet d'avoir une taille de pixel de 3,3 x 3,3 μm .

Les données ont été traitées avec hyperspy selon le protocole développé chapitre 3.2. Les spectres de 870 cm^{-1} à 1150 cm^{-1} ont été corrigés de la ligne de base et normalisés. Les spectres des phases principales ont ensuite été sélectionnés : verre, mélilite et diopside (voir chapitre 3.2). Ces spectres ont ensuite été implémentés dans une fonction multifit qui permet de déconvoluer la contribution de chacun de ces spectres dans chaque spectre de la carte hyperspectrale. On a ainsi obtenu une carte de contribution de chaque phase.

Microspectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été obtenus avec une microspectromètre Raman InVia Reflex (IMPIC, Paris), en collaboration avec O. Beyssac. Un laser argon (532 nm) à polarisation circulaire a été utilisé en combinaison avec un objectif x100 (NA = 0,90) d'un microscope Leica DM2500. Cette configuration permet d'obtenir une résolution spatiale de 1 μm . La puissance du laser a été réglée à environ 0,8 mW, ce qui est une valeur assez basse pour éviter de dégrader toute phase minérale à cause de l'interaction avec le laser. 50 scans ont été enregistrés dans une gamme spectrale de 85 cm^{-1} à 1350 cm^{-1} .

Microscope électronique à transmission

Les sections FIB ont été étudiées avec un MET JEOL 2100F et un MET JEOL 2100 (avec une source LaB₆) (IMPMC, Paris) avec une tension d'accélération des électrons de 200 kV. Différents modes d'imagerie ont été utilisés pour étudier la microstructure des sections FIB : TEM et STEM en champ clair et STEM en champ sombre. Des clichés de diffraction électronique ont été acquis en mode TEM. Le mode STEM a aussi été utilisé pour acquérir des données EDS avec un faisceau électronique d'une taille de 0,7 à 1,5 nm. Les sections FIB ont été étudiées en mode TEM avant les analyses en mode STEM pour éviter de dégrader les phases lors de l'analyse et de biaiser les observations.

4.5 Résultats

Les phases d'intérêt se situant au sein ou en bordure des xénolithes, il est important de définir la minéralogie et la localisation des xénolithes dans E101.1. Les xénolithes, constitués principalement de diopside, ne sont pas uniformément répartis dans E101.1 ; ils sont surtout présents dans la partie supérieure de la CAI (Figure 4.3a). Les Figures 4.3b-e illustrent les quatre principaux xénolithes mesurant entre 200 μm (Figure 4.3b,c,d) et 500 μm (Figure 4.3e). Leur forme sinueuse leur a valu le nom de pyroxènes sinueux dans les précédentes études (El Goresy et al., 2002; Aléon et al., 2018). De l'anorthite, parfois associée à des lamelles riches en Na, est souvent présente à l'interface entre le diopside et la mélilite de la CAI hôte. Des phases riches en FeO sont présentes dans certains xénolithes, notamment dans les xénolithes des Figures 4.3d et 1e. Les phases riches en FeO correspondent à une solution solide entre de la kirschsteinite et de la monticellite ($\text{Kir}_{61-79}\text{Mont}_{21-39}$ d'après les mesures de microsonde électronique) que l'on nommera kirschsteinite, une solution solide entre de l'åkermanite et de la ferro-åkermanite ($\text{Ge}_{0-6}\text{Åk}_{26-83}\text{Ferro} - \text{åk}_{13-75}$ d'après les mesures de microsonde électronique) que l'on nommera Fe-åkermanite et à un assemblage à grains fins inframicrométriques. Ces phases sont aussi associées à de la wollastonite. Cet assemblage de phases riches en FeO et de wollastonite n'est présent dans E101.1 qu'au sein des xénolithes.

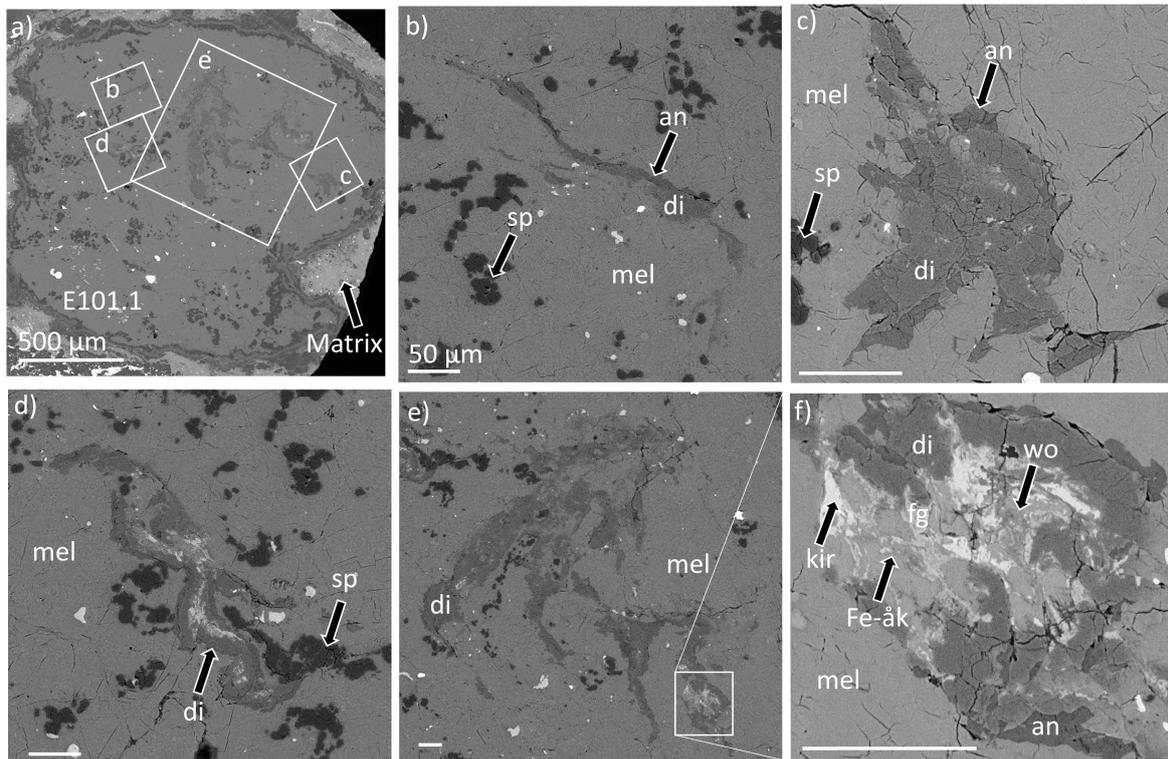


FIGURE 4.3 – Images BSE des différents xénolithes riches en diopside alumineux présents dans E101.1. a) E101.1 avec les différentes localisations des xénolithes riches en diopside alumineux. Ils sont localisés dans la partie supérieure de la CAI. b) c) d) e) diopsides alumineux (0-2 at%) entourés d'anorthite et contenant plus ou moins de phases riches en FeO. f) Zoom sur l'intérieur riche en FeO d'un xénolithe. De la kirschsteinite est associée à de la Fe-åkermanite, de la wollastonite et un mélange à grains fins contenant du FeO. La barre d'échelle des images b,c,d,e,f mesure 50 µm. an : anorthite, di : diopside, Fe-åk : Fe-åkermanite, fg : assemblage à grains fins, kir : kirschsteinite, mel : mélilite, sp : spinelle, wo : wollastonite.

TABLE 4.1 – Analyses représentatives en microsonde électronique de la kirschsteinite et de la Fe-åkermanite (wt% et nombre de cations).

	Fe-åkermanite				Kirschsteinite				
	43.6	42.6	42.5	42.4	34.8	34.7	33.6	34.3	35.1
SiO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO ₂	1.3	1.5	1.2	1.3	0.1	0.1	0.1	0.7	1.0
Al ₂ O ₃	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
Cr ₂ O ₃	4.0	5.2	4.2	4.1	24.6	30.1	29.1	28.4	23.1
FeO	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NiO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
MnO	11.6	10.1	11.6	11.1	8.8	4.7	5.6	5.2	8.4
MgO	39.5	39.3	39.9	39.4	31.0	30.1	30.3	30.9	30.2
CaO	0.2	0.3	0.2	0.2	0.0	0.0	0.1	0.0	0.3
Na ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K ₂ O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SO ₂	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4
P ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Cl	100.7	99.5	100.1	99.8	100.1	100.4	99.5	100.2	98.8
Total									
Number of cation per formula unit									
base	70	70	70	70	40	40	40	40	40
Si	1.99	1.98	1.96	1.97	1.01	1.03	1.01	1.01	1.02
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.07	0.08	0.07	0.07	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.15	0.20	0.16	0.20	0.60	0.75	0.73	0.70	0.56
Mn	0.79	0.70	0.80	0.77	0.38	0.21	0.25	0.23	0.37
Mg	1.93	1.96	1.98	1.96	0.96	0.96	0.97	0.98	0.94
Ca	0.02	0.03	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cl	4.97	4.97	5.01	5.01	2.97	2.95	2.98	2.96	2.97
Total cations									
gehlenite	3.5	4.3	3.4	3.6	38.9	21.6	25.5	24.4	39.4
åkermanite	80.6	74.1	80.3	76.2	61.1	78.4	74.5	75.6	60.6
Fe-åkermanite	15.8	21.6	16.3	20.2					

Diopsides

Le diopside est le principal minéral formant les xénolithes. Il est présent sous forme de gros grains et de grains fins. La taille des gros grains de diopside est de $\sim 5 \mu\text{m}$. Ces grains de diopside ont des bords anguleux. Des diopsides à grains fins, inframicrométriques, sont observables au contact de la kirschsteinite (Figures 4.4 et 4.5). Néanmoins, la présence de kirschsteinite n'implique pas forcément la présence de diopside à grains fins. La cartographie de la raie $K\alpha$ du Fe révèle que ces zones sont enrichies en Fe, jusqu'à 2,2 at% (6,7 wt% FeO), alors que le diopside à gros grains ne contient pas de Fe. Certains diopsides à grains fins sont aussi enrichis en Na jusqu'à $\sim 0,4$ at% (0,7 wt% Na_2O).

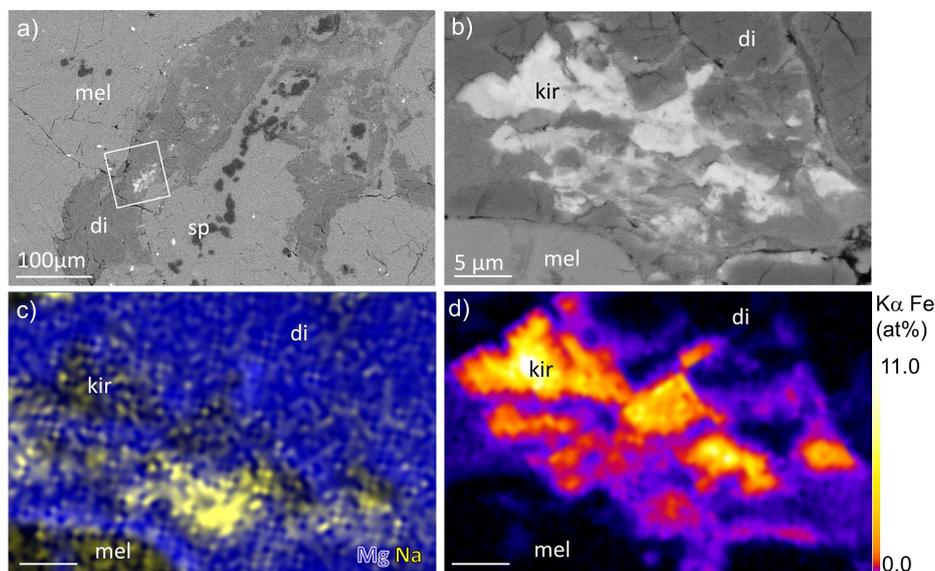


FIGURE 4.4 – a) Localisation d'une zone d'un xénolithe enrichie en FeO (b) contenant de la kirschsteinite enclose dans du diopside. c) Image en fausses couleurs de la raie $K\alpha$ du Na (jaune) et du Mg (bleu) montrant que le diopside est enrichi en Na dans une zone à proximité de la kirschsteinite. d) Carte de la raie $K\alpha$ du Fe montrant que le diopside est enrichi en Fe aux abords de la kirschsteinite. Les barres d'échelle des images (c) et (d) mesurent $5 \mu\text{m}$.

La Figure 4.5 présente la section FIB A3 réalisée au contact du diopside et de la kirschsteinite où on observe des grains des diopsides enrichis en Fe (5,8-9,0 wt% FeO). Ceux-ci ont différentes tailles pouvant aller de 50 nm à 200 nm. A l'interface entre les grains de Fe-diopside Figure 4.5d, une phase amorphe est parfois présente. Sa composition est différente des Fe-diopsides à proximité. La phase interstitielle a une teneur plus faible en Ca (14,0-16,5 wt% CaO) et une teneur plus forte en Fe (12,1-13,0 wt% FeO) que le Fe-diopside (Figure 4.6). On peut aussi noter la présence de phases nanométriques au sein des grains fins de diopside, de couleur plus sombre. Néanmoins, la dégradation rapide sous le faisceau d'électrons de ces grains n'a pas permis leur identification.

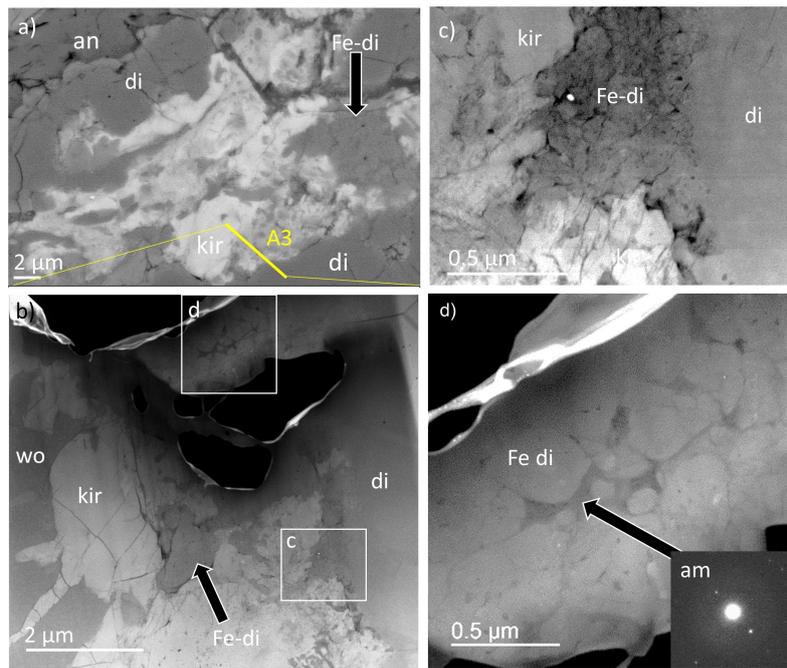


FIGURE 4.5 – Image BSE d'une zone d'un xénolithe où on observe que le diopside à proximité de la kirschsteinite est à grains fins. b) Image STEM en champ sombre de la section FIB A3 prélevée à l'interface entre la kirschsteinite et le diopside. c) interface entre la kirschsteinite et le diopside. Des grains de Fe-diopside d'environ 50 nm sont présents sur une largeur de 500 nm. d) Zoom sur des Fe-diopsides mesurant environ 200 nm. Le cliché de diffraction de la phase interstitielle est présenté. Cette phase est amorphe. Fe-di : Fe-diopside.

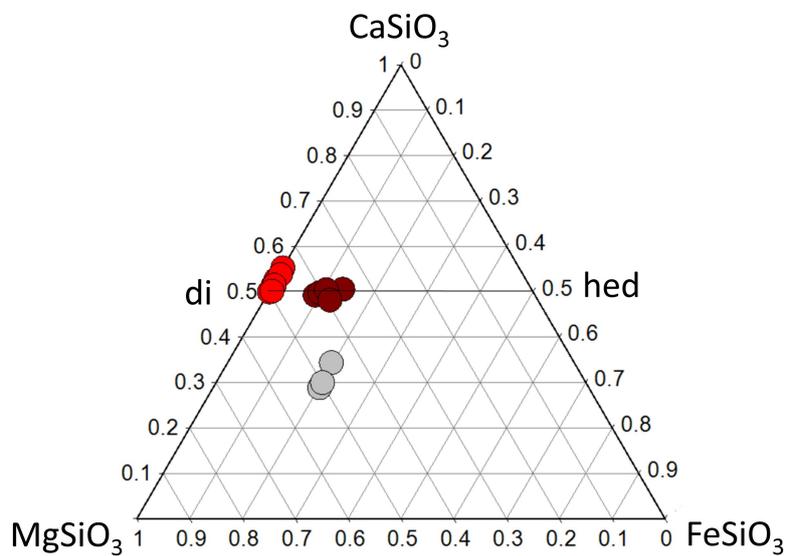


FIGURE 4.6 – Composition des diopsides et de la phase interstitielle. Les diopsides à grains fins sont enrichis en FeO (marron) par rapport au diopside alumineux (rouge). La phase amorphe interstitielle est appauvrie (gris) en Ca et enrichie en FeO par rapport au diopside enrichi en FeO. hed = hedenbergite.

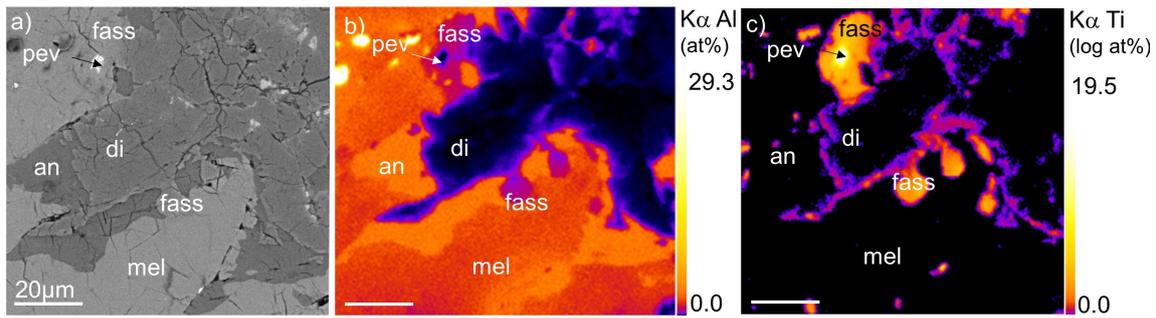


FIGURE 4.7 – Zonation en Al et en Ti au sein du diopside. a) Image BSE d'un xénolithe contenant du diopside alumineux et entouré d'anorthite. b) Carte de microsonde électronique de la raie $K\alpha$ de l'Al. Une bordure enrichie en Al ($\sim 5,0$ at%) est présente dans le diopside au contact de l'anorthite. c) Carte de microsonde électronique de la raie $K\alpha$ du Ti. Une bordure enrichie en Ti ($\sim 0,5$ at%) est présente dans le diopside au contact de l'anorthite. On observe que les variations de concentration en Al et en Ti sont corrélées au sein du diopside. La barre d'échelle est de $20 \mu\text{m}$ dans toutes les images. fass : fassaïte, pev : perovskite.

Les diopsides à gros grains contiennent environ $\sim 1,0$ at% d'Al ($2,5$ wt% Al_2O_3). Des cartographies en microsonde électronique ont permis de montrer que l'Al n'est pas uniformément réparti dans le diopside (Figure 4.7b). Des zones sont enrichies en Al jusqu'à $\sim 5,0$ at% ($14,1$ wt% Al_2O_3). Ces zones enrichies mesurent quelques microns et sont situées à l'interface entre le diopside et l'anorthite, ou au sein du diopside. La carte de la raie $K\alpha$ du Ti montre des enrichissements en Ti jusqu'à $\sim 0,5$ at% ($1,6$ wt% TiO_2) dans les mêmes zones du diopside enrichi en Al. Ces zones sont à distinguer de l'augite titanifère, couramment appelée fassaïte, qui contient jusqu'à $10,3$ at% d'Al ($23,0$ wt% Al_2O_3) et $4,4$ at% de Ti ($15,5$ wt% TiO_2) dans E101.1.

Anorthite

L'anorthite est souvent présente à l'interface entre les diopsides et la mélilite de la CAI hôte. La largeur des grains d'anorthite mesurent quelques microns. Les grains n'ont pas de forme particulière, et semblent parfois suivre la forme des joints de grains des mélilites de la CAI hôte.

Les mesures Raman confirment bien la présence d'anorthite (Figure 4.8). Néanmoins, l'analyse d'une section FIB (C1) réalisée dans une zone à l'interface entre l'anorthite et le verre révèle la présence d'une phase amorphe de composition anorthitique (sans déviation significative de la stoechiométrie d'une anorthite). L'anorthite amorphe s'étend sur $3 \mu\text{m}$ et n'a pas de forme particulière. Elle est à l'interface entre le verre et l'anorthite. Des grains d'anorthite de quelques centaines de nanomètres aux bords arrondis sont présents au sein de cette même phase (Figure 4.9f). On peut aussi noter la présence de vésicules au sein de

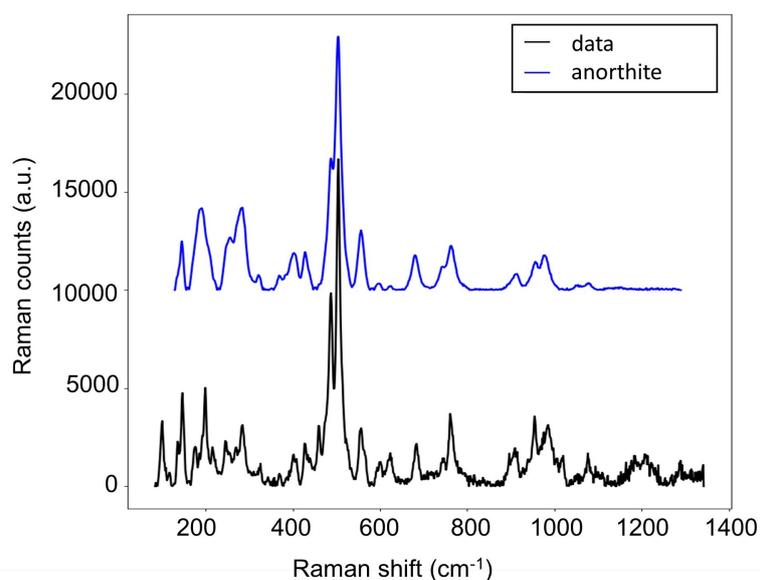


FIGURE 4.8 – Spectres Raman de l’anorthite d’E101.1 et d’un standard d’anorthite (R040059) de la base de donnée RRUFF.

l’anorthite amorphe. Il n’est pas clair si ces vésicules sont réelles. En effet, elles auraient pu se former lors de la préparation de la section FIB ou lors de son analyse au MET.

Une autre section FIB (U2) réalisée au contact entre le verre et un xénolithe révèle la présence d’anorthite amorphe (Figure 4.10). Aucun grain d’anorthite n’a été observé dans cette section FIB. Des vésicules d’une centaine de nanomètres de largeur sont présentes dans l’anorthite amorphe au contact avec le diopside. Ces vésicules sont liées à des vésicules plus petites présentes dans une fracture au sein du diopside. Ces vésicules ne semblent pas s’être formées lors de la préparation ou de l’analyse de la section FIB.

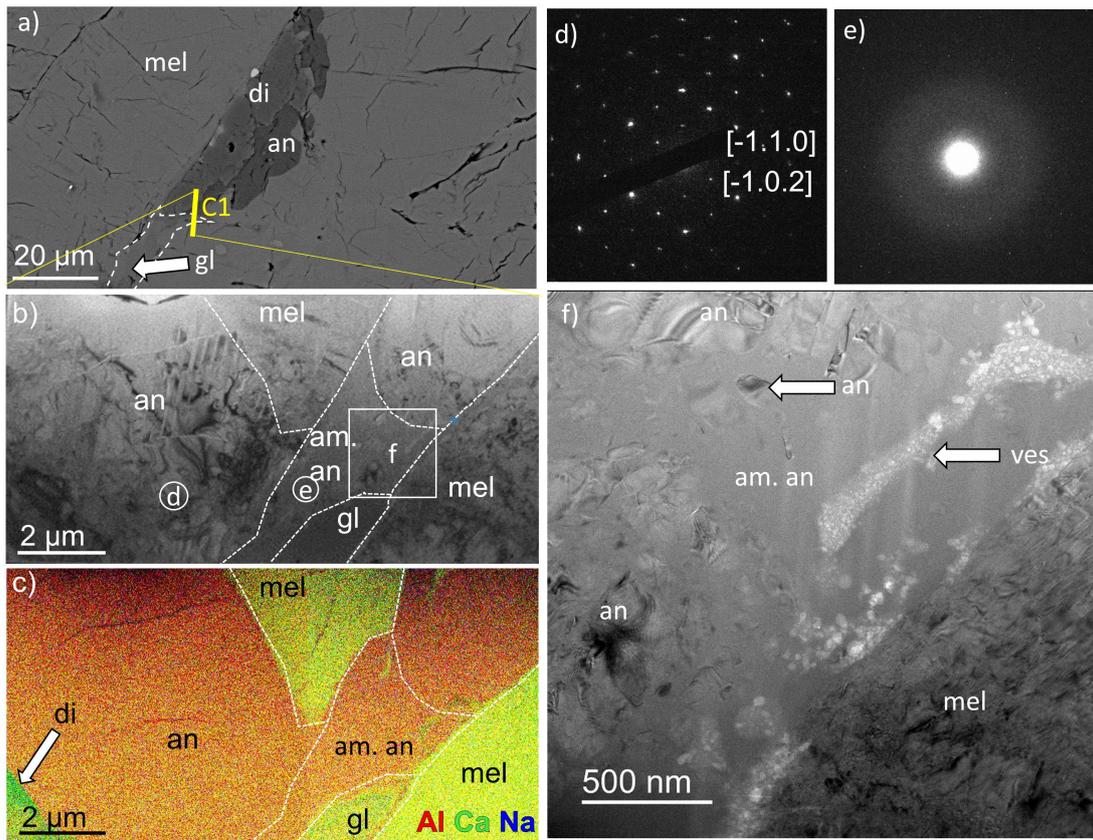


FIGURE 4.9 – a) Image BSE d'un xénolithe constitué de diopside et d'anorthite au contact du verre. b) Image TEM en champ clair de la section FIB C1 qui a été prélevée à l'interface entre le xénolithe et le verre. c) Image en fausses couleurs de l'Al (rouge), du Ca (vert) et du Na (bleu) de la section FIB. d) Cliché de diffraction de l'anorthite. e) Cliché de diffraction d'une phase amorphe dans une zone chimiquement anorthitique. Cette phase correspond à de l'anorthite amorphe. f) Image TEM en champ clair de l'anorthite amorphe contenant des grains d'anorthite. Des vésicules sont présentes au sein de l'anorthite amorphe. am. an : anorthite amorphe, ves : vésicules, gl : verre.

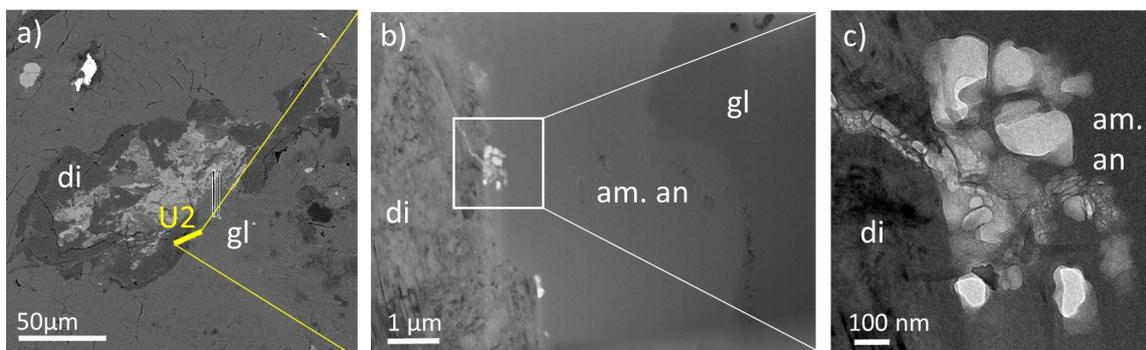


FIGURE 4.10 – a) Image BSE d'un xénolithe riche en diopside et en kirschsteinite entouré d'anorthite au contact du verre. b) Image TEM en champ clair de la section FIB U2 prélevée à l'interface entre le diopside et le verre. A l'interface, de l'anorthite amorphe est présente. c) Vésicules présentes au sein de l'anorthite amorphe.

Phases riches en Na

Les phases riches en Na peuvent être divisées en 3 groupes : les lamelles micrométriques au sein de l'anorthite entourant les xénolithes (grains riches en Na et amorphe sodique), les phases faisant quelques dizaines de microns sans contact avec les xénolithes (composition proche de la trinéphéline), et les phases contenant du K en bordure de la CAI.

Une section FIB (D1) a été réalisée dans des lamelles micrométriques de phases riches en Na en association avec l'anorthite au contact d'un xénolithe. La Figure 4.11b montre que la phase contenant le Na a une largeur d'environ 5 μm et présente un contact net avec l'anorthite et la mélilite. Un cliché de diffraction révèle que la phase contenant du Na est amorphe. Nous nommerons cette phase, amorphe sodique. Cet amorphe sodique contient des vésicules décananométriques en lien avec des vésicules présentes dans la mélilite. Le réseau de vésicules a une largeur de 100 nm et se ramifie dans l'amorphe sodique. Elles auraient pu se former lors de la préparation ou de l'analyse de la section FIB. La carte chimique (Figure 4.11d) montre que la phase est hétérogène avec des compositions anorthitiques et des compositions très enrichies en Na. Les compositions très enrichies en Na correspondent à des zones dans l'amorphe sodique où des grains de 10 nm sont présents au bords arrondis. Ces grains riches en Na ont des teneurs en Na qui vont jusque 30,4 at% (60,0 wt% Na_2O). Alors que l'amorphe sodique a une teneur de 1,3-7 at% (3,9-18,9 wt% Na_2O) (Table 4.2). La présence de grains riches en Na dans les mesures faites dans l'amorphe sodique n'est pas exclue. Pour référence, la teneur en Na dans une trinéphéline ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) est environ de $\sim 13,0$ at% (20,0 wt% Na_2O). On peut noter que la présence de Na n'est pas un artefact de mesure ou due à une mauvaise préparation de l'échantillon car d'une part les valeurs riches en Na sont spatialement liées aux phases amorphes et d'autre part, les mesures n'ont pas révélé la présence de Cl.

TABLE 4.2 – Compositions mesurées au MET de la phase riche en Na avec une composition de trinéphéline associée au métal (section FIB U0), des grains riches en Na de la section FIB D1 et de l'amorphe sodique associé (wt%). La somme des oxydes est égale à 100 wt%. b.d. : en-dessous des limites de détection.

	Na-rich grains (D1)		Na-rich amorphous phase (D1)				trinepheline? (U0)			
Na_2O	55.1	60.0	15.7	25.7	3.9	10.2	18.3	19.2	17.8	19.5
MgO	0.8	0.5	0.2	0.4	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
Al_2O_3	19.7	15.7	36.6	33.4	38.3	39.2	38.1	37.4	37.2	38.2
SiO_2	20.3	20.7	40.2	36.9	41.8	43.3	42.6	42.5	44.3	41.3
CaO	4.0	3.1	7.1	3.5	15.9	7.3	0.4	0.8	0.5	0.9
FeO	b.d.	b.d.	0.2	0.1	b.d.	b.d.	0.6	0.2	0.2	b.d.

La Figure 4.12a présente une zone contenant une phase riche en Na sans forme particulière mesurant environ 2 μm . Celle-ci n'est pas en association avec un xénolithe. On peut

noter la présence de FeNi métal et de perovskite à proximité. Des analyses à la microsonde électronique ont été réalisées au sein de la phase riche en Na et ont révélé que sa composition correspond à de la trinéphéline. Des mesures ponctuelles en Raman ont été réalisées dans la phase riche en Na (Figure 4.13). Le spectre contient deux principaux pics ayant un déplacement Raman de 484 cm^{-1} et de 506 cm^{-1} . Ceux-ci correspondent aux principaux

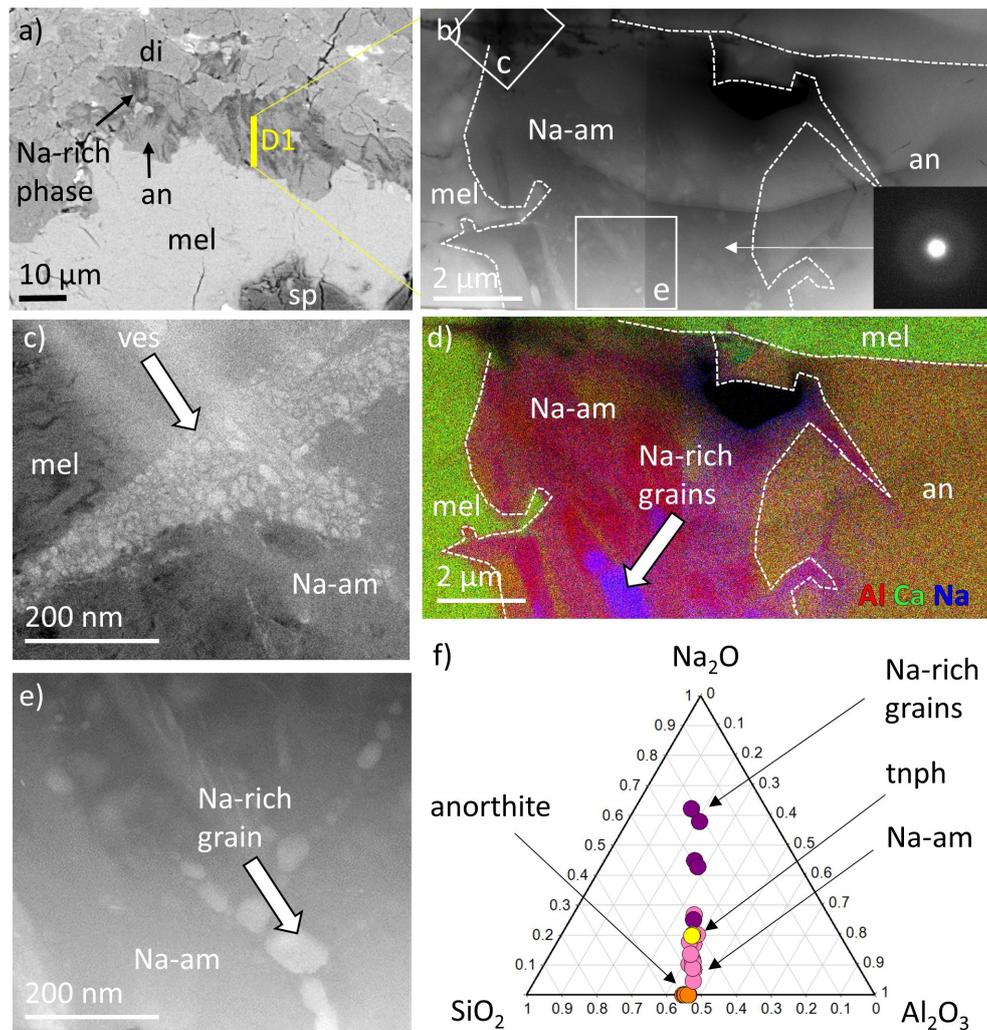


FIGURE 4.11 – a) Image BSE de la bordure d'un xénolithe riche en diopside alumineux entouré d'anorthite. Celle-ci contient des lamelles de phases riches en Na. b) Image STEM en champ sombre de la section FIB D1 réalisée dans la zone riche en Na. Le cliché de diffraction de la phase de composition intermédiaire entre l'anorthite et une phase riche en Na est présenté. Cette phase est amorphe. Nous la nommons amorphe sodique (Na-amorphe). c) Vésicules présente dans l'amorphe sodique recoupant la ménilite. d) image en fausse couleur de l'Al (rouge), Ca (vert) et Na (bleu). On observe que l'amorphe sodique est hétérogène contenant des zones plus riches en Na que d'autres. Des lamelles d'anorthites sont aussi présentes. e) Grains riches en Na présentes dans l'amorphe sodique. f) Diagramme ternaire avec la composition des grains riches en Na, de l'amorphe sodique et de l'anorthite. Na-am : amorphe sodique.

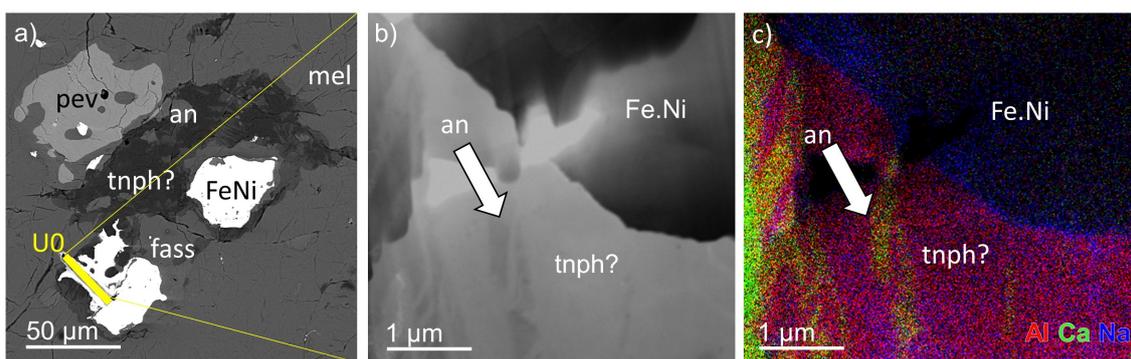


FIGURE 4.12 – a) Image BSE d'une zone riche en Na en contact avec du FeNi. b) Image STEM en champ clair de la section FIB U0 prélevée à l'interface entre le FeNi métal et la phase riche en Na. c) Image en fausses couleurs de la section FIB de l'Al (rouge), du Ca (vert) et du Na (bleu). tnph : trinéphéline.

pics du spectre de l'anorthite. Néanmoins l'intensité des pics n'est pas la même, le pic à 484 cm^{-1} étant plus intense que celui à 506 cm^{-1} . Un test en changeant la polarisation du faisceau a été réalisé mais aucune différence par rapport à l'intensité des pics n'a été observé. Ce spectre ne correspond à aucune phase connue.

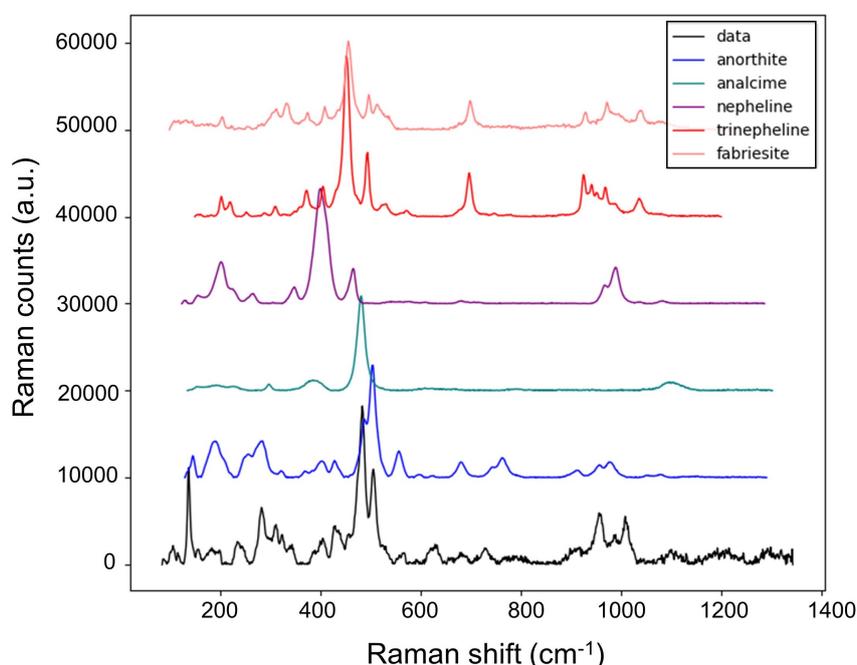


FIGURE 4.13 – Spectre Raman de la phase riche en Na (noir) ainsi que le spectre Raman de standards de la base de donnée RRUFF : anorthite (R040059), analcime (R040128), néphéline (R040025) et des spectres de trinéphéline et de fabriésite provenant de l'étude de Ferraris et al. (2014).

Pour mieux contraindre la minéralogie de la phase riche en Na avec une composition de trinéphéline, une section FIB (U0) a été réalisée à l'interface entre cette phase et le FeNi métal (Figure 4.12b). On observe la phase riche en Na contenant des lamelles d'une centaine de nanomètres d'anorthite au contact du FeNi métal. Le contact entre ce dernier et la phase riche en Na est net. Les analyses EDS au MET ont permis de révéler que la phase riche en Na a bien une composition de trinéphéline (Table 4.2). Néanmoins, aucun cliché de diffraction n'a pu être acquis au vu de la dégradation de la phase sous le faisceau d'électrons.

Le dernier type de phase riche en Na se situe à l'interface entre E101.1 et la matrice d'Efremovka (Figure 4.14) en association avec des sulfures de Fe. L'assemblage de minéraux s'étendant sur 20 μm a une texture de symplectite. Ces phases riches en Na (8,1 wt% Na_2O) contiennent du K (2,2 wt% K_2O). La taille de ces phases n'a pas permis d'en déterminer la nature. Aucune section FIB n'a été réalisée dans cette zone. Seulement deux assemblages du même type ont été observés dans E101.1.

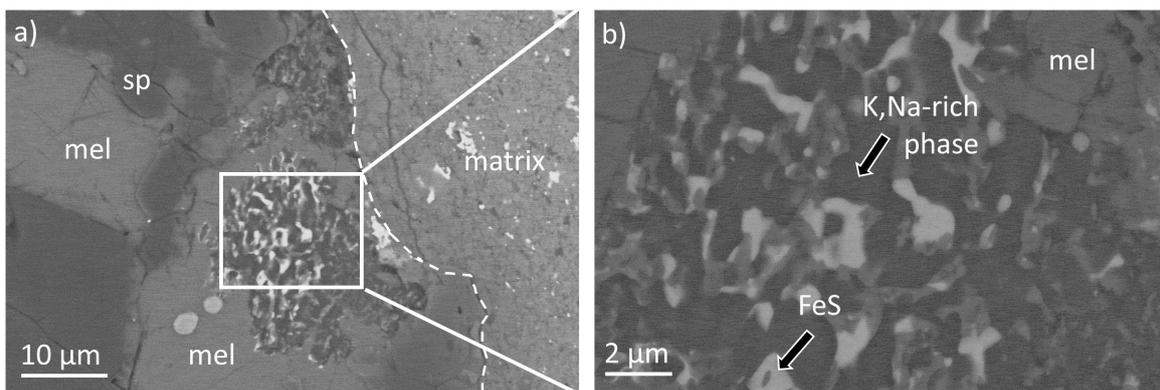


FIGURE 4.14 – a) Image d'une zone riche en Na et K à proximité de la matrice. b) Cette zone contient des sulfures de Fe, et une phase contenant du Na et K.

Kirschsteinite

La kirschsteinite ($Kir_{61-79}Mont_{21-39}$) est constituée de grains micrométriques. Lorsque la kirschsteinite n'est pas associée à la Fe-åkermanite, la kirschsteinite est systématiquement incluse dans le diopside et n'est pas en contact avec la CAI hôte. Une exception à cette observation est un grain de kirschsteinite en forme de « schlieren » observé au sein de l'anorthite. Quelques grains potentiellement automorphes ont été observés. Les compositions de certaines kirschsteinites mesurées à la microsonde électronique sont présentées Table 4.1.

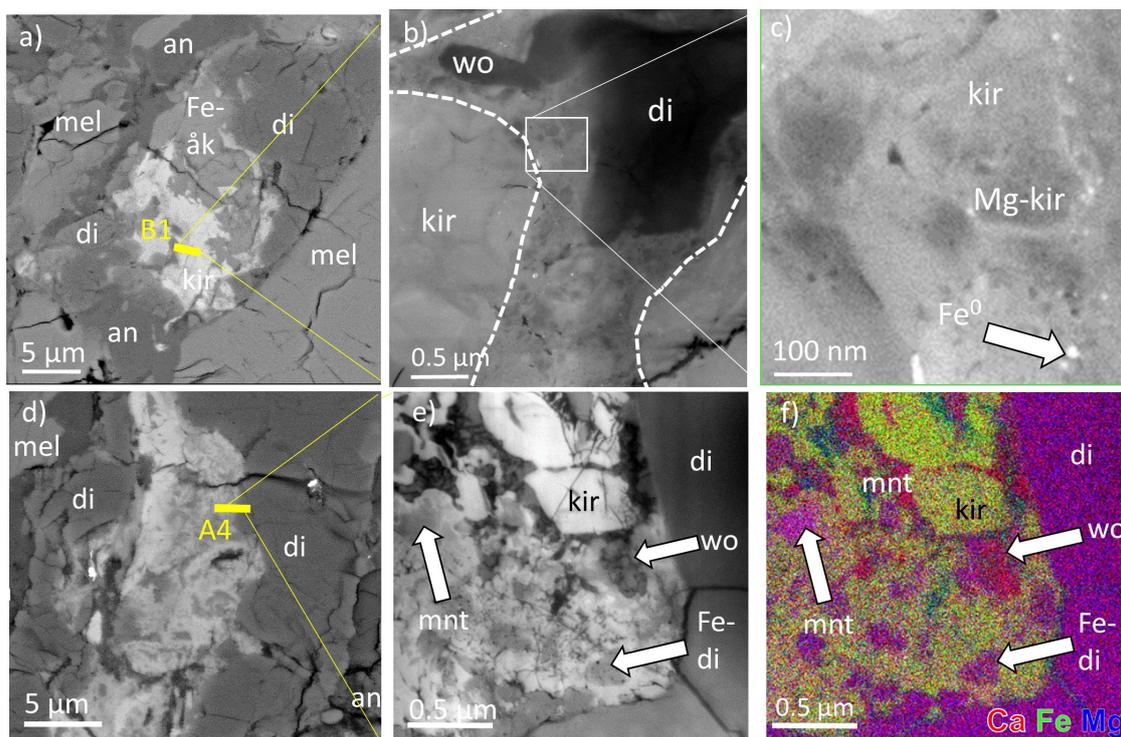


FIGURE 4.15 – a) Image BSE d'une zone riche en kirschsteinite d'un xénolithe dans laquelle a été prélevée une section FIB (B1) à l'interface entre le diopside et la kirschsteinite. b) Image STEM en champ sombre de la section FIB révélant une zone à grains fins en interaction entre le diopside et la kirschsteinite à gros grains micrométriques. c) Zoom sur la zone à grains fins. Celle-ci est constituée de kirschsteinite magnésienne et de Fe métal. d) Image BSE d'une zone riche en kirschsteinite à grains fins d'un xénolithe dans laquelle a été prélevée une section FIB (A4) à l'interface entre le diopside et la kirschsteinite. e) L'image STEM en champ sombre révèle que la kirschsteinite à grains fins est constituée de diopside enrichi en FeO, de monticellite enrichie en Fe entourée de kirschsteinite et de wollastonite. f) Image en fausses couleurs du Ca (rouge), Fe (vert) et Mg (bleu). mnt : monticellite.

Lorsque la kirschsteinite est en contact avec le diopside, un assemblage à grains fins est systématiquement à l'interface (Figure 4.15). Celui-ci est de deux types. Le premier est composé de grains mesurant environ ~ 100 nm. La composition de ces grains correspond à une solution solide entre de la kirschsteinite et de la monticellite avec une zonation en Mg et Fe, les compositions au sein du grain allant de $\text{Kir}_{60-68}\text{Mont}_{32-40}$ à $\text{Kir}_{17-40}\text{Mont}_{83-60}$. Ces grains sont associés à des nodules nanométriques de Fe métal. La largeur de cet assemblage à grains fins est de ~ 500 nm.

Le deuxième assemblage entre la kirschsteinite et le diopside est constitué de grains d'environ ~ 10 nm à ~ 200 nm. Ils correspondent à du diopside contenant 2 at% de Fe (1,5 wt% FeO) de composition similaire à celui présenté Figure 4.5b, de monticellite ($\text{Kir}_{19}\text{Mont}_{81}$) entourée de minéraux de composition intermédiaire entre la kirschsteinite et la monticellite (Figure 4.16). Des grains de wollastonite de 100 nm sont aussi présents. Cet assemblage à grains fins s'étend sur plus de 1 μm .

A l'interface entre le verre et le diopside se situe un assemblage avec une texture nodulaire (Figure 4.16). Les nodules ont des tailles variables, toutes inférieures au micron. Une section FIB (U1) a été réalisée à cette interface. Les nodules mesurent 50 nm et sont arrondis. Ce sont des olivines composées de Ca, Fe et Mg mais elles ne s'alignent pas sur le joint monticellite-kirschsteinite. Leur composition est enrichie en Ca (33,1-35,7 wt% CaO) et plus pauvre en Fe (24,4-27,7 wt% FeO) que la kirschsteinite à gros grains. De plus, une phase interstitielle est présente entre ces nodules. Cette phase est plus pauvre en Ca (25,8-27,5 wt% CaO) et enrichie en Fe (33,0-36,5 wt% FeO) que la kirschsteinite à gros grains.

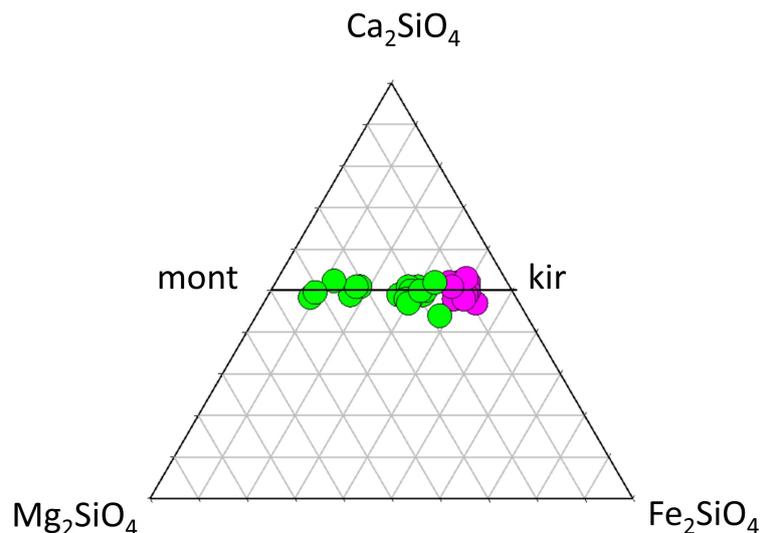


FIGURE 4.16 – Diagramme ternaire des olivines avec les mesures faites au MET des kirschsteinites à gros grains (rose) et à grains fins (vert). Ces dernières sont plus magnésiennes que les kirschsteinites à gros grains.

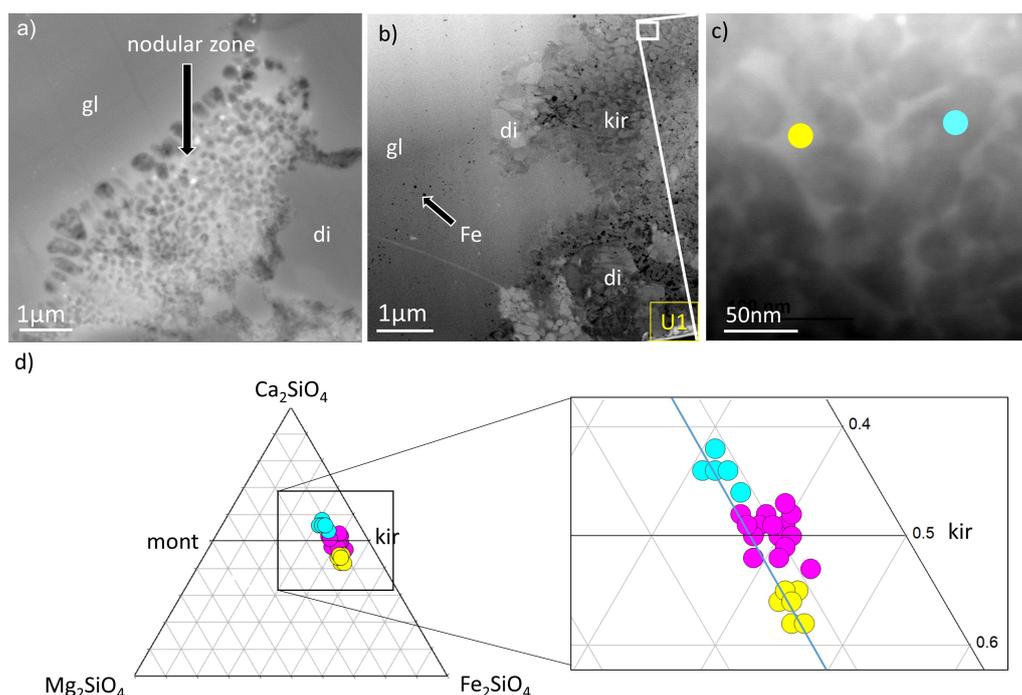


FIGURE 4.17 – a) Image BSE d'une zone nodulaire riche en FeO à l'interface entre le verre et le diopside. b) Image STEM en champ clair de la section FIB U1 prélevée à l'interface entre le verre et le diopside contenant une zone nodulaire riche en FeO. c) Image STEM en champ sombre d'un zoom sur la zone riche en FeO. On observe deux phases. d) Compositions des minéraux à l'interface entre le verre et le diopside dans un diagramme d'olivines. Ils ont une composition proche de celles des kirschsteinites à gros grains mais présentent soit un enrichissement en Ca et un appauvrissement en Fe (cyan), soit un enrichissement en Fe et un appauvrissement en Ca (jaune).

Wollastonite

La wollastonite forme des minéraux d'une centaine de nanomètres à plurimicrométriques observables dans les assemblages contenant de la Fe-åkermanite ou dans les assemblages à grains fins inclus dans le diopside au sein de la kirschsteinite (Figure 4.18). Elle n'a pas de forme particulière. Le contact entre la wollastonite et la kirschsteinite est net (Figure 4.18). La kirschsteinite n'est pas zonée chimiquement à son contact.

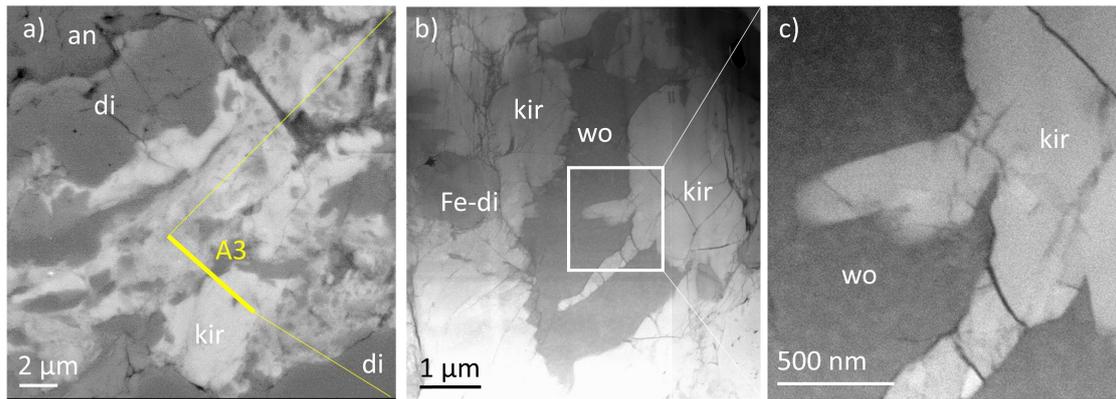


FIGURE 4.18 – a) Image BSE d'un assemblage à grains fins enclos dans le diopside. b) Image STEM en champ sombre de la section FIB A3 prélevée au sein de cet assemblage à grains fins. c) Contact entre la wollastonite et la kirschsteinite

Fe-åkermanite

La Fe-åkermanite est formée de grains micrométriques. Elle est présente au sein des xénolithes et est systématiquement présente lorsque l'intérieur des xénolithes est au contact de la CAI hôte. La section FIB A1 réalisée dans la Fe-åkermanite montre qu'elle est au contact de l'assemblage à grains fins constitué de diopside enrichi en Fe, et de kirschsteinite magnésienne. De plus, la Fe-åkermanite contient un grain de diopside entouré de grains de kirschsteinite de 500 nm. La Fe-åkermanite est donc au contact à la fois de l'assemblage à grains fins mais aussi de la kirschsteinite à gros grains.

La composition de la Fe-åkermanite est variable ($\text{Ge}_{0-6}\text{Åk}_{26-83}\text{Ferro} - \text{åk}_{13-75}$). Une seule mesure de Fe-åkermanite comportant 6,9 at% de Fe (19,6 wt% FeO) a été réalisée. Toutes les autres Fe-åkermanites contiennent entre 1,1 at% et 2,7 at% de Fe (3,3-8,2 wt% FeO). La Fe-åkermanite, présente seulement au sein du xénolithe, a donc une composition très différente de la mélilite de la CAI hôte ne contenant pas de Fe et étant très gehlénitique ($\text{Ge}_{65-79}\text{Åk}_{21-35}$) (Figure 4.20). La Fe-åkermanite est parfois au contact de la mélilite de la CAI hôte, l'interface étant nette, sans gradient chimique.

Enfin, la Fe-åkermanite est localement amorphe comme illustré Figure 4.21. En effet, une zone micrométrique, au contact de la Fe-åkermanite, du diopside et de la kirschsteinite, est de même composition que la Fe-åkermanite mais est amorphe comme le montre le cliché de diffraction Figure 4.21b.

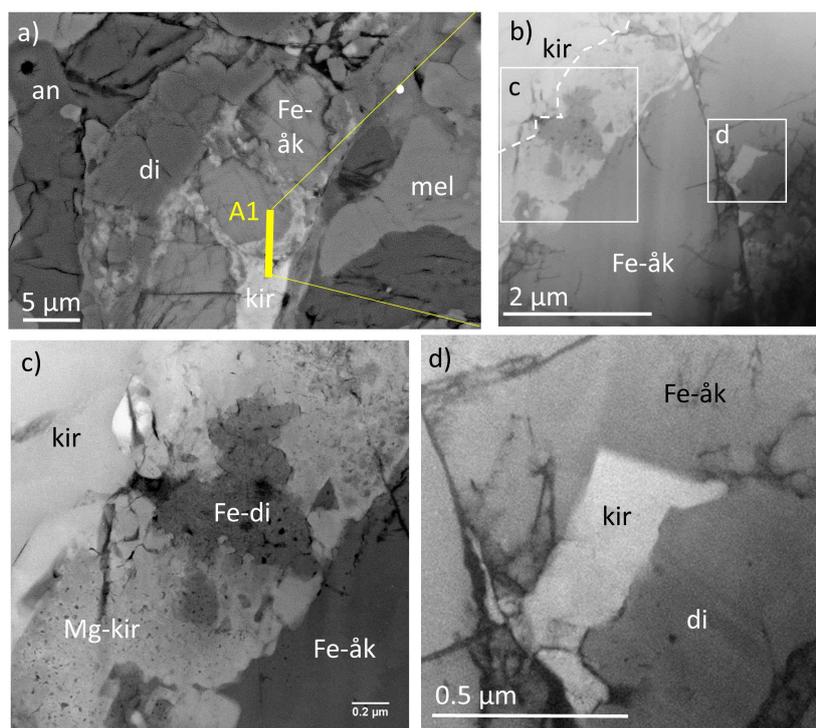


FIGURE 4.19 – a) Image BSE d'un xénolithe contenant de la Fe-åkermanite. b) Image STEM en champ sombre de la section FIB A1 prélevée à l'interface entre la kirschsteinite et la Fe-åkermanite. On observe que la Fe-åkermanite est au contact de la kirschsteinite à gros grains et à grains fins. c) contact entre l'assemblage à grains fins et la Fe-åkermanite. d) contact entre la kirschsteinite à gros grains et la Fe-åkermanite.

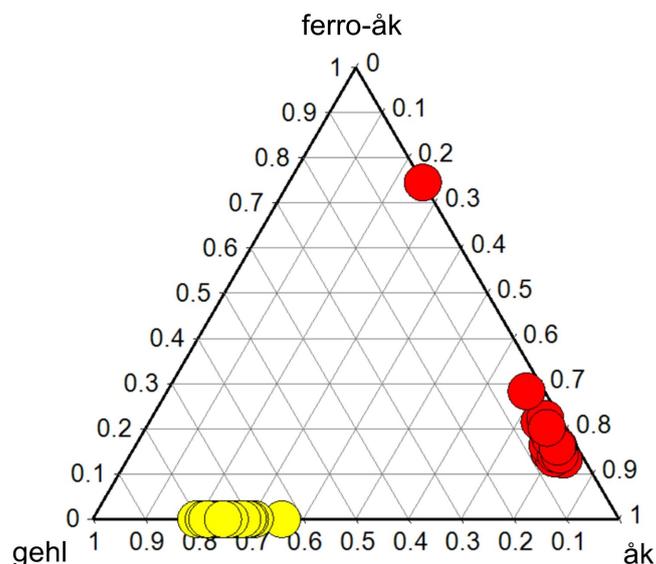


FIGURE 4.20 – Compositions des mélilites de l'hôte (jaune) et du xénolithe (rouge). Ces dernières correspondant à la Fe-åkermanite.

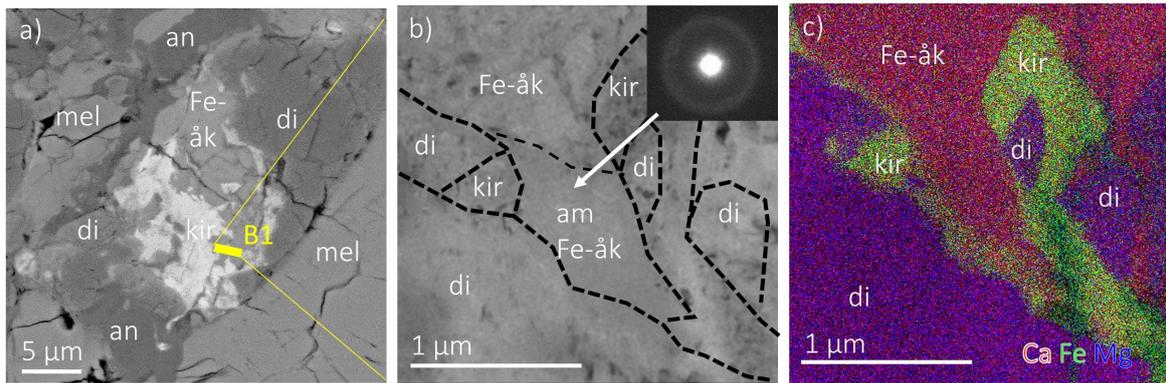


FIGURE 4.21 – a) Image BSE d'un xénolithe contenant de la Fe-åkermanite. b) Image TEM en champ clair de la Fe-åkermanite dans la section FIB B1 qui présente localement un cliché de diffraction de phase amorphe. c) Image en fausses couleurs du Ca (rouge), Fe (vert) et Mg (bleu).

Phase amorphe pauvre en Ca

Une phase recoupant la Fe-åkermanite, la kirschsteinite, l'assemblage à grains fins, ainsi que la wollastonite (Figure 4.22) est observable au MET. Cette phase est amorphe (Figure 4.22f). On observe que l'interface entre cette phase amorphe et les minéraux n'est pas nette. En effet, cette phase amorphe forme des digitations au sein de la kirschsteinite. Au contact de l'assemblage à grains fins, des grains décananométriques de Mg-kirschsteinite sont présents au sein de la phase amorphe. De plus cette phase amorphe est appauvrie en Ca par rapport à tous les minéraux présents dans le xénolithe (Figure 4.23) à l'exception de la phase présente entre les grains de Fe-diopsides (Figure 4.5d) qui est aussi pauvre en Ca. On peut nommer cette phase : phase amorphe pauvre en Ca. La phase amorphe à proximité des kirschsteinites a une composition variable. Plus la phase est appauvrie en Ca, plus elle est pauvre en Fe (Figure 4.23). On retrouve la phase amorphe pauvre en Ca dans les veines recoupant le xénolithe à plus grande échelle (Figure 4.22e), sur la base de sa composition.

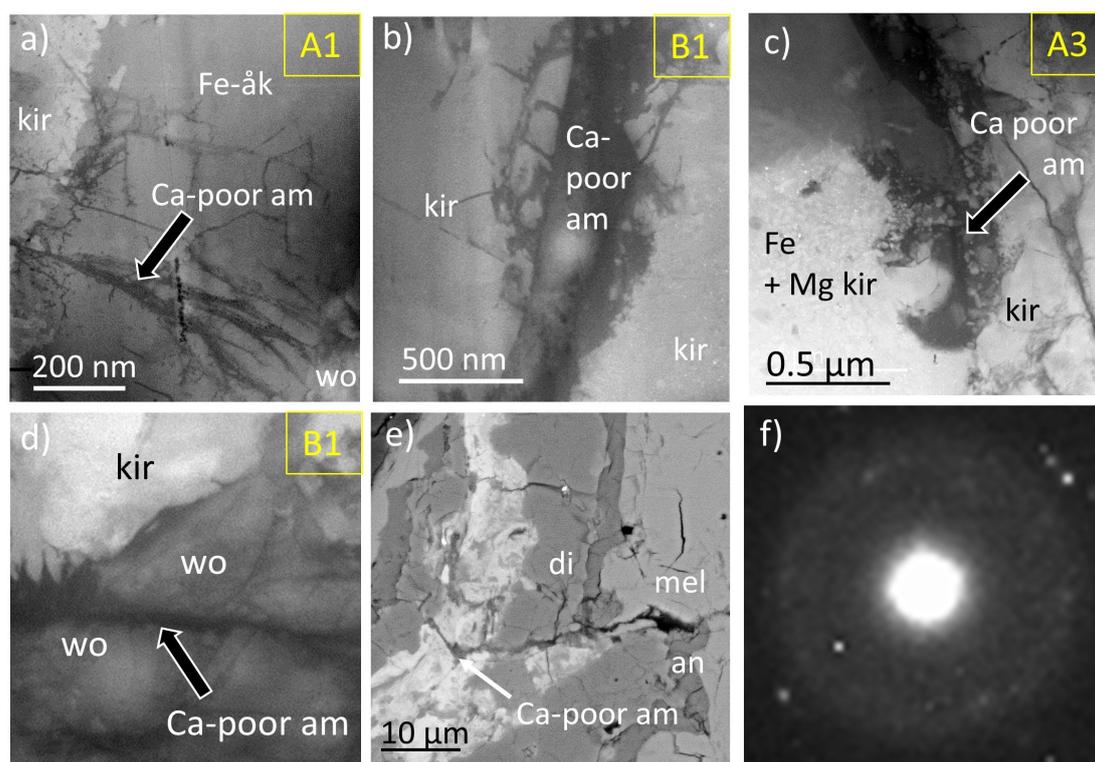


FIGURE 4.22 – a) b) c) d) Image STEM en champ sombre de différentes sections FIB où une phase recoupe respectivement la Fe-åkermanite, la kirschsteinite à gros grains, l'assemblage à grains fins et la wollastonite. e) Image BSE d'une veine recoupant un xénolithe et la mélilite de la CAI hôte remplie de la phase amorphe pauvre en Ca. f) Cliché de diffraction de la phase remplissant les veines. Ca-poor am : phase amorphe pauvre en Ca.

La Figure 4.24 présente une zone de la section FIB U1 contenant le contact entre le verre et la phase pauvre en Ca, dont la composition est présentée Figure 4.23. On observe ainsi que la phase pauvre en Ca ne recoupe pas le verre contrairement aux autres contacts observés Figure 4.22. Le verre ne semble donc pas altéré par la phase pauvre en Ca. Cela est cohérent avec l'absence d'altération du verre à proximité des veines recoupant un grain de diopside Figure 4.24b.

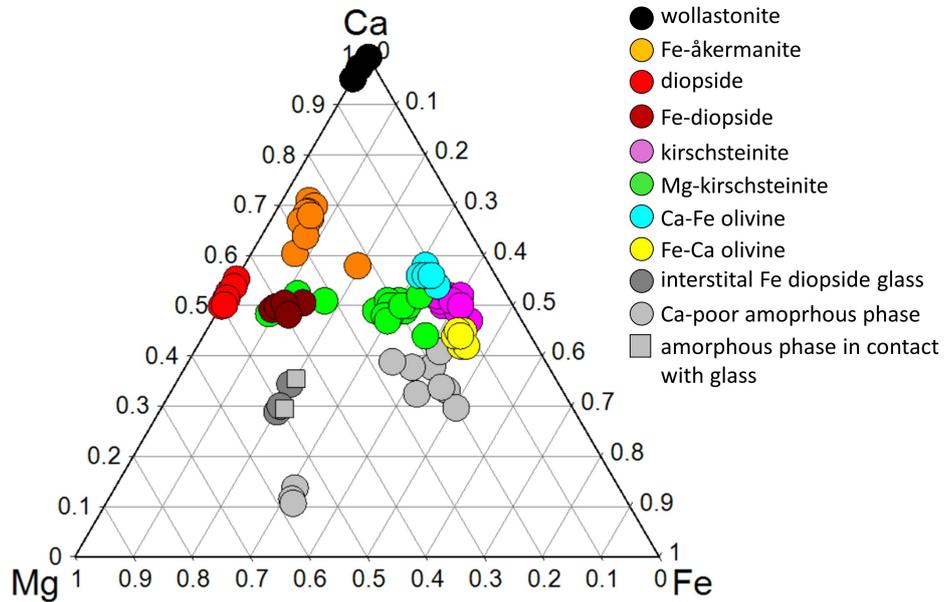


FIGURE 4.23 – Composition de la phase amorphe par rapport aux phases présentes dans les xénolithes. La phase amorphe est appauvrie en Ca par rapport à toutes ces phases.

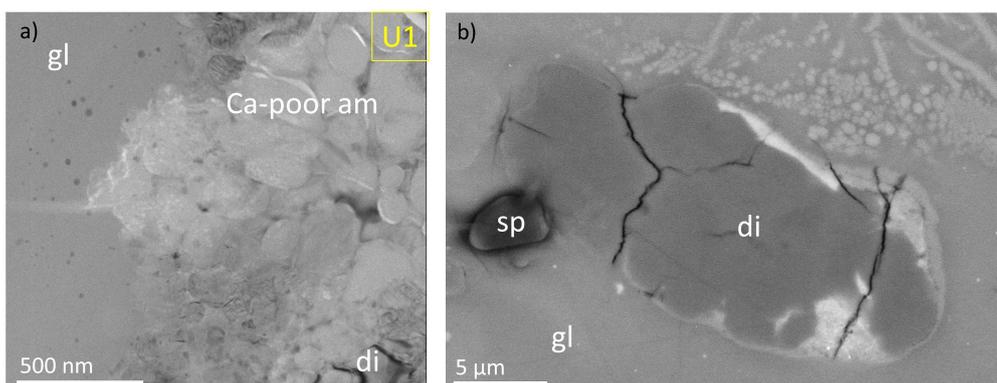


FIGURE 4.24 – a) Image STEM en champ clair de la phase amorphe pauvre en Ca au contact du verre dans la section FIB U1. La phase pauvre en Ca a une texture nodulaire. b) Image BSE d'un xénolithe riche en diopside au sein du verre.

TABLE 4.3 – Compositions chimiques des phases analysées au MET (wt%). La somme des oxydes est égale à 100 wt%. Les formules structurales ont été calculées pour chaque phase cristalline. b.d. : en-dessous des limites de détection.

	kirschsteinite (kir)										fine grained kir													
Na₂O	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.				
MgO	3.6	4.1	3.9	4.5	3.3	4.8	5.2	4.9	5.2	4.3	4.3	11.2	9.9	8.3	9.7	9.1	9.6	9.8	8.2	10.6	10.0	8.0	8.5	7.2
Al₂O₃	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.4	b.d.	0.1	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.1	b.d.	b.d.	0.6	0.1	0.3	0.2	0.4	b.d.	b.d.	0.2	0.1	0.3
SiO₂	36.8	35.8	34.6	34.9	31.6	36.4	35.1	38.1	36.5	34.5	36.5	35.0	34.4	35.2	36.0	33.2	35.1	34.5	34.9	35.7	37.7	34.1	34.1	33.3
CaO	27.3	31.2	30.4	30.1	32.5	29.9	30.3	29.5	30.8	29.8	29.8	31.5	31.8	30.6	30.1	32.8	32.3	31.7	31.2	30.2	28.7	27.3	32.0	32.8
FeO	32.2	28.9	31.1	30.5	32.2	28.9	29.3	27.6	27.6	31.4	29.5	22.1	23.8	25.9	23.7	24.8	22.6	23.8	25.3	23.5	23.5	30.4	25.2	26.4
Number of cation per formula unit																								
base	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.16	0.18	0.18	0.20	0.15	0.21	0.23	0.21	0.22	0.19	0.19	0.48	0.43	0.36	0.41	0.40	0.41	0.43	0.36	0.45	0.42	0.36	0.37	0.32
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
Si	1.09	1.06	1.03	1.04	0.97	1.07	1.04	1.10	1.07	1.03	1.07	1.01	1.00	1.03	1.03	0.98	1.01	1.00	1.02	1.03	1.07	1.01	1.00	0.99
Ca	0.87	0.99	0.98	0.96	1.07	0.94	0.96	0.91	0.97	0.96	0.94	0.97	0.99	0.96	0.92	1.03	1.00	0.99	0.97	0.93	0.87	0.86	1.01	1.04
Fe	0.80	0.71	0.78	0.76	0.82	0.71	0.73	0.67	0.67	0.79	0.73	0.53	0.58	0.63	0.57	0.61	0.54	0.58	0.62	0.57	0.56	0.75	0.62	0.65
Total of cations	2.91	2.94	2.96	2.96	3.02	2.93	2.96	2.90	2.93	2.97	2.93	2.99	3.00	2.97	2.96	3.02	2.98	3.00	2.98	2.97	2.93	2.99	3.00	3.01

	destabilized kir interstitial phase				destabilized kir nodules				anorthite				amorphous anorthite			
Na ₂ O	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
MgO	4.7	5.4	5.1	4.6	5.2	5.6	4.9	5.6	5.0	4.9	5.6	5.2	4.7	b.d.	b.d.	b.d.
Al ₂ O ₃	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.1	0.1	37.2	35.5	37.3
SiO ₂	34.2	33.5	34.6	34.3	32.4	33.1	35.3	31.4	34.2	35.0	34.8	35.6	35.0	42.6	43.6	42.9
CaO	27.0	25.8	27.2	27.0	25.9	27.0	26.7	27.5	33.1	35.7	34.6	34.1	34.2	20.1	20.9	19.8
FeO	34.1	35.3	33.0	34.1	36.5	34.3	33.0	35.5	27.7	24.4	24.9	25.0	26.0	b.d.	b.d.	b.d.
Number of cation per formula unit																
base	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	80	80	80
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.21	0.24	0.23	0.21	0.24	0.25	0.22	0.25	0.22	0.22	0.25	0.23	0.21	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.03	1.94	2.03
Si	1.03	1.01	1.04	1.03	0.99	1.00	1.05	0.96	1.02	1.03	1.02	1.04	1.03	1.98	2.02	1.98
Ca	0.87	0.84	0.87	0.87	0.85	0.88	0.85	0.90	1.05	1.13	1.09	1.07	1.08	1.00	1.04	0.98
Fe	0.86	0.89	0.83	0.86	0.93	0.87	0.82	0.91	0.69	0.60	0.61	0.61	0.64	0.00	0.00	0.00
Total of cations	2.97	2.99	2.96	2.97	3.01	3.00	2.95	3.04	2.98	2.97	2.98	2.96	2.97	5.01	5.00	4.99

	Fe-diopside			Ca-poor amorphous phase						interstitial phase										
Na ₂ O	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.							
MgO	13.2	14.7	13.6	14.3	13.4	13.5	7.9	5.9	5.6	5.0	5.9	17.5	17.4	18.2	6.2	7.2	5.6	15.9	18.4	16.8
Al ₂ O ₃	0.2	1.6	1.1	1.6	1.5	3.8	0.2	b.d.	0.6	b.d.	0.1	2.9	3.5	1.2	b.d.	0.4	b.d.	5.6	6.6	7.8
SiO ₂	51.7	53.7	54.2	53.3	54.3	52.1	54.4	55.6	58.0	56.6	55.3	56.3	57.1	57.7	61.6	60.4	59.4	49.8	47.5	49.2
CaO	26.0	24.2	24.4	24.6	24.2	23.0	14.1	13.7	14.7	16.6	12.2	6.0	4.9	4.7	13.9	14.9	12.8	16.5	14.5	14.1
FeO	9.0	5.8	6.7	6.2	6.5	7.6	23.5	24.9	21.1	21.8	26.5	17.3	17.1	18.1	18.3	17.1	22.3	12.1	13.0	12.1
Number of cation per formula unit																				
base	60	60	60	60	60	60														
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00														
Mg	0.74	0.81	0.75	0.79	0.74	0.75														
Al	0.01	0.07	0.05	0.07	0.07	0.16														
Si	1.95	1.98	2.00	1.97	2.00	1.93														
Ca	1.05	0.96	0.97	0.97	0.96	0.91														
Fe	0.29	0.18	0.21	0.19	0.20	0.24														
Total of cations	4.04	3.99	3.97	3.99	3.96	3.99														

Verre

Une poche de verre de 100 μm entourée de dendrites de mélilite gehlénitique (Åk_{18-22}) est présente dans E101.1. Son caractère amorphe a bien été observé en IR (Figure 4.25c). Ces dendrites mesurent quelques dizaines de microns et n'ont pas d'orientation particulière. La cartographie de phases amorphes est présentée Figure 4.25b. Cette cartographie met en évidence des hétérogénéités de cristallinité au sein du verre où certaines zones sont plus cristallines que d'autres. La faible résolution spatiale ($\sim 10 \mu\text{m}$) et la présence de dendrites ayant une faible épaisseur peut expliquer les excès en cristallinité observés dans le verre.

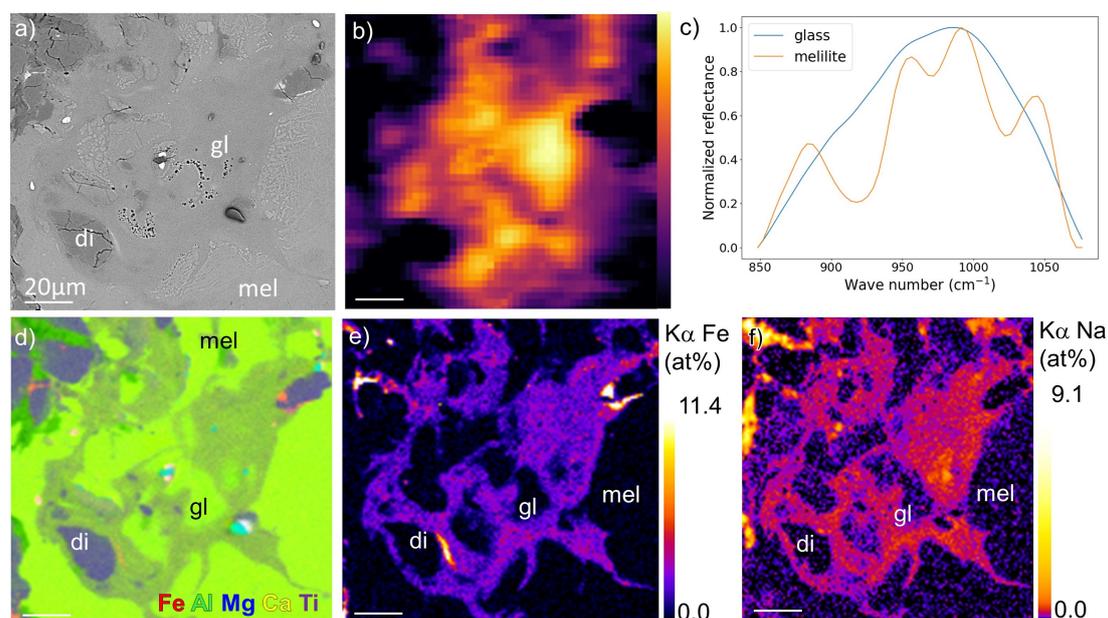


FIGURE 4.25 – a) Image BSE du verre. b) Carte de la contribution amorphe en chaque pixel d'une carte hyperspectrale faite en infrarouge. c) spectres du verre (bleu) et de la mélilite (orange). d) image en fausses couleurs du verre des éléments suivants : Fe (rouge), Al (vert), Mg (bleu), Ca (jaune), Ti (violet). e) Carte microsonde électronique de la raie $K\alpha$ du Fe. f) Carte microsonde électronique de la raie $K\alpha$ du Na.

Les cartographies de microsonde électronique Figures 4.25d,e révèlent des hétérogénéités chimiques au sein du verre. Le verre contient du Fe et du Na avec des teneurs allant jusque 1,4 et 0,5 at% respectivement (5,3 wt% FeO et 0,7 wt% Na_2O). Ces éléments sont plus enrichis dans le verre lorsqu'ils sont proches des phases riches en FeO et riches en Na.

Le diagramme CaO en fonction de Al_2O_3 montre la composition du verre et des principales phases de l'hôte et du xénolithe. On observe que le verre a des compositions variables en CaO et Al_2O_3 . Plus la teneur en CaO augmente, plus la teneur en Al_2O_3 augmente. Le verre a globalement une composition intermédiaire entre celle de la mélilite et du diopside. Un enrichissement en Al_2O_3 jusqu'à 24,8 wt% suggère la contribution de fassaïte ou d'anorthite.

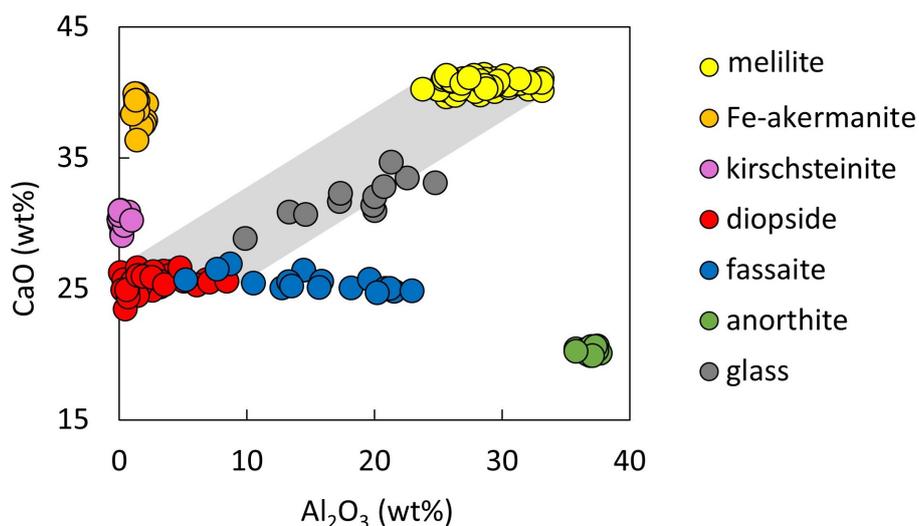


FIGURE 4.26 – Composition en CaO en fonction d'Al₂O₃ des phases présentes dans E101.1. La zone grisée représente la composition intermédiaire entre la mélilite et le diopside.

On peut enfin noter la présence de nodules de Fe métal au MEB mais aussi au MET (Figure 4.27) dont la taille varie de 1 µm à 50 nm au sein du verre. Ces nodules ont une forme systématiquement sphérique. Ils ne contiennent pas de Ni.

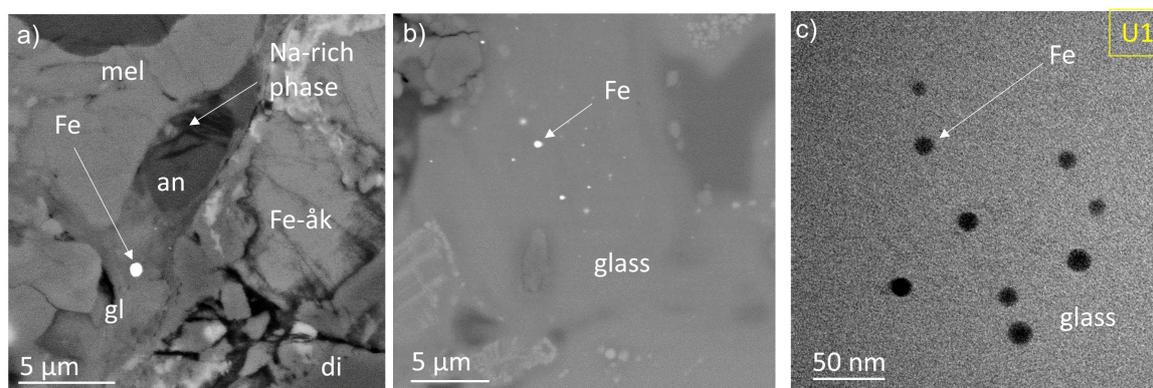


FIGURE 4.27 – a) Image BSE du verre présent à proximité d'un xénolithe. b) Image BSE du verre contenant des billes de Fe métal. c) Image TEM en champ clair de billes de Fe décanométriques au sein du verre dans la section FIB U1.

4.6 Discussion

Verres et phases amorphes : résultat d'un ou plusieurs impacts tardifs ?

Scott et al. (1992) ont classé Efremovka en S4 selon la classification définie par Stöffler et al. (1991). Nakamura (2000) ont proposé par la suite qu'Efremovka aurait subi plusieurs impacts à froid. Ces interprétations sont cohérentes avec la présence de poches de verre dans E101.1, interprétées comme issues d'un impact par El Goresy et al. (2002).

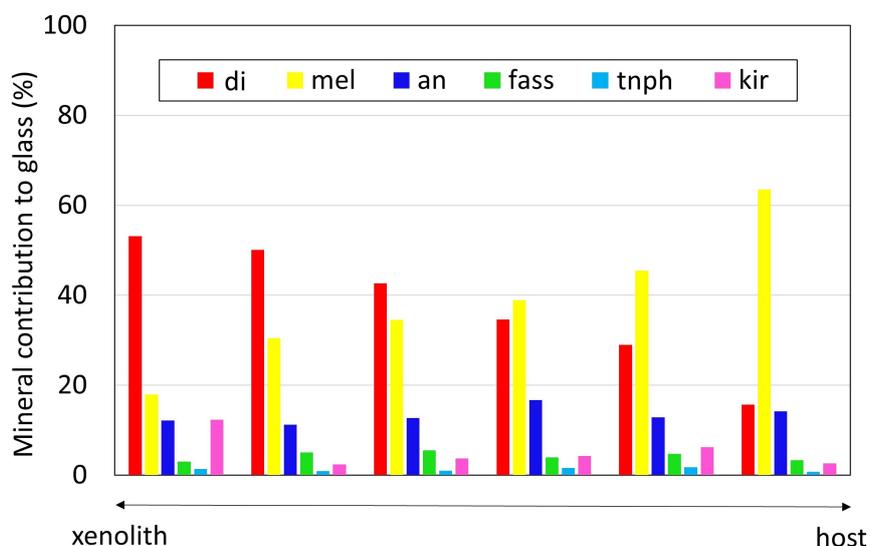


FIGURE 4.28 – Contribution des principaux minéraux d'E101.1 pour chaque composition mesurée du verre. La proportion de mélilite par rapport à celle du diopside est un proxy de la contribution de l'hôte par rapport aux xénolithes.

Si pour chaque mesure de microsonde électronique faite dans le verre on calcule la contribution des principales phases minérales présentes dans la CAI : mélilite (Åk_{36}), fassaïte, diopside, anorthite, kirschsteinite et trinéphéline pour une approximation de la phase portant le Na, on obtient le graphique présenté Figure 4.28. Cela montre qu'il est possible de reproduire la composition du verre avec tous les minéraux considérés, dont la kirschsteinite et la trinéphéline. Le verre s'est donc formé après tous ces minéraux. L'hétérogénéité en composition chimique du verre peut résulter de la contribution différente de chacun des minéraux.

Le verre n'est donc pas un verre résiduel, mais un verre de fusion. Il s'est formé à haute température, probablement lors d'un impact sur le corps parent, comme précédemment proposé par El Goresy et al. (2002). Certaines observations sont cohérentes avec le fait que le verre se soit formé lors d'un impact (Chen and El Goresy, 2000) : (i) le verre forme au maximum des poches de 100 μm ce qui suggère un refroidissement rapide pour

conserver une si grande quantité de verre, (ii) le verre ne contient pas de fracture, (iii) il contient des grains reliques de diopsides qui sont eux-mêmes fracturés, (iv) le verre n'est pas uniformément réparti dans la CAI étant souvent localisé autour des xénolithes.

Les phases d'altération et d'oxydation enregistrées dans les xénolithes étaient donc déjà présentes lors de la formation du verre. Cela est cohérent avec le fait que le verre recoupe un grain d'anorthite altéré contenant des lamelles riches en Na (Figure 4.27a) et que la kirschsteinite soit déstabilisée au contact du verre. La présence de verre au contact des xénolithes pourrait être due à la présence de phases riches en Na dans l'anorthite qui aurait pu servir de fondant, favorisant ainsi la fusion. La présence de ce verre est cohérente avec de récentes observations faites dans Efremovka montrant des processus de fusion et de cristallisation rapide (Acquadro et al, 2019) interprétés comme résultant d'un impact.

Au sein d'E101.1, d'autres phases amorphes existent : l'anorthite amorphe, l'amorphe sodique et la Fe-åkermanite amorphe notamment. Ces phases amorphes se sont-elles formées lors du même évènement que celui du verre ?

L'anorthite amorphe peut s'être formée de différentes manières (Chen and El Goresy, 2000). Elle peut s'être formée par (i) transformation à l'état solide, (ii) par fusion durant un épisode de haute pression d'un impact ou (iii) par fusion durant l'épisode de post-choc d'un impact. La présence de vésicules traduit un phénomène de fusion. Par ailleurs, les vésicules ne peuvent se former que si la fusion a lieu après le pic de pression (Chen and El Goresy, 2000). Or des vésicules ont été observées dans l'anorthite amorphe dans la section U2. Ceci est en faveur d'une fusion de l'anorthite lors d'un épisode post-choc d'un impact. Un ou deux impacts ont pu former le verre et l'anorthite amorphe.

De la même façon que pour l'anorthite amorphe, l'amorphe sodique peut résulter de la fusion d'anorthite et d'une phase contenant du Na, comme de la trinéphéline. Il est difficile d'attribuer l'amorphisation de la Fe-åkermanite au même évènement qui a formé le verre ou celui qui a formé l'anorthite amorphe car il n'y a aucun critère pétrologique pour supporter cela.

Phase amorphe pauvre en Ca : altération précoce sur le corps parent ?

Une phase amorphe ayant la même texture que la phase amorphe pauvre en Ca a déjà été déjà observée par Paque et al. (2009) dans une CAI. Cette phase était présente dans des veines contenant du clinopyroxène, à l'interface entre de la mélilite et du spinelle. Les auteurs ont interprété cette phase comme étant une phase d'altération vitrifiée lors d'un impact. La phase amorphe pauvre en Ca semble avoir une histoire différente, de par ses différentes compositions, l'absence totale d'Al dans sa composition, et par les interactions

différentes qu'elle a selon les minéraux.

La phase amorphe pauvre en Ca recoupe toutes les phases présentes dans le xénolithe. Par ailleurs, le Ca est très mobile lors d'altération aqueuse. L'appauvrissement en Ca peut être attribué à une altération sur le corps parent. Cela est cohérent avec le fait que cette phase soit présente dans des fractures qui recoupent les xénolithes et la mélilite de la CAI hôte (Figure 4.22e). De plus, des textures d'altération sont observables, notamment dans la kirschsteinite, où des digitations sont présentes.

La phase interstitielle des Fe-diopsides (Figure 4.5d) est amorphe et pauvre en Ca. La composition de cette phase interstitielle est plus pauvre en Ca et plus enrichie en Fe que les Fe-diopsides. Les bords arrondis des Fe-diopsides en contact avec cette phase amorphe interstitielle suggère que la phase amorphe a pu se former lors de la fusion partielle des Fe-diopsides. Il est difficile de contraindre dans quel épisode cette phase s'est formée.

L'absence d'altération du verre et le fait que les veines contenant l'amorphe pauvre en Ca s'arrêtent au niveau des poches de verre suggèrent que la phase pauvre en Ca était déjà formée lors de la formation du verre. La phase amorphe serait ainsi une phase formée lors d'un épisode d'altération ayant eu lieu avant les impacts ayant formé les différentes phases vitreuses. Par ailleurs, le fait que la phase amorphe pauvre en Ca recoupe la Fe-åkermanite, la kirschsteinite et la wollastonite suggère une formation de ces minéraux précoce. Nous allons maintenant en discuter.

Fe-åkermanite : résultat de l'interaction entre l'hôte et le xénolithe ?

La Fe-åkermanite présente dans les xénolithes contient 3,3 à 8,2 wt% de FeO. C'est la seule mélilite ayant cette composition décrite dans la littérature. D'autres mélilites avec une composition d'åkermanite ont été décrites, comme dans E49 par exemple, une autre CAI composée décrite par Aleon et al. (2007) dont la CAI hôte est de type A contenant des xénolithes. La texture et la minéralogie de ces xénolithes est similaire à celles des xénolithes d'E101.1, avec du diopside, de la Fe-monticellite et de l'åkermanite avec une teneur en FeO inférieure à 0,2 wt%. De l'åkermanite a été observée dans d'autres CAIs composées comme dans celle décrite par Ivanova et al. (2015), encore une fois en association avec de la mélilite plus gehlénitique. Le minimum thermique du liquidus de la solution solide entre la gehlénite et l'åkermanite se situe à Åk_{72} . Cela signifie que de la mélilite ayant un taux d'åkermanite inférieur à 72% ne peut cocrystalliser avec de la mélilite ayant un taux d'åkermanite supérieur à 72%. Les auteurs de ces différentes études ont donc conclu que l'åkermanite avait cristallisé à partir d'un autre liquide qui celui ayant formé la mélilite plus gehlénitique de la CAI hôte. Notre cas est similaire mais on ne peut conclure aussi rapidement à cause de la présence de Fe dans la Fe-åkermanite. En effet, le minimum thermique

entre le mélilite et le Fe-åkermanite, s'il existe, doit avoir une valeur différente et aucune expérience avec du Fe dans le système n'a été réalisée dans la littérature. Néanmoins, le fait que la Fe-åkermanite contienne plus de Na (0,18 à 0,45 wt% Na₂O) que dans la mélilite de la CAI hôte (0,1 wt% Na₂O) suggère que ces mélilites n'ont pas cristallisé à partir du même liquide. Par ailleurs, on peut observer que la Fe-åkermanite est systématiquement présente lorsque l'intérieur des xénolithes riche en Fe est en contact avec la CAI hôte. Cela nous permet de suggérer que la Fe-åkermanite a pu se former par interaction entre le xénolithe et la CAI hôte. La teneur en Fe de la Fe-åkermanite résulterait de l'apport des phases déjà présentes.

L'évènement le plus probable pendant lequel la Fe-åkermanite aurait pu se former est l'incorporation des xénolithes dans la CAI hôte encore liquide (Aléon et al., 2018). Les xénolithes contenant déjà des phases riches en Fe auraient fondu mettant en contact l'intérieur riche en Fe avec le liquide de la CAI. Le diopside amenant beaucoup de Mg au système, la Fe-åkermanite aurait pu cristalliser à proximité des xénolithes. Le fait que la Fe-åkermanite soit liée à l'épisode d'incorporation des xénolithes est cohérent avec le fait qu'on ne trouve cette phase que dans les CAIs composées. Le fait que la Fe-åkermanite soit recoupée par la phase amorphe pauvre en Ca elle-même formée avant les impacts est cohérent avec le fait que la Fe-åkermanite se soit formée très tôt et non pas formée lors d'un épisode tardif, comme du métasomatisme ou du métamorphisme sur corps parent. Cela est d'autant plus exclu que la Fe-åkermanite ne forme pas de couronne réactionnelle et que cette phase n'a jamais été observée dans des CAIs métasomatisées ou métamorphisées. Par ailleurs, on pourrait suggérer que la Fe-åkermanite faisait déjà partie des xénolithes avant incorporation. Néanmoins, le fait qu'elle ne soit pas présente à l'intérieur des xénolithes n'étant pas en contact avec les mélilite de la CAI hôte (Figures 4.4,4.5) et le fait qu'on n'ait jamais observé cette phase dans les CAIs non composées va à l'encontre de cette hypothèse.

Kirschsteinite : phase pré-incorporation ?

La kirschsteinite est généralement observée au sein de la matrice en bordure des CAIs et d'inclusions « sombres » en association avec de l'hedenbergite et/ou de l'andradite (Krot et al., 1998, 2000b; MacPherson and Krot, 2014). Les calculs thermodynamiques montrent qu'il est possible de former de la kirschsteinite dans des conditions astéroïdales ($T > 450^{\circ}\text{C}$ à un tampon Fe⁰-magnétite pour une activité de SiO₂ faible « -1 (Krot et al., 2000b; Ganino and Libourel, 2017)). Néanmoins, nos observations pétrologiques et texturales suggèrent que la kirschsteinite présente au sein des xénolithes s'est formée très tôt dans l'histoire d'E101.1. La première observation est le contact entre la kirschsteinite et le diopside. A l'interface entre ces deux minéraux, on observe un assemblage à grains fins comprenant de la kirschsteinite magnésienne associée à des grains de Fe métal. Nous interprétons ce

contact comme le résultat d'un épisode de réduction. Par ailleurs, cet assemblage à grains fins est recoupé par la phase amorphe pauvre en Ca. L'épisode de réduction serait donc survenu avant l'épisode d'altération ayant formé la phase amorphe pauvre en Ca sur le corps parent. La réduction a donc pu avoir lieu lors de l'incorporation des xénolithes dans la CAI hôte partiellement liquide. La kirschsteinite aurait ainsi été présente au sein des xénolithes avant l'incorporation dans la CAI hôte.

Par ailleurs, la Fe-åkermanite est au contact à la fois de la kirschsteinite et de l'assemblage à grains fins contenant des Fe-diopsides. Or cet assemblage à grains fins semble remplacer la kirschsteinite (Figure 4.19c). Il s'est donc formé après la kirschsteinite. La kirschsteinite était donc déjà présente avant la formation de la Fe-åkermanite. Comme nous interprétons la Fe-åkermanite comme une phase formée lors de l'incorporation des xénolithes dans la CAI hôte partiellement fondue, cela est cohérent avec le fait que la kirschsteinite ait été présente au sein des xénolithes avant leur incorporation dans la CAI hôte.

Une origine précoce de la kirschsteinite est cohérente avec le fait que la kirschsteinite soit systématiquement incluse dans les xénolithes, qu'elle soit recoupée par la phase amorphe pauvre en Ca et qu'elle soit déstabilisée au contact avec le verre.

Le contact entre la wollastonite et la kirschsteinite est net et ne présente pas de texture de remplacement. Cela suggère que la wollastonite était présente avec la kirschsteinite au sein des précurseurs des xénolithes.

Anorthite formée et altérée dans le précurseur des xénolithes ?

L'origine de l'anorthite n'a pas été discutée dans les précédentes études d'E101.1 (El Goresy et al., 2002; Aléon et al., 2018). Cela est principalement dû à l'étude des isotopes du Mg faite par El Goresy et al. (2002) qui a montré un faible excès voire l'absence de ^{26}Mg suggérant un rééquilibrage isotopique partiel durant ou après la décroissance de ^{26}Al . Avec ces résultats, il était donc difficile de définir l'origine de l'anorthite. La présence d'anorthite amorphe peut expliquer ce rééquilibrage.

Dans notre étude, l'anorthite est systématiquement au contact de diopside enrichi en Ti et en Al. Plus on s'éloigne de la bordure du diopside au contact de l'anorthite, plus le pyroxène devient pauvre en Ti et en Al. Par ailleurs, lorsqu'il n'y a pas d'anorthite en bordure des pyroxènes, il n'y a pas forcément d'enrichissement en Ti et en Al. Une explication qui réconcilie ces observations est la présence d'anorthite en bordure des pyroxènes avant incorporation. Cela est en accord avec la séquence minéralogique observée aussi bien dans les bordures de Wark Loving (WLR) que dans les CAIs à grains fins.

L'anorthite est plus ou moins remplacée par des lamelles riches en Na. Comme l'anor-

thite s'est probablement formée avant l'épisode d'incorporation, on peut se demander si la phase riche en Na était aussi présente avant cet épisode, cette phase n'étant associée qu'à l'anorthite. Les observations au MET suggèrent que la phase contenant le Na a été déstabilisée, sûrement lors d'un impact ayant créé le verre ou ayant amorphisé l'anorthite. L'amorphe sodique ayant une composition intermédiaire entre l'anorthite et une phase riche en Na, on peut suggérer que l'anorthite a fondu et que le liquide s'est enrichi en Na lorsqu'il était à proximité des phases riches en Na. Par ailleurs, il est important de noter que la mélilite n'est jamais remplacée par une phase riche en Na. Même à l'échelle du MET, elle ne contient pas de Na à proximité de l'amorphe sodique. Or dans des conditions similaires à celles d'altération sur corps parent des chondrites de type CV3 (200 °C et ~15 bar) lorsque l'anorthite est altérée par une phase sodique, la mélilite est nécessairement altérée (Ichimura et al., 2017). Ce résultat suggère que l'anorthite ait été altérée avant la formation de la mélilite. L'anorthite aurait donc été altérée avant son incorporation dans la CAI hôte. Cela est cohérent avec la teneur en Na plus forte dans la Fe-åkermanite que dans la mélilite de la CAI hôte. Les modifications minéralogiques liées aux impacts empêchent de déterminer la phase porteuse du Na avant incorporation.

Il est difficile de savoir si le minéral ayant une composition de trinéphéline, associé au métal, mais avec un spectre Raman ne correspondant pas à de la trinéphéline (Figure 4.13,4.12) s'est formé dans les mêmes conditions que la phase riche en Na altérant l'anorthite entourant les xénolithes. En effet cette phase n'est pas associée à un xénolithe.

Altération tardive

Les phases comportant du Na et du K associées aux sulfures de Fe sous forme de symplectites ne sont présentes que dans les zones à proximité de la matrice d'Efremovka. Cette zonation de l'altération en K et S traduit des processus ayant eu lieu sur le corps parent (Brearley and Krot, 2013).

Précurseurs possibles des xénolithes

D'après toutes les observations, les xénolithes avant incorporation auraient été constitués, de l'intérieur vers l'extérieur, de kirschsteinite, de diopside avec une bordure extérieure riche en Al et Ti au contact d'anorthite plus ou moins altérée par une phase riche en Na. Cette séquence minéralogique est exactement la séquence opposée de celle observée dans les CAIs à grains fins par exemple, où de l'intérieur vers l'extérieur il y a du spinelle, de la mélilite plus ou moins altérée en anorthite, du diopside de moins en moins réfractaires (moins de Ti et moins d'Al vers l'extérieur) (Aléon et al., 2002; Krot et al., 2004). Au contact des nodules, certaines phases riches en FeO peuvent être présentes (McGuire and Hashimoto, 1989). Les xénolithes correspondraient ainsi à des fragments de CAI à grains fins. On

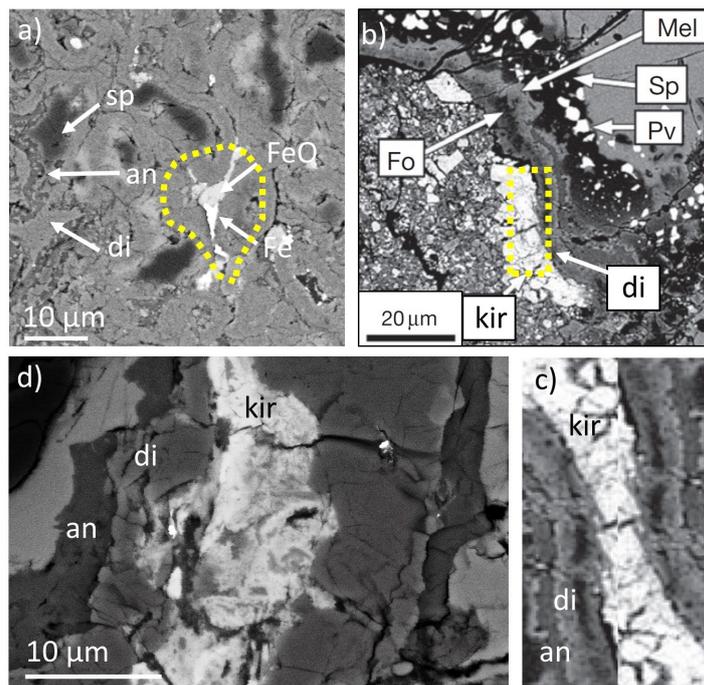


FIGURE 4.29 – a) Image BSE d’une CAI à grains fins contenant à l’interface des différents nodules du FeO (Aléon, données non publiées). Le contour en pointillés en jaune délimite une zone qui, une fois fragmentée, pourrait correspondre à un xénolithe. b) Image BSE d’une WLR complète contenant de la kirschsteinite en bordure (MacPherson and Krot, 2014). c) Montage photo de la zone entourée en pointillés jaunes en (b) repliée sur elle-même. d) Xénolithe d’E101.1 présenté pour comparaison.

peut suggérer que certains spinelles présents dans E101.1 ont pu faire partie des xénolithes avant incorporation. En effet, certains sont présents dans des sous-inclusions (El Goresy et al., 2002; Aléon et al., 2018) et d’autres sont souvent à proximité des xénolithes (Figure 4.3).

Une autre origine possible pour les xénolithes serait une WLR, comme suggéré par El Goresy et al. (2002), qui se serait repliée sur elle-même, donnant exactement la zonation minéralogique observée dans les xénolithes (Figure 4.29). Dans cette hypothèse, certains spinelles d’E101.1 pourraient provenir de la WLR.

Contexte astrophysique

Si la kirschsteinite s’est bien formée avant l’incorporation des xénolithes dans la CAI hôte, cela signifie que le gaz de la nébuleuse était plus oxydant que le gaz solaire. Pour avoir un environnement oxydant dans la nébuleuse, il y a différentes possibilités. La nébuleuse pouvait avoir un rapport poussières/gaz et/ou un rapport glace/gaz plus importants (Krot et al., 2000a). Le fait qu’E101.1 soit composée suggère que la densité de poussières était très importante. E49 (Aléon et al., 2007), une CAI composée aux caractéristiques similaires

à E101.1, montre qu'E101.1 n'est pas unique bien que la proportion de FeO soit plus importante dans les xénolithes d'E101.1. La kirschsteinite est pauvre en ^{16}O (Aléon et al., 2018) alors que le diopside est riche en ^{16}O . La CAI a pu être transportée d'un réservoir riche à un réservoir pauvre en ^{16}O avant l'incorporation des xénolithes. Des réservoirs de compositions différentes en isotopes de l'oxygène auraient donc coexisté dans la nébuleuse dans les premières dizaines de milliers d'années suivant l'effondrement du nuage moléculaire. Cela est cohérent avec différentes études (Yurimoto et al., 1998; Itoh and Yurimoto, 2003; Yoshitake et al., 2005; Aléon et al., 2007).

Chronologie des phases présentes dans E101.1

Des fragments de CAIs à grains fins ou des WLR repliées sur elles-mêmes ont pu servir de précurseur aux xénolithes. Des conditions oxydantes ont pu mener à la formation de kirschsteinite en association avec de la wollastonite. Par ailleurs, l'anorthite a pu être partiellement remplacée par une phase riche en Na, potentiellement de la trinéphéline. La température de la nébuleuse aurait alors été inférieure à 1200 K (Grossman and Larimer, 1974). Une fois incorporée dans la CAI de type A partiellement fondue, les xénolithes ont été partiellement fondus. L'enrichissement en Mg dû à la fusion partielle du diopside et l'enrichissement en FeO dû à la fusion partielle de kirschsteinite a pu mener à la cristallisation de Fe-åkermanite. C'est pendant cet événement de haute température que la kirschsteinite a pu être réduite.

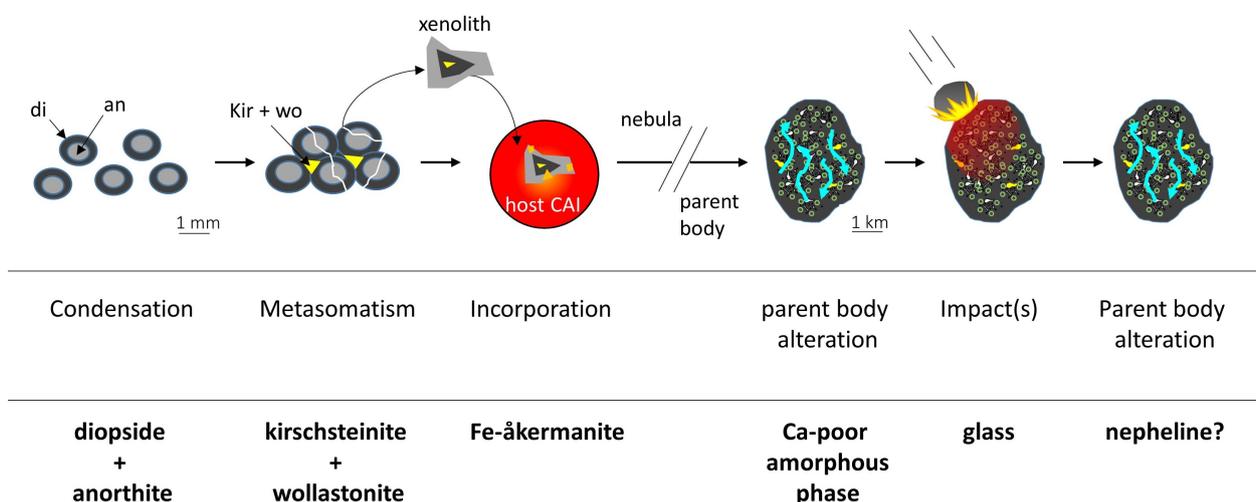


FIGURE 4.30 – Chronologie de formation des différentes phases d'E101.1.

La CAI composée a ensuite été accrétée sur le corps parent d'Efremovka sur lequel de l'altération hydrothermale a eu lieu. Cela a mené à la formation d'une phase amorphe pauvre en Ca qui a recoupée toutes les phases préalablement existantes. Un impact est ensuite survenu menant à la fusion partielle de la CAI composée. Le refroidissement rapide n'a pas permis l'homogénéisation complète du verre et a permis de conserver de

grosses poches de verre. Un autre impact a pu mener à l'amorphisation d'anorthite, de Fe-åkermanite et à la formation de l'amorphe sodique. Même s'il est difficile d'avoir une chronologie précise, de l'altération a eu lieu tardivement, menant à la formation de symplectites composées de phases riches en Na et K associées à des sulfures de Fe en bordure de la CAI.

4.7 Conclusion

L'étude pétrologique et texturale à l'échelle du MEB et du MET des phases riches en FeO et en Na a permis de définir une chronologie de formation des phases. Les résultats importants de cette étude sont listés ci-dessous.

1. E101.1 contient des poches de verre et des phases amorphes provenant d'au moins deux impacts.
2. Les xénolithes riches en diopside contiennent de la kirschsteinite, de la wollastonite et des assemblages à grains constitués de Fe-diopsides et de Mg-kirschsteinite. De la Fe-åkermanite est aussi parfois présente au sein des xénolithes.
3. La Fe-åkermanite s'est probablement formée lors de l'incorporation du xénolithe dans la CAI de type A partiellement fondue. Plus généralement, nous proposons que l'åkermanite présente dans les CAIs composées se forme lors de l'incorporation d'un xénolithe riche en Mg (comme le diopside) dans une CAI de type A.
4. La kirschsteinite s'est probablement formée avant incorporation dans des conditions plus oxydantes que le gaz solaire.
5. L'anorthite, faisant partie du xénolithe, a été altérée par une phase riche en Na, peut-être de la trinéphéline, avant incorporation.
6. Nous proposons que les xénolithes sont de potentiels fragments de CAIs à grains fins ou de WLR.
7. E101.1 a subi différents épisodes d'altération sur le corps parent. Un épisode précoce sur le corps parent a formé une phase amorphe pauvre en Ca. Un épisode tardif a mené à la formation de symplectites contenant des phases riches en Na et K associées à des sulfures de Fe.

Nous proposons donc que les phases riches en FeO et Na se sont formées dans la nébuleuse lors de l'interaction avec le gaz dans des conditions plus oxydantes que le gaz solaire. Cette étude peut être reproduite sur des CAIs composées similaires telles que E49 qui présente beaucoup de similitudes minéralogiques avec E101.1. D'autres phases formées

dans la nébuleuse pourraient ainsi être caractérisées. Des études de pétrologie expérimentale permettraient de mieux contraindre les conditions pression, température et redox dans lesquelles ces minéraux se sont formés.

Chapitre 5

Mesures du rapport D/H dans les minéraux d'E101.1

5.1	Introduction	147
5.2	Matériel et méthodes	148
5.3	Résultats	151
5.4	Discussion	155
5.5	Conclusion	162
5.6	Annexes	162

5.1 Introduction

Suite à l'étude pétrologique et texturale des phases présentes au sein des xénolithes d'E101.1, de la kirschsteinite, de la wollastonite, et des phases riches en Na remplaçant l'anorthite ont été interprétées comme des phases formées dans la nébuleuse. Une fois incorporées dans la CAI hôte de type A d'E101.1, de la Fe-åkermanite se serait formée par interaction entre les xénolithes et la CAI hôte.

Pour apporter plus de contraintes quant à la formation de ces minéraux, nous allons mesurer leurs rapports D/H. Ces valeurs nous permettraient de distinguer si les phases secondaires se sont formées dans un environnement astéroïdal (Krot et al., 1995, 1998; Ganino and Libourel, 2017) ou nébulaire (Hashimoto, 1992; El Goresy et al., 2002). En effet, dans un environnement astéroïdal, les fractionnements sont faibles alors que dans un contexte nébulaire, les minéraux auraient pu enregistrer des fractionnements très importants, même si de faibles fractionnements sont aussi possibles. Bien que les mesures du rapport D/H aient été faites dans différents composants des météorites (Robert et al., 1979)(Robert, 2001; Alexander et al., 2012; Piani et al., 2012; Deloule and Robert, 1995; Deloule et al., 1998; Stephant et al., 2017; Bonal et al., 2013), les mesures du rapport D/H n'ont jamais été réalisées dans les CAIs. Plusieurs raisons peuvent l'expliquer. La première est la résolution spatiale. Ces minéraux font parfois moins d'un micron en largeur et certains font quelques centaines de nanomètres. Il faut donc une technique capable d'avoir la résolution nécessaire pour mesurer le rapport D/H de ces minéraux. La deuxième est la sensibilité. En effet, les minéraux des CAIs sont nominaleme nt anhydres, c'était à dire ne contenant pas d'eau dans leur structure. S'ils contiennent de l'eau, leur teneur est donc limitée. Par ailleurs, coupler une analyse inframicrométrique sur des minéraux très peu hydratés est très difficile.

Néanmoins, nous avons développé durant cette thèse (Lévy et al, accepté) une méthode permettant de répondre à cette problématique en imageant le rapport D/H à la Nano-SIMS dans des minéraux peu hydratés avec une limite de détection de 200 ppm. Cette étude présente ainsi les premières mesures du rapport D/H réalisées dans les CAIs, dont l'optique première est de contraindre l'origine des phases secondaires telles que la Fe-åkermanite, la kirschsteinite, la wollastonite et les phases riches en Na en comparaison avec l'étude pétrographique présentée au chapitre précédent.

5.2 Matériel et méthodes

Echantillons

Des sections FIB (Focused Ion Beam) ont été réalisées au niveau des zones où les phases secondaires sont présentes. Pour minimiser le nombre de sections FIB, des interfaces ont été privilégiées, pour avoir le maximum de minéraux en une seule section FIB. Cinq sections FIB ont ainsi été réalisées : entre la phase riche en Na et la mélilite de l'hôte, la phase riche en Na et le verre d'impact, la kirschsteinite et la Fe-åkermanite, la kirschsteinite à grains fins et la wollastonite, dans le verre d'impact (Figure 5.1). Toutes les sections FIB ont été réalisées avec un microscope FEI strata DB 235 (IEMN). Elles mesurent environ 8 microns sur 15 microns avec une épaisseur de 2 μm comme préconisé par Lévy et al (accepté). Toutes les sections FIB ont été déposées sur un plot en Al avec des ponts en Pt. Une métallisation à l'au de 20 nm a enfin été réalisée.

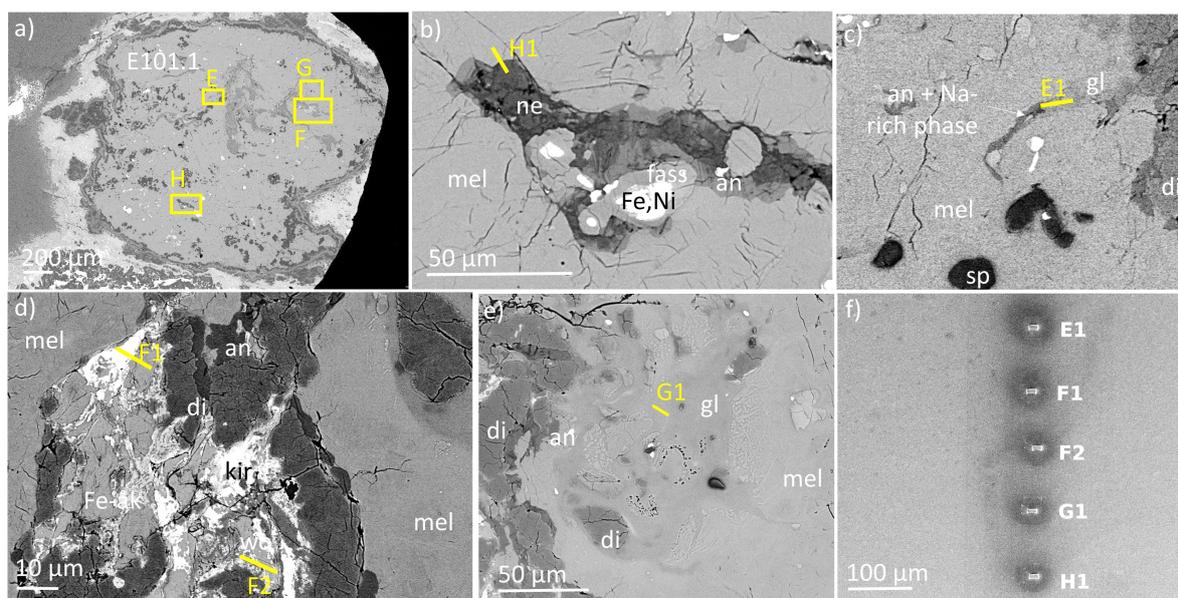


FIGURE 5.1 – a,b,c,d,e) Images BSE d'E101.1 localisant les sections FIB prélevées. f) Image BSE des sections FIB déposées sur un plot en Al. an : anorthite, di : diopside, gl : verre, mel : mélilite.

Les standards utilisés sont : deux amphiboles avec différentes teneurs en Fe et Mg (Bamble Mg-hastingsite and Illimaussaq arfvedsonite riche en Fe (Engrand et al., 1999)), un verre basaltique MORB (Mid Ocean Ridge Basalt) DR32 (Clog, 2010), une néphéline Bancroft, un pyroxène (NSH9), une andradite (113-102), un grossulaire (Kayes) et une olivine de San Carlos. Tous les standards ont été préparés en section polie. Hormis les amphiboles enrobées dans un plot en résine, les autres standards ont été préparés en les incluant dans un trou millimétrique rempli de résine fait dans un plot en Al, limitant la contribution en

H de la résine. Par ailleurs, chaque standard a été préparé en section FIB de 8 μm sur 15 μm avec une épaisseur de 2 μm et placé sur un plot Al. Le plot Al avec standard a ensuite été métallisé avec une couche de 20 nm d'Au.

Conditions des analyses en NanoSIMS

Les analyses du rapport D/H ont été effectuées avec la NanoSIMS 50 (MNHN). Les conditions d'analyse sont celles définies dans le chapitre 3.1 (Lévy et al., accepté). 20 scans ont toujours été réalisés, hormis pour l'olivine San Carlos où 40 scans ont été réalisés au vu du faible nombre de coups par seconde. Tous les standards ont été mesurés avant les sections FIB d'E101.1. Illimaussaq et bamble ont été remesurés après analyse des sections FIB d'E101.1.

Traitement de données couplé au MEB

Dans un premier temps, des ROIs (régions d'intérêt) carrées d'une largeur d'1,5 μm ont été créées (avec le logiciel Limage ((c) L. Nittler, 1997)) de manière systématique pour obtenir les δD de toutes les phases mesurées dans les sections FIB. Les ROIs sont présentées en annexe. Les ROIs contenant du Pt n'ont pas été prises en compte pour ne pas biaiser les résultats.

Dans un second temps, nous avons créé des ROIs correspondant à chaque minéral. Pour cela, nous avons d'abord réalisé sur les sections FIB, après analyses en NanoSIMS, des images en électrons rétrodiffusés (BSE) et des analyses EDS ponctuelles avec un MEB FEG Zeiss Supra 55 VP (ICMMO) en collaboration avec F. Brisset à une tension d'accélération de 15 kV. Une fois les minéraux déterminés, nous nous sommes basés sur les images BSE des sections FIB pour définir des ROIs correspondant à chaque minéral. Les ROIs sont présentées en annexe.

Pour corriger les fractionnements instrumentaux du rapport D/H, l'idéal aurait été d'avoir des standards de kirschsteinite, de Fe-åkermanite et de phases riches en Na. Néanmoins, ces minéraux sont rares sur Terre et seule la synthèse de ces minéraux peut permettre de les utiliser comme standards. Pour tout de même corriger les fractionnements instrumentaux tout en minimisant l'effet de matrice, nous avons utilisé illimaussaq et bamble pour corriger le rapport D/H des minéraux riches en FeO et riches en MgO respectivement. Le fractionnement instrumental du verre basaltique DR32 a été utilisé pour corriger le rapport D/H des phases amorphes.

Sample	H ₂ O	D/H ($\times 10^{-4}$)
San Carlos olivine	<30 ppm	-
Pyroxene (NSH9)	1500 ppm	1.47
Andradite (113-102)*	546 \pm 55 ppm	-
Grossulaire (Kayes)*	369 \pm 38 ppm	-
Bancroft Nepheline*	505 \pm 51 ppm	-
Basaltic glass DR32	3099 ppm	1.42
Illimaussaq amphibole	1.6 wt%	1.33
Bamble amphibole	2.0 wt%	1.46

TABLE 5.1 – Teneurs en eau et rapport D/H des standards utilisés (Chen et al., 2011; Engrand et al., 1999; Clog, 2010; Xia et al., 2004). *Mesures faites en ERDA.

Les erreurs ont été calculées en prenant en compte l'erreur sur la mesure et la reproductibilité externe. Nous avons aussi propagé l'erreur sur la reproductibilité au sein d'une section FIB définie au chapitre 3.1. Dans tout le chapitre, les barres d'erreur correspondent à 2σ .

Calcul de la teneur en eau des minéraux

La teneur en eau des minéraux a été estimée à partir de l'intensité en H (Figure 5.2). En effet, les amphiboles Bamble et Illimaussaq (Engrand et al., 1999), le verre DR32 (Clog, 2010), le pyroxène NSH9 (Xia et al., 2004), l'olivine de San Carlos (Chen et al., 2011) ont une teneur en eau connue dans la littérature et des mesures en ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) ont été réalisées en collaboration avec H. Bureau et H. Khodja, sur la néphéline Bancroft, l'andradite et le grossulaire (Table 5.1) dont le protocole est présenté chapitre 3.1. Bien que le rapport H/Si soit généralement utilisé pour déterminer la teneur en eau en SIMS (Koga et al., 2003), la corrélation entre la teneur en eau et l'intensité en H permet d'avoir une première estimation des teneurs en eau des minéraux d'E101.1. Les écarts à la régression linéaire des amphiboles sont créés par des effets de matrice et nous suggère que l'incertitude sur la teneur en eau est d'environ 20%. Par ailleurs, le pyroxène NSH9 contient moins de H qu'attendu. En effet, selon l'intensité en H, le pyroxène contient 500 ppm de H₂O, alors qu'il est censé en contenir 1500 ppm. Ce standard n'a pas été mesuré en ERDA lors de cette étude.

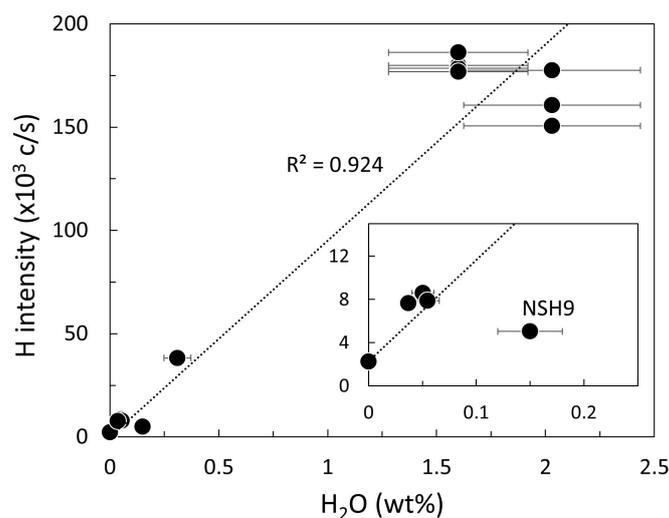


FIGURE 5.2 – Intensité en H en fonction de la teneur en eau (wt%) dans les standards. Cette corrélation montre que l'intensité en H peut être utilisée comme proxy pour estimer la teneur en eau des différents minéraux.

Notation

Les rapports D/H sont exprimés en δD , dont la formule est présentée ci-dessous :

$$\delta D = ((D/H)/(D/H)_{SMOW} - 1) \times 1000 \quad (5.1)$$

où $(D/H)_{SMOW}$ est le rapport D/H de référence de l'eau des océans, SMOW signifiant « Standard Mean Ocean Water ».

5.3 Résultats

Les δD de tous les minéraux d'E101.1 en fonction de l'intensité en H sont présentés Figure 5.3. Les différents minéraux d'E101.1 présentent de très grandes variations en δD . On peut observer trois composantes dans E101.1. La première est représentée par l'assemblage à grains fins qui présente les δD les plus élevés avec 1250 ± 516 ‰. La Fe-åkermanite présente des δD allant jusque 277 ± 164 ‰. Les valeurs les plus basses en δD , correspondant à la deuxième composante, ont été mesurées dans l'anorthite et le diopside avec des δD respectifs de -817 ± 185 ‰ et de -603 ± 263 ‰. La majorité des mesures faites dans ces minéraux sont entre 7000 et 20000 c/s. La troisième composante que l'on peut distinguer est représentée par la phase riche en Na et une phase remplissant une fracture, toutes deux ayant des δD proches de 0 ‰ avec respectivement -18 ± 121 ‰ et 37 ± 141 ‰ et des intensi-

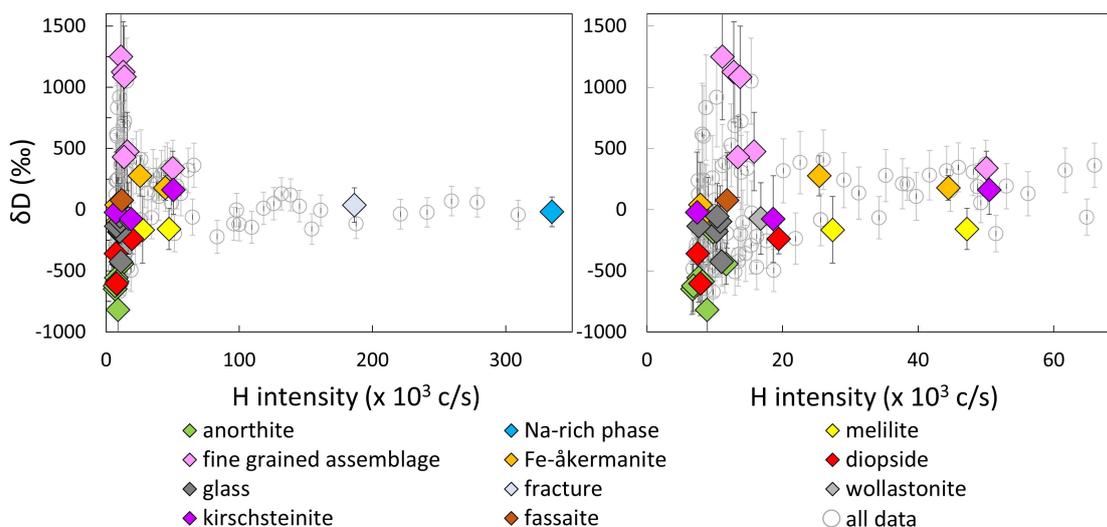


FIGURE 5.3 – a) Compositions en δD des différents minéraux d'E101.1 en fonction de l'intensité en hydrogène. "all data" correspond aux δD des ROIs carrés d'1,5 μm de largeur. Les δD des minéraux affichés en couleur sont issus des ROIs correspondant aux différents minéraux. b) Zoom sur les valeurs ayant des intensités en H inférieures à 60000 c/s.

tés en H élevées par rapport aux autres phases d'E101.1, avec respectivement 335000 c/s et 186000 c/s. Ces phases sont présentes dans la même section FIB que les mélilite analysées. Celles-ci présentent des δD proches de 0 ‰. Néanmoins, ces valeurs pourraient résulter d'un mélange avec les phases présentant des intensités en H importantes. Il est donc difficile de déterminer le δD de la mélilite seule.

On peut noter que la plupart des minéraux présente une intensité en H inférieure à 12000 c/s. De plus, l'olivine de San Carlos nous permet de mesurer la contribution de la contamination à ~ 2250 c/s. Cela signifie que la contamination contribue jusqu'à un tiers du signal de certains minéraux. Le δD de l'olivine de San Carlos corrigé d'illimaussaq étant de -91 ± 173 ‰, ce sont surtout les minéraux pauvres en H porteurs des plus grands fractionnements isotopiques, comme l'anorthite, le diopside et les assemblages à grains fins, qui ont leur composition significativement modifiée (Table 5.2). Une fois corrigée, l'anorthite a ainsi un δD passant de -817 ± 185 ‰ à -1000 ± 252 ‰. Le δD le plus faible du diopside passe de -603 ± 263 ‰ à -751 ± 372 ‰. Par ailleurs le δD le plus élevé des assemblages à grains fins passe de 1250 ± 516 ‰ à 1589 ± 648 ‰.

Les valeurs non corrigées de la contamination restent majoritairement similaires aux valeurs corrigées de la contamination. Pour la discussion, nous nous sommes donc principalement basés sur les données non corrigées de la contamination. Par ailleurs, la phase riche en Na et la mélilite ne sont pas associées aux xénolithes. La discussion concerne donc les autres sections FIB contenant les minéraux associés aux xénolithes.

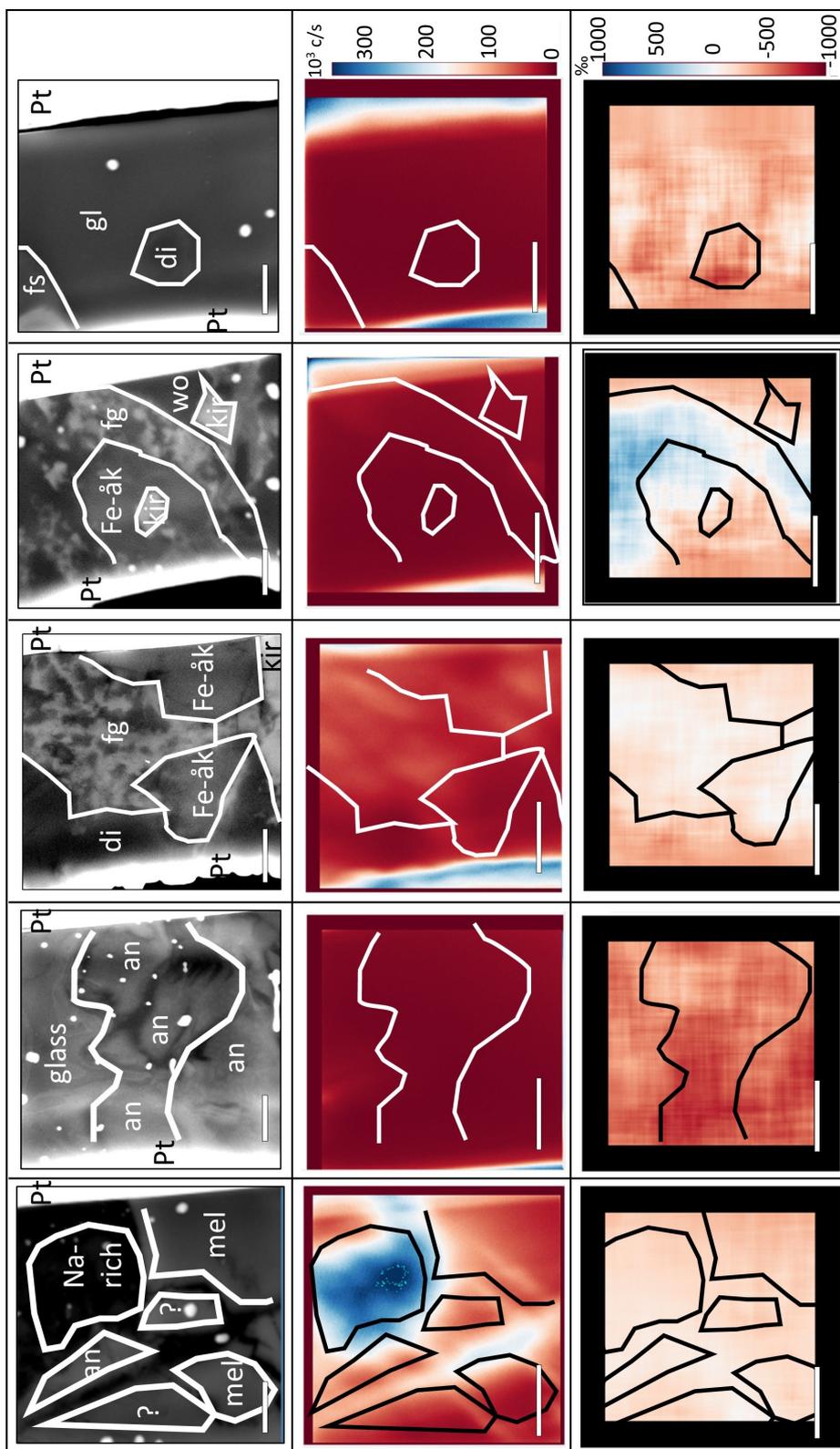


FIGURE 5.4 – Tableau récapitulatif de toutes les données acquises sur les sections FIB. La première ligne correspond aux images BSE des zones analysées à la NanoSIMS. La seconde ligne correspond aux intensités en H (c/s). La troisième ligne correspond aux δD . Toutes les barres d'échelle mesurent 2 μm .

TABLE 5.2 – Récapitulatif des δD et teneurs en eau estimées de tous les minéraux mesurés. Les teneurs en eau ont été obtenues à partir des intensités en H, proxy de la teneur en eau (Figure 5.2)

Mineral	FIB section	ROI number	1H ($\times 10^3$ c/s)	Estimated H ₂ O (ppm) (1 σ error)	δD (‰) (2 σ error)	Estimated δD (‰) without contamination (2 σ error)	Standard used for correction
<i>Na-rich phase</i>	H1	1	335	35500 \pm 7100	-18 \pm 121	-16 \pm 122	bamble
<i>host mellilite</i>	H1	2	47	4800 \pm 1000	-158 \pm 169	-154 \pm 177	bamble
<i>host mellilite</i>	H1	3	27	2700 \pm 500	-165 \pm 272	-159 \pm 296	bamble
<i>fracture</i>	H1	4	186	19600 \pm 3900	37 \pm 141	40 \pm 143	bamble
<i>anorthite</i>	E1	5	12	1000 \pm 200	-443 \pm 168	-493 \pm 211	bamble
<i>anorthite</i>	E1	6	10	800 \pm 200	-181 \pm 223	-165 \pm 292	bamble
<i>anorthite</i>	E1	7	8	600 \pm 100	-557 \pm 199	-693 \pm 290	bamble
<i>anorthite</i>	E1	8	8	600 \pm 100	-586 \pm 159	-719 \pm 226	bamble
<i>anorthite</i>	E1	9	7	500 \pm 100	-623 \pm 208	-814 \pm 318	bamble
<i>anorthite</i>	E1	10	9	700 \pm 100	-817 \pm 185	-1000 \pm 252	bamble
<i>wollastonite</i>	F2	11	17	1600 \pm 300	-72 \pm 291	-48 \pm 337	bamble
<i>kirschsteinite</i>	F1	12	50	5000 \pm 1000	163 \pm 201	181 \pm 210	illimaussaq
<i>kirschsteinite</i>	F2	13	7	600 \pm 100	-22 \pm 492	9 \pm 710	illimaussaq
<i>kirschsteinite</i>	F2	14	19	1700 \pm 300	-77 \pm 355	-75 \pm 405	illimaussaq
<i>fine-grained assemblage</i>	F2	15	11	900 \pm 200	1250 \pm 516	1589 \pm 648	illimaussaq
<i>fine-grained assemblage</i>	F2	16	13	1100 \pm 200	1125 \pm 410	1383 \pm 499	illimaussaq
<i>fine-grained assemblage</i>	F2	17	14	1200 \pm 200	1086 \pm 415	1315 \pm 497	illimaussaq
<i>fine-grained assemblage</i>	F2	18	13	1200 \pm 200	431 \pm 331	536 \pm 399	illimaussaq
<i>fine-grained assemblage</i>	F1	19	50	5100 \pm 1000	326 \pm 59	346 \pm 63	illimaussaq
<i>diopside</i>	F1	20	19	1800 \pm 400	-237 \pm 123	-238 \pm 141	bamble
<i>diopside</i>	G1	21	7	600 \pm 100	-358 \pm 251	-412 \pm 365	bamble
<i>diopside</i>	G1	22	8	600 \pm 120	-603 \pm 263	-751 \pm 372	bamble
<i>Fe-åkermanite</i>	F2	23	8	600 \pm 100	39 \pm 349	92 \pm 493	illimaussaq
<i>Fe-åkermanite</i>	F2	24	9	700 \pm 100	-93 \pm 355	-46 \pm 475	illimaussaq
<i>Fe-åkermanite</i>	F1	25	25	2500 \pm 500	277 \pm 164	313 \pm 180	illimaussaq
<i>Fe-åkermanite</i>	F1	26	44	4500 \pm 900	178 \pm 102	192 \pm 108	illimaussaq
<i>fassaite in glass</i>	G1	27	12	1000 \pm 200	76 \pm 390	149 \pm 483	bamble
<i>glass</i>	E1	28	11	900 \pm 200	-424 \pm 190	-467 \pm 242	DR32 glass
<i>glass</i>	G1	29	10	900 \pm 200	-176 \pm 164	-154 \pm 214	DR32 glass
<i>glass</i>	G1	30	8	600 \pm 100	-134 \pm 315	-83 \pm 451	DR32 glass
<i>glass</i>	G1	31	11	900 \pm 200	-97 \pm 292	-55 \pm 370	DR32 glass
<i>glass</i>	G1	32	10	900 \pm 200	-56 \pm 270	0 \pm 348	DR32 glass

5.4 Discussion

On observe Figure 5.3 que plus les valeurs en H sont faibles, plus la dispersion en δD est importante. Pour vérifier si cette dispersion est réelle ou provient des limites analytiques, nous discutons d'une part les δD des standards, et d'autre part la variation de l'erreur avec l'intensité en H.

Robustesse des résultats

La Figure 5.5a présente les δD d'E101.1 mais aussi des standards, corrigés avec illimau-saq. On n'observe pas d'évolution du δD des standards avec l'intensité en H. Les standards d'olivine et de pyroxène sont les seuls standards à avoir des intensités en H inférieures à celles mesurées dans les sections FIB d'E101.1 avec respectivement ~ 2250 c/s et 7500 c/s. Leurs δD respectifs sont de -91 ± 173 ‰ et -50 ± 137 ‰. Ces valeurs sont comprises dans l'écart type (2σ) de tous les standards confondus. Il n'y a donc pas d'augmentation ou de diminution du δD avec l'intensité en H.

Pour vérifier si la dispersion en δD pour une faible intensité en H proviendrait d'une augmentation de l'erreur due au nombre de coups décroissant, nous avons calculé l'erreur de la même façon que pour les échantillons, pour une phase théorique ayant un δD de 0 ‰, en fonction de l'intensité en H. Les erreurs sont représentées pour 1σ , 2σ et 3σ (Figure 5.5c). On s'aperçoit que les valeurs les plus dispersées ne peuvent être expliquées par l'erreur calculée, même pour 3σ . Cela signifie que les δD dispersés à plus de 3σ sont réels avec une confiance supérieure à 98%. Les δD issus des mesures des sections FIB d'E101.1 sont donc interprétables.

Origine des différents fractionnements

Pour expliquer les appauvrissements en D de l'anorthite et du diopside, deux hypothèses sont envisageables. (i) Soit les appauvrissements en D résultent de l'implantation de vent solaire (Geiss and Gloeckler, 1998), soit ils résultent de l'enregistrement de la composition isotopique du dihydrogène ou de l'eau à haute température équilibrée avec l'hydrogène moléculaire du gaz solaire (Richet et al., 1977).

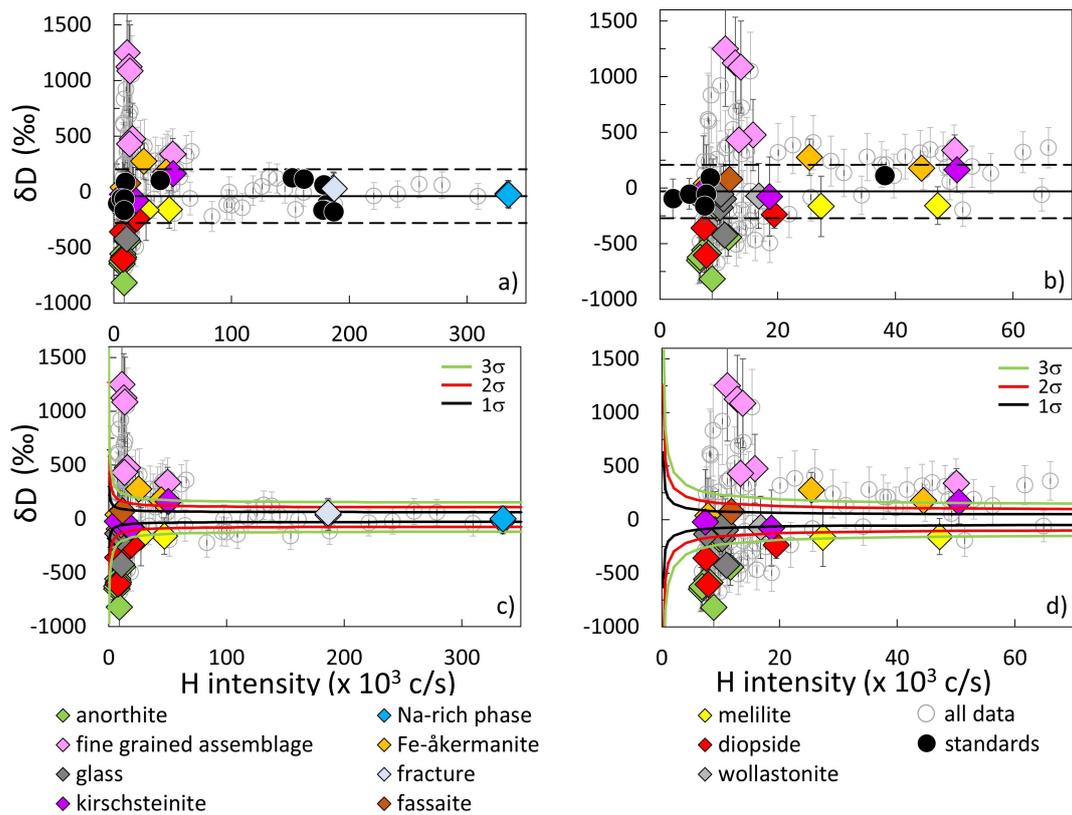


FIGURE 5.5 – a,b) Compositions en δD des différents minéraux d'E101.1 et des standards mesurés en fonction de l'intensité en hydrogène. La moyenne des δD des standards et l'écart-type (2σ) sont représentés respectivement en ligne pleine et en pointillés. c,d) Compositions en δD des différents minéraux d'E101.1 avec les erreurs 1σ , 2σ et 3σ représentées en fonction de l'intensité en hydrogène. Les symboles sont identiques à la Figure 5.3.

D'après Farrell et al. (2015), l'implantation du vent solaire n'affecte que les 100 nm surfaciques d'un échantillon. Le diopside n'ayant probablement pas été à la surface des xénolithes (voir chapitre 4), il ne devrait donc pas avoir subi d'implantation. De plus, il est improbable d'avoir préservé les 100 premiers nanomètres en surface des xénolithes au moment de la capture dans la CAI hôte. Il est donc plus probable que les compositions isotopiques de l'anorthite et du diopside aient été acquises lors de leur formation en incorporant du dihydrogène ou de l'eau à haute température équilibrée avec le gaz solaire.

Pour obtenir les enrichissements en D observés dans les assemblages à grains fins et la Fe-åkermanite, trois phénomènes ont pu être en jeu : (i) de l'évaporation, (ii) de l'altération avec une eau riche en HDO ou (iii) de la spallation.

Pour tester dans un premier temps si les phénomènes d'évaporation ont pu créer les enrichissements en D mesurés, des fractionnements cinétiques basés sur H, H_2 et H_2O ont été modélisées. Pour cela, nous avons calculé les fractionnements de Rayleigh dont

l'équation est présentée ci-dessous :

$$\delta D_{\text{résiduel}} = \delta D_{\text{initial}} + (1000 + \delta D_{\text{initial}}) \times (f^{\alpha-1} - 1) \quad (5.2)$$

avec f la fraction résiduelle et α le facteur de fractionnement. Ce dernier correspond à la racine carrée de la masse de l'isotope (ou isotopologue) le plus léger divisée par la masse de l'isotope (ou isotopologue) le plus lourd. Les fractionnements étudiés étant ceux entre H et D, H₂ et HD, H₂O et HDO, les facteurs de fractionnement explorés sont respectivement $\sqrt{1/2}$ pour H, $\sqrt{2/3}$ pour H₂ et $\sqrt{18/19}$ pour H₂O.

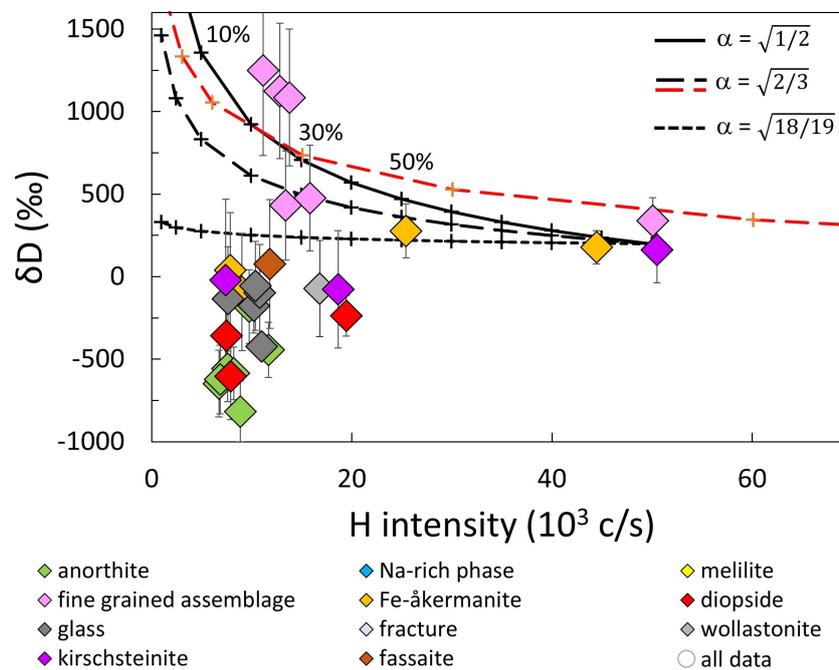


FIGURE 5.6 – δD des minéraux d'E101.1 en fonction de l'intensité en H avec les courbes de fractionnement de Rayleigh représentées pour 3 facteurs de fractionnement α différents : $\sqrt{1/2}$, $\sqrt{2/3}$, $\sqrt{18/19}$ en partant d'un composant théorique avec un δD de 200 ‰ et une intensité en H de 50000 c/s (noir). Une courbe de fractionnement de Rayleigh pour un δD de 0 ‰ et une intensité en H de 150000 c/s avec un facteur de fractionnement α de $\sqrt{2/3}$ est aussi représentée (rouge). Les pourcentages affichés sur le graphique correspondent aux fractions résiduelles correspondant aux fractionnements partant d'une intensité en H de 150000 c/s

Avec un composant théorique initial ayant un δD de 200 ‰ et une intensité en H de 50000 c/s, l'évaporation du H mène à des enrichissements similaires à ceux observés dans les assemblages à grains fins, pour une perte de 70 à 80% de la quantité de H initiale. Pour la même composition de départ, mais une évaporation de H₂, les compositions de la Fe-åkermanite et de certains assemblages à grains fins peuvent être reproduits avec une perte de 10% à 80% de la quantité de H₂ initiale. Une évaporation de l'eau ne permet pas de repro-

duire les enrichissements en D. Par ailleurs, si on considère une composition initiale à 0 ‰ mais cette fois avec une intensité en H de 150000 c/s, toutes les compositions isotopiques sont reproduites par l'évaporation de H₂ en prenant en compte les barres d'erreur en 2σ . Il est ainsi possible qu'un seul phénomène d'évaporation basé sur le H₂ ait eu lieu.

L'évaporation du H₂ a pu se produire lors de l'épisode de réduction ayant eu lieu lors de l'incorporation. Cela est cohérent avec les observations pétrographiques d'E101.1 (voir chapitre 4) qui ont montré que l'assemblage à grains fins avait été réduit, probablement pendant la formation de Fe-åkermanite.

Une autre hypothèse serait que les assemblages à grains fins résultent d'altération dont le fluide aurait été riche en HDO. La Fe-åkermanite formée lors de l'incorporation des xénolithes dans la CAI hôte partiellement fondue aurait ainsi enregistré un mélange entre les signatures riches en D et celles pauvres en D. Néanmoins, le δD de la Fe-åkermanite de 178 ± 102 ‰ avec une intensité en H de 44000 c/s est difficile à expliquer dans ce modèle. Par ailleurs, il est difficile de réconcilier une altération avec un fluide riche en HDO alors que la kirschsteinite et la wollastonite présentent des δD à peu près terrestres.

Enfin, si la spallation avaient mené aux enrichissements en D, tous les minéraux présents dans les xénolithes, c'est à dire le diopside, l'anorthite, la kirschsteinite et la wollastonite devraient être enrichis en D de la même manière que les assemblages à grains fins. Certains de ces minéraux étant très pauvres en D, la spallation n'a pas pu enrichir en D les assemblages à grains fins.

Il est donc probable que les enrichissements en D mesurés dans les assemblages à grains fins et la Fe-åkermanite résultent d'un processus de perte d'hydrogène lors de l'incorporation des xénolithes au sein de la CAI hôte partiellement fondue.

Mélanges entre les principaux composants d'E101.1

La Figure 5.7 présente en plus des données d'E101.1, des courbes de mélange entre 3 composantes avec des δD de -850 ‰, 1200 ‰ et 200 ‰ pour des intensités en H respectivement de 7000 c/s, 12000 c/s, 50000 c/s. On observe que tous les δD sont présents entre les courbes de mélange.

Une des valeurs d'assemblage à grains fins ($\delta D = 326 \pm 59$ ‰, H = 50000 c/s) s'aligne sur la courbe de mélange entre la composante riche en D et celle avec un δD de 200 ‰. Cet assemblage à grains fins correspondant à un mélange de différents minéraux, il est possible qu'un des minéraux inclus dans la ROI de cette mesure ait une intensité en H plus forte et un δD proche de 200 ‰. La Fe-åkermanite s'aligne aussi sur la même courbe de mélange. Néanmoins, aucune phase riche en H n'est présente à proximité. Il est donc possible que

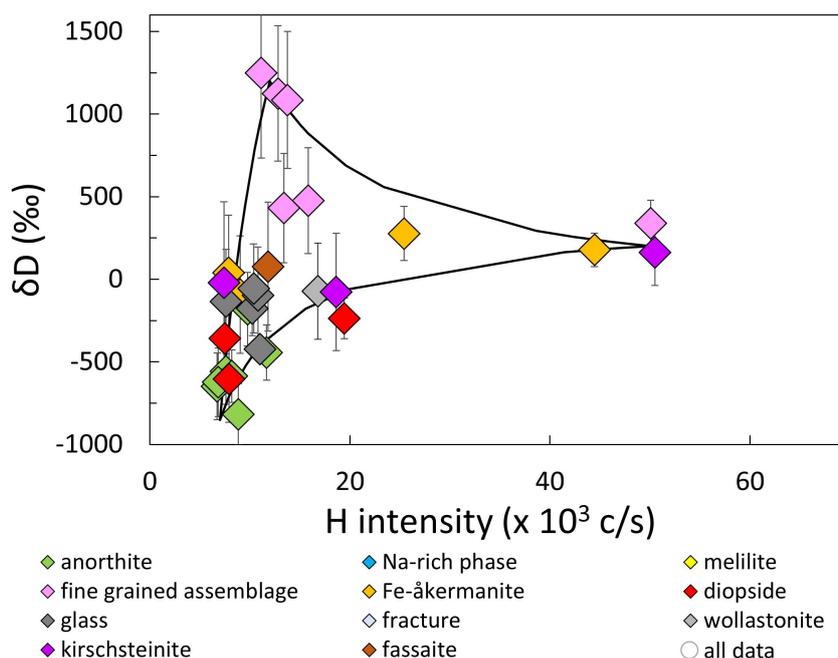


FIGURE 5.7 – δD des minéraux d'E101.1 en fonction de l'intensité en H avec les courbes de mélange entre 3 composantes ($\delta D = -850 \text{ ‰}$, $H = 7000 \text{ c/s}$; $\delta D = 1200 \text{ ‰}$, $H = 12000 \text{ c/s}$; $\delta D = 200 \text{ ‰}$, $H = 50000 \text{ c/s}$).

sa composition isotopique en H soit primitive.

Origine des compositions isotopiques du verre et de la fassaïte

Le verre a une composition variant de $-424 \pm 190 \text{ ‰}$ à $-56 \pm 270 \text{ ‰}$. Ces valeurs sont intermédiaires entre tous les composants d'E101.1, ce qui est cohérent avec le fait que ce soit un verre d'impact formé tardivement (voir chapitre 4).

La fassaïte mesurée, incluse dans le verre, a un δD de $76 \pm 390 \text{ ‰}$. Sa valeur est proche de 0 ‰ et n'est donc pas très négative comparée à l'anorthite et au diopside. Cette valeur est comparable à celle du verre à proximité en tenant compte des barres d'erreur.

Origine des compositions isotopiques de la kirschsteinite et de la wollastonite

La kirschsteinite a un δD variant de $163 \pm 201 \text{ ‰}$ à $-77 \pm 355 \text{ ‰}$. Seule la kirschsteinite ayant une intensité en H de 50000 c/s ne s'aligne pas sur une courbe de mélange avec un δD de $163 \pm 201 \text{ ‰}$. Ce δD correspondrait ainsi à la kirschsteinite seule. Le δD de la kirschsteinite n'est pas aussi négatif que celui de l'anorthite et du diopside et pas aussi élevé que celui des assemblages à grains fins et de la Fe-akermanite. La kirschsteinite a un δD trop bas pour avoir été formée lors du même épisode d'évaporation que celui qui a probablement enrichi en D l'assemblage à grains fins et la Fe-akermanite. Par ailleurs, les

observations pétrographiques (voir chapitre 4) suggèrent que la kirschsteinite s'est formée avant la Fe-åkermanite et les assemblages à grains fins. La kirschsteinite se serait donc formée avant l'incorporation des xénolithes dans la CAI hôte. La composition isotopique de la kirschsteinite serait donc celle de la nébuleuse au moment de la formation de ce minéral.

Histoire d'E101.1

L'étude des isotopes de l'H nous permet de contraindre la formation des différentes phases d'E101.1, en lien avec les résultats des précédentes études d'E101.1 (El Goresy et al., 2002; Aléon et al., 2018, chapitre 4).

Premièrement, le diopside et l'anorthite se sont formés à haute température à partir d'un gaz de composition solaire. Le fait que leur δD soit proche du δD du gaz est cohérent avec une formation près du soleil jeune (Richet et al., 1977). La kirschsteinite et la wollastonite se seraient ensuite formées et enregistré un δD de -163 ± 201 ‰. Ces minéraux une fois incorporés dans une CAI de type A, le H_2 se serait évaporé. Les assemblages à grains fins réduits et la Fe-åkermanite formée lors de cet épisode ont ainsi enregistré une signature isotopique enrichie en HD. Un impact tardif sur le corps parent aurait ensuite mené à la formation de verre dont la composition isotopique en H est un mélange des différentes phases présentes dans E101.1. Un épisode d'altération tardive aurait enfin mené à la formation de phases riches en Na avec un δD de -18 ± 121 ‰.

Implications sur le δD dans la nébuleuse

Le fait que la kirschsteinite et la wollastonite se soient formées avant l'assemblage à grains fins et la Fe-åkermanite associé au fait que l'assemblage à grains fins et la Fe-åkermanite aient des δD élevés suggérant qu'ils se soient formés lors de l'incorporation nous permet d'interpréter la kirschsteinite et la wollastonite comme s'étant formées dans la nébuleuse. Le δD de la kirschsteinite et de la wollastonite serait donc celui de la nébuleuse lors de leur formation. Contraindre la localisation de la formation de ces minéraux dans la nébuleuse est donc important pour les modèles.

L'hypothèse qui requiert le moins de transport dans la nébuleuse est celle où la kirschsteinite et la wollastonite se sont formées dans la régions de formation des CAIs (scénario 1, Figure 5.8), c'est à dire près du Soleil jeune (<1 UA). Le fait que ces phases aient été incluses dans une CAI de type A partiellement fondue est cohérent avec cette hypothèse. Cela signifie qu'en l'espace de quelques centaines de milliers d'années maximum, durée correspondant à l'intervalle de temps de formation des CAIs (Connelly et al., 2012), le δD de l'eau dans la nébuleuse interne serait passé d'une valeur solaire à une valeur presque

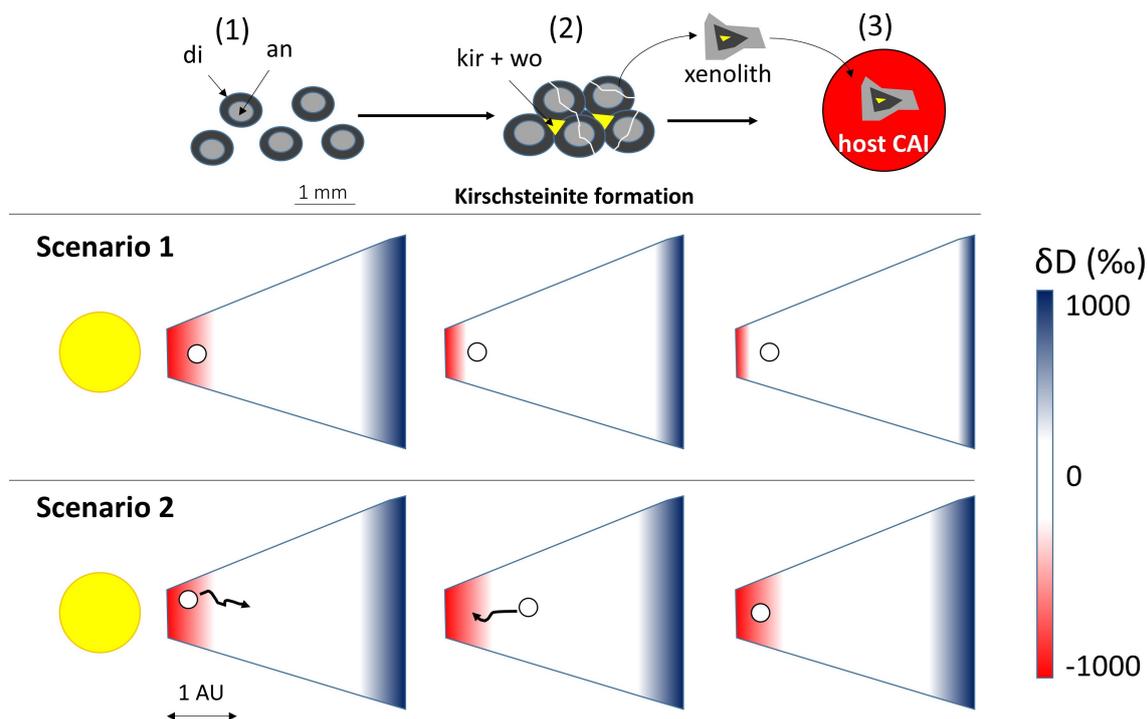


FIGURE 5.8 – Différents scénarios possibles pour former la kirschsteinite dans la nébuleuse.

terrestre. Les modèles de Yang et al. (2013) et Owen and Jacquet (2015) montrent qu'il faut au moins 0,5 Ma pour atteindre un D/H terrestre pour une distance héliocentrique inférieure à ~ 2 UA. Ces modèles ne semblent pas permettre d'atteindre des δD suffisamment élevés assez rapidement. Néanmoins, ces modèles pourraient sous-estimer le δD dans les régions internes en ne prenant pas en compte des réactions entre molécules neutres (Thi et al., 2010).

Une autre hypothèse serait que suite à la condensation du diopside et de l'anorthite dans les régions internes de la nébuleuse, ces condensats aient été transportés vers des régions externes (scénario 2, Figure 5.8). Ce transport pourrait être causé par l'expansion du disque par exemple et/ou la turbulence (Yang and Ciesla, 2012; Pignatale et al., 2018; Hueso and Guillot, 2005; Taillifet et al., 2014). Une fois la kirschsteinite et la wollastonite formée, les xénolithes auraient été à nouveau transportés vers les régions internes pour être incorporés dans les CAIs.

Le scénario 2 implique que les précurseurs des xénolithes aillent dans les régions plus externes pour revenir vers les régions de formation des CAIs. Néanmoins, une accréation sur le Soleil est très probable par la suite. La conservation de la CAI dans ce scénario est ainsi difficile. Nous privilégions donc le scénario 1.

5.5 Conclusion

Les δD des minéraux d'E101.1 ont été mesurés avec la technique développée par Lévy et al. (accepté). Les mesures des compositions isotopiques en H présentées sont ainsi les toutes premières réalisées dans une CAI. Les δD mesurés dans E101.1 ont révélé la coexistence de plusieurs réservoirs au sein d'une même CAI, relatifs aux différents épisodes qu'a subis E101.1. On distingue les valeurs les plus négatives mesurées dans un échantillon météoritique dans l'anorthite et le diopside avec un δD allant jusque $-817 \pm 185 \text{ ‰}$. Ces valeurs correspondent au δD de la nébuleuse protosolaire. Ces minéraux auraient ainsi incorporé du dihydrogène ou de l'eau s'étant équilibrée à haute température (Richet et al., 1977) avec le gaz de la nébuleuse protosolaire ce qui est cohérent avec une formation près du Soleil jeune (MacPherson, 2014). Les assemblages à grains fins ont des δD allant jusque $1250 \pm 516 \text{ ‰}$. Ces valeurs tracent un processus d'évaporation du H_2 ayant eu lieu lors de l'incorporation (chapitre 4). La kirschsteinite a un δD de $163 \pm 201 \text{ ‰}$. Ces valeurs différentes des assemblages à grains fins suggèrent que la kirschsteinite et la wollastonite se sont formées avant l'incorporation des xénolithes dans la CAI hôte. Le fait que la kirschsteinite se soit probablement formée dans la région de formation des CAIs signifie que le δD de l'eau de la nébuleuse a varié d'une valeur solaire à une valeur presque terrestre en l'espace de quelques centaines de milliers d'années maximum. De plus, la formation de kirschsteinite dans la nébuleuse suggère que le gaz avait une composition non solaire enrichie en glace et/ou en poussières ou appauvrie en carbone par rapport à la composition solaire. Des expériences de pétrologie expérimentale et des modélisations thermodynamiques supplémentaires pourraient permettre de contraindre plus précisément les conditions ayant pu avoir lieu dans la nébuleuse lors de la formation de la kirschsteinite et de la wollastonite.

5.6 Annexes

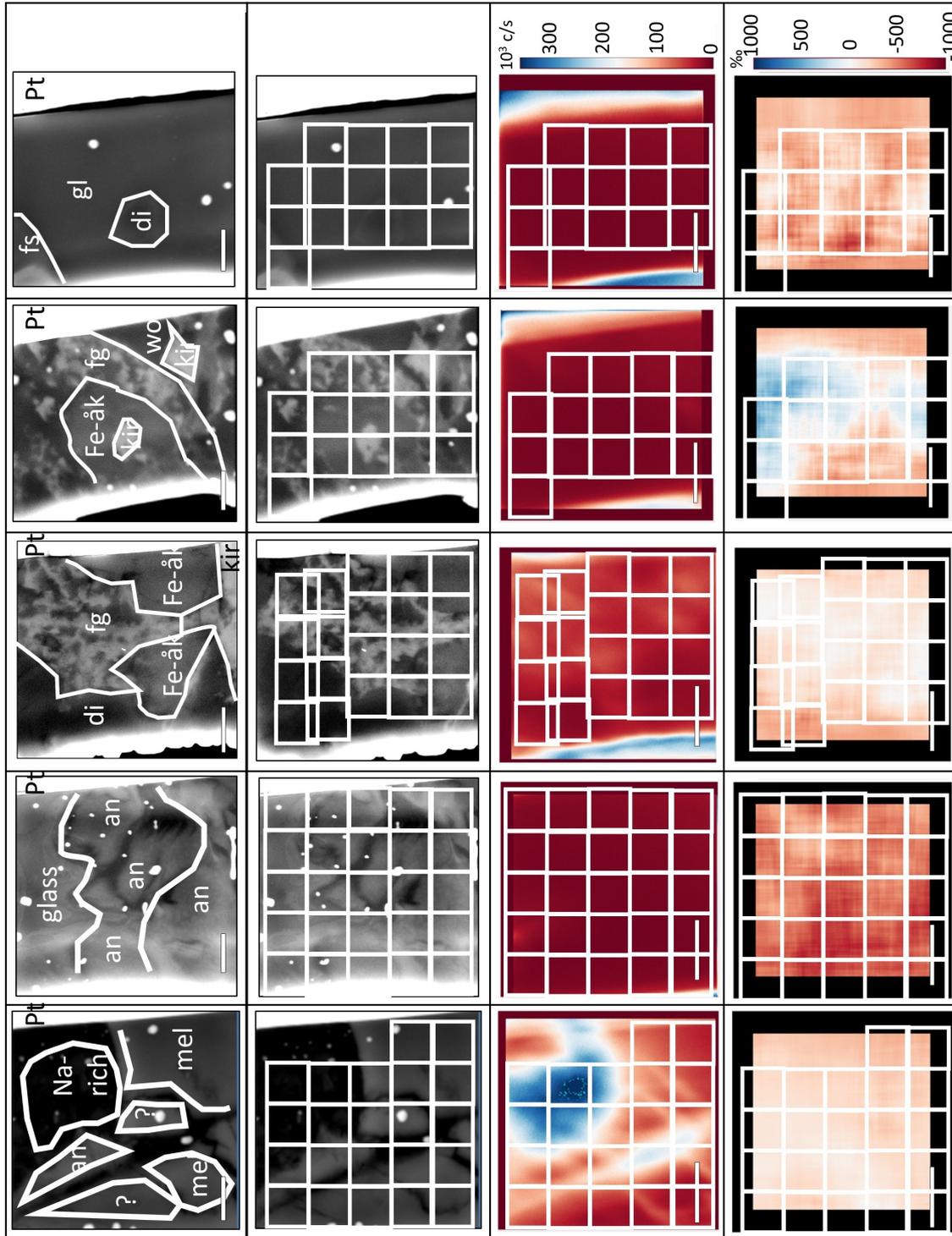


FIGURE 5.9 – Tableau récapitulatif de toutes les données acquises sur les sections FIB avec les ROIs carrées de 1,5 μm de largeur. La première et deuxième lignes correspondent aux images BSE des zones analysées à la NanoSIMS. La troisième ligne correspond aux intensités en H (c/s). La quatrième ligne correspond aux δD . Toutes les barres d'échelle mesurent 2 μm .

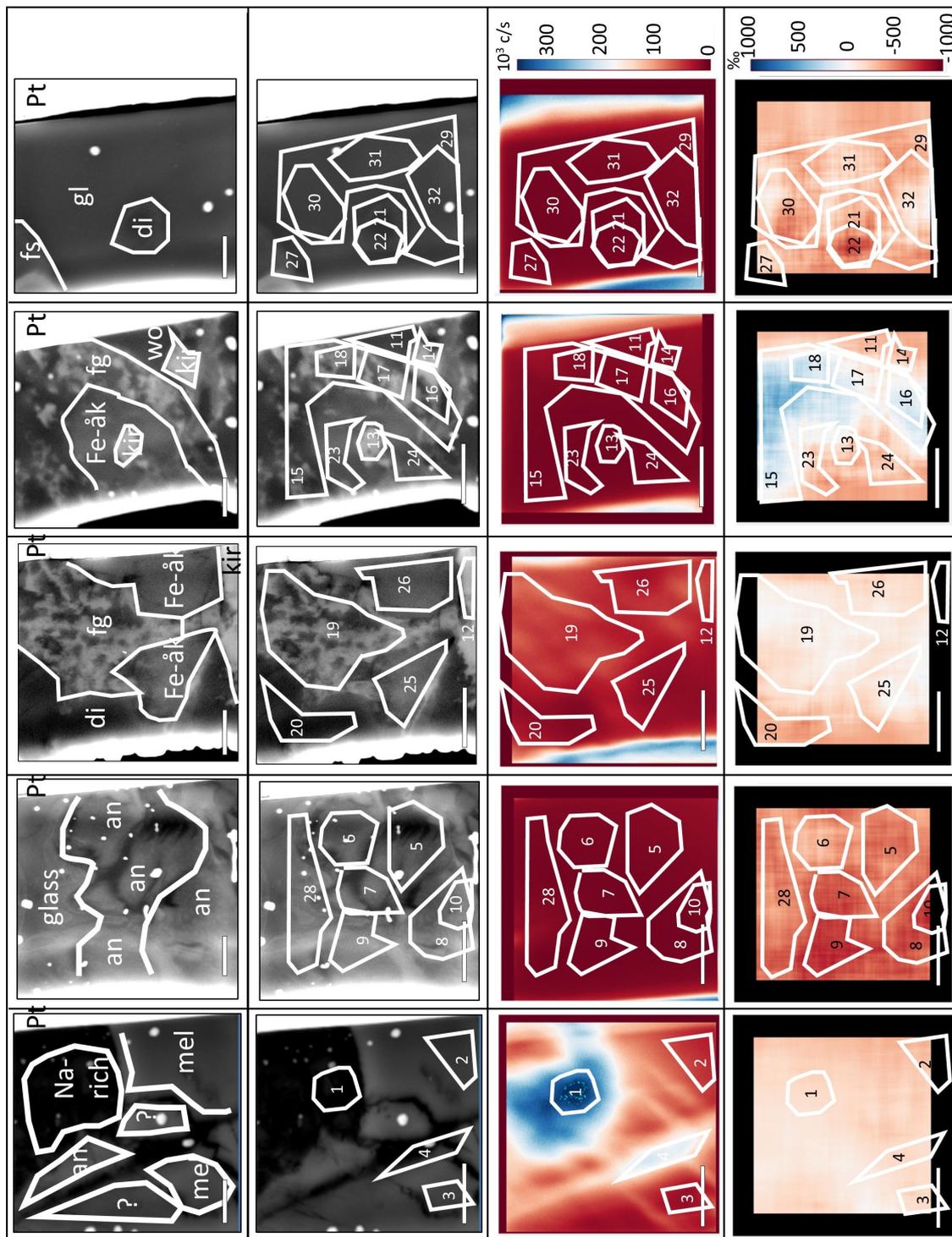


FIGURE 5.10 – Tableau récapitulatif de toutes les données acquises sur les sections FIB avec les ROIs utilisées pour calculer les δD de chaque minéral. La première et deuxième lignes correspondent aux images BSE des zones analysées à la NanoSIMS. La troisième ligne correspond aux intensités en H (c/s). La quatrième ligne correspond aux δD . Toutes les barres d'échelle mesurent 2 μm .

Chapitre 6

Pétrologie expérimentale

6.1	Introduction	167
6.2	Techniques expérimentales	168
6.2.1	Instruments	168
6.2.2	Matériaux de départ	169
6.2.2.1	Protocole de synthèse	169
6.2.2.2	Synthèse des diopsides	169
6.2.2.3	Synthèse des CAIs de type A	170
6.2.2.4	Protocole des expériences d'interaction	177
6.3	Résultats	179
6.4	Discussion	183
6.5	Conclusion	186

6.1 Introduction

La CAI composée E101.1 contenue dans la météorite CV3 réduite Efremovka est une CAI de type A qui comporte des xénolithes riches en diopside alumineux au sein desquels sont présentes de la Fe-åkermanite, de la kirschsteinite et de la wollastonite. L'étude d'E101.1 nous a permis de suggérer que la Fe-åkermanite d'E101.1 s'est formée lors de l'incorporation des xénolithes riches en diopside contenant de la kirschsteinite et de la wollastonite. La kirschsteinite se serait ainsi formée lors d'un épisode oxydant dans la nébuleuse. Notre étude a pour objectif de vérifier cette hypothèse en testant les conditions dans lesquelles une CAI de type A partiellement fondue interagit avec du diopside contenant une source de Fe initiale et si cette interaction mène à la formation de Fe-åkermanite.

Pour ces expériences, la synthèse d'une CAI de type A similaire à la CAI hôte d'E101.1 a donc été nécessaire. Différentes expériences visant à reproduire les CAIs de type A ont été réalisées dans la littérature. Beckett (1986) a synthétisé des CAIs de type A lors d'expériences isothermes, pour observer la séquence de cristallisation. Paque et al. (1994) ont reproduit des CAIs de type A lors d'expériences dynamiques pour contraindre les conditions de formation d'un minéral riche en Ti, nommé "unk" dans leur étude, pouvant actuellement être nommé paqueite. Néanmoins aucune expérience visant à reproduire la texture des CAIs de type A, comme l'ont fait Stolper and Paque (1986) sur les CAIs de type B, n'a été réalisée.

Nous avons donc dans un premier temps cherché à reproduire une CAI avec une minéralogie et une texture similaires à la CAI hôte d'E101.1 de type A. Pour cela nous avons fait varier (i) le palier initial, correspondant à la température de départ subie par les échantillons pendant 1h à 4h, (ii) le taux de refroidissement, et (iii) la fugacité en oxygène (fO_2). Les valeurs des paliers initiaux ont été basées sur les précédentes études des CAIs en pétrologie expérimentale (Stolper, 1982; Stolper and Paque, 1986; Beckett, 1986). Une fois les conditions de synthèse de la CAI de type A déterminées, nous avons fait des expériences d'interaction entre la CAI de type A, du diopside de synthèse avec un apport de Fe sous forme de métal ou d'andradite, en variant la durée d'interaction, la température maximale, le taux de refroidissement et la fO_2 pour observer si certaines conditions permettaient d'obtenir de la Fe-åkermanite.

Ce travail a été fait en collaboration avec L. Tissandier (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG)). J'ai principalement participé à la préparation des compositions de départ des CAIs, et aux premières expériences d'interaction.

6.2 Techniques expérimentales

6.2.1 Instruments

Les expériences ont été réalisées dans deux des quatre fours verticaux du CRPG à pression ambiante. La température était contrôlée par un thermocouple de type S (Pt-PtRh10), calibré sur les points de fusion de l' Au (1064 °C) et du Pd (1554 °C) et situé juste au-dessus des échantillons. Les matériaux de départ étaient soit des billes millimétriques de poudre de verre agglomérée avec de la colle polyvinylique pour les expériences de synthèse, soit des sections millimétriques collées par de la colle polyvinylique pour les expériences d'interaction (Figure 6.1). Le protocole de préparation des échantillons est présenté ci-après. Ces échantillons étaient tenus par un fil en Pt à un panier en Pt. Ce panier est lui-même accroché à une canne en alumine (Al_2O_3). Les expériences ont soit été réalisées à l'air, soit sous flux de gaz Ar ($f\text{O}_2 \sim 10^{-4}$ atm) ou CO. Dans le dernier cas, les échantillons ont été placés dans un creuset de graphite pour atteindre le tampon C/CO ($\log(f\text{O}_2) \sim \text{IW-7}$ avec IW le tampon $\text{Fe}^0\text{-FeO}$). En fin d'expérience, les échantillons ont toujours été trempés à l'air en sortant rapidement la canne par le haut du four.

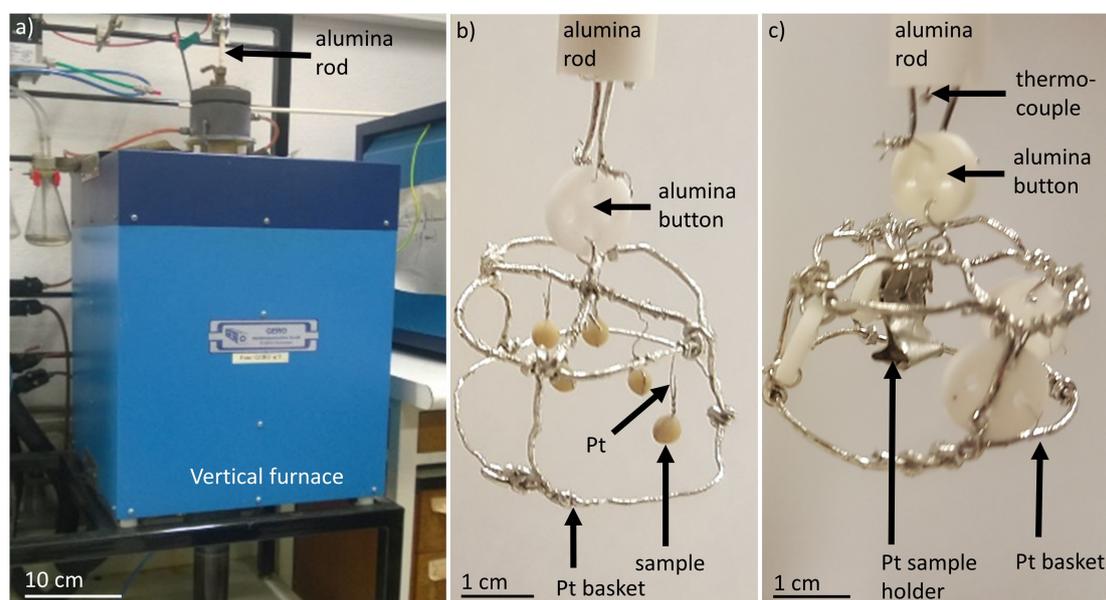


FIGURE 6.1 – a) Four vertical avec à l'intérieur des échantillons placés au bout d'une canne en alumine. b) Billes entourées de fils de Pt accrochés à un panier en Pt. Ce panier est accroché à un bouton d'alumine placé au bout d'une canne en alumine. c) Embout de la canne en alumine supportant un panier en Pt auquel est accroché un porte-échantillon en Pt utilisé pour les expériences d'interaction. Le thermocouple est placé juste au-dessus de l'échantillon.

Une fois l'échantillon récupéré après expérience, il a été enrobé dans de la résine epoxy. La section a ensuite été polie avec du carbure de silicium et de la pâte diamantée. Les échantillons ont enfin été métallisés avec du carbone sur une épaisseur de 15-20 nm pour analyse au microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 6510 (CRPG) équipé d'un détecteur EDX de type Bruker XFlash. Des images en électrons rétrodiffusés (BSE) et des cartographies chimiques ont été réalisées avec un courant d'accélération de 15 kV.

6.2.2 Matériaux de départ

6.2.2.1 Protocole de synthèse

Chaque échantillon de départ a été préparé en mélangeant des poudres d'oxydes dans les proportions voulues. Pour éviter les biais dus à un mélange hétérogène, nous avons placé la poudre de composition voulue dans un creuset que nous avons mis dans un four à moufle à 1600 °C pendant 1 h. L'échantillon a ensuite été trempé à l'air. Le verre a enfin été broyé jusqu'à obtenir une fine poudre.

TABLE 6.1 – Composition de départ des diopsides et des CAIs de synthèse (wt%) (Sylvester et al., 1992, 1993; Grossman et al., 2000).

	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
theoretical diopside	25.9	18.6	0.0	55.5	0.0
measured diopside	25.6	18.4	0.2	55.7	0.0
theoretical CAI	36.6	5.5	34.3	22.1	1.5
measured CAI	35.4	5.7	35.8	21.9	1.2

6.2.2.2 Synthèse des diopsides

Les diopsides ont été synthétisés pour plusieurs raisons : contrôler leur composition, que celle-ci soit homogène et que la taille des grains soit assez fine pour favoriser les réactions. Pour cela, nous avons constitué un mélange composé de CaO, MgO et de SiO₂ dont les proportions sont notées Table 6.1. Les diagrammes de phase nous ont permis d'obtenir une valeur de la température liquidus théorique de 1391 °C. Deux expériences isothermes à 1390 °C et 1385 °C ont été menées. A 1390 °C, les charges étaient vitreuses alors qu'à 1385 °C les charges étaient fortement cristallisées. Cette légère différence dans la température du liquidus peut vraisemblablement s'expliquer par les impuretés présentes dans le mélange initial, par le décalage par rapport à la stoechiométrie théorique du diopside ainsi que par l'incertitude sur le thermocouple d'environ 2 °C. Pour la synthèse de diopside, nous avons placé les charges environ 20 °C en-dessous de la température liquidus, à 1370 °C, pendant

12h pour obtenir une charge bien cristallisée. Le résultat est présenté Figure 6.2. On observe que les charges contiennent beaucoup de porosité avec des cavités d'environ 50 μm . Ces cavités correspondent aux bulles de gaz formées lors de l'évaporation de l'alcool polyvinylique qui ne peut s'échapper de la charge à cause du passage très rapide d'une charge contenant beaucoup de verre à une charge fortement cristallisée. Les grains de diopside mesurent entre 20 et 30 μm . Quelques petites poches de verre sont également visibles.

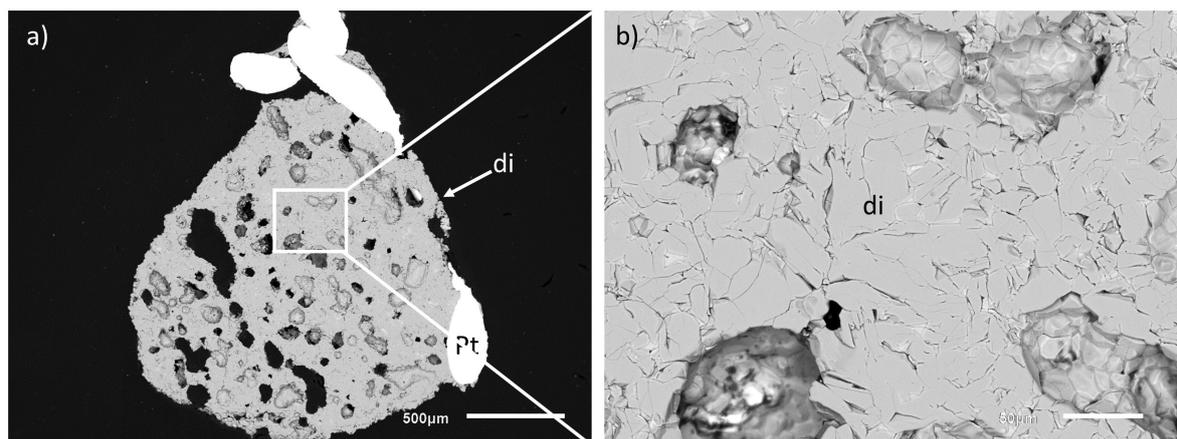


FIGURE 6.2 – a) b) Diopside synthétique. Les grains de diopside mesurent entre 20 et 30 μm . Des cavités de 50 μm de diamètre sont observables, formées par piégeage des volatils durant la cristallisation. di : diopside. Pt : platine.

6.2.2.3 Synthèse des CAIs de type A

La composition de départ des CAIs de synthèse a été basée sur la moyenne des mesures en roche totale des CAIs de type A présentes dans la littérature (Sylvester et al., 1992, 1993; Grossman et al., 2000). Les proportions des différents oxydes dans la composition de départ sont notées Table 6.1.

La première étape a consisté à définir la température du liquidus des CAIs de synthèse. Pour cela différentes expériences isothermes, listées Table 6.2, ont été réalisées à différentes températures. Nous avons trouvé une température du liquidus de 1528 $^{\circ}\text{C}$. Toutes ces expériences ont été menées à l'air.

L'étape suivante a été de définir les conditions dans lesquelles obtenir une minéralogie et une texture les plus proches de celles des CAIs de type A naturelles. C'est-à-dire, obtenir des mélilites de 200 μm ($\sim \text{Åk}_{20}$), des spinelles de 10 μm , des perovskites de 10 μm et des augites titanifères (fassaïtes) de 10 μm (El Goresy et al., 2002; Aléon et al., 2018). Pour cela nous avons fait varier différents paramètres : (i) le taux de refroidissement, (ii) la différence entre la température du palier initial et la température du liquidus nommée ΔT , et (iii) la

TABLE 6.2 – Expériences isothermes pour déterminer la température du liquidus. – vitreux, + faiblement cristallisé, ++ cristallisé, +++ fortement cristallisé.

n° exp	fO ₂	T (°C)	t (min)	cristals
1	air	1523	160	+++
2	air	1523	1020	+++
3	air	1525	213	++
4	air	1525	1157	++
5	air	1526	455	+
6	air	1527	366	+
7	air	1528	1069	-

fO₂. Les valeurs des ΔT ont été basées sur les précédentes études des CAIs en pétrologie expérimentale (Stolper, 1982; Stolper and Paque, 1986; Beckett and Grossman, 1988). Nous présentons ci-dessous les résultats des différentes expériences.

Taux de refroidissement

Différents taux de refroidissement ont été appliqués (Table 6.3) : 100 °C/h, 20 °C/h, 5 °C/h et 1 °C/h. Les expériences menées à 100 °C/h, 20 °C/h et 5 °C/h avec un ΔT de -4 °C sont présentées Figure 6.3. On observe que les charges contiennent une porosité non uniformément répartie dans les charges avec des cavités allant de quelques dizaines de microns à 500 μm . L'expérience n° 9 effectuée à 100 °C/h contient des spinelles mesurant plus de 100 μm recoupant des grands cristaux de mélilite gehlénitiques (Åk_2) dendritiques larges de 30-40 μm avec des surcroissances de mélilite plus âkermanitique (Åk_{75}). Des perovskites xénomorphes d'une dizaine de microns sont présentes. Enfin, la CAI contient aussi de la fassaïte avec environ 5,2 wt% de TiO₂ et 17,8 wt% de Al₂O₃ et des poches de verre résiduel.

L'expérience n° 10 effectuée à 20 °C/h contient des spinelles automorphes d'une centaine de microns. Les perovskites sont xénomorphes et leur taille varie de 10 μm à 50 μm . Les mélilites paraissent homogènes dans les images en électrons rétrodiffusés (BSE). La carte de l'Al montre que la majorité des mélilites sont gehlénitiques (Åk_2) formées de cristaux allongés de 100 μm de largeur et ont des surcroissances plus âkermanitiques (Åk_{80}). Quelques grains automorphes de mélilite de 50 μm sont observables. On peut noter que certains spinelles sont inclus dans les mélilites alors que la perovskite se situe toujours entre les cristaux de mélilite. De plus, des phases riches en Ti ont été caractérisées comme étant de la fassaïte (6,6 wt% TiO₂, 18,0 wt% Al₂O₃) et de la paqueite (Ma and Beckett, 2016) dont les composition sont notées Table 6.4.

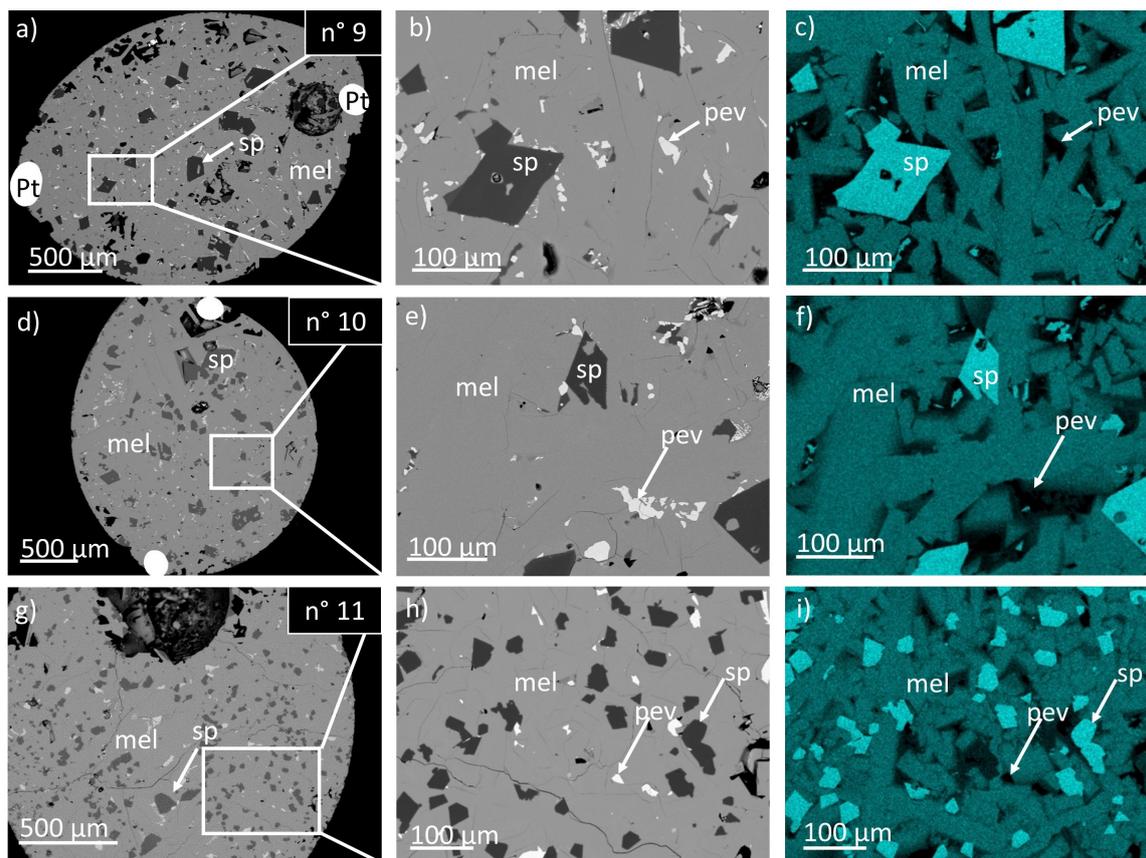


FIGURE 6.3 – a) Image BSE de l'expérience n° 9 réalisée à 1524 °C pendant 1h suivie d'un refroidissement de 100 °C/h jusque 1005 °C à l'air. b) Image BSE de la CAI de synthèse. Elle contient de la mélilite, du spinelle, de la perovskite. c) Carte EDS de l'Al. On observe de grands cristaux de gehlénites allongés. d) Image BSE de l'expérience n° 10 réalisée à 1524 °C pendant 1h suivie d'un refroidissement de 20 °C/h jusque 1005 °C à l'air. e) Image BSE de la CAI de synthèse. Elle contient de la mélilite, du spinelle, de la perovskite (paqueite absente sur cette image). f) carte EDS de l'Al. On observe au sein de la mélilite des zones avec très peu d'Al ($\text{\AA}k_{80}$) et d'autres riches en Al ($\text{\AA}k_2$). Les gehlénites très allongées. g) Image BSE de l'expérience n° 11 réalisée à 1524 °C pendant 1h suivie d'un refroidissement de 5 °C/h jusque 1005 °C à l'air. h) Image BSE de la CAI de synthèse. Elle contient de la mélilite, du spinelle, de la perovskite (paqueite absente sur cette image). i) Carte EDS de l'Al. On observe aussi des gehlénites allongées. mel : mélilite, pev : perovskite, sp : spinelle.

L'expérience n° 11 menée à 5 °C/h contient les mêmes minéraux que l'expérience n° 10 effectuée à 20 °C/h mais de tailles moins importantes, avec des spinelles de 50 μm et des perovskites de 20 μm. Des cristaux allongés de gehlénite ($\text{\AA}k_2$) d'une largeur de 30 μm sont présents associés à des grains automorphes de 10 μm à 30 μm. De la fassaïte est présente comportant 5,1-6,3 wt% de TiO_2 et 17,8-21,1 wt% d' Al_2O_3 . De la paqueite et des poches de verre résiduel ont été observées.

TABLE 6.3 – Expériences menées sur les CAIs de synthèse à différents taux de refroidissement, ΔT et fO_2 . T_i : température du palier initial, CR : taux de refroidissement, T_q : température de fin d'expérience.

n° exp	fO_2	T_i (°C)	t (min)	ΔT	CR (°C/h)	T_q (°C)	mel (Åk)	sp	pev	cpx	paq	glass	other
8	air	1534	60	6	20	1008	2-85	x	x	x	x	x	
9	air	1524	60	-4	100	1005	2-75	x	x	x	?		x
10	air	1524	60	-4	20	1005	2-80	x	x	x	x	?	
11	air	1524	60	-4	5	1005	2-70	x	x	x	x	x	x
12	air	1520	240	-8	20	1096	5-45	x	x	x	x	?	
13	air	1520	240	-8	5	1046	5-20	x	x	x	x	x	
14	air	1520	240	-8	1	1046	5-40	x	x	x	x	x	
15	IW	1511	240	-8	5	1011	3-80	x	x	x	x	x	
16	C/CO	1520	240	-4	5	1035	2-6	x		x	x	x	

Seule une expérience (n° 14) avec un taux de refroidissement de 1 °C/h a été menée avec un ΔT de -8 °C. Les résultats ne sont donc pas directement comparables avec ceux présentés ci-dessus. Néanmoins, les mêmes minéraux que les expériences menées à 20 °C/h et 5 °C/h ont été observés. Les spinelles et les perovskites sont micrométriques.

Ces premiers résultats montrent que plus le taux de refroidissement diminue, moins les dendrites de ménilite sont présentes et moins les cristaux sont allongés. Avec un ΔT de -4 °C, 100 °C/h est un taux de refroidissement élevé pour obtenir la texture que l'on veut. Par ailleurs un taux de refroidissement de 1 °C/h mène à des cristaux trop petits. De plus, le taux de refroidissement de 1 °C/h implique des temps de préparation beaucoup plus longs, ce qui nous a poussé à ne pas réaliser les expériences dans ces conditions. Nous ne nous intéresserons donc par la suite qu'aux expériences entre 20 °C/h et 5 °C/h.

ΔT

Les mêmes expériences que celles présentées précédemment ont été menées à un ΔT -8 °C. Les expériences avec un taux de refroidissement de 20 °C/h et 5 °C/h sont présentées Figure 6.4. On observe dans l'expérience n° 12 menée à 20 °C/h les mêmes minéraux que dans l'expérience n° 10 à plus faible sursaturation. Les spinelles sont automorphes et mesurent de 5 μm à 25 μm . La perovskite est parfois plus grosse que le spinelle avec des tailles allant de 20 μm à 50 μm . De plus, elle présente des bords anguleux. Des grains de ménilites gehlénitiques (Åk_5) d'environ 40 μm sont entourés par de la ménilite plus âkermanitique (Åk_{45}).

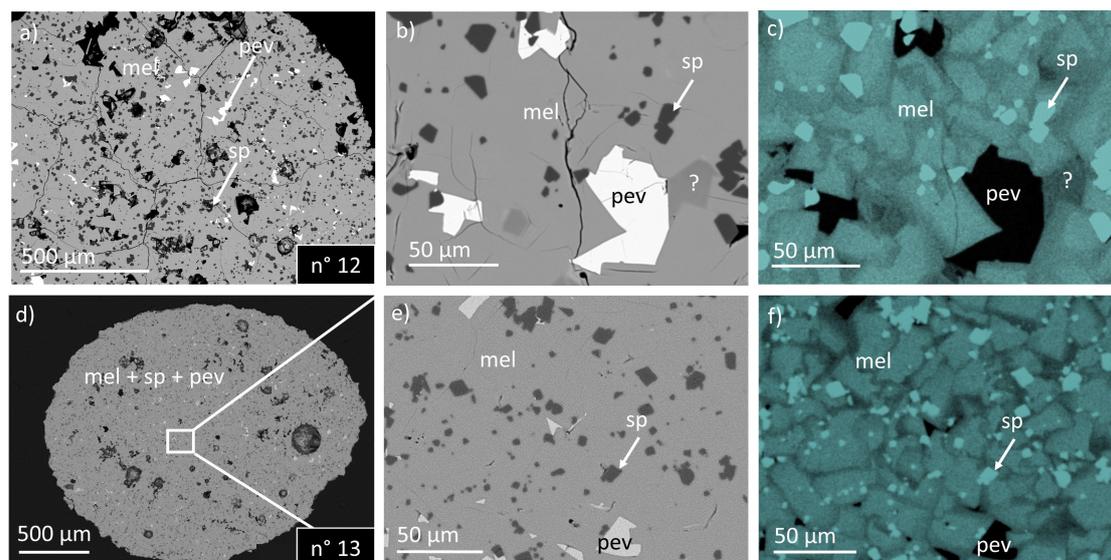


FIGURE 6.4 – a) Image BSE de l'expérience n° 12 réalisée à 1520 °C pendant 4h suivie d'un refroidissement de 20 °C/h jusque 1096 °C à l'air. b) Image BSE de la CAI de synthèse de l'expérience n° 12. Elle contient de la mélilite, du spinelle, de la perovskite (paqueteite absente sur cette image). c) carte EDS de l'Al. d) Image BSE de l'expérience n° 13 réalisée à 1520 °C pendant 4h suivie d'un refroidissement de 5 °C/h jusque 1046 °C à l'air. e) Zoom sur l'image BSE de la CAI de synthèse de l'expérience n° 13. Elle contient de la mélilite, du spinelle, de la perovskite (paqueteite absente sur cette image). f) Carte EDS de l'Al.

TABLE 6.4 – Compositions de la paqueteite et de la fassaite dans différentes expériences (wt% et nombre de cations).

	paqueteite					fassaite						
CaO	31.6	32.5	32.4	31.4	31.8	24.9	25.1	25.4	25.4	25.8	24.5	26.0
Al ₂ O ₃	18.1	12.8	20.6	20.1	20.1	17.8	18.0	19.3	26.9	20.2	19.9	21.8
SiO ₂	27.2	30.4	26.7	26.7	26.8	38.8	36.7	37.4	33.0	38.2	37.0	36.8
MgO	0.2	3.0	0.4	0.8	0.2	11.6	11.0	10.5	7.1	10.5	11.4	10.3
TiO ₂	20.8	20.1	19.9	20.5	21.2	5.2	6.6	5.8	7.6	4.7	5.9	5.2
FeO	2.1	1.4	0.0	0.0	0.0	1.7	2.2	1.3	0.0	0.6	1.3	0.0
Total	100.0	100.2	100.0	99.5	100.1	100.0	99.6	99.7	100.0	100.0	100.0	100.1
Number of cation per formula unit												
Base	140	140	140	140	140	60	60	60	60	60	60	60
Ca	3.09	3.17	3.13	3.04	3.07	0.99	1.00	1.01	1.00	1.02	0.97	1.02
Al	1.95	1.37	2.19	2.14	2.13	0.77	0.79	0.85	1.17	0.88	0.87	0.95
Si	2.48	2.76	2.41	2.41	2.41	1.43	1.38	1.39	1.22	1.41	1.37	1.35
Mg	0.03	0.40	0.06	0.11	0.02	0.64	0.61	0.58	0.39	0.57	0.63	0.56
Ti	1.42	1.37	1.35	1.39	1.44	0.15	0.19	0.16	0.21	0.13	0.17	0.14
Fe	0.16	0.10	0.00	0.00	0.00	0.05	0.07	0.04	0.00	0.02	0.04	0.00
Total cations	9.13	9.18	9.14	9.08	9.08	4.03	4.04	4.03	3.99	4.02	4.04	4.03

A 5 °C/h (expérience n° 13), les grains sont plus petits avec des spinelles automorphes et des perovskites d'environ 10 µm. Les grains de mélilite gehlénitique (Åk_5) mesurent entre 30 µm et 50 µm entourés de mélilite plus âkermanitique (Åk_{20}). Dans ces expériences, des poches de verre résiduel ont été observées.

Fugacité en oxygène

L'expérience n° 16 a été menée avec un ΔT de -8 °C, un taux de refroidissement de 5 °C/h avec un flux de gaz CO, la bille étant dans un creuset en graphite. L'injection de CO a permis d'atteindre le tampon C/CO qui produit des conditions très réductrices proches de celles ayant eu lieu dans la nébuleuse protosolaire (Krot et al, 2000 ; Grossman et al, 2008). Le résultat de cette expérience est présenté Figure 6.5. On observe deux zones dans la CAI. Premièrement, un cœur composé de mélilite de 20 µm à 50 µm, de spinelle de 10 µm et de poches de verre de 10 µm. De la fassaïte et de la paqueite sont aussi présentes. Deuxièmement, on peut distinguer une bordure de mélilite faisant environ 200 µm qui contient très peu de spinelles. Ces derniers sont moins automorphes que dans les expériences précédentes, et ce d'autant plus qu'ils sont proches de la bordure où leur taille n'atteint que quelques microns. On peut noter l'absence de perovskite. L'expérience n° 15 menée au tampon fer-wüstite (IW) a été conduite avec un taux de refroidissement de 5 °C/h. Aucun manteau mélilitique n'était présent et de la perovskite a été observée.

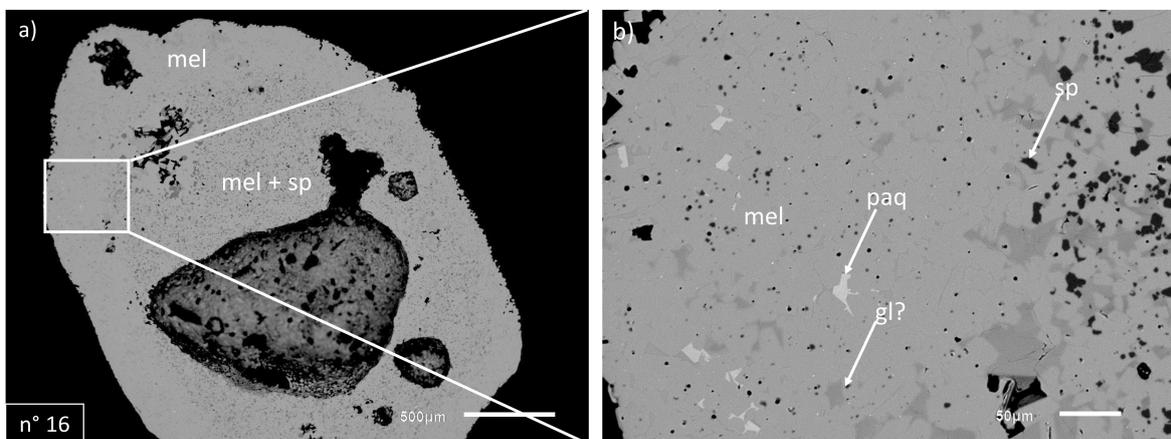


FIGURE 6.5 – a) Image BSE de l'expérience n° 16 réalisée à 1520 °C pendant 4h puis refroidie à 5 °C/h jusque 1035 °C avec une fO_2 placée au tampon C/CO. La CAI contient de la mélilite, du spinelle, du verre et de la paqueite. La CAI comporte un manteau mélilitique de 200 µm. b) Image BSE du contact entre le manteau mélilitique et l'intérieur de la CAI. paq = paqueite.

Détermination des conditions de synthèse

Les phases présentes dans les expériences sont du spinelle, de la mélilite gehlénitique et âkermanitique, de la perovskite, de la paqueite, de la fassaïte et du verre résiduel. La

paqueite a une composition similaire à la phase "unk" des expériences de Paque et al. (1994). Paque et al. (1994) ont montré que la phase unk est une phase qui peut être présente en-dessous de 1190 °C. La composition de la paqueite (Table 6.4) et le fait qu'on la trouve dans nos expériences refroidies jusque ~ 1000 °C est cohérent avec les résultats de Paque et al. (1994).

Pour toutes les expériences, on observe les mêmes relations texturales entre les minéraux. Le spinelle automorphe est souvent présent au sein de la mélilite. Cela suggère que le spinelle est une des premières phases à se former avec la mélilite. Les phases riches en TiO_2 sont xénomorphes. Elles se forment donc en dernier. Cette séquence de cristallisation est cohérente avec celle observée par Beckett (1986) et Paque et al. (1994). On peut aussi noter que la mélilite comporte toujours des mélilites gehlénitiques avec des bordures plus âkermanitiques. La mélilite ne s'enrichit donc pas de façon continue en Mg lors du refroidissement mais passe brutalement d'une composition très gehlénitique à très âkermanitique.

Comparer les expériences réalisées dans différentes conditions nous permet de comprendre l'influence de chaque paramètre. Les mélilites sont systématiquement allongées voire dendritiques à un ΔT de -4 °C, alors qu'elles sont plus automorphes pour un ΔT de -8 °C. Par ailleurs, plus le taux de refroidissement diminue, moins les cristaux sont allongés. Pour un ΔT de -8 °C, l'expérience n° 13 avec un taux de refroidissement de -5 °C/h donne des tailles de cristaux cohérentes avec ceux observés dans la CAI hôte d'E101.1 (Figure 6.6). Enfin, la CAI formée à une $f\text{O}_2$ placée au tampon C/CO mène à la formation d'un manteau mélilitique. Ce manteau mélilitique résulte probablement d'un phénomène d'évaporation décrit aussi par Mendybaev et al. (2006). L'absence de perovskite dans cette expérience

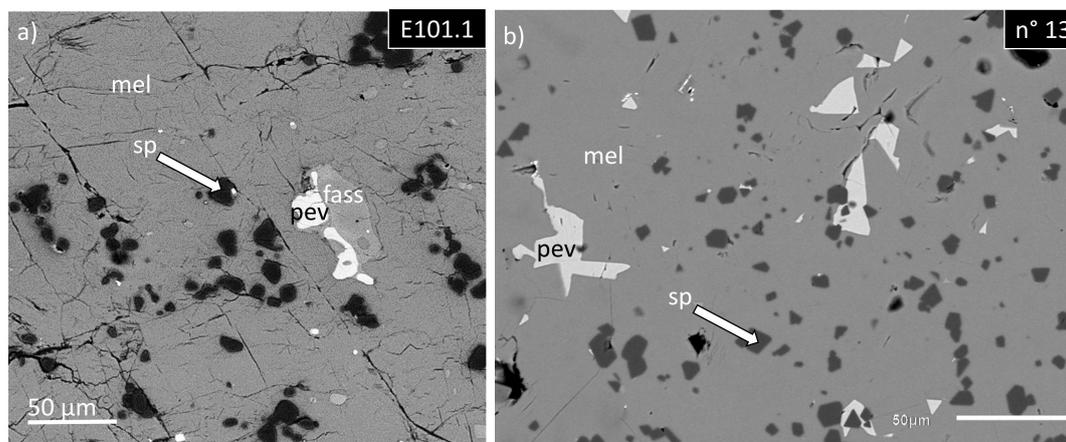


FIGURE 6.6 – Comparaison entre (a) la CAI hôte de type A d'E101.1 et (b) la CAI de synthèse de l'expérience n° 13 réalisée à 1520 °C pendant 4h et refroidie à 5 °C/h jusque 1046 à l'air. Les textures et les minéraux présents sont similaires.

suggère que les CAIs de type A se sont formées dans des conditions plus oxydantes que le tampon C/CO.

En conclusion, on peut reproduire une CAI similaire à la CAI hôte d'E101.1 avec un ΔT -8 °C, un taux de refroidissement de -5 °C en faisant l'expérience à l'air. Ce sont donc ces conditions que nous allons utiliser pour former les CAIs de synthèse dans les expériences d'interaction.

Une des grosses différences entre la CAI de synthèse et la CAI hôte d'E101.1 est la présence de paqueite. En effet, la paqueite n'est pas présente dans E101.1. Néanmoins, la paqueite étant minoritaire dans les CAIs de synthèse, sa présence n'a pas été jugée critique pour les expériences. De plus, on peut noter que les perovskites dans la CAI de synthèse proviennent de la cristallisation du liquide alors que celles d'E101.1 sont des reliques (El Goresy et al., 2002; Aléon et al., 2018). Cette différence n'est pas contraignante pour nos expériences.

6.2.2.4 Protocole des expériences d'interaction

Préparation des échantillons de départ

Le protocole pour placer en interaction les diopsides avec les CAIs de synthèse est présenté Figure 6.7. Les différentes charges ont été découpées avec une scie à fil pour créer des tranches d'épaisseur millimétrique. Ces tranches ont ensuite été polies avec du carbure de silicium. Lors de ces étapes, les différents échantillons ont été collés à un support en céramique ou en verre avec de la « crystal bond ». Les tranches de diopside ont ensuite été mises en contact avec les tranches de CAI avec à l'interface une goutte de colle polyvinylique pour l'adhésion, colle qui s'évaporerait dans le four (lors des 30 premières secondes) et n'influera pas sur les relations de phases. De la poudre de Fe métal ou d'andradite (SiO_2 : 35,2 wt%, CaO : 32,2 wt%, Fe_2O_3 : 31,8 wt%) a parfois été ajoutée à l'interface avec un coton tige humidifié à l'alcool polyvinylique. Une fois ajoutée(e), le Fe ou l'andradite n'est pas forcément réparti(e) de manière homogène et dans la quantité voulue, ce qui limite la reproductibilité des expériences. Chaque échantillon a enfin été placé dans un porte échantillon (Figure 6.1c) formé avec une feuille de Pt d'épaisseur 0,6 mm.

Conditions des expériences d'interaction

D'après l'étude pétrographique d'E101.1 (chapitre 4), la Fe-åkermanite a pu s'être formée lors d'un épisode d'incorporation dans la CAI hôte. Nous avons donc tenté de reproduire ces conditions pour vérifier cette hypothèse. L'objectif était donc de réaliser une expérience entre le diopside, la CAI et une composante riche en Fe à l'interface, à haute

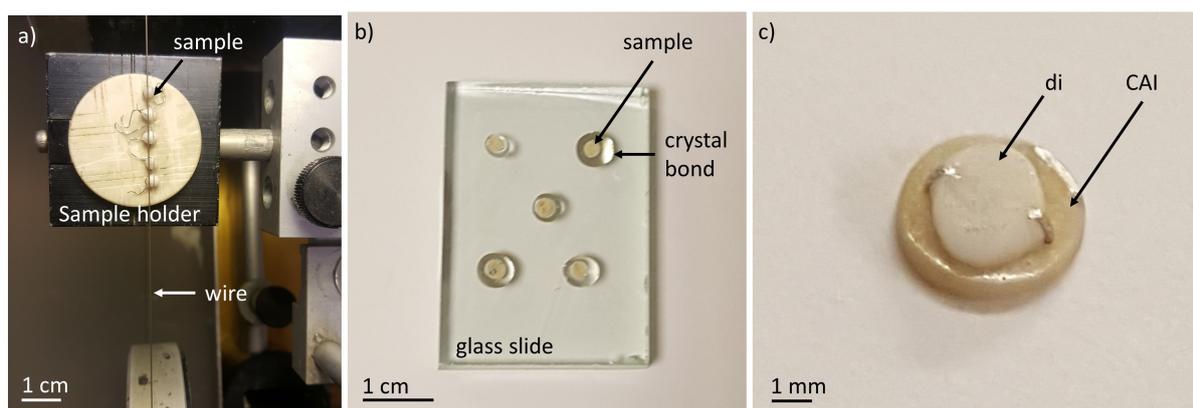


FIGURE 6.7 – a) Découpage à la scie à fil de tranches millimétriques des CAIs de synthèse. b) CAIs de synthèse collée à une lame de verre épaisse par de la « crystal bond ». c) Tranche de diopside collée à une tranche de CAI de synthèse par de la colle polyvinylique.

température, suivie d'un refroidissement. Avant de réaliser cette expérience, nous avons commencé par réaliser des expériences moins complexes pour essayer de comprendre les processus de fusion partielle et de cristallisation en jeu à chaque étape.

L'objectif de la première série d'expériences était de déterminer les conditions dans lesquelles fondre partiellement le diopside et la CAI. Des expériences isothermes d'interaction entre le diopside et la CAI ont ainsi été réalisées entre 1250 °C et 1300 °C à l'air entre 15 et 180 min. Le Fe n'a pas été rajouté pour étudier en premier le système le plus simple possible.

Une fois les conditions déterminées, nous avons rajouté du Fe dans le système. Le Fe pouvant abaisser la température du liquidus, nous avons réalisé une expérience avec un palier initial à 1300 °C mais d'une durée de 5 min. Pour observer les minéraux cristallisant lors d'un refroidissement rapide, nous avons ensuite arrêté le four. Du fait de l'inertie thermique du four, le taux de refroidissement a ainsi varié entre 1440 °C/h sur les premiers instants à 360 °C/h vers 1000 °C. Cette expérience a été réalisée à l'air.

Enfin, les dernières expériences avaient pour objectif de rajouter de la poudre de kirschsteinite à l'interface entre la CAI et le diopside. Néanmoins, la kirschsteinite est très difficile à trouver pure. Pour l'utiliser dans les expériences, il aurait fallu la synthétiser. Nous avons donc substitué la kirschsteinite par de l'andradite, minéral qui se retrouve souvent associé à la kirschsteinite (Krot et al., 2000b; Ganino and Libourel, 2017). L'utilisation de la poudre d'andradite nous permet aussi de ne pas trop rajouter de Fe au système comparé à l'ajout de Fe métal qui peut créer localement des concentrations trop importantes en Fe, et de rajouter du Fe³⁺ plutôt que du Fe⁰. Une série d'expériences d'interaction entre le diopside, la CAI et de la poudre d'andradite à l'interface sous flux d'Ar pendant 5

min avec différents paliers initiaux (1250 °C, 1275 °C, 1300 °) a ainsi été réalisée. Un taux de refroidissement de 100 °C/h a été appliqué. Le flux d'Ar, inerte, permet d'abaisser la fO_2 ($\sim 10^{-4}$ atm) sans pour autant avoir du Fe sous forme métallique.

Les conditions de chaque expérience sont notées Table 6.5.

6.3 Résultats

Les résultats de la première série d'expériences isothermes à 1300 °C d'interaction entre le diopside et la CAI de synthèse sont présentés Figure 6.8. L'expérience n° 17 durant 180 min mène à une charge contenant la CAI ayant gardé sa texture d'origine, en contact avec du verre (Figure 6.8a). Le diopside est absent de la charge. On peut noter que le verre n'est situé qu'à l'emplacement du diopside. Le diopside a donc probablement totalement fondu. De la mélilite plus âkermanitique ($\sim \text{Åk}_{70}$) que celle de la CAI de synthèse est observable au contact entre la mélilite et le verre sur une largeur de 5 μm avec des bordures anguleuses.

TABLE 6.5 – Conditions des expériences d'interaction entre les CAIs de synthèse et le diopside. T_i : température du palier initial, CR : taux de refroidissement, T_q : température de fin d'expérience.

n° exp	CAI	di	other	fO_2	T (°C)	t (min)	interaction	glass	new phases				
17	x	x		air	1300	180	yes	yes	yes		Åk_{70}		
18	x	x		air	1300	30	yes	yes	yes		Åk_{70}		
19	x	x		air	1300	15	yes	yes	yes		Åk_{70}	Åk_{99}	
20	x	x		air	1250	180	no	no	no				

n° exp	CAI	di	other	fO_2	T_i (°C)	t (min)	CR (°C/h)	T_q (°C)	interaction	glass	new phases		
21	x	x	Fe	air	1300	5	1440-360	1000	yes	no	yes	$\text{Ge}_{13}\text{Åk}_{86}$ Ferro-Åk_1	Fe cpx
22	x	x	andr	Ar	1250	5	100	1000	yes	non	yes	$\text{Ge}_3\text{Åk}_{83}$ Ferro-Åk_{14}	Fe cpx
23	x	x	andr	Ar	1275	5	100	1000	yes	non	yes	$\text{Ge}_{57}\text{Åk}_{22}$ Ferro-Åk_{21}	$\text{Ge}_{10}\text{Åk}_{87}$ Ferro-Åk_3
24	x	x	andr	Ar	1300	5	100	1000	yes	yes	yes	$\text{Ge}_{11}\text{Åk}_{89}$ Ferro-Åk_0	Fe cpx

L'expérience n° 18 durant 30 min contient la CAI initiale en contact avec du verre au sein duquel un « patch relique » de diopside d'une largeur d'environ 500 μm est présent (Figure 6.8b). On peut aussi observer de la mélilite âkermanitique ($\sim \text{Åk}_{70}$) à l'interface entre la CAI et le verre sur une épaisseur de 5 μm avec des bordures anguleuses (Figure

6.8c). On peut remarquer que la CAI semble divisée en deux fragments, ce qui n'était pas le cas initialement. Une perte de matière a ainsi pu avoir lieu durant l'expérience.

L'expérience n° 19 durant 15 min contient du verre, à l'interface entre le diopside et la CAI, sur une épaisseur de quelques centaines de microns. Une bordure de 5 µm de mélilite åkermanitique est encore présente (Figure 6.8f). De plus, on peut noter la présence de surcroissance d'åkermanite automorphe ($> \text{Åk}_{95}$) de 50 µm localement sur les grains de diopside (Figure 6.8e). Des cristaux d'åkermanite avec des bordures anguleuses sont présents aussi au sein du verre avec un cœur moins åkermanitique (Åk_{77}) que la bordure (Åk_{90}).

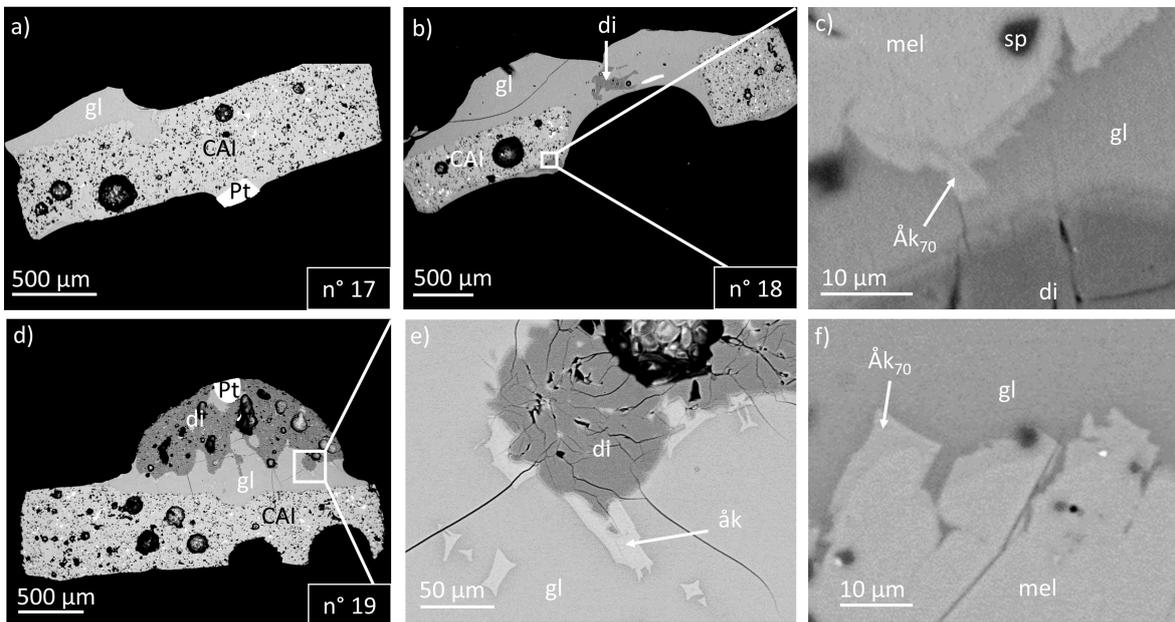


FIGURE 6.8 – a) Image BSE de l'expérience n° 17 réalisée entre le diopside et la CAI de synthèse à 1300 °C pendant 180 min. b) Image BSE de l'expérience n° 18 réalisée entre le diopside et la CAI de synthèse à 1300 °C pendant 30 min. c) Zoom sur l'interface entre le verre et la CAI où l'on observe une bordure de mélilite åkermanitique ($\sim \text{Åk}_{70}$). d) Image BSE de l'expérience n° 19 réalisée entre le diopside et la CAI de synthèse à 1300 °C pendant 15 min. e) Image BSE du contact entre le diopside et la CAI. Du verre est présent à l'interface. De l'åkermanite est présente au sein du verre et en bordure du diopside. f) Zoom sur l'interface entre le verre et la CAI où l'on observe une bordure de mélilite åkermanitique ($\sim \text{Åk}_{70}$). gl : glass.

A la fin de l'expérience n° 20 d'interaction entre le diopside et la CAI de synthèse réalisée à 1250 °C pendant 3h, le diopside s'est décollé de la CAI. Le diopside et la CAI ont été observés au MEB séparément. Aucune trace de fusion partielle n'a été observée.

Le résultat de l'expérience n° 21 d'interaction entre le diopside, la CAI et de la poudre de Fe métal réalisée à 1300 °C pendant 5 min suivie d'un refroidissement rapide (360-1440

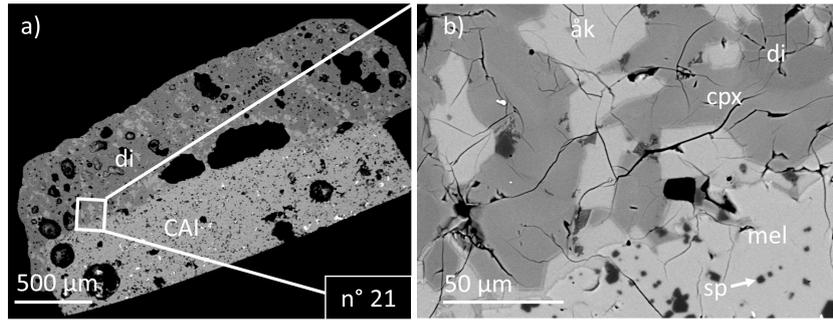


FIGURE 6.9 – a) Image BSE de l'expérience n° 21 réalisée entre le diopside, la CAI de synthèse et de la poudre de Fe à 1300 °C pendant 5 min puis refroidie à 1440-360 °C/h jusque 1000 °C. b) Contact entre le diopside et la CAI de synthèse. On observe la présence d'åkermanite au sein du diopside. cpx : clinopyroxène, åk : åkermanite.

°C/h) jusque 1000 °C est présenté Figure 6.9. L'échantillon est totalement cristallisé. On observe au sein du diopside des cristaux d'åkermanite avec une teneur en FeO de 0,3 wt% ($\text{Ge}_{13}\text{Åk}_{86}\text{Fe}_{1}\text{O} - \text{åk}_1$) de quelques dizaines de microns entourés de clinopyroxènes enrichis en Al_2O_3 (16,2 wt%), et en FeO (1,9 wt%). Du diopside est encore présent lui-même entouré de clinopyroxène et d'åkermanite. Ces minéraux sont présents au sein du diopside à l'interface entre le diopside et la CAI mais, on peut aussi en observer au sein du diopside à quelques centaines de microns de la CAI.

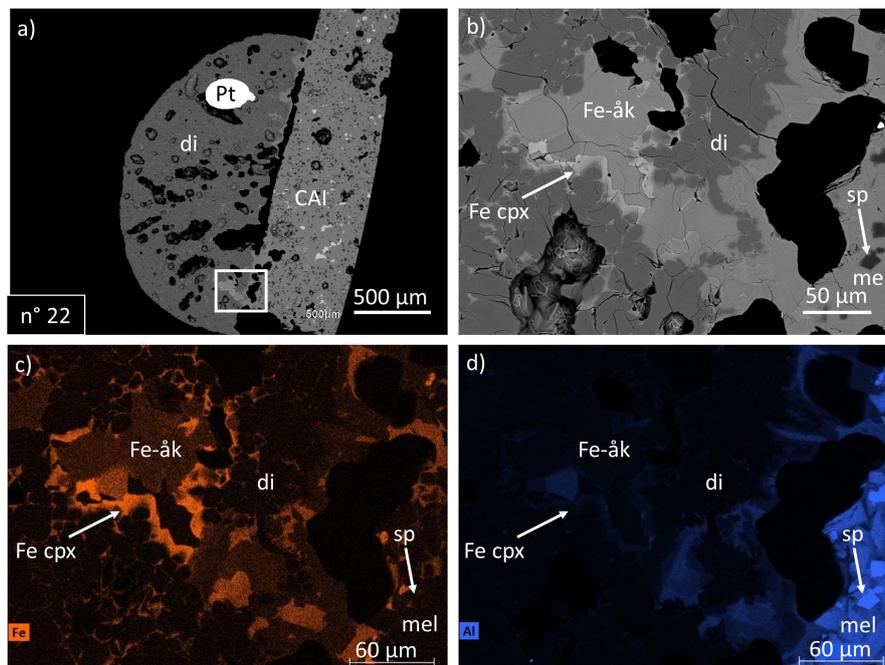


FIGURE 6.10 – Image BSE de l'expérience n° 22 réalisée entre le diopside, la CAI de synthèse et de la poudre d'andradite à 1250 °C pendant 5min puis refroidie à 100 °C/h jusque 1000 °C. b) Contact entre le diopside et la CAI de synthèse. De la Fe-åkermanite est présente au contact de clinopyroxène enrichi en FeO et en Al. c) Carte EDS du Fe. d) Carte EDS de l'Al.

Le résultat de l'expérience n° 22 réalisée entre le diopside, la CAI de synthèse et de la poudre d'andradite à l'interface à 1250 °C pendant 5 min sous flux de gaz d'Ar est présenté Figure 6.10. On observe au sein du diopside de la mélilite très âkermanitique contenant 3,6 wt% de FeO ($\text{Ge}_3\text{Åk}_{83}\text{Ferro-Åk}_{14}$). A l'interface entre cette Fe-âkermanite et le diopside, un clinopyroxène enrichi en Al_2O_3 (~5 wt%) et en FeO (21-30 wt%) est présent sur une largeur de 10 μm . Le clinopyroxène n'a pas de forme particulière et est aussi présent entre certains grains de diopside. La Fe-âkermanite n'est présente qu'au sein du diopside à proximité de l'interface avec la CAI. A l'interface entre le diopside et la CAI, on peut observer de la porosité. Une perte de liquide pourrait expliquer cela.

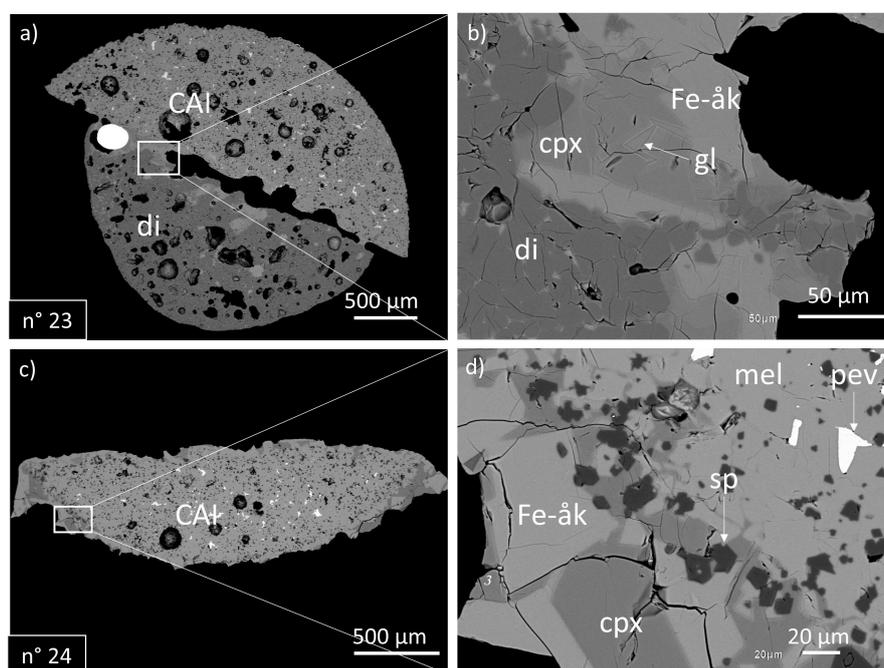


FIGURE 6.11 – a) Image BSE de l'expérience n° 23 réalisée entre le diopside, la CAI de synthèse et de la poudre d'andradite à 1275 °C pendant 5min puis refroidie à 100 °C/h jusque 1000 °C. b) Zoom sur l'interface entre la CAI et le diopside contenant de la Fe-âkermanite et du clinopyroxène. c) Image BSE de l'expérience n° 24 réalisée entre le diopside, la CAI de synthèse et de la poudre d'andradite à 1300 °C pendant 5min puis refroidie à 100 °C/h jusque 1000 °C. d) Zoom sur l'interface entre la CAI et le diopside contenant de la âkermanite et du clinopyroxène.

L'expérience n° 23 réalisée avec un palier initial de 1275 °C pendant 5 min (Figure 6.11b) mène aussi à la cristallisation à l'interface entre le diopside et la CAI, de Fe-âkermanite (0,7 wt% de FeO) et de clinopyroxène d'environ 40 μm automorphes. Les clinopyroxènes contiennent du Fe (1,4-14,3 wt% FeO), de l'Al (3,3-21,8 wt% Al_2O_3) et du Ti (0,1-2,7 wt% TiO_2). On observe des grains de diopside avec des bordures arrondies d'une dizaine de microns au sein de la Fe-âkermanite et du clinopyroxène. Ces minéraux sont principalement présents à l'interface entre la CAI et le diopside. Du verre semble présent entre les

grains de clinopyroxènes. Comme dans l'expérience précédente, on observe une porosité importante à l'interface entre la CAI et le diopside. Enfin l'expérience n° 24 réalisée avec un palier initial de 1300 °C (Figure 6.11d) ne contient pas de diopside. On observe des grains d'åkermanite faiblement riches en Fe (0,1 wt% FeO) automorphes associés à des clinopyroxènes. Ceux-ci contiennent du Fe (0,5-1,9 wt% FeO), de l'Al (17,2-22,0 wt% Al₂O₃) et du Ti (1,4-2,6 wt% TiO₂). Des grains de spinelles sont présents au sein de l'åkermanite et du clinopyroxène, à l'interface avec la CAI.

TABLE 6.6 – Composition de la Fe-åkermanite cristallisée dans les expériences impliquant du Fe métal et de l'andradite (wt% et nombre de cations).

n° exp	21	22	23	24
Na ₂ O	0.6	0.3	0.9	1.1
MgO	12.4	12.4	12.5	12.0
Al ₂ O ₃	4.7	4.0	3.6	0.9
SiO ₂	42.1	42.4	42.3	43.3
CaO	40.0	40.8	39.9	39.1
FeO	0.3	0.1	0.7	3.6
TiO ₂	0.0	0.0	0.1	0.0
Total	100.1	100.0	100.0	100.0
Number of cations per formula				
base	70	70	70	70
Na	0.03	0.01	0.04	0.06
Mg	0.83	0.84	0.84	0.81
Al	0.25	0.21	0.19	0.05
Si	1.90	1.92	1.91	1.97
Ca	1.93	1.98	1.93	1.91
Fe	0.01	0.00	0.03	0.14
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00
Total of cations	4.95	4.96	4.95	4.94

6.4 Discussion

Potentiels biais lors des expériences

Avant de discuter des résultats, nous pouvons discuter de la fiabilité des différentes expériences. En effet, certains biais ont pu intervenir à différentes étapes du protocole. C'est donc important de les comprendre pour bien interpréter les résultats.

Le premier biais concerne la composition des échantillons de départ. Lors des expériences n'impliquant pas de Fe, on a pu noter la présence de quelques fractions de wt% de Na₂O dans les clinopyroxènes et jusqu'à plus de 1,8 wt% Na₂O dans le verre. Le Na, provenant de la contamination résiduelle du four et/ou des produits de départ, a pu contribuer à

diminuer les températures liquidus. La pollution en Na n'étant pas forcément homogène, cela a pu impacter la reproductibilité des expériences.

Lorsqu'on a rajouté de la poudre de Fe métal ou d'andradite, comme dit précédemment, un biais a pu être introduit par le fait qu'il est difficile de répartir de manière homogène la poudre à l'interface du diopside et de la CAI. La teneur en Fe des Fe-åkermanites dépend donc beaucoup de la préparation initiale, notamment avec la poudre de Fe. Ce problème était plus limité en utilisant de l'andradite, contenant 32 wt% de Fe_2O_3 .

On a pu observer dans différentes expériences des pertes de matière. Notamment, au niveau des zones où il y a eu de la fusion partielle. Du liquide a ainsi pu migrer sur le Pt par exemple. Du verre collé au Pt a en effet été observé.

Enfin la porosité des charges initiales contenant de l'air a pu créer des hétérogénéités des conditions redox. Cela a donc pu impacter les expériences au tampon C/CO et sous flux d'Ar. La porosité a aussi pu créer des hétérogénéités de vitesse de fusion partielle et donc de réactivité.

Formation d'åkermanite et de Fe-åkermanite

De la mélilite åkermanitique (Åk_{70}) est systématiquement présente à l'interface entre la CAI et le verre quand ce dernier est présent. Le fait qu'elle ne soit que présente quand il y a encore du verre dans la charge, que sa composition et sa texture soient similaires entre différentes expériences nous mène à interpréter cette mélilite åkermanitique comme une phase formée lors de la trempe. Nous ne nous intéresserons donc pas à cette phase dans la discussion.

On observe de l'åkermanite ($>\text{Åk}_{85}$) nucléant sur les grains de diopside dans les expériences réalisées à 1300 °C durant 15 min mais pas dans les expériences durant plus de 15 min. Cela signifie que pour former de l'åkermanite nucléant sur le diopside dans nos conditions expérimentales, il faut une hausse de température pendant une courte durée.

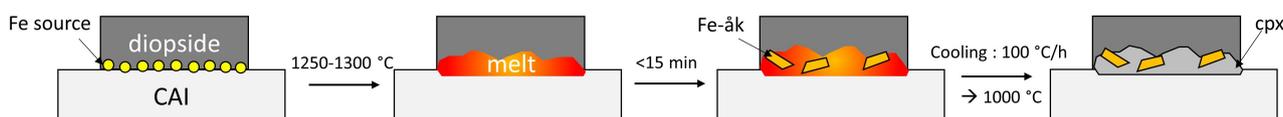


FIGURE 6.12 – Synthèse des expériences réalisées menant à la cristallisation de Fe-åkermanite.

Dans les expériences où un taux de refroidissement a été appliqué avec du Fe métal ou de l'andradite dans le système, on observe que la Fe-åkermanite est toujours associée à

des grains de clinopyroxène riches en Al_2O_3 et FeO . La texture de ce clinopyroxène suggère qu'il s'est formé à partir du liquide résiduel. Ces expériences suggèrent que la Fe-åkermanite peut se former par l'interaction entre le diopside et la CAI avec la présence d'une source en Fe, à haute température pendant une courte durée suivie d'un refroidissement. On peut noter que plus la température augmente, moins la Fe-åkermanite est enrichie en Fe. Néanmoins, la quantité de Fe introduite dans chaque expérience est difficile à contraindre. Il se peut donc que la teneur en Fe dans l'åkermanite varie aussi parce que la teneur en Fe dans le produit de départ est différente, ce qui serait causé par la difficulté de contrôler la quantité de Fe introduite dans l'expérience.

Les conditions subies par les CAIs supposées très réductrices (Krot et al., 2000a; Grossman et al., 2008) suggèrent qu'il faudrait réaliser les expériences dans des conditions plus réductrices. D'autres expériences sont donc nécessaires pour déterminer l'effet de la $f\text{O}_2$ sur la formation de Fe-åkermanite.

Contraintes sur la formation de Fe-åkermanite dans E101.1

La Fe-åkermanite de l'expérience n° 22 menée avec un palier initial de 1250 °C pendant 5 min a une composition similaire à la Fe-åkermanite d'E101.1 (Figure 6.11). La Fe-åkermanite d'E101.1 a donc pu se former lors d'un épisode de haute température et de courte durée suivi d'un refroidissement de 100 °C/h. Ces conditions sont cohérentes avec une formation lors d'un épisode d'incorporation.

L'étude d'E101.1 (chapitres 4 et 5) a permis de montrer que la kirschsteinite et la wollastonite étaient antérieures à la Fe-åkermanite. La kirschsteinite aurait ainsi été la source de Fe. Des expériences avec la kirschsteinite et la wollastonite associées au diopside permettraient de savoir si on peut obtenir les mêmes textures que celles observées dans E101.1.

L'åkermanite peut donc être une phase traçant l'incorporation de diopside dans une CAI de type A. Le teneur en FeO de l'åkermanite dépendrait des phases déjà présentes au sein du xénolithe. L'åkermanite observée dans une autre CAI composée par Aleon et al. (2007) pourrait s'être formée par le même processus d'incorporation que celui décrit pour E101.1. Sa faible teneur en FeO tracerait ainsi la quantité limitée de FeO présente dans le xénolithe. Certaines åkermanites observées par Ivanova et al. (2015) pourraient aussi résulter de l'incorporation de diopside dans des CAIs de type A, sans Fe dans le système.

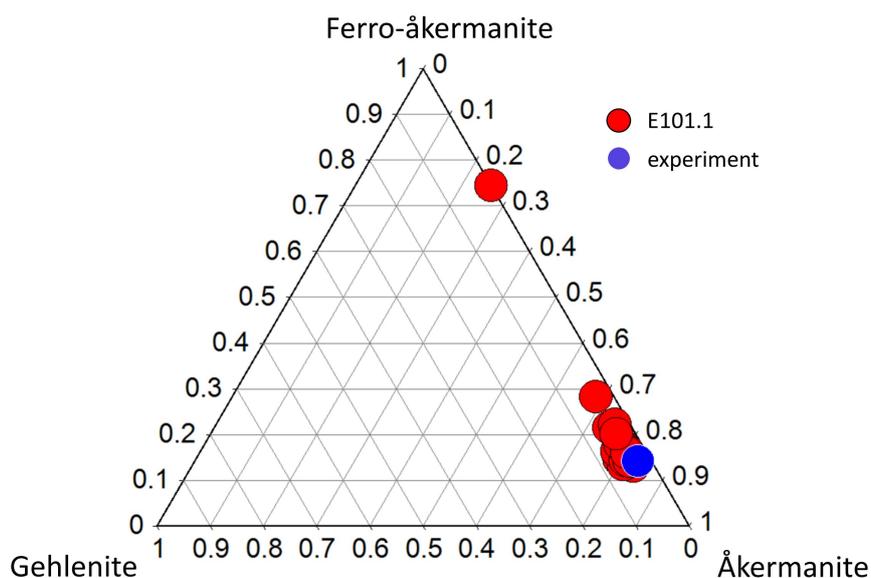


FIGURE 6.13 – Composition des Fe-åkermanite d'E101.1 et de l'expérience entre le diopside, la CAI et l'andradite menée à 1250 °C pendant 5 min.

6.5 Conclusion

Des expériences ont été menées pour tester l'hypothèse proposée au chapitre 4 de l'origine de la Fe-åkermanite d'E101.1 se formant par l'interaction entre une CAI de type A et du diopside à haute température. Pour cela, des expériences ont dans un premier temps été menées pour reproduire une CAI de type A similaire à celle de la CAI hôte d'E101.1 ainsi que pour synthétiser du diopside.

Une fois les conditions de synthèse déterminées des expériences d'interaction ont été menées avec ou sans Fe. Les expériences d'interaction sans Fe dans le système ont mené à la formation d'åkermanite à 1300 °C pour une durée de 15 min. Avec du Fe dans le système sous forme de Fe métal ou d'andradite, de la Fe-åkermanite plus ou moins enrichie en FeO a été formée à 1300 °C pendant 5 min suivi d'un refroidissement rapide. L'expérience formant la Fe-åkermanite avec une teneur en FeO similaire à celle de la Fe-åkermanite d'E101.1 (3,6 wt% FeO) est celle menée à 1250 °C pendant 5 min avec de l'andradite.

Il est probable que la Fe-åkermanite d'E101.1 se soit formée lors de l'incorporation des xénolithes riches en diopside comportant une source en Fe, probablement de la kirschsteinite (voir chapitre 4). Plus généralement l'åkermanite pourrait être un traceur de l'incorporation de diopside dans une CAI de type A. Ces expériences supportent le fait la kirschsteinite se serait formée dans la nébuleuse et donc que des conditions oxydantes ont pu avoir lieu dans la nébuleuse dans la région de formation des CAIs.

Chapitre 7

Conclusions générales et perspectives

Durant la thèse, différents moyens ont été mis en oeuvre pour contraindre la formation de certaines phases d'altération potentiellement nébulaires dans une CAI. Les principaux objectifs de la thèse étaient de : (i) développer une méthode capable d'imager le D/H dans des minéraux peu hydratés inframicrométriques, (ii) caractériser des phases d'altération potentiellement nébulaires, (iii) appliquer la méthode d'imagerie du D/H dans les phases d'altération potentiellement nébulaires, (iv) reproduire en laboratoire les phases d'altération ainsi que les textures associées pour contraindre leur contexte physico-chimique de formation.

La première étude (Chapitre 3.1) s'est focalisée sur le développement de l'imagerie en NanoSIMS du D/H dans les minéraux peu hydratés préparés en sections FIB. Il a d'abord été montré à travers l'exploration de différents paramètres sur des sections polies d'amphiboles que certaines conditions, dites optimales, permettaient de réduire la contamination tout en maximisant la précision, et la reproductibilité. Ces conditions, valables après une préimplantation d'un échantillon à 250 pA pendant plusieurs min sur 20 x 20 μm , sont : une intensité du faisceau primaire de 100 pA, un raster de 8-15 μm pour tout temps de résidence par pixel après avoir laissé l'échantillon sous vide pendant au moins 3 semaines. Ces conditions ont ensuite été testées sur des sections FIB déposées sur un plot en Al. Les sections FIB se sont révélées plus efficaces que les sections polies pour limiter la contamination. Il a ensuite été montré que, dans les conditions optimales, l'imagerie du rapport D/H était possible dans des échantillons ayant une teneur en eau significativement supérieure à 200 ppm. L'erreur de mesure est de 20 ‰ si on prend compte toute la section FIB et de 50 ‰ si on prend en compte des zones de 1,5 μm , correspondant à la taille du faisceau d'ions primaires. Cela permet ainsi de détecter de forts fractionnements isotopiques, comme ceux que l'on s'attend potentiellement à avoir dans les CAIs.

L'étude d'une CAI composée (Chapitre 4) déjà bien caractérisée (El Goresy et al., 2002; Aléon et al., 2018) et comportant de potentielles phases d'altération a ensuite été réalisée. Cette étude s'est déroulée en plusieurs étapes. La première a consisté à faire une étude pétrologique et texturale à l'échelle inframicrométrique pour déterminer l'origine des phases d'altération potentiellement nébulaires. Il a ainsi été montré que certaines phases considérées comme secondaires, se seraient formées dans la nébuleuse. Celles-ci correspondent à de la wollastonite, de la kirschsteinite et une phase riche en Na qui a été modifiée par différents processus tardifs. Il a ainsi été proposé que ces minéraux se seraient formés au sein de CAIs à grains fins ou de bordures de Wark-Lovering (WLR) riches en diopside alumineux avant d'être incorporés dans une CAI partiellement fondue de type A. L'interaction entre les diopside alumineux, comportant de la kirschsteinite, et la CAI partiellement fondue aurait mené à la formation de Fe-åkermanite.

Pour tester ces hypothèses et apporter plus de contraintes quant à l'origine de ces phases, l'imagerie du rapport D/H dans des sections FIB réalisées dans les différents minéraux d'E101.1 a été réalisée. Les résultats présentés sont ainsi les premières mesures du rapport D/H réalisées dans une CAI. Par simplicité, nous convertissons le rapport D/H en δD . Il a ainsi été montré qu'au sein de la même CAI, différents réservoirs en δD avaient été enregistrés. Les minéraux primaires tels que l'anorthite et le diopside avaient des δD très bas allant jusque $-817 \pm 185 \text{ ‰}$ et $-603 \pm 263 \text{ ‰}$ (2σ) respectivement. Ces signatures isotopiques tracent un environnement de formation à haute température où l'eau sous forme vapeur était équilibrée avec le gaz de la nébuleuse. Cela est cohérent avec une formation près du Soleil jeune. Des assemblages à grains fins ont des δD allant jusque $1250 \pm 516 \text{ ‰}$ (2σ). Des processus d'évaporation du H_2 liés à l'épisode d'incorporation des xénolithes dans la CAI hôte en sont probablement à l'origine. De plus les observations pétrographiques d'E101.1 ont montré que la kirschsteinite et la wollastonite s'étaient formées avant les assemblages à grains fins. La kirschsteinite et la wollastonite se seraient ainsi formées dans la nébuleuse avec un δD de $163 \pm 201 \text{ ‰}$ (2σ). Ces résultats suggèrent ainsi que le D/H de l'eau dans les régions internes de la nébuleuses soit passé d'une valeur solaire à une valeur presque terrestre en quelques centaines de milliers d'années maximum.

La Fe-åkermanite étant un minéral critique quant à la compréhension de la CAI étudiée, nous avons choisi de tester l'hypothèse de sa formation en laboratoire (chapitre 5). Nous avons ainsi placé une CAI de type A, ayant une minéralogie et une texture similaire à la CAI hôte d'E101.1, au contact d'un diopside synthétique avec plus ou moins de Fe ou FeO dans le système. Cela nous a permis dans un premier temps de voir qu'il était possible de cristalliser de la Fe-åkermanite à partir de CAI de type A partiellement fondue et de diopside. Nous avons ensuite trouvé les conditions dans lesquelles avoir une minéralogie et une texture similaires à celles observées dans E101.1. Ces conditions correspondent au chauffage de CAI de type A, de diopside et de poudre d'andradite à l'interface à 1250 °C pendant 5 min suivi d'un refroidissement à 100 °C/h jusque 1000 °C/h . Ces conditions pourraient correspondre à celles subies lors de l'incorporation de diopsides contenant des phases riches en FeO dans la CAI de type A. Néanmoins, les expériences ont été menées à l'air ou sous flux d'Ar, ne reproduisant pas forcément les conditions ayant eu lieu dans la nébuleuse. D'autres expériences sont nécessaires pour vérifier ces hypothèses.

Toutes ces études avaient pour objectif de contraindre de différentes manières l'origine des phases riches en FeO dans E101.1. Les différents résultats supportent une origine nébulaire pour la wollastonite et la kirschsteinite. La Fe-åkermanite se serait formée lors de l'incorporation des xénolithes riches en diopside et contenant la kirschsteinite et la wollastonite dans une CAI de type A partiellement fondue. La condensation de kirschsteinite n'est pas prédite par les modèles thermodynamiques, ce qui suggère que des conditions

plus oxydantes ont pu avoir lieu dans la nébuleuse. Des études de stabilité thermodynamique faites en pétrologie expérimentale de la kirschsteinite dans un gaz non solaire sont donc nécessaires pour contraindre le contexte de formation de la kirschsteinite.

Cette thèse a ainsi offert un premier exemple d'étude du rapport D/H dans des minéraux peu hydratés à échelle inframicrométrique. Cela ouvre les portes vers différents domaines d'application comme celui de l'étude des inclusions fluides de minéraux provenant du manteau profond, ou de l'étude d'autres objets provenant des météorites, comme les chondres. Cela permettra d'apporter des données par rapport à l'apport d'eau aux premières briques de la Terre et savoir si cette eau accrétée dès les premiers stades d'accrétion a pu être conservée et contribuer à la formation des océans à la surface de la Terre.

La synthèse de CAIs de type A est par ailleurs prometteuse pour comprendre dans quel contexte, notamment dans quelles conditions redox ces objets se sont formés. En effet certaines expériences suggèrent que certaines CAIs ne se seraient pas formées dans des conditions aussi réductrices que dans un gaz solaire à très haute température. Mieux contraindre la fO_2 dans laquelle se sont formées les CAIs est ainsi important pour mieux comprendre la région de la nébuleuse et la composition du gaz dans lesquelles les CAIs se sont formées.

Pour savoir à quels minéraux sont associés de potentielles anomalies isotopiques du rapport D/H mesurées dans les CAIs, il est important de coupler l'analyse en NanoSIMS avec d'autres techniques. Pour les analyses faites dans le chapitre 3.1, les sections FIB étaient posées directement sur un plot en Al avant d'être soudées par du Pt, empêchant la récupération des sections FIB. Une technique de préparation mise au point en amont de la thèse a été appliquée sur une section FIB de phlogopite et a permis sa récupération une fois posée sur un plot en Al pour la transférer sur un grille en Cu. Les premiers résultats suggèrent que le couplage entre NanoSIMS et IR est possible. De futurs tests permettront de tester le couplage avec le MET.

Bibliographie

- Acquadro, J. J., MacPherson, G. J., Corrigan, C. M., and Lunning, N. (2018). Evidence for Impact-Induced Shock Melting of Carbonaceous Chondrites. *AGU Fall Meeting Abstracts*, 53.
- Adibekyan, V., Laverny, P. d., Recio-Blanco, A., Sousa, S. G., Delgado-Mena, E., Kordopatis, G., Ferreira, A. C. S., Santos, N. C., Hakobyan, A. A., and Tsantaki, M. (2018). The AMBRE project : searching for the closest solar siblings. *Astronomy & Astrophysics*, 619 :A130.
- Aleon, J., Elgoresy, A., and Zinner, E. (2007). Oxygen isotope heterogeneities in the earliest protosolar gas recorded in a meteoritic calcium–aluminum-rich inclusion. *Earth and Planetary Science Letters*, 263(1-2) :114–127.
- Alexander, C. M. O. (2017). The origin of inner Solar System water. *Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 375(2094).
- Alexander, C. M. O., Bowden, R., Fogel, M. L., Howard, K. T., Herd, C. D. K., and Nittler, L. R. (2012). The Provenances of Asteroids, and Their Contributions to the Volatile Inventories of the Terrestrial Planets. *Science*, 337(6095) :721–723.
- Aléon, J. (2016). Oxygen isotopes in the early protoplanetary disk inferred from pyroxene in a classical type B CAI. *Earth and Planetary Science Letters*, 440 :62–70.
- Aléon, J., Krot, A. N., and McKeegan, K. D. (2002). Calcium-aluminum-rich inclusions and amoeboid olivine aggregates from the CR carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 37(12) :1729–1755.
- Aléon, J., Marin-Carbonne, J., McKeegan, K. D., and El Goresy, A. (2018). O, Mg, and Si isotope distributions in the complex ultrarefractory CAI Efremovka 101.1 : Assimilation of ultrarefractory, FUN, and regular CAI precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 232 :48–81.
- Altwegg, K. et al. (2015). 67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio. *Science*, 347(6220) :1261952–1261952.
- Armstrong, J. T., Meeker, G., Huneke, J., and Wasserburg, G. (1982). The Blue Angel : I. The mineralogy and petrogenesis of a hibonite inclusion from the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(4) :575–595.

- Arnould, M. and Prantzos, N. (1986). More about nucleocosmochronology - The reliability of the long-lived chronometers, and the production of extinct radioactivities. pages 363–372.
- Beckett, J. and Stolper, E. (2000). The partitioning of Na between melilite and liquid : part I. the role of crystal chemistry and liquid composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(14) :2509–2517.
- Beckett, J. R. (1986). *The origin of calcium-, aluminium-rich inclusions from carbonaceous chondrites : an experimental study*. Dissertation.
- Beckett, J. R. and Grossman, L. (1988). The origin of type C inclusions from carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 89(1) :1–14.
- Bischoff, A. (1998). Aqueous alteration of carbonaceous chondrites : Evidence for preaccretionary alteration-A review. *Meteoritics & Planetary Science*, 33(5) :1113–1122.
- Bischoff, A., Scott, E. R. D., Metzler, K., and Goodrich, C. A. (2006). Nature and Origins of Meteoritic Breccias. page 34.
- Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Lis, D. C., Moreno, R., Colom, P., Henry, F., Herpin, F., Paubert, G., and Womack, M. (2006). Radio wavelength molecular observations of comets C/1999 T1 (McNaught-Hartley), C/2001 A2 (LINEAR), C/2000 WM₁ (LINEAR) and 153P/Ikeya-Zhang. *Astronomy & Astrophysics*, 449(3) :1255–1270.
- Bockelée-Morvan, D., Gautier, D., Lis, D., Young, K., Keene, J., Phillips, T., Owen, T., Crovisier, J., Goldsmith, P., Bergin, E., Despois, D., and Wootten, A. (1998). Deuterated Water in Comet C/1996 B2 (Hyakutake) and Its Implications for the Origin of Comets. *Icarus*, 133(1) :147–162.
- Boeke, R. v., Min, M., Leinert, C., Waters, L. B. F. M., Richichi, A., Chesneau, O., Dominik, C., Jaffe, W., Dutrey, A., Graser, U., Henning, T., Jong, J. d., Köhler, R., Koter, A. d., Lopez, B., Malbet, F., Morel, S., Paresce, F., Perrin, G., Preibisch, T., Przygodda, F., Schöller, M., and Wittkowski, M. (2004). The building blocks of planets within the ‘terrestrial’ region of protoplanetary disks. *Nature*, 432(7016) :479–482.
- Bonal, L., Alexander, C., Huss, G., Nagashima, K., Quirico, E., and Beck, P. (2013). Hydrogen isotopic composition of the water in CR chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 106 :111–133.
- Bonal, L., Quirico, E., Bourot-Denise, M., and Montagnac, G. (2006). Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(7) :1849–1863.

BIBLIOGRAPHIE

- Boss, A. and Ciesla, F. (2014). *Treatise on Geochemistry, 2nd ed., Vol. 2 : Planets, Asteroids, Comets and the Solar System*. Elsevier, Oxford.
- Boynnton, W. V. (1978). Rare-Earth Elements as Indicators of Supernova Condensation.
- Boynnton, W. V. and Cunningham, C. (1981). Condensation of Refractory Lithophile Trace Elements in the Solar Nebula and in Supernovae.
- Brearley, A. J. (1997). Disordered Biopyriboles, Amphibole, and Talc in the Allende Meteorite : Products of Nebular or Parent Body Aqueous Alteration? *Science*, 276(5315) :1103–1105.
- Brearley, A. J. (2006). The Action of Water. In *Meteorites and the Early Solar System II*, pages 584–624.
- Brearley, A. J. (2014). Nebular Versus Parent Body Processing. In *Meteorites and Cosmochemical Processes*, pages 309–334.
- Brearley, A. J. and Krot, A. N. (2013). Metasomatism in chondritic meteorites. In 'Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock : The Role of Fluids in Terrestrial and Extraterrestrial Processes' Lecture Notes in Earth Sciences Series. pages 653–782. Springer.
- Brown, P. D. and Millar, T. J. (1989). Models of the gas-grain interaction - deuterium chemistry. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 237(3) :661–671.
- Brownlee, D. et al. (2006). Comet 81P/Wild 2 Under a Microscope. *Science*, 314(5806) :1711–1716.
- Cameron, A. G. W. (2001). Some Properties of r-Process Accretion Disks and Jets. *The Astrophysical Journal*, 562(1) :456.
- Cameron, A. G. W. and Truran, J. W. (1977). The supernova trigger for formation of the solar system. *Icarus*, 30(3) :447–461.
- Carpenter, K. J., Weber, P. K., Davisson, M. L., Pett-Ridge, J., Haverty, M. I., and Keeling, P. J. (2013). Correlated SEM, FIB-SEM, TEM, and NanoSIMS Imaging of Microbes from the Hindgut of a Lower Termite : Methods for In Situ Functional and Ecological Studies of Uncultivable Microbes. *Microscopy and Microanalysis*, 19(6) :1490–1501.
- Cassen, P. (2001). Nebular thermal evolution and the properties of primitive planetary materials. *Meteoritics & Planetary Science*, 36(5) :671–700.
- Castaing, R. and Slodzian, G. (1962). Microanalyse par émission ionique secondaire. *Journal de Microscopie*, 1(395-410).

- Chen, J., Liu, H., and Girard, J. (2011). Comparative in situ X-ray diffraction study of San Carlos olivine : Influence of water on the 410 km seismic velocity jump in Earth's mantle. *American Mineralogist*, 96(5-6) :697–702.
- Chen, M. and El Goresy, A. (2000). The nature of maskelynite in shocked meteorites : not diaplectic glass but a glass quenched from shock-induced dense melt at high pressures. *Earth and Planetary Science Letters*, 179(3-4) :489–502.
- Christophe Michel-Lévy, M. (1968). Un chondre exceptionnel dans la météorite de Vigarano. *Bulletin de Minéralogie*, 91(2) :212–214.
- Ciesla, F. J. (2003). A Nebular Origin for Chondritic Fine-Grained Phyllosilicates. *Science*, 299(5606) :549–552.
- Clayton, R. N. (2002). Self-shielding in the solar nebula. *Nature*, 415(6874) :860–861.
- Clayton, R. N. and Mayeda, T. K. (1984). The oxygen isotope record in Murchison and other carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(2) :151–161.
- Clog, M. (2010). *Concentration et composition isotopique en hydrogène du manteau terrestre*. thesis, Paris 7.
- Connelly, J. N., Bizzarro, M., Krot, A. N., Nordlund, k., Wielandt, D., and Ivanova, M. A. (2012). The Absolute Chronology and Thermal Processing of Solids in the Solar Protoplanetary Disk. *Science*, 338(6107) :651–655.
- Coutens, A., Vastel, C., Caux, E., Ceccarelli, C., Bottinelli, S., Wiesenfeld, L., Faure, A., Scribano, Y., and Kahane, C. (2012). A study of deuterated water in the low-mass protostar IRAS 16293-2422. *Astronomy & Astrophysics*, 539 :A132.
- Davis, A. M., Tanaka, T., Grossman, L., Lee, T., and Wasserburg, G. J. (1982). Chemical composition of HAL, an isotopically-unusual Allende inclusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(9) :1627–1651.
- Deloule, E. and Robert, F. (1995). Interstellar water in meteorites? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(22) :4695–4706.
- Deloule, E., Robert, F., and Doukhan, J. C. (1998). Interstellar hydroxyl in meteoritic chondrules : implications for the origin of water in the inner solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(19) :3367–3378.
- Desch, S. J., Harold C. Connolly, J., and Srinivasan, G. (2004). An Interstellar Origin for the Beryllium 10 in Calcium-rich, Aluminum-rich Inclusions. *The Astrophysical Journal*, 602(1) :528.

- Dionnet, Z., Aleon-Toppani, A., Baklouti, D., Borondics, F., Brisset, F., Djouadi, Z., Sandt, C., and Brunetto, R. (2018). Organic and mineralogic heterogeneity of the Paris meteorite followed by FTIR hyperspectral imaging. *Meteoritics & Planetary Science*, 53(12) :2608–2623.
- Doyle, P. M., Schofield, P. F., Berry, A. J., Walker, A. M., and Knight, K. S. (2014). Substitution of Ti^{3+} and Ti^{4+} in hibonite ($CaAl_{12}O_{19}$). *American Mineralogist*, 99(7) :1369–1382.
- Drouart, A., Dubrulle, B., Gautier, D., and Robert, F. (1999). Structure and Transport in the Solar Nebula from Constraints on Deuterium Enrichment and Giant Planets Formation. *Icarus*, 140(1) :129–155.
- Ebel, D. S. (2006). Condensation of Rocky Material in Astrophysical Environments. In *Meteorites and the Early Solar System II*, pages 253–277.
- Eberhardt, P., Reber, M., Krankowsky, D., and Hodges, R. R. (1995). The D/H and $^{18}O/^{16}O$ ratios in water from comet P/Halley. *Astronomy and Astrophysics*, 302 :301.
- Eckstein, W. (2007). Sputtering Yields. In *Sputtering by Particle Bombardment : Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies*, Topics in Applied Physics, pages 33–187. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Ehrenfreund, P. and Charnley, S. B. (2000). Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites : A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 38(1) :427–483.
- El Goresy, A., Zinner, E., Matsunami, S., Palme, H., Spettel, B., Lin, Y., and Nazarov, M. (2002). Efremovka 101.1 : a CAI with ultrarefractory REE patterns and enormous enrichments of Sc, Zr, and Y in Fassaite and Perovskite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(8) :1459–1491.
- Engrand, C., DeLoule, E., Robert, F., Maurette, M., and Kurat, G. (1999). Extraterrestrial water in micrometeorites and cosmic spherules from Antarctica : An ion microprobe study. *Meteoritics & Planetary Science*, 34(5) :773–786.
- Farrell, W. M., Hurley, D. M., and Zimmerman, M. I. (2015). Solar wind implantation into lunar regolith : Hydrogen retention in a surface with defects. *Icarus*, 255 :116–126.
- Fegley, B. (1986). A Comparison of REE and Refractory Metal Oxidation State Indicators for the Solar Nebula. pages 220–221.
- Fegley, B. and Palme, H. (1985). Evidence for oxidizing conditions in the solar nebula from Mo and W depletions in refractory inclusions in carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 72(4) :311–326.

- Ferraris, C., Parodi, G. C., Pont, S., Rondeau, B., and Lorand, J.-P. (2014). Trinepheline and fabriesite : two new mineral species from the jadeite deposit of Tawmaw (Myanmar). *European Journal of Mineralogy*, 26(2) :257–265.
- Floss, C., Le Guillou, C., and Brearley, A. (2014). Coordinated NanoSIMS and FIB-TEM analyses of organic matter and associated matrix materials in CR3 chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 139 :1–25.
- Ford, R. L. and Brearley, A. J. (2010). Discovery of Vesuvianite and Kaolinite Formed During the Alteration of Melilite in an Allende Type A CAI : Characterization by FIB/TEM. volume 41, page 1402.
- Gaidos, E., Krot, A. N., Williams, J. P., and Raymond, S. N. (2009). ^{26}Al and the formation of the solar system from a molecular cloud contaminated by wolf-rayet winds. *The Astrophysical Journal*, 696(2) :1854–1863.
- Ganino, C. and Libourel, G. (2017). Reduced and unstratified crust in CV chondrite parent body. *Nature Communications*, 8(1).
- Geiss, J. and Gloeckler, G. (1998). Abundances of Deuterium and Helium-3 in the Protosolar Cloud. In Prantzos, N., Tosi, M., and Von Steiger, R., editors, *Primordial Nuclei and Their Galactic Evolution*, Space Sciences Series of ISSI, pages 239–250. Springer Netherlands.
- Geiss, J. and Reeves, H. (1981). Deuterium in the solar system. *Astronomy and Astrophysics*, 93 :189–199.
- Gounelle, M. (2018). Celebrating the 50th anniversary of CAIs discovery by Mireille Christophe Michel-Lévy. *Meteoritics & Planetary Science*, 53(11) :2427–2429.
- Gray, C. M. and Compston, W. (1974). Excess ^{26}Mg in the Allende Meteorite. *Nature*, 251(5475) :495–497.
- Greenwood, R. C., Lee, M. R., Hutchison, R., and Barber, D. J. (1994). Formation and alteration of CAIs in Cold Bokkeveld (CM2). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(8) :1913–1935.
- Groopman, E., Nittler, L. R., Bernatowicz, T., and Zinner, E. (2014). NanoSIMS, TEM, and XANES studies of a Unique Presolar Supernova Graphite Grain. *The Astrophysical Journal*, 790(1) :9. arXiv : 1406.7207.
- Grossman, L. (1972). Condensation in the primitive solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(5) :597–619.

- Grossman, L., Beckett, J. R., Fedkin, A. V., Simon, S. B., and Ciesla, F. J. (2008). Redox Conditions in the Solar Nebula : Observational, Experimental, and Theoretical Constraints. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 68(1) :93–140.
- Grossman, L., Ebel, D. S., and Simon, S. B. (2002). Formation of refractory inclusions by evaporation of condensate precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(1) :145–161.
- Grossman, L., Ebel, D. S., Simon, S. B., Davis, A. M., Richter, F. M., and Parsad, N. M. (2000). Major element chemical and isotopic compositions of refractory inclusions in C3 chondrites : the separate roles of condensation and evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(16) :2879–2894.
- Grossman, L. and Larimer, J. W. (1974). Early chemical history of the solar system. *Reviews of Geophysics*, 12(1) :71–101.
- Hartogh, P., Lis, D. C., Bockelée-Morvan, D., de Val-Borro, M., Biver, N., Küppers, M., Emprechtinger, M., Bergin, E. A., Crovisier, J., Rengel, M., Moreno, R., Szutowicz, S., and Blake, G. A. (2011). Ocean-like water in the Jupiter-family comet 103P/Hartley 2. *Nature*, 478(7368) :218–220.
- Hashimoto, A. (1992). The effect of H₂O gas on volatilities of planet-forming major elements : I. Experimental determination of thermodynamic properties of Ca-, Al-, and Si-hydroxide gas molecules and its application to the solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(1) :511–532.
- Herzog, R. F. K. and Viehböck, F. P. (1949). Ion Source for Mass Spectrography. *Physical Review*, 76(6) :855–856.
- Hester, J. J., Scowen, P. A., Sankrit, R., Burrows, C. J., Gallagher, III, J. S., Holtzman, J. A., Watson, A., Trauger, J. T., Ballester, G. E., Casertano, S., Clarke, J. T., Crisp, D., Evans, R. W., Griffiths, R. E., Hoessel, J. G., Krist, J., Lynds, R., Mould, J. R., O’Neil, Jr., E. J., Stapelfeldt, K. R., and Westphal, J. A. (1995). WFPC2 Studies of the Crab Nebula. I. HST and ROSAT Imaging of the Synchrotron Nebula. *The Astrophysical Journal*, 448 :240.
- Hewins, R. H., Bourot-Denise, M., Zanda, B., Leroux, H., Barrat, J.-A., Humayun, M., Göpel, C., Greenwood, R. C., Franchi, I. A., Pont, S., Lorand, J.-P., Cournède, C., Gattacceca, J., Rochette, P., Kuga, M., Marrocchi, Y., and Marty, B. (2014). The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 124 :190–222.
- Hueso, R. and Guillot, T. (2005). Evolution of protoplanetary disks : constraints from DM Tauri and GM Aurigae. *Astronomy & Astrophysics*, 442(2) :703–725.
- Huss, G. R., Rubin, A. E., and Grossman, J. N. (2006). Thermal Metamorphism in Chondrites. In *Meteorites and the Early Solar System II*, pages 567–586.

- Hutsemékers, D., Manfroid, J., Jehin, E., Zucconi, J.-M., and Arpigny, C. (2008). The $^{16}\text{OH}/^{18}\text{OH}$ and OD/OH isotope ratios in comet C/2002 T7 (LINEAR). *Astronomy & Astrophysics*, 490(3) :L31–L34.
- Ichimura, S., Seto, Y., and Tomeoka, K. (2017). Nepheline formation in chondrite parent bodies : Verification through experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 210 :114–131.
- Itoh, S. and Yurimoto, H. (2003). Contemporaneous formation of chondrules and refractory inclusions in the early Solar System. *Nature*, 423(6941) :728.
- Ivanova, M. A., Krot, A. N., Nagashima, K., and MacPherson, G. J. (2012). Compound ultrarefractory CAI-bearing inclusions from CV3 carbonaceous chondrites : Calcium-aluminum-rich inclusions. *Meteoritics & Planetary Science*, 47(12) :2107–2127.
- Ivanova, M. A., Lorenz, C. A., Krot, A. N., and MacPherson, G. J. (2015). A compound Ca-, Al-rich inclusion from CV3 chondrite Northwest Africa 3118 : Implications for understanding processes during CAI formation. *Meteoritics & Planetary Science*, 50(9) :1512–1528.
- Jacquet, E. (2019). On beryllium-10 production in gaseous protoplanetary disks and implications on the astrophysical setting of refractory inclusions. *Astronomy & Astrophysics*, 624 :A131. arXiv : 1903.03108.
- Keller, L. P. and Buseck, P. R. (1991). Calcic micas in the allende meteorite : evidence for hydration reactions in the early solar nebula. *Science (New York, N.Y.)*, 252(5008) :946–949.
- Kemper, F., Vriend, W. J., and Tielens, A. G. G. M. (2004). The Absence of Crystalline Silicates in the Diffuse Interstellar Medium*. *The Astrophysical Journal*, 609(2) :826.
- Koga, K., Hauri, E., Hirschmann, M., and Bell, D. (2003). Hydrogen concentration analyses using SIMS and FTIR : Comparison and calibration for nominally anhydrous minerals. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(2).
- Kornacki, A. S. and Wood, J. A. (1985). Mineral chemistry and origin of spinel-rich inclusions in the Allende CV3 chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(5) :1219–1237.
- Krot, A., Amelin, Y., Bland, P., Ciesla, F., Connelly, J., Davis, A., Huss, G., Hutcheon, I., Makide, K., Nagashima, K., Nyquist, L., Russell, S., Scott, E., Thrane, K., Yurimoto, H., and Yin, Q.-Z. (2009). Origin and chronology of chondritic components : A review. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(17) :4963–4997.

- Krot, A. N., Fegley, Jr., B., Lodders, K., and Palme, H. (2000a). Meteoritical and Astrophysical Constraints on the Oxidation State of the Solar Nebula. *Protostars and Planets IV*, page 1019.
- Krot, A. N., Hutcheon, I. D., Brearley, A. J., Pravdivtseva, O. V., Petaev, M. I., and Hohenberg, C. M. (2006). Timescales and Settings for Alteration of Chondritic Meteorites. In *Meteorites and the Early Solar System II*, pages 525–553.
- Krot, A. N., MacPHERSON, G. J., Ulyanov, A. A., and Petaev, M. I. (2004). Fine-grained, spinel-rich inclusions from the reduced CV chondrites Efremovka and Leoville : I. Mineralogy, petrology, and bulk chemistry. *Meteoritics & Planetary Science*, 39(9) :1517–1553.
- Krot, A. N., Makide, K., Nagashima, K., Huss, G. R., Oglione, R. C., Ciesla, F. J., Yang, L., Hellebrand, E., and Gaidos, E. (2012). Heterogeneous distribution of ^{26}Al at the birth of the solar system : Evidence from refractory grains and inclusions : ^{26}Al heterogeneity in the early solar system. *Meteoritics & Planetary Science*, 47(12) :1948–1979.
- Krot, A. N., Petaev, M. I., Meibom, A., and Kei, K. (2000b). In Situ Growth of Ca-Rich Rims around Allende Dark Inclusions. 38 :19.
- Krot, A. N., Petaev, M. I., Scott, E. R. D., Choi, B.-G., Zolensky, M. E., and Keil, K. (1998). Progressive alteration in CV3 chondrites : More evidence for asteroidal alteration. *Meteoritics & Planetary Science*, 33(5) :1065–1085.
- Krot, A. N., Scott, E. R. D., and Zolensky, M. E. (1995). Mineralogical and chemical modification of components in CV3 chondrites : Nebular or asteroidal processing? *Meteoritics*, 30(6) :748–775.
- Krot, A. N., Yurimoto, H., Hutcheon, I. D., Libourel, G., Chaussidon, M., Tissandier, L., Petaev, M. I., MacPherson, G. J., Paque-Heather, J., and Wark, D. (2007). Type C Ca, Al-rich inclusions from Allende : Evidence for multistage formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(17) :4342–4364.
- Lada, E. A. (1999). The Role of Embedded Clusters in Star Formation. volume 540, page 441.
- Larimer, J. W. (1967). Chemical fractionations in meteorites—I. Condensation of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(8) :1215–1238.
- Larson, R. B. (2003). The Physics of Star Formation. *Reports on Progress in Physics*, 66(10) :1651–1697. arXiv : astro-ph/0306595.
- Lécuyer, C., Gillet, P., and Robert, F. (1998). The hydrogen isotope composition of seawater and the global water cycle. *Chemical Geology*, 145(3) :249–261.

- Le Guillou, C., Remusat, L., Bernard, S., Brearley, A. J., and Leroux, H. (2013). Amorphization and D/H fractionation of kerogens during experimental electron irradiation : Comparison with chondritic organic matter. *Icarus*, 226(1) :101–110.
- Leapman, R. and Swyt, C. (1988). Separation of overlapping core edges in electron energy loss spectra by multiple-least-squares fitting. *Ultramicroscopy*, 26(4) :393–403.
- Lee, T. and Papanastassiou, D. A. (1974). Mg isotopic anomalies in the Allende Meteorite and correlation with O and Sr effects. *Geophysical Research Letters*, 1(6) :225–228.
- Leroux, H., Cuvillier, P., Zanda, B., and Hewins, R. H. (2015). GEMS-like material in the matrix of the Paris meteorite and the early stages of alteration of CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 170 :247–265.
- Liu, F.-C., Parise, B., Kristensen, L., Visser, R., van Dishoeck, E. F., and Güsten, R. (2011). Water deuterium fractionation in the low-mass protostar NGC1333-IRAS2a. *Astronomy & Astrophysics*, 527 :A19.
- Lodders, K. (2003). Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements. *The Astrophysical Journal*, 591(2) :1220.
- Lyons, J. R. and Young, E. D. (2005). Photochemical Speciation of Oxygen Isotopes in the Solar Nebula. *ASP Conference Series*, page 19.
- MacPherson, G. (2014). Calcium–Aluminum–Rich Inclusions in Chondritic Meteorites. In *Treatise on Geochemistry*, pages 139–179. Elsevier.
- MacPherson, G., Kita, N., Ushikubo, T., Bullock, E., and Davis, A. (2012). Well-resolved variations in the formation ages for Ca–Al-rich inclusions in the early Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, 331-332 :43–54.
- Macpherson, G. J. and Davis, A. M. (1993). A petrologic and ion microprobe study of a Vigarano Type B refractory inclusion : Evolution by multiple stages of alteration and melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(1) :231–243.
- MacPherson, G. J., Davis, A. M., and Zinner, E. K. (1995). The distribution of aluminum-26 in the early Solar System—A reappraisal. *Meteoritics*, 30(4) :365–386.
- MacPherson, G. J. and Krot, A. N. (2014). The formation of Ca-, Fe-rich silicates in reduced and oxidized CV chondrites : The roles of impact-modified porosity and permeability, and heterogeneous distribution of water ices. *Meteoritics & Planetary Science*, 49(7) :1250–1270.

BIBLIOGRAPHIE

- MacPherson, G. J., Simon, S. B., Davis, A. M., Grossman, L., and Krot, A. N. (2005). Calcium-Aluminum-rich Inclusions : Major Unanswered Questions. volume 341, page 225.
- Mahaffy, P., Donahue, T., Atreya, S., Owen, T., and Niemann, H. (1998). Galileo Probe Measurements of D/H and $3\text{He}/4\text{He}$ in Jupiter's Atmosphere. *Space Science Reviews*, 84(1) :251–263.
- Mayer, J., Giannuzzi, L. A., Kamino, T., and Michael, J. (2007). TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage. *MRS Bulletin*, 32(5) :400–407.
- McGuire, A. V. and Hashimoto, A. (1989). Origin of zoned fine-grained inclusions in the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(5) :1123–1133.
- McKeegan, K. D., Chaussidon, M., and Robert, F. (2000). Incorporation of Short-Lived ^{10}Be in a Calcium-Aluminum-Rich Inclusion from the Allende Meteorite. *Science*, 289(5483) :1334–1337.
- McKeegan, K. D., Kallio, A. P. A., Heber, V. S., Jarzebinski, G., Mao, P. H., Coath, C. D., Kunihiro, T., Wiens, R. C., Nordholt, J. E., Moses, R. W., Reisenfeld, D. B., Jurewicz, A. J. G., and Burnett, D. S. (2011). The Oxygen Isotopic Composition of the Sun Inferred from Captured Solar Wind. *Science*, 332(6037) :1528–1532.
- McKeegan, K. D., Leshin, L. A., and MacPherson, G. J. (1998). Oxygen Isotope Stratigraphy in a Vigarano Type A Calcium-Aluminum-rich Inclusion. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 33 :A102.
- McSween, Jr., H. Y. (1977). Petrographic variations among carbonaceous chondrites of the Vigarano type. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41 :1777–1790.
- Meeus, G., Waters, L. B. F. M., Bouwman, J., Ancker, M. E. v. d., Waelkens, C., and Malfait, K. (2001). ISO spectroscopy of circumstellar dust in 14 Herbig Ae/Be systems : towards an understanding of dust processing. *Astronomy & Astrophysics*, 365(3) :476–490. arXiv : astro-ph/0012295.
- Meier, R. (1998). A Determination of the HDO/H₂O Ratio in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Science*, 279(5352) :842–844.
- Mendybaev, R. A., Richter, F. M., and Davis, A. M. (2006). Crystallization of melilite from CMAS-liquids and the formation of the melilite mantle of Type B1 CAIs : Experimental simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(10) :2622–2642.
- Metzler, K., Bischoff, A., and Stöffler, D. (1992). Accretionary dust mantles in CM chondrites : Evidence for solar nebula processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7) :2873–2897.

- Mishra, R. K. and Chaussidon, M. (2014). Timing and extent of Mg and Al isotopic homogenization in the early inner Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, 390 :318–326.
- Morlock, A., Köhler, M., and Grady, M. (2008). Mid-infrared spectroscopy of refractory inclusions (CAIs) in CV and CO chondrites. *Meteoritics and Planetary Science*, 43 :1147–1160.
- Nagasawa, H., Suzuki, T., Ito, M., and Morioka, M. (2001). Diffusion in single crystal of melilite : interdiffusion of Al + Al vs. Mg + Si. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28(10) :706–710.
- Nakamura, T. (2000). Impact-Induced Textural Changes of CV Carbonaceous Chondrites : Experimental Reproduction. *Icarus*, 146(1) :289–300.
- Nasdala, L., Smith, D. C., Kaindl, R., and Ziemann, M. A. (2004). Raman spectroscopy : Analytical perspectives in mineralogical research. In Papp, G., Weiszbürg, T. G., Beran, A., and Libowitzky, E., editors, *Spectroscopic methods in mineralogy*, pages 281–343. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, Germany.
- Nomura, K. and Miyamoto, M. (1998). Hydrothermal experiments on alteration of Ca-Al-rich inclusions (CAIs) in carbonaceous chondrites : implication for aqueous alteration in parent asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(21-22) :3575–3588.
- Noonan, A. F., Nelen, J., Fredriksson, K., and Newbury, D. (1977). Zr-Y Oxides and High-Alkali Glass in an Ameboid Inclusion from Ornans. *Meteoritics*, 12 :332.
- Owen, J. E. and Jacquet, E. (2015). Astro- and cosmochemical consequences of accretion bursts – I. The D/H ratio of water. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 446(4) :3285–3296.
- Paque, J. M., Beckett, J. R., Barber, D. J., and Stolper, E. M. (1994). A new titanium-bearing calcium aluminosilicate phase : I. Meteoritic occurrences and formation in synthetic systems. *Meteoritics*, 29(5) :673–682.
- Paque, J. M., Beckett, J. R., Ishii, H. A., Aléon-Toppani, A., Burnett, D. S., Teslich, N., Dai, Z. R., and Bradley, J. P. (2009). The formation of boundary clinopyroxenes and associated glass veins in type B1 CAIs. *Meteoritics & Planetary Science*, 44(5) :665–687.
- Peña, F. D. I., Ostasevicius, T., Fauske, V. T., Burdet, P., Jokubauskas, P., Nord, M., Prestat, E., Sarahan, M., MacArthur, K. E., Johnstone, D. N., Taillon, J., Caron, J., Furnival, T., Eljarrat, A., Mazzucco, S., Migunov, V., Aarholt, T., Walls, M., Winkler, F., Martineau, B., Donval, G., Høglund, E. R., Alxneit, I., Hjorth, I., Luiz Fernando Zagonel, Garmannslund, A., Gohlke, C., Iyengar, I., and Huang-Wei Chang (2017). Hyperspy 1.3.

- Penen, F., Malherbe, J., Isaure, M.-P., Dobritsch, D., Bertalan, I., Gontier, E., Le Coustumer, P., and Schaumlöffel, D. (2016). Chemical bioimaging for the subcellular localization of trace elements by high contrast TEM, TEM/X-EDS, and NanoSIMS. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 37 :62–68.
- Petaev, M. I. and Mironenko, M. V. (1997). Thermodynamic Modeling of Aqueous Alteration in CV Chondrites. page 49.
- Piani, L. and Marrocchi, Y. (2018). Hydrogen isotopic composition of water in CV-type carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 504 :64–71.
- Piani, L., Remusat, L., and Robert, F. (2012). Determination of the H Isotopic Composition of Individual Components in Fine-Scale Mixtures of Organic Matter and Phyllosilicates with the Nanoscale Secondary Ion Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 84(23) :10199–10206.
- Pierel, J. D. R., Nixon, C. A., Lellouch, E., Fletcher, L. N., Bjoraker, G. L., Achterberg, R. K., Bézard, B., Hesman, B. E., Irwin, P. G. J., and Flasar, F. M. (2017). D/H Ratios on Saturn and Jupiter from Cassini CIRS. *The Astronomical Journal*, 154(5) :178.
- Pignatale, F. C., Charnoz, S., Chaussidon, M., and Jacquet, E. (2018). Making the Planetary Material Diversity during the Early Assembling of the Solar System. *The Astrophysical Journal*, 867(2) :L23.
- Posch, T., Mutschke, H., Trieloff, M., and Henning, T. (2007). Infrared Spectroscopy of Calcium-Aluminium-rich Inclusions : Analog Material for Protoplanetary Dust? *The Astrophysical Journal*, 656(1) :615.
- Prinn, R. G. and Fegley, B. (1987). The Atmospheres of Venus, Earth, and Mars : A Critical Comparison. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 15(1) :171–212.
- Putnis, A. and Austrheim, H. (2010). Fluid-induced processes : metasomatism and metamorphism. *Geofluids*.
- Richet, P., Bottinga, Y., and Javoy, M. (1977). A Review of Hydrogen, Carbon, Nitrogen, Oxygen, Sulphur, and Chlorine Stable Isotope Fractionation Among Gaseous Molecules. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 5(1) :65–110.
- Richter, F. M., Janney, P. E., Mendybaev, R. A., Davis, A. M., and Wadhwa, M. (2007). Elemental and isotopic fractionation of Type B CAI-like liquids by evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(22) :5544–5564.
- Robert, F. (2001). The Origin of Water on Earth. *Science*, 293(5532) :1056–1058.

- Robert, F., Merlivat, L., and Javoy, M. (1979). Deuterium concentration in the early Solar System : hydrogen and oxygen isotope study. *Nature*, 282(5741) :785–789.
- Roberts, H. and Millar, T. J. (2000). Modelling of deuterium chemistry and its application to molecular clouds. *Astronomy and Astrophysics*, 361 :388–398.
- Ros, K. and Johansen, A. (2013). Ice condensation as a planet formation mechanism. *Astronomy & Astrophysics*, 552.
- Roskosz, M., Laurent, B., Leroux, H., and Remusat, L. (2016). Experimental investigation of irradiation-driven hydrogen isotope fractionation in analogs of protoplanetary hydrous silicate dust. *The Astrophysical Journal*, 832(1) :55.
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C., and Putnis, A. (2014). Coupled dissolution and precipitation at mineral–fluid interfaces. *Chemical Geology*, 383 :132–146.
- Sahijpal, S. and Goswami, J. N. (1998). Refractory Phases in Primitive Meteorites Devoid of 26Al and 41Ca : Representative Samples of First Solar System Solids? *The Astrophysical Journal Letters*, 509(2) :L137.
- Sakamoto, N., Seto, Y., Itoh, S., Kuramoto, K., Fujino, K., Nagashima, K., Krot, A. N., and Yurimoto, H. (2007). Remnants of the Early Solar System Water Enriched in Heavy Oxygen Isotopes. *Science*, 317(5835) :231–233.
- Scott, E. R., Keil, K., and Stöffler, D. (1992). Shock metamorphism of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(12) :4281–4293.
- Shu, F. H., Shang, H., and Lee, T. (1996). Toward an Astrophysical Theory of Chondrites. *Science*, 271(5255) :1545–1552.
- Simon, J. I., Hutcheon, I. D., Simon, S. B., Matzel, J. E. P., Ramon, E. C., Weber, P. K., Grossman, L., and DePaolo, D. J. (2011). Oxygen Isotope Variations at the Margin of a CAI Records Circulation Within the Solar Nebula. *Science*, 331(6021) :1175–1178.
- Simon, J. I., Young, E. D., Russell, S. S., Tonui, E. K., Dyl, K. A., and Manning, C. E. (2005). A short timescale for changing oxygen fugacity in the solar nebula revealed by high-resolution 26Al–26Mg dating of CAI rims. *Earth and Planetary Science Letters*, 238(3–4) :272–283.
- Simon, S. B., Krot, A. N., and Nagashima, K. (2019). Oxygen and Al-Mg isotopic compositions of grossite-bearing refractory inclusions from ^{26}Al -rich chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 54(6) :1362–1378.

- Slodzian, G. (1964). Étude d'une méthode d'analyse locale chimique et isotopique utilisant l'émission ionique secondaire. *Annales de Physique*, 13 :591–648.
- Slodzian, G., Chaintreau, M., and Dennebouy, R. (1986). Process and device for the ionic analysis of an insulating sample.
- Stephant, A., Remusat, L., and Robert, F. (2017). Water in type I chondrules of Paris CM chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 199 :75–90.
- Stöffler, D., Keil, K., and Edward R.D, S. (1991). Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(12) :3845–3867.
- Stolper, E. (1982). Crystallization sequences of Ca-Al-rich inclusions from Allende : An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(11) :2159–2180.
- Stolper, E. and Paque, J. M. (1986). Crystallization sequences of Ca-Al-rich inclusions from Allende : The effects of cooling rate and maximum temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(8) :1785–1806.
- Sylvester, P. J., Grossman, L., and MacPherson, G. J. (1992). Refractory inclusions with unusual chemical compositions from the Vigarano carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3) :1343–1363.
- Sylvester, P. J., Simon, S. B., and Grossman, L. (1993). Refractory inclusions from the Leoville, Efremovka, and Vigarano CV3 chondrites : Major element differences between types A and B, and extraordinary refractory siderophile element compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(15) :3763–3784.
- Taillifet, E., Baillié, K., Charnoz, S., and Aléon, J. (2014). Origin of Refractory Inclusion Diversity by Turbulent Transport in the Inner Solar Nebula. volume 45, page 2086.
- Tao, T., Ro, J., Melngailis, J., Xue, Z., and Kaesz, H. D. (1990). Focused ion beam induced deposition of platinum. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics Processing and Phenomena*, 8(6) :1826–1829.
- Thi, W.-F., Woitke, P., and Kamp, I. (2010). Warm non-equilibrium gas phase chemistry as a possible origin of high HDO/H₂O ratios in hot and dense gases : application to inner protoplanetary discs : High HDO/H₂O in warm dense gas. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 407(1) :232–246.
- Toppani, A., Libourel, G., Robert, F., and Ghanbaja, J. (2006). Laboratory condensation of refractory dust in protosolar and circumstellar conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(19) :5035–5060.

- Villanueva, G. L., Mumma, M. J., Bonev, B. P., DiSanti, M. A., Gibb, E. L., Bönhardt, H., and Lippi, M. (2009). A sensitive search for deuterated water in comet 8P/Tuttle. *The Astrophysical Journal*, 690(1) :L5–L9.
- Volkert, C. A. and Minor, A. M. (2007). Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining. *MRS Bulletin*, 32(5) :389–399.
- Waelkens, C., Boxhoorn, D. R., Habing, H. J., Heras, A. M., Kester, D. J. M., Lahuis, F., Morris, P. W., Roelfsema, P. R., Salama, A., Siebenmorgen, R., and Trams, N. R. (1996). SWS observations of young main-sequence stars with dusty circumstellar disks? page 4.
- Wang, H., Bell, R. C., Iedema, M. J., Tsekouras, A. A., and Cowin, J. P. (2005). Sticky Ice Grains Aid Planet Formation : Unusual Properties of Cryogenic Water Ice. *The Astrophysical Journal*, 620(2) :1027.
- Wark, D. A. and Lovering, J. F. (1977). Marker events in the early evolution of the solar system - Evidence from rims on Ca-Al-rich inclusions in carbonaceous chondrites. *Lunar Science Conference*, pages 14–18.
- Weisberg, M. K., McCoy, T. J., and Krot, A. N. (2006). Systematics and Evaluation of Meteorite Classification. In *Meteorites and the Early Solar System II*, pages 19–52.
- Wood, B. J., Smythe, D. J., and Harrison, T. (2019). The condensation temperatures of the elements : A reappraisal. *American Mineralogist*, 104(6) :844–856.
- Wooden, D. H., Charnley, S. B., and Ehrenfreund, P. (2004). Composition and evolution of interstellar clouds. In *Comets II*, pages 33–66.
- Xia, Q.-K., Dallai, L., and Deloule, E. (2004). Oxygen and hydrogen isotope heterogeneity of clinopyroxene megacrysts from Nushan Volcano, SE China. *Chemical Geology*, 209(1-2) :137–151.
- Yang, L. and Ciesla, F. J. (2012). The effects of disk building on the distributions of refractory materials in the solar nebula : Refractory objects transport in the solar nebula. *Meteoritics & Planetary Science*, 47(1) :99–119.
- Yang, L., Ciesla, F. J., and Alexander, C. M. (2013). The D/H ratio of water in the solar nebula during its formation and evolution. *Icarus*, 226(1) :256–267.
- Yoneda, S. and Grossman, L. (1995). Condensation of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquids from cosmic gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(16) :3413–3444.
- Yoshitake, M., Koide, Y., and Yurimoto, H. (2005). Correlations between oxygen-isotopic composition and petrologic setting in a coarse-grained Ca, Al-rich inclusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(10) :2663–2674.

BIBLIOGRAPHIE

- Yurimoto, H., Ito, M., and Nagasawa, H. (1998). Oxygen isotope exchange between refractory inclusion in Allende and solar nebula gas. *Science (New York, N.Y.)*, 282(5395) :1874–1877.
- Zanetta, P.-M., Le Guillou, C., Leroux, H., Zanda, B., Hewins, R., Lewin, E., and Pont, S. (2019). Modal abundance, density and chemistry of micrometer-sized assemblages by advanced electron microscopy : Application to chondrites. *Chemical Geology*, 514 :27–41.
- Zolensky, M., Barrett, R., and Browning, L. (1993). Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(13) :3123–3148.