

---

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Kasdi Merbah Ouargla

Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière

Département de Physique



Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**Doctorat en Sciences en:**

**Physique**

**Option: Physique des matériaux**

**Intitulée**

**Étude chimique et isotopique des alliages métalliques dans  
les météorites primitives**

**Présentée par: Meftah Nassima**

Soutenue publiquement le: **27/11/2016**

**Devant le jury de soutenance:**

Pr.	F. Khelfaoui	U.K.M. Ouargla	Président
Pr.	D. Belhai	U.S.T.H.B. Alger	Examineur
Pr.	A. Boukraa	U.K.M. Ouargla	Examineur
Dr.	K. Belakroum	U.K.M. Ouargla	Examineur
Pr.	E.H. Guedda	U.E.H.K. El-Oued	Rapporteur
Dr.	S. Mostefaoui	U.P.M.C. Paris	Co-rapporteur
Pr.	A. Jambon	U.P.M.C. Paris	Invité

**Année Universitaire : 2016/2017**

---



---

## Dédicace

*A Mes parents*

*A Mes frères*

*A Mes sœurs*

*A Mes Neveux*

*A Mes Nièces*

---

## *Remerciements*

*L*e travail présenté dans ce manuscrit est le fruit d'une collaboration scientifique trilatérale entre l'université d'Ouargla en Algérie, et l'Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTeP) sous la direction de monsieur Albert Jambon et l'institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPMC) à l'université de Pierre et Marrie Curie à Paris en France, sous la direction de monsieur le docteur Smail Mostefaoui. J'adresse mes vifs remerciements à ces trois institutions.

Je tiens dans un premier temps à exprimer ma gratitude envers mon directeur de thèse, Monsieur le professeur Guedda El Habib d'avoir assuré l'encadrement de cette thèse. Je le remercie pour son aide et son écoute durant les années de la thèse.

J'adresse ma plus profonde gratitude à monsieur le professeur Albert Jambon pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire ainsi pour m'avoir accordé sa confiance. Un immense merci pour vos conseils précieux, votre soutien et votre disponibilité tout au long de mon séjour à Paris.

Ainsi, je rends un grand hommage à monsieur le docteur Smail Mostefaoui, mon Co-encadreur. Sans lui je ne pourrai pas non plus entrer à ce monde fascinant, le monde des météorites. C'est l'occasion aujourd'hui pour moi pour le remercier sincèrement pour tout ce dont il m'a fait bénéficier et surtout pour la qualité de son encadrement.

En deuxième lieu, Je tiens à remercier infiniment tous les membres de jury; Mr. Khelfaoui F, Professeur de l'université d'Ouargla, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de gérer le jury de ma thèse et Mr. le professeur Boukraa A. et Mme. Belakroum K., de l'université d'Ouargla et Mr. Belhai D., professeur à l'université Houari Boumediene à

---

Alger, pour avoir accepté de faire partie du jury comme examinateurs et pour vos jugements.

Je me dois également de formuler les expressions de mes sincères remerciements à Emmanuel Jacquet, Maître de conférences à l'IMPMP, pour sa bonne humeur et ses conseils précieux qu'il a su me donner. Même lorsqu'il était à Toronto, il avait répondu à toutes mes questions. Egalement je remercie infiniment Sylvain Pont, Ingénieur responsable de l'EDX, pour sa gentillesse et pour l'aide qu'il m'a apportée lors de l'utilisation du MEB. Ainsi je suis reconnaissante à Adriana, ingénieur-assistante de la NanoSIMS à l'IMPMP, pour ses conseils et son assistance lors des séances de «l'autre MEB» et les discussions qu'on a partagées.

Je souhaiterais remercier tout le personnel de l'institut de Minéralogie, de physique de Matériaux et de Cosmochimie pour tous les bons et agréables moments qu'avec eux j'ai passés et qui, de ma mémoire, ne sauraient jamais s'effacer.

J'adresse mes sincères remerciements à F. Robert surtout pour les séances de la NanoSIMS, M. Gounelle de m'avoir permis de participer aux écoles doctorales, F. Guot et B. Zanda pour les prêts des échantillons.

Ainsi à tous les thésards et les postdocs que j'ai rencontrés et spécialement à Alice Stephant, Laurette Piani, malgré le fait qu'elle était au Japon mais elle n'a pas hésité à me fournir ses expériences, Frédéric, dont j'ai partagé le bureau pendant un an et demi. Frédéric je n'oublie jamais ta bonne humeur, tes conseils, ton soutien et tes discussions dans différents sujets, Noël, Rémi, Laurent, Kasia, Noémie, Maximilien, Loé, et aussi à mon cousin Ilyes.

Je souhaite présenter mes remerciements distingués aussi à tous mes collègues en Algérie, surtout à Rachida, Hanane, Ratiba, Mebarka, Hanane et Soria. A toutes les personnes qui m'ont aidée, soit de près soit de loin.

J'exprime ma reconnaissance à ma sœur et son mari à Paris pour m'avoir aidé et m'avoir soutenu pendant les moments difficiles depuis le début de mon séjour à Paris. Merci beaucoup.

---

*"Beni soit Dieu le meilleur des créateurs, et  
Louange à Dieu seigneur de l'univers."*

*Ibn Sina « Avicenne »*

---

## Étude chimique et isotopique des alliages métalliques dans les météorites primitives.

**Résumé :** Les chondrites non équilibrées sont des objets formés au début de la formation du système solaire et n'ont été que peu, ou pas, modifiés après leurs formations. L'étude de ce groupe peut nous renseigner sur les conditions physico-chimiques d'évolution des matériaux primitifs du système solaire. Cette étude consiste à développer une méthode analytique pour mesurer l'abondance des éléments en trace dans les deux phases adjacentes constituant les grains de métal dans des chondrites par l'utilisation de la NanoSIMS. La quantification des concentrations des éléments sidérophiles mineurs et en trace (Ni, Co, Cu, Pt, Ir, W, Rh, Au) dans la kamacite et la taenite des grains de Fe-Ni de Krymka (type LL3.2) et de Bremervörde (type H/L3.9) nous permettent au premier lieu de comprendre les processus responsables de la formation des ces grains de métal FeNi dans le système solaire. L'étude de la distribution des éléments en trace entre kamacite et taenite montre un état d'équilibre chimique atteint entre les deux phases dans tous les grains. Les diagrammes des rapports élémentaires [Élément]/[Ni] dans la kamacite et la taenite ont permis de contraindre la température de métamorphisme de Krymka d'environ  $446 \pm 9^\circ\text{C}$  et celle de Bremervörde de l'ordre de  $595 \pm 30^\circ\text{C}$ . Le coefficient de partage des éléments entre les deux phases est vraisemblablement gouverné par la taille du rayon ionique de l'état d'oxydation principale des éléments. En se basant sur la température de métamorphisme et sur le coefficient de diffusion du Ni dans le métal Fe-Ni, nous avons estimé le taux de refroidissement du corps parent de ces deux chondrites dans l'intervalle de 0.5-1K/Ma.

**Mots-clés:** Chondrites, métal FeNi, température d'équilibre, Métamorphisme thermique, coefficient de partage, éléments sidérophiles en trace, NanoSIMS, taux de refroidissement

---

## Chemical and isotopic study of the metallic alloys in primitive meteorites.

**Abstract:** Unequilibrated chondrites are objects formed early in the solar system and were only slightly altered after their formation. The study of this group informs us about the physical and chemical conditions of evolution of primitive materials in the solar system.

In this study, we developed an analytical method for measuring the abundance of trace elements in two adjacent constituent phases of metal particles in chondrites by using the NanoSIMS. The Quantification of the concentrations of minors and trace elements (Ni, Co, Cu, Pt, Ir, W, Rh, Au) in kamacite and taenite in Fe-Ni grains in Krymka (type LL3.2) and Bremervörde (type H /L3.9) allows us to point out the process responsible for the formation of metal in the solar system. The study of the distribution of trace elements between kamacite and taenite shows a completion of a state of chemical equilibrium between the two phases in all grains. The diagrams of elementary ratios [Element]/[Ni] in kamacite and taenite were used to constrain the metamorphic temperature of Krymka to about  $446 \pm 9^\circ\text{C}$  and for Bremervörde to about  $595 \pm 30^\circ\text{C}$ . The partition coefficients of the elements between the two phases are likely governed by the ionic radius of the main oxidation state of the elements. Based on the metamorphism temperature and the Ni diffusivity in Fe-Ni, we estimated the cooling rate of the parent body in the range of 0.5-1K/My for both chondrites.

**Keywords:** chondrites, FeNi metal, equilibrium temperature, thermal metamorphism, partition coefficient, siderophile trace element, NanoSIMS, cooling rates.



## دراسة كيميائية ونظائرية للسبائك المعدنية الموجودة في النيازك الأولية

**ملخص:** النيازك الغير مترزة هي أجسام تشكلت منذ بداية تكون المجموعة الشمسية ولم تتغير (أو تغيرت تغيرا ضئيلا) بعد تشكلها. تمكننا دراسة هذه الأجسام من تحديد الظروف الفيزيائية والكيميائية التي تطورت فيها المواد الأولية منذ بداية نشأة الكون.

في هذه الدراسة قمنا في البداية بتطوير طريقة تحليلية لقياس تركيز العناصر ذات التراكيز الضئيلة الموجودة في الطورين المتجاورين ألفا و غاما ( $\alpha$  و  $\gamma$ ) و المكونين لحبيبات الحديد FeNi الموجودة في النيازك و ذلك باستعمال مطيافية الكتلة NanoSIMS. ثم قمنا بـ :

● تكميم تركيز العناصر الكيميائية التالية: Ni, Co, Cu, Pt, Ir, W, Rh, Au في الطورين ألفا و غاما المكونة لحبيبات الحديد الموجودة في النيزك Krymka نوع(LL3.2) والنيزك Bremervörde نوع (H/L3.9) و الذي مكنتنا أولا من فهم العمليات المسؤولة عن تشكيل هذه الحبوب المعدنية FeNi في النظام الشمسي.

● كما أن دراسة توزيع العناصر ذات التركيز الضئيل بين الطورين ألفا و غاما أظهرت وجود اتزان كيميائي بين الطورين في جميع الحبوب المنتشرة في النيزكين الغير مترزين.

● المخططات البيانية للنسب (تركيز العناصر / تركيز عنصر النيكل) بين الطور ألفا و غاما مكنتنا من تحديد درجة حرارة التحول للنيزك Krymka و التي قدرت بـ  $446 \pm 9$  درجة مئوية و للنيزك Bremervörde قدرت بـ  $595 \pm 30$  درجة مئوية.

● تم التحقق أيضا من أن نصف القطر الأيوني لحالة الأكسدة الأساسية للعناصر الكيميائية يتحكم في معامل توزيع هذه العناصر بين الطورين.

● اعتمادا على درجة حرارة التحول و معامل انتشار عنصر النيكل Ni في الحديد حددنا سرعة تبريد الجسم الأم لهذين النيزكين في المجال 0.5-1 درجة لكل مليون سنة.

**الكلمات المفتاحية:** النيزك , الحديد FeNi , درجة حرارة الاتزان , التحول الحراري , معامل التوزيع , العناصر الضئيلة التركيز و سرعة التبريد.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iv</b>
<b>Résumé</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>viii</b>
<b>ملخص</b>	<b>ix</b>
<b>Table des matières</b>	<b>x</b>
<b>Table des figures</b>	<b>xiv</b>
<b>Table des tableaux</b>	<b>xviii</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I: Contexte Scientifique .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Généralité sur les chondrites: Sources d'informations</b>	
1.1. Introduction.....	6
1.2. La notion des météorites .....	6
1.3. Les chondrites .....	8
1.3.1. Classification des chondrites .....	11
1.4. Paramètres primaires de classification des chondrites.....	13
1.4.1. Composition chimique globale .....	13
1.4.2. Composition isotopique globale de l'oxygène .....	15
1.4.3. L'état d'oxydation .....	16
1.5. Paramètres secondaires de classification des chondrites .....	17
1.5.1. Le type pétrographique des chondrites .....	17
1.5.2. Les processus secondaires .....	18
1.5.2.1. L'altération aqueuse .....	18
1.5.2.2. Le métamorphisme thermique .....	19
1.5.3. Effet du métamorphisme sur les chondrites ordinaires type3 .....	19
1.6. Les principales compositions des chondrites.....	21

1.6.1. Les chondres.....	21
1.6.1.1. Les compositions minéralogiques des chondres.....	21
1.6.1.2. Classification texturale des chondres .....	22
1.6.1.3. Classification chimique des chondres.....	25
1.6.1.4. La formation des chondres .....	25
1.6.2. Les inclusions réfractaires .....	27
1.6.3. La matrice .....	29
1.6.4. Les nodules de métal et de sulfures.....	30
<b>2. Classifications des éléments chimiques .....</b>	<b>32</b>
2.1. Classifications de Goldschmidt.....	32
2.2. Classifications suivant la volatilité.....	33
2.3. Autre classification des éléments .....	33
2.4. Les éléments en trace .....	34
2.4.1. Le partage des éléments en trace entre deux phases coexistences .....	34
2.4.1.1. Le coefficient de partage .....	34
2.5. La diffusion dans les phases cristallines .....	37
2.5.1. Les lois de Fick.....	38
2.5.2. Le coefficient de la diffusion .....	38
2.5.3. Le coefficient de la diffusion dans le metal FeNi.....	39
<b>3. Problématique et méthodologie.....</b>	<b>40</b>
<b>Bibliographie du chapitre I .....</b>	<b>42</b>
<b>Chapitre II: Échantillons et protocoles analytiques.....</b>	<b>54</b>
1. Échantillons .....	54
2. Méthodes expérimentales .....	55
2.1. Les méthodes Pétrographiques.....	55
2.1.1. Microscopie optique (MO) .....	55
2.1.2. Microscope électronique à balayage (MEB) .....	56
2.2. Méthodes chimiques quantitatives .....	59
2.2.1. Microanalyse (EDS) .....	59
2.2.2. La microsonde électronique (Microsonde de Castaing) .....	59

2.3. Méthode d'analyse isotopique .....	61
2.3.1. Introduction.....	61
2.3.2. La NanoSIMS (50/50L) .....	62
2.3.3. Principe de la NanoSIMS.....	62
2.3.4. Le fonctionnement de la NanoSIMS .....	63
2.3.5. Caractéristiques analytiques de la NanoSIMS .....	68
3. La résolution de masse .....	70
4. Protocole analytique à la NanoSIMS .....	71

**Bibliographie du chapitre II.....75**

**Chapitre III: Histoire thermique du métal dans la chondrite Krymka**

<b>1. Introduction .....</b>	<b>77</b>
<b>2. Krymka: Résultats.....</b>	<b>78</b>
2.1. Étude pétrologie et chimique de la chondrite Krymka (LL3.2) .....	78
2.1.1. Les chondres .....	78
2.1.2. Le métal FeNi .....	83
2.1.2.1. Étude pétrologie .....	83
2.1.2.2. Étude chimique .....	86
2.1.2.3. Analyse des éléments en trace du métal FeNi .....	88
<b>3. Krymka: Discussion .....</b>	<b>91</b>
3.1. L'origine de métal FeNi.....	91
3.2. Partage des éléments entre la kamacite et la taenite et l'influence de leurs rayons ioniques.....	99
3.3. Corrélation entre les compositions de Kamacite et Taenite et leurs relations avec la température.....	103
<b>4. Krymka: Récapitulatif .....</b>	<b>107</b>

**Bibliographie du chapitre III..... 108**

**Chapitre IV: L'abondance des éléments traces dans le métal de  
Bremervörde (H/L3.9)**

<b>1. Aperçu.....</b>	<b>113</b>
<b>2. Bremervörde: Résultats.....</b>	<b>113</b>
<b>2. Etude pétrologique et minéralogique.....</b>	<b>115</b>
2.1. Les chondres.....	115
2.2. Le métal FeNi.....	117
<b>3. Distribution des éléments dans le métal .....</b>	<b>120</b>
3.1. Quantifications des abondances des éléments traces .....	120
3.2. Abondance des éléments dans le métal Fe-Ni.....	123
<b>4. Bremervörde: Implication .....</b>	<b>125</b>
4.1. Abondance chimique globale des grains de métal.....	126
4.1.1. Partage des éléments entre kamacite et taenite .....	129
4.1.2. La température de métamorphisme de Bremervörde.....	132
<b>5. Récapitulatif.....</b>	<b>135</b>
<b>Bibliographie du chapitre IV .....</b>	<b>136</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>141</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>144</b>

# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure (I-1):</b> Images représentent l'aspect général des deux types de météorites. a) montre une météorite de fer (météorite différenciées); b) montre la vue générale d'une chondrite contenue des billes sphériques (les chondres) et c) représente une météorite type pallasite.....	<b>7</b>
<b>Figure (I-2):</b> Schéma clarifie la classification des météorites.....	<b>8</b>
<b>Figure (I-3):</b> Image chimique d'une section de la chondrite CR PCA91082. On observe un assemblage d'objets typique d'une chondrite: chondres (chd), inclusion réfractaire (CAI), nodules métalliques (mt) et matrice à grains fins (matrix).....	<b>9</b>
<b>Figure (I-4):</b> Compositions chimiques des chondrites carbonées de type CI par rapport à la composition de la photosphère solaire.....	<b>10</b>
<b>Figure (I-5):</b> Profils de concentrations élémentaires normalisées à Mg et aux CI en éléments lithophiles (à gauche) et sidérophiles (à droite) pour les différents groupes de chondrites carbonées (en haut) et non carbonées (en bas).....	<b>14</b>
<b>Figure (I-6):</b> Compositions isotopiques de différents groupes des chondrites.....	<b>16</b>
<b>Figure (I-7):</b> Diagramme de Urey-Craig montrant les états d'oxydation des différents groupes de chondrites.....	<b>16</b>
<b>Figure (I-8):</b> Schéma mettant en évidence les types pétrographiques de chaque groupe de chondrite.....	<b>18</b>
<b>Figure (I-9):</b> Images en électrons rétrodiffuses illustrent les différentes textures des chondres.....	<b>24</b>
<b>Figure (I-10):</b> Modèle de formation des chondres de type I proposée par Libourel and Krot (2007).....	<b>27</b>
<b>Figure (I-11):</b> image représente une inclusion réfractaire de la chondrite carbonée Allende (en lumière polarisée).....	<b>28</b>
<b>Figure (I-12):</b> Schéma représente la séquence de la condensation des différentes phases.....	<b>29</b>
<b>Figure (I-13):</b> La structure des cristaux métalliques correspond à la kamacite (la phase $\alpha$ ) et la taenite (la phase $\gamma$ ).....	<b>30</b>
<b>Figure (I-14):</b> Diagramme de phase du système Fe-Ni à basse température.....	<b>31</b>
<b>Figure (I-15):</b> Classification de Goldschmidt des éléments.....	<b>32</b>
<b>Figure (I-16):</b> Température de condensation des éléments à 50% et distinction des éléments réfractaires, composant principal, modérément volatils et volatils.....	<b>37</b>

<b>Figure (I-17):</b> Diagramme résume les données expérimentales du coefficient de diffusion de Ni, Co et Cu dans la taenite.....	<b>39</b>
--	-----------

## Chapitre II

<b>Figure (II-1):</b> Images prises par microscopie optique d'une lame mince de Chainpur: a) image prise en lumière transmise, b) Image d'un grain de métal prise en lumière réfléchie, c) Image d'un grain du métal prise en lumière polarisée.....	<b>56</b>
<b>Figure (II-2):</b> Émissions secondaires MEB issue de l'interaction électrons-matière.....	<b>58</b>
<b>Figure (II-3):</b> Schéma présente la loi de Bragg.....	<b>60</b>
<b>Figure (II-4):</b> Schéma présentatif des émissions secondaires NanoSIMS lors d'impact d'un faisceau d'ion.....	<b>63</b>
<b>Figure (II-5):</b> Schéma représentant les différents composants de la NanoSIMS.....	<b>65</b>
<b>Figure (II-6):</b> Trajectoires des ions secondaires dans : a) le secteur électrostatique, b) le secteur magnétique.....	<b>67</b>
<b>Figure (II-7):</b> Spectre de masse (HMR) de la masse 17 obtenu par la NanoSIMS.....	<b>70</b>
<b>Figure (II-8):</b> Image de la NanoSIMS, La flèche bleue indique la direction du faisceau primaire, le vert le transfert d'ions secondaires dans le secteur magnétique.....	<b>74</b>

## Chapitre III

<b>Figure (III-1):</b> Image BSE de la section de la chondrite Krymka (LL3.2) étudiée.....	<b>79</b>
<b>Figure (III-2):</b> Images BSE des chondres dont les grains de métal a été analysés; les acronymes m: le métal, Ol: Olivine, Px: pyroxène, mes: mésostase et dusty Ol: olivine poussiéreux. Les grains de métal analysés sont entourés par des cercles pointés.....	<b>80</b>
<b>Figure (III-3):</b> Diagramme ternaire (Fs, En, Wo en at%) représente la composition des pyroxènes et la composition des olivines des silicates des chondres analysés dans Krymka... <b>82</b>	<b>82</b>
<b>Figure (III-4):</b> Cartographie chimique EDS en fausses couleurs du chondre 11ch1, V: le verre, m: le métal, Ol: l'olivine et Px: le pyroxène.....	<b>82</b>
<b>Figure (III-5):</b> Images BSE des grains de métal analysés par le EPMA et par la NanoSIMS dans la section du Krymka (grains des chondres et des grains externes). K: la kamacite (FeNi), T: taenite (FeNi) et S: le sulfure (FeS).....	<b>84</b>
<b>Figure (III-6):</b> Profils des concentrations de fer et de Nickel suivant la ligne qui traverse la kamacite-taenite-kamacite du grain 11ch1b.....	<b>85</b>
<b>Figure (III-7):</b> Cartographies chimiques EDS en fausses couleurs des grains de métal analysés.....	<b>86</b>
<b>Figure (III-8):</b> Diagramme représente la relation entre la teneur du Ni dans la kamacite et la	

taenite des grains de métal (les grains des chondres et les grains externes) mesurée par EMPA : a) avec la teneur du Co et b) avec la teneur du Cu mesurée par EMPA.....	<b>88</b>
<b>Figure (III-9):</b> Images ioniques du rapport élément/Fe pour chaque élément obtenu par la NanoSIMS du grain 1ch1a. La taille de chaque image est 15x15µm (128x128 pixel). Les zones rouge et orange représentent les zones riches en Ni (la taenite) et les zones bleu représentent les zones pauvres en Ni (Kamacite).....	<b>90</b>
<b>Figure (III-10):</b> Diagrammes illustrent les concentrations élémentaires en fonction de Nickel dans la kamacite et la taenite dans tous les grains de métal analysés.....	<b>94</b>
<b>Figure (III-11):</b> Schéma des concentrations d'Ir en fonction de ceux de Pt dans kamacite et taenite dans les grains de Krymka. La ligne continue représente le rapport Pt/Ir solaire.....	<b>96</b>
<b>Figure (III-12):</b> Les coefficients de partage des éléments entre kamacite et taenite dans Krymka en fonction de la diminution d'affinité vers la taenite dans l'ordre Cu <Ni <Rh <Pt <Ir <Co. Les valeurs individuelles sont tracées dans le diagramme supérieur et les valeurs moyennes dans le diagramme en dessous. Les erreurs sur les valeurs moyennes sont 1-sigma écarts-types.....	<b>100</b>
<b>Figure (III-13):</b> Les coefficients de partage d'éléments entre la taenite et la kamacite (valeurs moyennes) en fonction des rayons ioniques (en Picomètre) des états d'oxydation principale des éléments de coordination six fois. Les erreurs sont 1-sigma écarts-types.....	<b>102</b>
<b>Figure (III-14):</b> Diagrammes de rapports élémentaires/Ni entre kamacite et taenite de métal dans la chondrite Krymka. Les valeurs de pente, intersections, $\chi^2$ des lignes dans les diagrammes sont des paramètres de la régression appropriée des moindres carrés pondérés par les points de données.....	<b>104</b>

## Chapitre IV

<b>Figure (IV-1):</b> Image BSE de la section de la chondrite de Bremervörde H/L3, 9. Les cercles rouges contiennent les grains de métal analysés.....	<b>115</b>
<b>Figure (IV-2):</b> Image BSE de deux chondres de la section de la chondrite de Bremervörde H/L3,9.....	<b>116</b>
<b>Figure (IV-3):</b> Diagramme ternaire du pyroxène et diagramme de l'Olivine représente la composition chimique moyenne des pyroxènes et d'olivines des silicates de chondre 5ch1. ((Fs), (En) et (Wo) sont en at%).....	<b>116</b>
<b>Figure (IV-4):</b> Image BSE des grains de métal qui ont été analysés par EPMA et NanoSIMS.....	<b>117</b>
<b>Figure (IV-5):</b> Diagramme représente la teneur du Ni en fonction de la teneur du Co dans la	



kamacite et la taenite des grains de métal (les grains des chondres et les grains externes) mesurée par EMPA : a) en fonction la teneur du Co et b) en fonction la teneur du Cu mesurée par EMPA.....	<b>119</b>
<b>Figure (IV-6):</b> Diagramme montre la corrélation entre les rendements (Yield) ioniques de Fer et les autres éléments mineurs et traces dans les différents standards qui représentent une phase riche en Nickel (30% Ni et 51.5% Ni) et une autre pauvre en Nickel (NBS663, 661 et la météorite de fer Gibeon).....	<b>122</b>
<b>Figure (IV-7):</b> Abondances globales des éléments sidérophiles normalisée par l'abondance Ni et à CI dans les grains de métal. Les éléments sont arrangés suivant la diminution de la température de 50% de condensation.....	<b>126</b>
<b>Figure (IV-8):</b> Abondances moyennes des éléments sidérophiles normalisée par l'abondance de Ni et à CI dans les grains de métal. Les éléments sont arrangés suivant la diminution de la température de 50% de condensation .....	<b>127</b>
<b>Figure (IV-9):</b> Coefficients de partage des éléments entre la kamacite et la taenite dans Bremervörde. (a) présente les valeurs individuels dans chaque grain, (b) présente les valeurs moyenne des coefficients de partage. L'erreur sur la moyenne est l'écart type $1\sigma$ .....	<b>130</b>
<b>Figure (IV-10):</b> Coefficients de partage moyennes des éléments en fonction le rayon ionique de l'état d'oxydation principale pour chaque élément. L'erreur est l'écart type 1-sigma.....	<b>131</b>
<b>Figure (IV-11):</b> Diagrammes représentent les corrélations entre les rapports élémentaires [E]/[Ni] dans la kamacite et la taenite dans les particules métalliques de Bremervörde.....	<b>133</b>

# Liste des tableaux

## *Chapitre I*

---

<b>Tableau (I-1):</b> Proportions des différents composants en fonction des groupes de chondrites.....	<b>11</b>
<b>Tableau (I-2):</b> Rapports chimiques caractéristiques de différents groupes de chondrites.....	<b>15</b>
<b>Tableau (I-3):</b> Abondances des différentes classes de chondres dans les chondrites ordinaires. et critères de classifications des chondres.....	<b>22</b>
<b>Tableau (I-4):</b> Abondances de différentes classes des chondres dans les chondrites ordinaires.....	<b>23</b>

## *Chapitre II*

---

<b>Tableau (II-1):</b> Liste des échantillons utilisés dans ce travail.....	<b>55</b>
<b>Tableau (II-2):</b> Les principaux cristaux monochromatique utilisés en EPMA.....	<b>60</b>
<b>Tableau (II-3):</b> Standards utilisés pour calibrer les analyses de la microsonde électronique..	<b>61</b>
<b>Tableau (II-4):</b> La disposition en mode combiné de la configuration NanoSIMS-50.....	<b>71</b>
<b>Tableau (II-5):</b> Compositions chimiques des standards utilisés à la NanoSIMS.....	<b>72</b>
<b>Tableau (II-6):</b> La disposition en mode combiné de la configuration NanoSIMS-50.....	<b>73</b>
<b>Tableau (II-7):</b> Compositions chimiques des standards utilisés à la NanoSIMS.....	<b>73</b>

## *Chapitre III*

---

<b>Tableau (III-1):</b> Analyses représentatives des compositions chimiques moyennes du pyroxène et de l'olivine mesurés par l'EDS des silicates des quatre chondres dans la section. n.d : signifie "non détecté".....	<b>81</b>
<b>Tableau (III-2):</b> Compositions chimiques moyennes de Fe, Ni, Co et Cu mesurés par EMPA de la kamacite et la taenite de chaque grain métallique. Tous les teneurs sont par wt% ( $1\sigma$ c'est l'erreur sur la moyenne est calculée par: l'écartype/racine carré de N (N est le nombre des analyses dans chaque phase).....	<b>87</b>
<b>Tableau (III-3):</b> Concentrations des éléments mineurs et traces dans le métal de krymka mesurés	

par NanoSIMS. Les teneurs de Ni, Co, Cu sont en wt% et celles de Rh, Pt et l'Ir sont en ppm. F est le facteur de correction de la contribution de la kamacite sur la taenite. L'erreur est $2\sigma$ . * résultats obtenus par l'EDX.....	<b>89</b>
<b>Tableau (III-4):</b> Les valeurs de la fraction volumique de la taenite $X_t$ calculées pour chaque grain et les rapports élément/Ni global du grain correspondants (les teneurs de Ni, Co sont en % et celles de Rh, Ir, Pt sont en ppm).....	<b>95</b>
<b>Tableau (III-5):</b> L'état de l'oxydation des éléments et les rayons ioniques correspondants.....	<b>101</b>

### Chapitre IV

<b>Tableau (IV-1):</b> Compositions chimiques moyennes de Fe, Ni, Co et Cu mesurés par EMPA de la kamacite et la taenite dans chaque grain métallique dans Bremervörde. Toutes les teneurs sont par wt%. ( $1\sigma$ c'est l'erreur sur la moyenne est calculée par: l'écartype/racine carré de nombre des analyses).....	<b>118</b>
<b>Tableau (IV-2):</b> Concentrations des éléments mineurs et traces dans le métal de Bremervörde mesurés par NanoSIMS. Le Ni, Co, Cu sont en wt% et le W, Pt, Ir et le Au sont en ppm. L'erreur est $2\sigma$ .....	<b>123</b>
<b>Tableau (IV-3):</b> Concentrations globales des éléments mineurs et traces dans les grains de métal de Bremervörde mesurés par NanoSIMS. $X_t$ représente la fraction volumique de la taenite dans chaque grain analysé.....	<b>124</b>

# Introduction générale

Avant la formation du système solaire, notre galaxie était disposée comme un milieu interstellaire; un milieu rempli par de gigantesques nuages moléculaires denses ( $10^8$ - $10^{10}$  atomes/m<sup>3</sup>) et froids (T=10-30K), composés principalement d'hydrogène, d'hélium, de molécules organiques et également de poussières de silicates et de glaces.

Autour de 4,6 milliards années notre système solaire a commencé à se former dans une branche de la galaxie, la Voie lactée, quand une partie infime d'un nuage moléculaire de gaz interstellaire s'est effondrée sur elle-même sous l'effet de la gravité.

Suivant le modèle de la nébuleuse solaire, qui décrit la formation et l'évolution de notre système solaire, lors de l'effondrement de ces nuages (la nébuleuse), la conservation du moment angulaire de la nébuleuse le fait tourner plus rapidement. Tandis que la matière s'y condensait, les atomes sont rentrés en collision de plus en plus fréquemment. Le centre, où la plupart de la masse s'était accumulée, est devenu progressivement plus chaud que le disque qui l'entourait. L'action de la gravité, de la pression gazeuse, des champs magnétiques et de la rotation ont aplati la nébuleuse en un disque protoplanétaire en rotation entourant une proto-étoile dense et chaude.

Après 100 millions d'années, la pression et la densité de l'hydrogène au centre de la nébuleuse sont devenues suffisamment élevées pour que la proto-étoile initie la fusion nucléaire, accroissant sa taille jusqu'à ce qu'un équilibre hydrostatique soit atteint, l'énergie thermique contrebalançant la contraction gravitationnelle. A ce stade, notre Soleil est né. Les autres corps du système solaire sont formés à partir du reste du nuage de gaz et de poussière. Les modèles actuels les font se former par accrétion: initialement des grains de poussière en orbite autour de la proto-étoile centrale, puis des amas de quelques mètres de

diamètre formés par contact direct, lesquels sont rentrés en collision pour constituer des planétésimaux. A partir de là, leur taille a augmenté par collisions successives au cours des millions d'années suivants.

En Cosmochimie afin de bien comprendre les processus physico-chimiques mis en œuvre dans notre système solaire depuis l'effondrement du nuage moléculaire jusqu'à la formation des planètes, quatre approches complémentaires sont envisagées:

1) l'observation d'autres systèmes stellaires à des stades d'évolution voisins de celui de notre soleil naissant, 2) la modélisation numérique de certains processus physiques et chimiques survenus lors de la formation du système solaire, 3) la reproduction dans le laboratoire des processus et des environnements de formation des premiers solides dans la nébuleuse solaire et 4) l'étude chimique, pétrographique et isotopique des échantillons extraterrestres (e.g. les météorites, les micrométéorites, les IDPs: échantillons collectés dans la stratosphère terrestre...) qui ont expérimenté les différentes phases de l'évolution de notre système solaire. Notre travail s'inscrit dans la dernière approche.

Nous sommes intéressés par l'étude des météorites, des fragments d'astéroïdes ou de comètes, car ils représentent la matière primitive « originale » de notre système solaire. Cette matière primitive est la plus grande source de matériau extraterrestre auquel nous ayons accès.

L'étude des météorites primitives non métamorphisées, ou plus précisément les chondrites du type 3, est particulièrement intéressantes car ces roches ont enregistré et conservé les informations qui se sont déroulées dès les premiers instants de la formation de notre système solaire. Cette matière primitive n'a pas subi de processus de différenciation ni d'altération aqueuse sur leur corps parent astéroïdal contrairement aux achondrites ou même aux chondrites de types 1-2 ou 4-6.

Les chondrites sont un assemblage de quatre constituants majeurs:

- i) les inclusions réfractaires riche en Ca et Al (CAI); ces phases minérales semblent s'être formées par condensation d'un gaz nébulaire à haute température ( $T > 1500\text{K}$ ) et elles sont datées à  $\sim 4567$  Ma, ce qui en fait les plus anciennes phases formées dans notre système solaire.
- ii) Les chondres qui ont des sphères silicatées ayant une texture ignée. Elles sont formées par l'effet d'un échauffement brusque suivi par un refroidissement rapide.

iii) Le métal et les sulfures; le métal est dominé par la phase kamacite (alliage FeNi).

La formation et l'origine du métal restent un sujet débattu jusqu'à ce jour. iv) La matrice, qui constitue le ciment des chondrites, est abondante dans les chondrites carbonées et représente seulement quelques pourcent des constituants des chondrites ordinaires.

L'étude texturale, minéralogique, chimique et isotopique de ces différents composants chondritiques nous informe sur l'origine et la structure de ces objets et sur l'intensité des processus secondaires qui ont eu lieu sur les corps parents. Cependant l'origine de ces quatre composants reste encore mal comprise malgré la quantité considérable d'études faite sur ces compositions.

Les chondrites de types 3 ont subi en principe que peu ou pas de métamorphisme ou d'altération hydrothermale sur leur corps parent. Ces événements secondaires, hydrothermales ou métamorphisme thermique, ont plus ou moins marqué leurs matériaux selon les individus. Vu que ces événements présentent des intensités faibles, ils sont sans doute de courte durée et, les transformations qu'ils induisent se font sur des échelles micrométriques ou sub-micrométriques et par conséquent il est indispensable d'étudier ces variations par l'utilisation de techniques d'analyse ayant une résolution spatiale nanométrique.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de contraindre les conditions de formation du métal FeNi et les variations chimiques apportées au métal par un métamorphisme thermique modéré qui a engendré des transformations de faible ampleur. Les variations de distribution des éléments sidérophiles mineurs et traces dans les deux phases adjacentes (Kamacite/Taenite) de grains de métal FeNi ont été étudiées dans deux chondrites ordinaires de type 3: Krymka (type LL3.2) et Bremervörde (type L/H3.9). Ces mesures ont été effectuées grâce à la haute sensibilité et résolution spatiale de la NanoSIMS (Nano Secondary Ion Mass Spectrometry).

Le premier chapitre de ce travail est consacré à la description des chondrites en détaillant les caractéristiques pétrographiques, minéralogiques, chimiques et isotopiques des différents composants chondritiques puis les processus secondaires, le métamorphisme thermique et hydrothermal subi par les chondrites sur leur corps parent. Dans un second temps nous avons décrit le phénomène de diffusion chimique qui s'est produit pendant le métamorphisme thermique à petite échelle.

Dans le second chapitre nous présenterons les outils et les techniques qui ont été utilisés pendant ce travail. Nous y évoquerons notamment la NanoSIMS qui est un instrument primordial dans l'analyse chimique et isotopique des éléments-traces.

Le troisième chapitre porte sur les résultats expérimentaux concernant les quantifications et la redistribution des éléments chimiques en trace pendant le métamorphisme thermique dans le métal de la chondrite ordinaire Krymka. Nous évoquerons l'origine des grains de métal dans cette chondrite non-équilibrée puis estimerons la température du métamorphisme thermique.

Dans le dernier chapitre nous présentons les résultats obtenus sur une autre chondrite non-équilibrée Bremervörde (H/L 3.9). Nous estimerons la vitesse du refroidissement du corps parent de cette chondrite par la mesure du partage des éléments en trace entre les deux phases adjacentes constituant les particules métalliques.

# **Chapitre I**

## **Contexte scientifique**



# **1. Généralité sur les chondrites:**

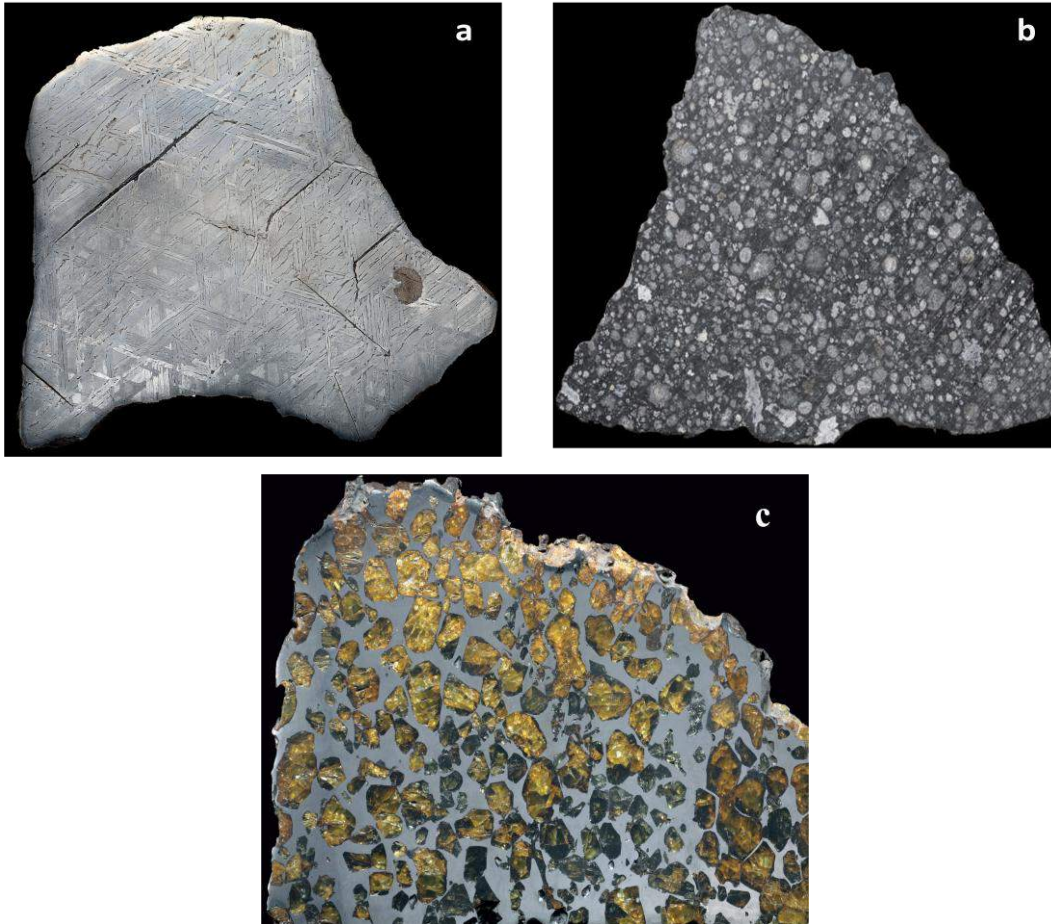
## **Source d'informations**

### **1.1. Introduction**

Environ  $78 \times 10^6$  Kg de matériel extraterrestre tombent chaque année sur terre [1]. La majeure partie est constituée de poussières, les micrométéorites, tandis que le nombre de météorites supérieures à 10g est estimé à 60 000 par an [2] dont seule une infime fraction est récupérée. L'étude en laboratoire de ces matériaux extraterrestres fournit des informations précieuses sur les conditions physico-chimiques précoces du système solaire et notamment sur les matériaux à l'origine du soleil et de son cortège planétaire [3, 4].

### **1.2. La notion de météorite**

Une météorite est un objet naturel définie comme un fragment de matière extraterrestre qui survit à la traversé de l'atmosphère et qui atteint la surface terrestre. Les plus grosses météorites ont une masse couramment de quelques kilogrammes, mais peuvent aussi atteindre plusieurs tonnes. La plupart des météorites collectées proviendraient de la ceinture principale d'astéroïdes située entre les planètes Mars et Jupiter [5, 6]; en revanche certaines météorites provenant de la Lune ou de la planète Mars, ont été identifiées également. Selon des critères chimiques et texturaux les météorites sont divisées en deux grandes catégories: les météorites non différenciées nommées chondrites, qui représentent plus de 90% de ces objets [7, 8], et les météorites différenciées (Fig. I-1).



**Figure (I-1):** Images représentant l'aspect général des deux types de météorites. a) météorite de fer (météorite différenciée); b) vue générale d'une chondrite contenant des billes sphériques (les chondres) et c) météorite de type pallasite [3, 9, 10].

Les météorites différenciées regroupent les météorites métalliques, métallo-pierreuses, les achondrites primitives et les achondrites (Fig. I-2) qui sont issues d'astéroïdes différenciés: leurs compositions chimiques et minéralogiques ne sont donc pas représentatives des phases initialement accrétées. En revanche, les chondrites (les objets primitifs) sont issues de corps parents non différenciés: elles présentent à peu de chose près la composition solaire. Elles sont ainsi susceptibles de renfermer des signatures dites primitives.

Les classifications plus fines des chondrites en classes, groupes et types pétrographiques sont fondées sur des critères de composition isotopique en oxygène, de chimie, de minéralogie et de pétrographie [7, 11, 12].

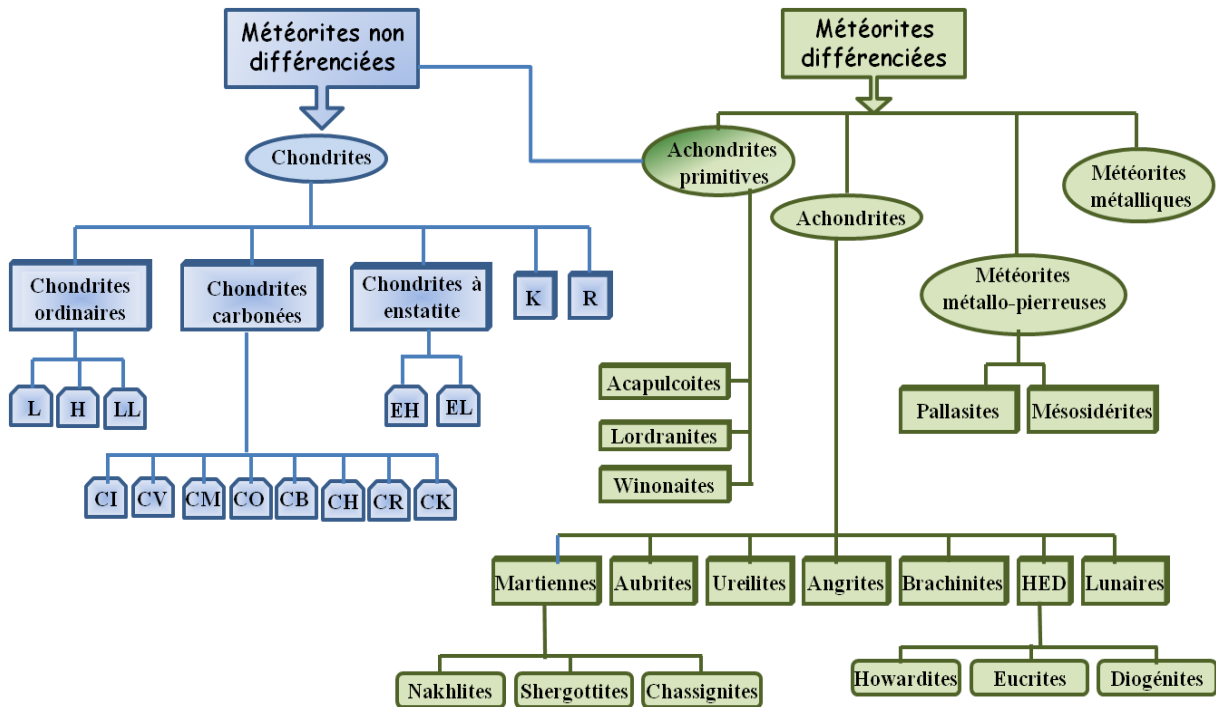


Figure (I-2): Schéma clarifiant la classification des météorites [5].

Dans ce chapitre, nous allons aborder les caractéristiques des différentes classes de chondrites puis la description des différents composants chondritiques et les critères de distinction des diverses classes et groupes de chondrites. Ensuite, nous évoquons les différentes sources de chaleur qui peuvent potentiellement avoir affecté les corps parents des chondrites.

### 1.3. Les chondrites

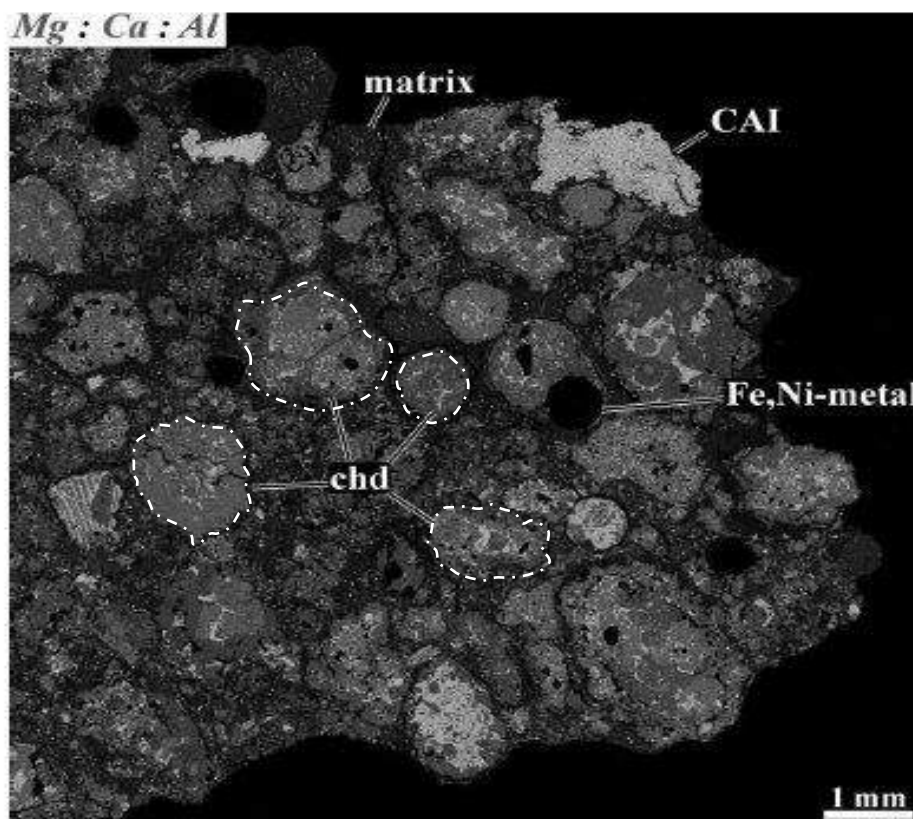
La majeure partie des météorites identifiées sur terre sont les chondrites. Ce type de météorites provient de corps parents formés tardivement ou trop petits et n'avaient pas subi un événement de fusion intense après leur formation.

Les chondrites proviennent d'astéroïdes non différenciés et par conséquent leurs compositions chimiques ne sont pas trop évoluées en comparaison avec celles de la photosphère du Soleil [13, 14, 15]. Elles sont la seule source disponible pour la compréhension de la nature de la nébuleuse solaire et sa condensation [18]. Cependant, un ensemble de ces chondrites (les chondrites les moins métamorphosées ou bien les moins altérées par l'activité aqueuse) est considéré comme le plus primitif car ses matériaux n'ont pas eu de modifications structurales ou chimiques. Cet ensemble conserve donc l'histoire thermique qui règne dans la nébuleuse.

Ainsi, on distingue parmi les compositions des chondrites des inclusions riches en Al et Ca formées durant la naissance du système solaire depuis 4.567Ga (1 Ga = 1 milliard d'années) [16, 17] ce qui signifie que ces objets sont formés avant la formation des planètes.

Les chondrites consistent en un assemblage hétéroclite de matériaux de haute et basse température formés dans la nébuleuse; elles contiennent habituellement des chondres (Fig. I-3, petites sphères silicatées).

Ces chondres sont enrobés dans une matrice formée d'un mélange de grains fins de silicates, d'oxydes, de métaux, de sulfures et de composés organiques. Au sein de cette matrice, sont parfois piégées des inclusions réfractaires CAI et des agrégats d'olivine amiboïdes (AOA) et des particules de métal (FeNi) et de sulfure (FeS). Ainsi, certains types de météorites non différenciées (majoritairement des chondrites carbonées) recèlent également des grains dits interstellaires ou pré-solaires [7, 19, 20].

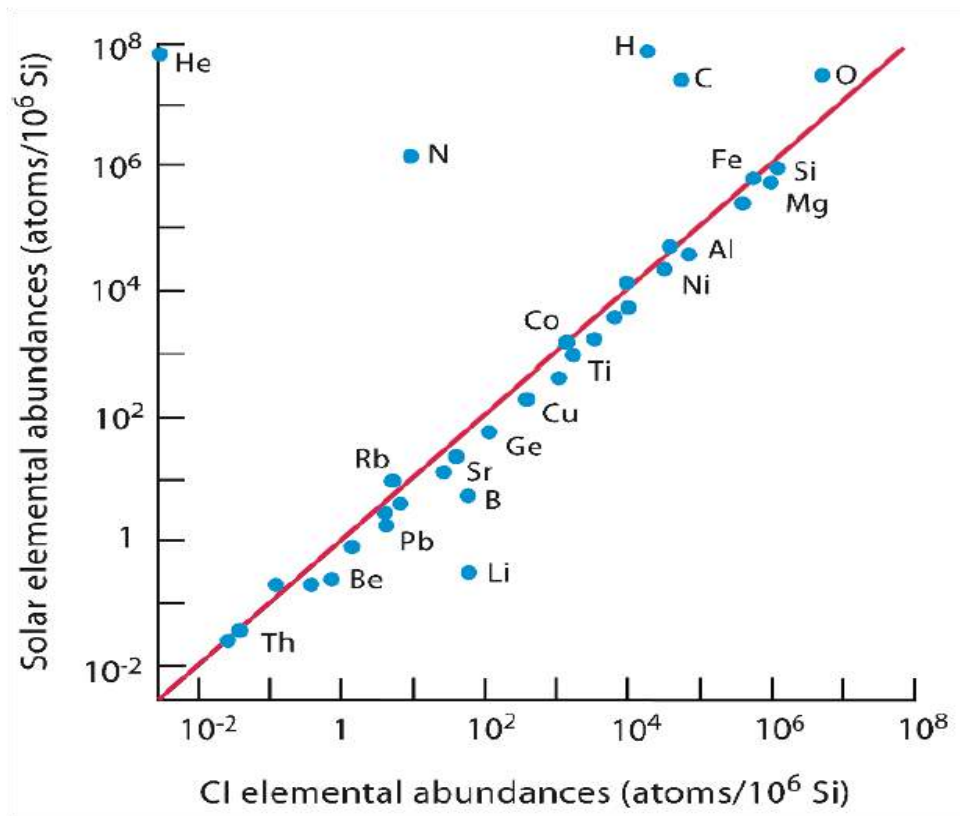


**Figure (I-3):** Image chimique d'une section de la chondrite CR PCA91082. On observe un assemblage d'objets typique d'une chondrite: chondres (chd), inclusion réfractaire (CAI), nodules métalliques (mt) et matrice à grains fins (matrix). Document tiré de [7].

Ces minuscules grains (carbures de silicium, graphite, diamant, silicates, oxydes...) ont été formés au voisinage d'étoiles puis éjectés dans le nuage moléculaire duquel le système solaire est issu. Ces grains se retrouvent incrustés dans la matrice des chondrites [19, 20].

Parmi les groupes de chondrites, il existe un type plus primitif nommé les chondrites type CI dont l'abondance en éléments non-volatils (Fig. I-4) est proche de celle de la photosphère solaire [1, 21, 22].

Ces chondrites sont des matériaux qui conservent la composition chimique et la structure des matériaux de la nébuleuse solaire. Elles sont chimiquement plus primitives que les autres types de chondrites qui sont appauvris des éléments modérément volatils (S, K, P,..) par rapport aux CI. Ainsi, chaque groupe de chondrites est caractérisé par un diagramme d'abondances élémentaires unique et bien défini.



**Figure (I-4):** Composition chimique des chondrites carbonées de type CI par rapport à la composition de la photosphère solaire [23, 24].

### 1.3.1. Classification des chondrites

Les chondrites sont en outre classées en groupes en se basant sur leur composition isotopique de l'oxygène, leur chimie, minéralogie, et pétrographie [25, 26, 27].

D'ailleurs les chondrites sont classées en trois classes principales: les chondrites carbonées (CC), ordinaires (OC) et à Enstatite (EC). De plus chaque classe renferme plusieurs groupes (Fig.I-2). L'abondance des différents constituants des chondrites peut varier considérablement d'un groupe de chondrites à l'autre (Tableau I-1). L'objectif de ces divisions est de classer les météorites en fonction de leur histoire de formation et en fonction des liens génétiques possibles entre les différentes classes.

**Tableau (I-1):** Proportions des différents composants en fonction des groupes de chondrites [25].

Classes	Groupe	Type	Inclusion réfractaires (vol.%)	Chondres (vol.%)	Fe-Ni (vol.%)	Matrice (vol.%)	Diamètre Moyen des chondres(mm)	exemple
<i>Carbonées</i>	CI	1	<0.01	<5	<0.01	95	-	Orgueil
	CM	1-2	5	20	0.1	70	0.3	Murchison
	CO	3	13	40	1-5	30	0.15	Ornans
	CV	2-3	10	45	0-5	40	1	Vigarano
	CK	3-6	4	15	<0.01	75	0.8	Karoonda
	CR	1-2	0.5	50-60	5-8	30-50	0.7	Renazzo
	CH	3	0.1	~70	20	5	0.05	ALH85085
	CB <sub>a</sub>	3	<0.1	40	60	<5	~5	Bencubbin
CB <sub>b</sub>	3	<0.1	30	70	<5	~0.5	QUE94411	
<i>Ordinaires</i>	H	3-6	0.01-0.2	60-80	8	10-15	0.3	Dhajala
	L	3-6	<0.1	60-80	3	10-15	0.5	Khohar
	LL	3-6	<0.1	60-80	1.5	10-15	0.6	Semarkona
<i>Enstatite</i>	EH	3-6	<0.1	60-80	8	<0.1-10	0.2	Quingzhen
	EL	3-6	<0.1	60-80	15	<0.1-10	0.6	Hvittis
<i>Autre</i>	K	3	<0.1	20-30	6-9	70	0.6	Kakangari
	R	3-6	<0.1	>40	<0.1	35	0.4	Rummuti

**1.3.1.1. Les chondrites carbonées:** Les chondrites carbonées sont les plus primitives et elles ont été nommées ainsi en raison de la teneur en carbone (les CI et les CM ont un aspect charbonneux). Maintenant cette classification est basée sur la composition isotopique en oxygène. Cette classe regroupe huit groupes [30]: CI, CM, CR, CH, CB, CV, CK et CO où la deuxième lettre se réfère à une chondrite typique dans les groupes, par exemple: **I**vuna pour les **CI** et **O**rnans pour les **CO**...etc. Elles sont en général caractérisées par:

- Une grande abondance de CAI, qui peut dépasser les 5% en vol [28].
- Une grande proportion de matrice (souvent >30% vol).
- Enrichissement en éléments lithophiles réfractaires par rapport au Si et aux abondances

solaires surtout dans les chondrites carbonées contenant les CAI [2].

- Un rapport Mg/Si solaire [2].

**1.3.1.2. Les chondrites ordinaires:** Les chondrites ordinaires sont ainsi nommées en raison du fait qu'elles sont les plus abondantes. Cette classe est subdivisée en trois groupes H, L et LL, selon le rapport de fer métallique sur le fer oxydé. Le nom de chaque groupe fait référence à l'abondance globale en fer, H pour «**H**igh», L pour «**L**ow» et LL pour «**L**ow en métal et **L**ow en Fe». Elles sont en général caractérisées par:

- Une faible abondance de CAI ( $\leq 0,1\%$  vol).
- Une faible proportion de matrice (souvent  $\leq 10-15\%$  vol).
- Appauvrissement en moyenne (facteur  $\leq 0,95$ ) des éléments lithophiles réfractaires par rapport au Mg et aux abondances solaires.
- Rapport Mg/Si est sub-solaire (inférieur du rapport solaire).

**1.3.1.3. Les chondrites à enstatite:** La prédominance de l'enstatite dans la minéralogie des chondrites à enstatite est à l'origine du nom de cette classe. Elles sont formées dans un milieu très réduit. Elles sont divisées en deux groupes: EH et EL. Le nom de chaque groupe, EH et EL, suit la même logique que pour les chondrites ordinaires. Les chondrites à enstatite se caractérisent par:

- Une très faible abondance de CAI ( $\leq 0,1\%$  vol).
- Une très faible proportion de matrice (souvent  $\leq 0,1-10\%$  vol).
- Appauvrissement en moyenne (facteur  $\leq 0,85$ ) des éléments lithophiles réfractaires par rapport au Mg et aux abondances solaires.
- Riches en métal (8-15% vol).
- Très pauvres en oxygène.

Deux autres classes complémentaires ont été rajoutées à ces catégories: les chondrites K (type de la chondrite Kakangari) et R (type de la chondrite Rumuruti).

## **1.4. Paramètres primaires de classification des chondrites**

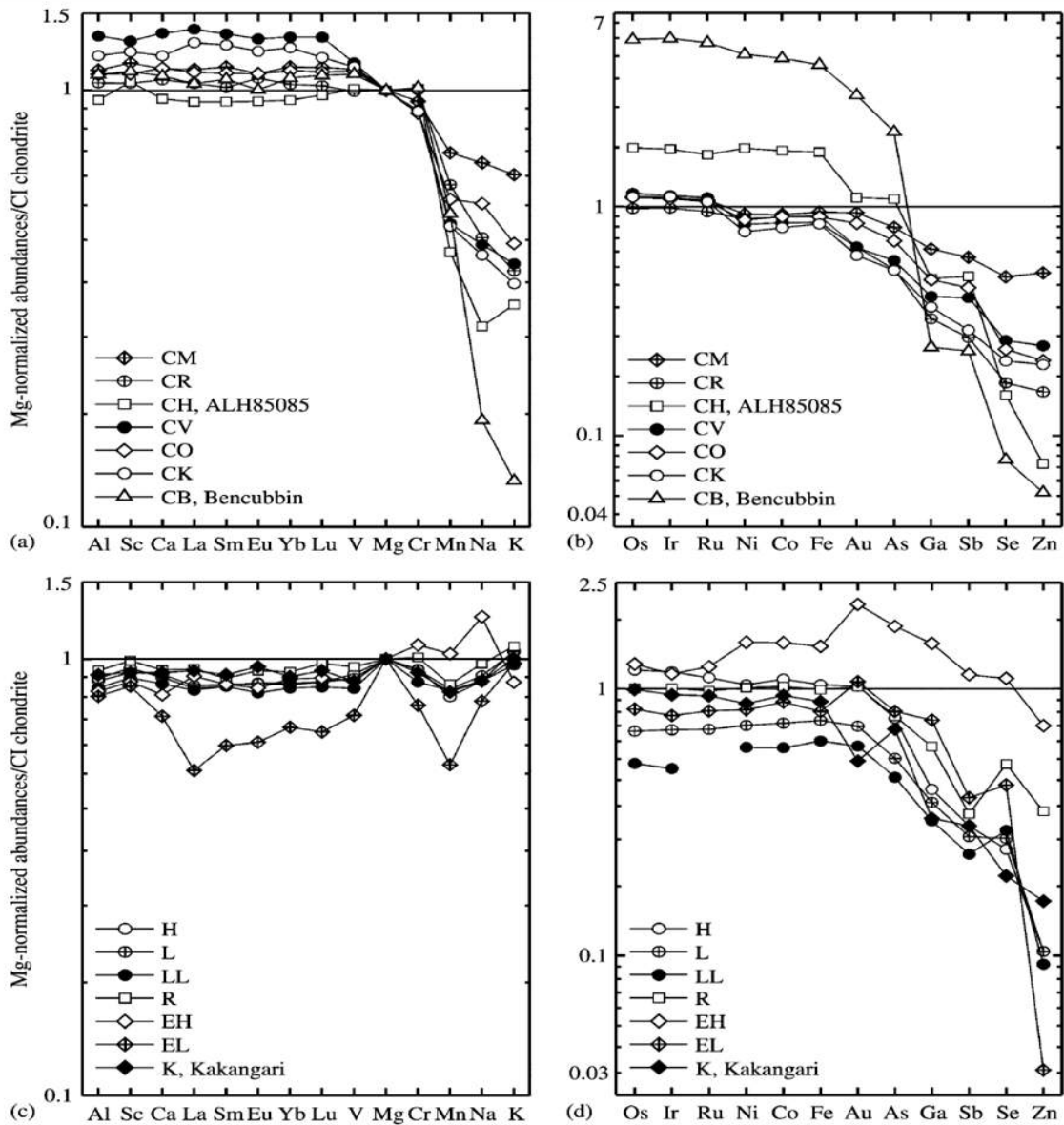
Les principaux critères primaires sont:

### **1.4.1. Composition chimique globale**

Les chondrites, et principalement les CI, ont des compositions chimiques globales, à l'exception des éléments les plus volatils comme (H, O, N, C et Li), semblables à celles de la photosphère solaire [29, 30]. De ce fait, les CI sont donc considérés comme les objets les plus primitifs du système solaire. Les différents groupes de chondrites présentent toutefois des concentrations élémentaires distinctes les unes des autres (Fig. I-5). Par comparaison aux CI, les CV sont enrichies en éléments lithophiles réfractaires (Ca, Al, terres rares, Hf, Ta, Th, U...) et toutes les autres CC appauvries en éléments lithophiles volatils (alcalins, halogènes, H, C,...), la forme des spectres d'abondance des éléments sidérophiles et chalcophiles étant quant à elle contrôlée par le degré de volatilité de ces éléments. Les spectres d'abondance des chondrites ordinaires, des chondrites de type R et de type K sont quasiment plats et montrent des appauvrissements en éléments lithophiles réfractaires.

Parmi tous les groupes de chondrites, les abondances les plus faibles en éléments calchophiles ont été mesurées dans les chondrites à enstatite EL.





**Figure (I-5):** Profils de concentrations élémentaires normalisées à Mg et aux CI en éléments lithophiles (à gauche) et sidérophiles (à droite) pour les différents groupes de chondrites carbonées (en haut) et non carbonées (en bas). D’après [7].

Comme paramètres de l'appauvrissement en volatils, il est pratique d'utiliser les rapports d'un élément réfractaire/volatile (e.g. Al/Mn), en fonction du rapport d'un élément sidérophile/lithophile (e.g. Zn/Mn) permettant de discriminer les différents groupes de chondrites Tableau (I-2).

**Tableau (I-2):** Rapports chimiques caractéristiques de différents groupes de chondrites [27].

Groupe	Mg/Si	Ca/Si	Fe/Si
CI	1.05	0.064	0.86
CM	1.05	0.068	0.60
CO	1.05	0.067	0.77
CV	1.07	0.084	0.76
H	0.96	0.05	0.81
L	0.93	0.046	0.57
LL	0.94	0.049	0.52
EH	0.77	0.035	0.95
EL	0.83	0.038	0.62

### 1.4.2. Composition isotopique globale de l'oxygène

L'étude des variations de la composition isotopique de l'oxygène des chondrites nous renseigne sur la nature des processus physico-chimiques qui ont eu lieu lors de la formation du système solaire et lors de l'évolution des corps parents de ces météorites [31].

L'oxygène a trois isotopes stables dans notre système solaire:  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ . Sur le diagramme à trois isotopes, on présente  $\delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$  (Fig. I-6), "δ" exprime la déviation de la composition isotopique de l'oxygène par rapport à un standard terrestre SMOW (Standard Mean Ocean Water):

$$\delta^{17}\text{O} \left( \text{‰} \right) = \left( \frac{(^{17}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{échantillon}}}{(^{17}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} - 1 \right) * 1000 \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O} \left( \text{‰} \right) = \left( \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{échantillon}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} - 1 \right) * 1000 \quad (2)$$

Sur ce diagramme (Fig. I-6) la droite de fractionnement terrestre TF présente une pente de 0.52. Les rapports isotopiques de l'oxygène de la plupart des chondrites ne se placent pas sur cette droite, ce qui indique que des fractionnements indépendants de la masse (processus qui ont lieu dans la nébuleuse) sont préservés dans les objets primitifs.

Les chondrites carbonées (à l'exception des CI et des CM) s'alignent sur une droite de pente égale à 1 environ (appelé CCAM), les chondrites ordinaires sont situées au-dessus de la ligne TF tandis que les chondrites à enstatite sont sur la droite TF.

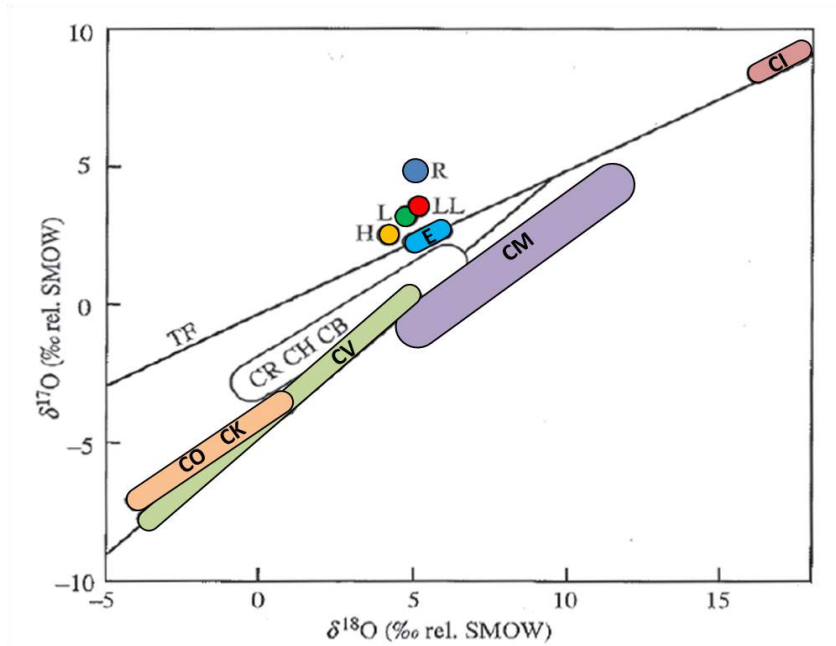


Figure (I-6): Compositions isotopiques des différents groupes de chondrites [32, 33].

### 1.4.3. L'état d'oxydation

L'état d'oxydation de chaque groupe de chondrite peut être représenté dans un diagramme dit d'Urey-Craig (Fig. I-7). Ce diagramme compare les teneurs de fer sous forme réduite (Fe sous forme de métal et sulfure) avec les teneurs de fer sous forme oxydée (silicates et oxydes (Fe<sup>+2</sup> et Fe<sup>+3</sup>)).

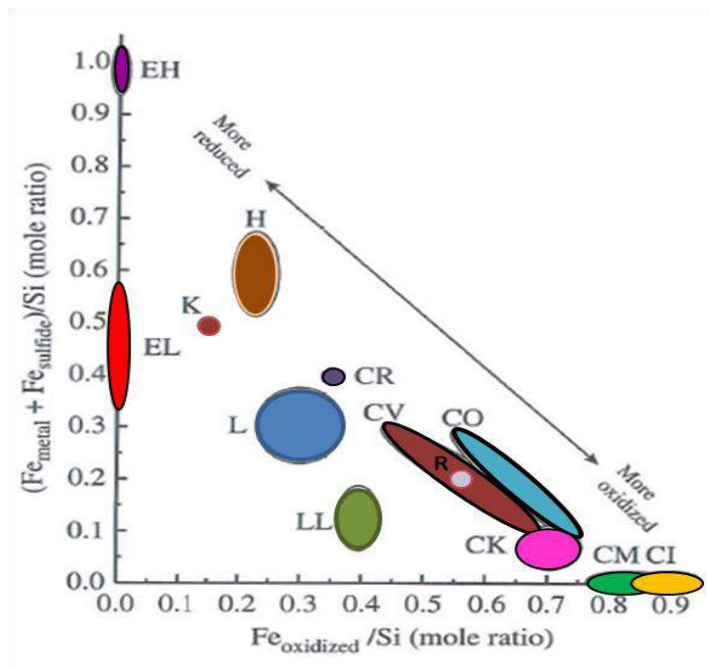


Figure (I-7): Diagramme d'Urey-Craig montrant les états d'oxydation des différents groupes de chondrites [8].

L'état d'oxydation diminue des chondrites carbonées aux chondrites ordinaires et aux chondrites à enstatite. Au sein des chondrites ordinaires, il augmente des classes chimiques H à L à LL. En revanche, au sein des chondrites carbonées, le fer est plutôt oxydé et l'état d'oxydation augmente dans l'ordre suivant: CB-CR-CO-CV-CK-CM-CI [7]. Il est important de noter que ce paramètre de classification reflète l'état d'oxydation global d'une chondrite et non de ses différents composants, en particulier pour les types dans lesquels les constituants ne sont pas équilibrés.

## **1.5. Paramètres secondaires de classification des chondrites**

Tous les groupes de chondrites, même les plus primitives, ont subi des processus secondaires dans leur corps parent, qui engendrent des modifications texturales et minéralogiques. On note que les principaux processus post-accrétion sont les chocs, le métamorphisme thermique et l'altération aqueuse.

### **1.5.1. Le type pétrographique des chondrites**

Van Schmus and Wood (1967) [34] ont introduit une échelle définissant 6 types pétrographiques, en supposant que le métamorphisme thermique est d'intensité croissante du type 1 vers le type 6 [25]. Ainsi, McSween (1979) [35] a introduit une nouvelle définition des types pétrographiques prenant en compte à la fois l'altération aqueuse et le métamorphisme thermique en conservant les six types pétrographiques: de 1 et 3, ces chiffres désignent la décroissance de l'altération aqueuse à des températures inférieures à 100°C [36] et de 3 à 6 désignent l'augmentation du degré de métamorphisme thermique d'environ 500 à 900 °C [37] (Figure I-8), qui se traduit par une déshydratation, une cristallisation des minéraux résultants et une équilibration progressive de la roche. Un type 7 a été introduit pour les chondrites les plus recristallisées.

Les chondrites du type 3 sont les plus primitives du point de vue textural, car les moins transformées; elles caractérisent des météorites texturalement, chimiquement et isotopiquement non équilibrées. Depuis on a constaté que les chondrites du type pétrologique 3 ont pu également subir un léger métamorphisme qui est alors noté par un chiffre allant de 3.0 à 3.9 par pas de 0.1 [38]. Les critères utilisés pour cette classification subtile sont encore discutés.

### 1.5.2. Les processus secondaires

#### 1.5.2.1. L'altération aqueuse

La plupart des chondrites, qui sont considérées comme des objets primitifs, sont modifiées par divers processus secondaires sur leur corps parent. La présence de certains minéraux secondaires dans les différents groupes de chondrites indique que ces dernières ont subi une altération aqueuse à basse température [39, 40, 41], qui engendre la formation de phyllosilicates hydratés (généralement des serpentines  $(Mg,Fe,Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$  et smectites), qui peuvent être associées à des carbonates, des sulfates, des oxydes et des sulfures secondaires [42, 43].

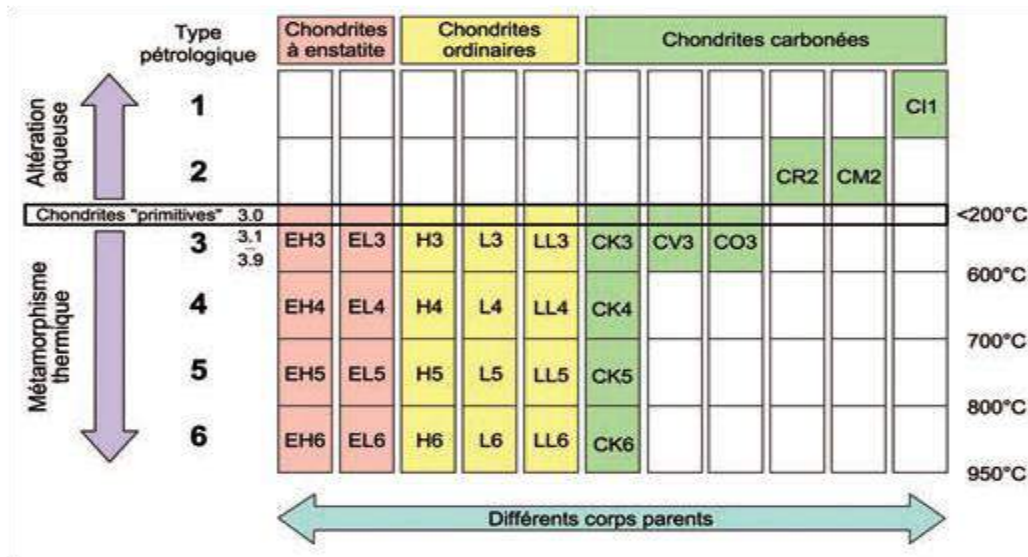


Figure (I-8): Schéma mettant en évidence les types pétrologiques de chaque groupe de chondrite [44, 45].

Les observations minéralogiques, pétrographiques et isotopiques suggèrent que ce processus se fait à partir d'une solution aqueuse et sous différentes conditions (T, P,  $f(O_2)$ ) et rapport eau/roche [46]. La datation isotopique des minéraux secondaires par ( $^{26}Al$ - $^{26}Mg$ ,  $^{53}Mn$ - $^{53}Cr$ ,  $^{129}I$ - $^{129}Xe$ ) indique que l'altération a commencé de 1-2 M.a. après la formation de CAIs, et a duré jusqu'à 15 M.a [47]. Plusieurs processus ont été proposés pour expliquer l'existence des phases d'altération dans les chondrites. Il s'agit essentiellement des quatre processus suivants:

- 1- Réaction de condensats anhydres, phases à haute température, avec de l'eau en phase vapeur lors du refroidissement de la nébuleuse jusqu'à 375K [48].

- 2- Hydratation des poussières anhydres dans les régions glacées de la nébuleuse lors du passage des ondes de choc [49].
- 3- Altération dans de petits corps solides, par la suite ces corps sont cassés et les phases hydratées ont alors été mélangées avec des phases inaltérées au sein du corps parent final astéroïdal (pré-accrétion altération) [50, 51].
- 4- Altération sur les corps parents astéroïdaux [52, 53].

Les classes CI, CM et CR de chondrites sont majoritairement classées 1 et 2 en raison de leur fort degré d'altération (Fig. I-8). Des traces d'altération aqueuses sont visibles dans les chondrites ordinaires les moins équilibrées, telles que Semarkona (LL3.0), Bishunpur (LL3.1) et Chainpur (LL3.4). Les effets de l'altération sont plus largement développés dans les matrices de ces chondrites.

### **1.5.2.2. Le métamorphisme thermique**

Le métamorphisme thermique est un processus secondaire qui affecte également la majorité des classes de chondrites sur leur corps parent, et ses effets jouent un rôle majeur dans les systèmes de classification des chondrites [25]. Parmi les changements induits par le métamorphisme thermique: la maturation texturale et la recristallisation, l'équilibre minéral, la destruction des minéraux primaires et la croissance des minéraux secondaires [54]. On pense que la source de chaleur la plus importante pour le métamorphisme des chondrites était la chaleur provenant de la désintégration d'isotopes radioactifs à courte durée de vie comme  $^{26}\text{Al}$ , et dans une moindre mesure le  $^{60}\text{Fe}$  [25].

Le choc pourrait convertir l'énergie cinétique en énergie thermique, mais cette source est insuffisante pour les astéroïdes plus petits que quelques centaines de kilomètres, car la force gravitaire est alors très faible [55]. Des sources de chaleur externes telles que l'induction électromagnétique produite par le vent solaire ont également été suggérées [56].

Le métamorphisme affecte beaucoup plus les chondrites ordinaires à enstatite (Fig. I-8).

Parmi les chondrites carbonées seules les CK présentent des types nettement métamorphiques.

### **1.5.3. Effet du métamorphisme sur les chondrites ordinaires type 3**

Les chondrites ordinaires type 3 sont les chondrites dites non équilibrées. Bien que ce type soit souvent considéré comme non métamorphique, il montre une large gamme d'effets métamorphiques, de faible intensité. En se basant sur le degré de cristallisation et l'homogénéisation des compositions d'olivine dans la matrice des chondrites ordinaires du

type 3, Huss et al. (1978, 1981) ont tenté d'organiser ce type [57, 58]. En 1980, Sears et al. ont découvert que la thermoluminescence globale est un excellent indicateur de métamorphisme dans le type 3 des chondrites ordinaires; ils ont utilisé ce paramètre pour définir les sous-types pétrographiques 3.0-3.9 [59, 60]. Les chondrites ordinaires du type 3 sont probablement chauffées autour de la température 400-600C° pendant 10<sup>6</sup> années [61].

On résume les effets du métamorphisme thermique sur les différentes compositions:

**a) La thermoluminescence (TL):** TL est un phénomène physique qui se traduit par la propriété qu'ont certains cristaux d'émettre de la lumière lorsqu'on les chauffe, à condition qu'ils aient été au préalable soumis à une irradiation naturelle ou artificielle. Les différences de sensibilité de (TL) entre les chondrites ordinaires type 3 sont principalement dues à la cristallisation des feldspaths au cours du métamorphisme, principalement par dévitrification du verre des chondres [59], mais aussi par l'intermédiaire de recristallisation de la matrice [58].

**b) La matrice à grain fin:** Dans les types pétrologiques plus élevés que 3.2 la recristallisation des grains de la matrice augmente avec le degré du métamorphisme et les olivines deviennent plus homogènes. Ainsi, la variabilité de la teneur en Fayalite diminue. Avec l'augmentation du type pétrologique, le plagioclase et la chromite nucléent et croissent, et les petits grains de sulfure et de Fe-Ni qui sont abondants dans la matrice du type 3.0 des chondrites ordinaires se fondent en grains plus gros de métaux et de sulfures [62]. Les abondances des grains pré-solaires sont également fortement corrélées avec le type pétrologique des météorites [63].

**c) La matrice des chondrites:** La mésostase des chondres de type 3 se compose généralement de verre feldspathique. La composition de la mésostase des chondres change fortement lors du métamorphisme. La teneur en Fayalite (Fa) de l'olivine devient de plus en plus uniforme et converge vers la valeur des chondrites équilibrées du même groupe. La diminution de la teneur en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de l'olivine des chondres de type II est un indicateur sensible du métamorphisme, elle peut passer sous la limite de détection dans le type 3.6-3.8 [64].

**d) Le métal:** Dans les chondrites ordinaires type 3.0 ; P, Si et Cr se trouvent en solution solide dans certains grains métalliques Fe-Ni de chondres de type I [65], des inclusions de phosphures et de silicates peuvent se former dans le métal. Les concentrations de Ni et Co du métal deviennent plus uniformes, et les concentrations moyennes ont tendance à augmenter [66]. Le Nickel dans les grains de taenite est non zoné dans les types 3.0-3.1. Ainsi, pendant le métamorphisme le Ni diffuse de la kamacite vers la taenite. D'après les profils de

concentration de Ni entre la kamacite et la taenite, on peut estimer la vitesse de refroidissement des chondrites [67].

## **1.6. Les principales compositions des chondrites**

Les quatre composants principaux des chondrites : les chondres, les inclusions réfractaires, le métal et la matrice, seraient formés à différents endroits du disque et à des moments différents, avant d'être accrétés dans les corps parents des chondrites. Ces composants sont caractérisés par:

### **1.6.1. Les chondres**

Les chondres sont de petites sphérules et agrégats partiellement cristallisés. Ils sont composés principalement de minéraux silicatés de haute température. Ils ont subi des températures atteignant 1500-1900C° [68]. Ils représentent jusqu'à 80% du volume total des chondrites (à l'exception des groupes CI). Leur forme idéalement sphérique, leur texture ignée ainsi que la présence de verre indiquent qu'à un moment au cours de leur histoire les chondres ont été fondus ou partiellement fondus [69, 70, 71]. Leur taille varie entre ~0.01 et 10 mm; la taille moyenne et les proportions des chondres varient d'un groupe de chondrites à un autre [72, 73].

#### **1.6.1.1. La composition minéralogique des chondres**

Les chondres ont une minéralogie très simple puisqu'ils sont composés majoritairement et dans des proportions relatives variables d'olivine (Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, d'orthopyroxène (Fe, Mg)SiO<sub>3</sub> et de clinopyroxène (Fe, Mg, Ca)SiO<sub>3</sub>. Ces minéraux majeurs sont souvent accompagnés de plusieurs minéraux accessoires tels que le plagioclase (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ou NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), le spinelle (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), la chromite (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), la troilite (FeS) et la kamacite (FeNi) (Tableau I-3) [74, 75]. Entre ces minéraux, on retrouve une phase vitreuse ou microcristallisée appelée mésostase, également présente en proportions variables [13, 76].



**1.6.1.2. Classification texturale des chondres**

Gooding et Keil (1981) [77] ont classifié pétrographiquement les chondres en trois groupes suivant leurs textures et leurs minéraux dominants:

- a- **Les chondres à texture porphyrique:** reconnus par la présence de phénocristaux d’olivine et d’orthopyroxène entourés d’une mésostase vitreuse ou microcristallisée (figure I-9-a). Ce groupe est subdivisé en fonction de la minéralogie par: Les chondres porphyriques à olivine (**PO**) lorsque le rapport volumique olivine/pyroxène est >10, ce type représenté 23% des chondres; porphyriques à pyroxène (**PP**): lorsque le rapport pyroxène/olivine est supérieur à 10, elle représente 10% des chondres et les chondres porphyriques à olivine et pyroxène (**POP**) lorsque les abondances d’olivine et de pyroxène sont entre ces deux extrêmes (Tableau I-3)

**Tableau (I-3):** Abondance des différentes classes de chondres des chondrites ordinaires. et critères de classification des chondres [77, 78, 79].

Classification texturale		
Abréviation	Abondances Dans les OC	Texture
<b>POP</b>	47-52%	Porphyrique à olivines et pyroxène
<b>PO</b>	15-27%	Porphyrique à olivines (ratio >10)
<b>PP</b>	9-11%	Porphyrique à pyroxène (ratio >10)
<b>RP</b>	7-9%	Pyroxène radiés
<b>BO</b>	3-4%	Olivine barrées
<b>CC</b>	3-5%	Cryptocristallin
<b>GOP</b>	2-5%	Granulaire à olivine et pyroxène
<b>M</b>	<1%	Métallique
Classification chimique		
Type composition	Sous-type	Abondances des silicates
<b>I Pauvre en FeO</b> (Fo, En>90)	A	Olivine>80% vol
	AB	Intermédiaire
<b>II Riche en FeO</b> (Fo, En<90)	B	Pyroxène>80% vol

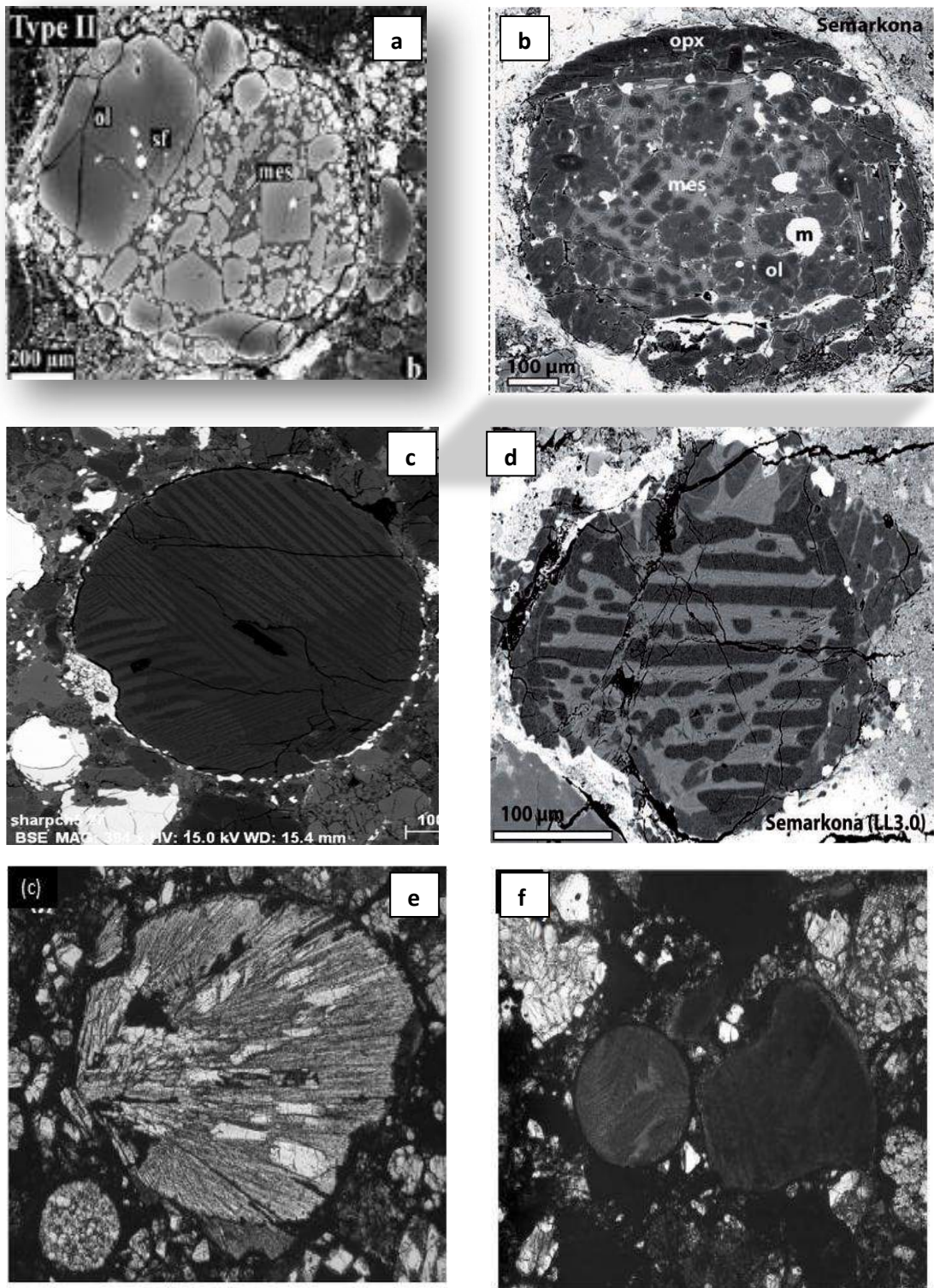
- b- Les chondres à texture non porphyrique:** sans phénocristaux, sont subdivisés en chondres à pyroxène radial (**RP**), à olivine barrée (**BO**) et chondre cryptocristallin (**C**). Les chondres barrés sont constitués quasiment de lattes parallèles d'olivines (Fig. I-9-b) et les chondres radiés sont formés d'éventails de pyroxènes avec un ou plusieurs points de départ en périphérie des chondres (fig. I-9-c).
- c- Les chondres à olivines et pyroxènes granulaires (GPO):** Les chondres granulaires sont constitués de cristaux jointifs d'olivine et de pyroxène de très petite taille, dans une mésostase vitreuse.
- d- Les chondres métalliques:** sont des assemblages de Fe-Ni métal avec de la troilite (FeS) et quelques autres minéraux accessoires tels que la schreibersite.

Les abondances des différentes classes de chondres dans les chondrites ordinaires (OCs) sont données dans le tableau ci-dessous.

Ces différences texturales seraient liées aux régimes thermiques durant les épisodes de fusion des chondres. Ainsi, une fusion partielle conduira à des chondres porphyriques, par contre une fusion totale donnera des chondres radiées et barrées [80, 81].

**Tableau (I-4):** Abondances de différentes classes de chondres dans les chondrites ordinaires.

Abréviation	POP	PO	PP	RP	BO	CC	GOP	M
Abondance dans les OCs	47-52%	15-27%	9-11%	7-9%	3-4%	3-5%	2-5%	<1%



**Figure (I-9):** Images en électrons rétrodiffusés illustrant les différentes textures des chondres [78].

**1.6.1.3. Classification chimique des chondres**

Les chondres présentent une grande diversité de textures et de compositions chimiques. McSween (1977b) [82] distingue deux types de chondres en se basant sur leurs compositions chimiques: les chondres de type I, ou chondres réduits, sont pauvres en FeO et en volatils et riches en Fe avec un rapport  $Mg/(Mg + Fe) < 90\%$  ; et les chondres de type II (les chondrites oxydées) sont riches en FeO avec un rapport  $Mg/(Mg + Fe) > 90\%$  [83] .

Il est indispensable de comprendre l'origine de ces billes silicatées car, elles forment presque 80% vol de la plupart des chondrites.

**1.6.1.4. La formation des chondres**

L'origine des précurseurs des chondres, les âges des chondres, leur taille, leur abondance et leur histoire thermique, sont autant de questions qui restent à ce jour mal comprises. Alors qu'une bonne compréhension de la nature des précurseurs et des mécanismes physiques de l'origine de la fusion des chondres pourrait nous permettre de bien comprendre l'origine des chondres. Plusieurs modèles sont proposés pour expliquer la formation des chondres: le modèle nébulaire suggère que les chondres sont formés à partir de matériel nébulaire comme les grains de poussière, inclusions réfractaires,...etc., et le modèle planétaire implique que les précurseurs des chondres soient issus d'un planétésimal.

**1.6.1.4.1. Le modèle canonique**

Ce modèle est le plus communément admis. Il stipule que les chondres sont formés à partir de boules de particules (dustballs), représentant des agrégats condensent lors du refroidissement du gaz nébulaire. Ces dustballs ont été chauffés à haute température jusqu'à former des gouttelettes fondues, qui vont ensuite cristalliser lors du refroidissement. L'augmentation de la température est rapide (flash heating) afin de ne pas laisser le temps aux chondres de réagir avec le gaz nébulaire [84, 85, 86]. Cette température peut avoir atteint entre 1500 et 2000K, qui aurait induit une fusion partielle ou totale de ces dustballs. La fusion des dustballs dans le gaz nébulaire a été expliquée par deux modèles.

- i) le premier modèle dit le modèle de vent X [87, 88].
- ii) le modèle de choc qui propose que la fusion des chondres soit le résultat de la propagation d'ondes de choc dans le disque d'accrétion [89, 90].

Vu la grande diversité chimique, pétrographique et isotopique, ainsi que la présence de minéraux reliques dans les chondres [91, 92], ce modèle canonique ne permet pas de réconcilier toutes les observations sur les chondres.

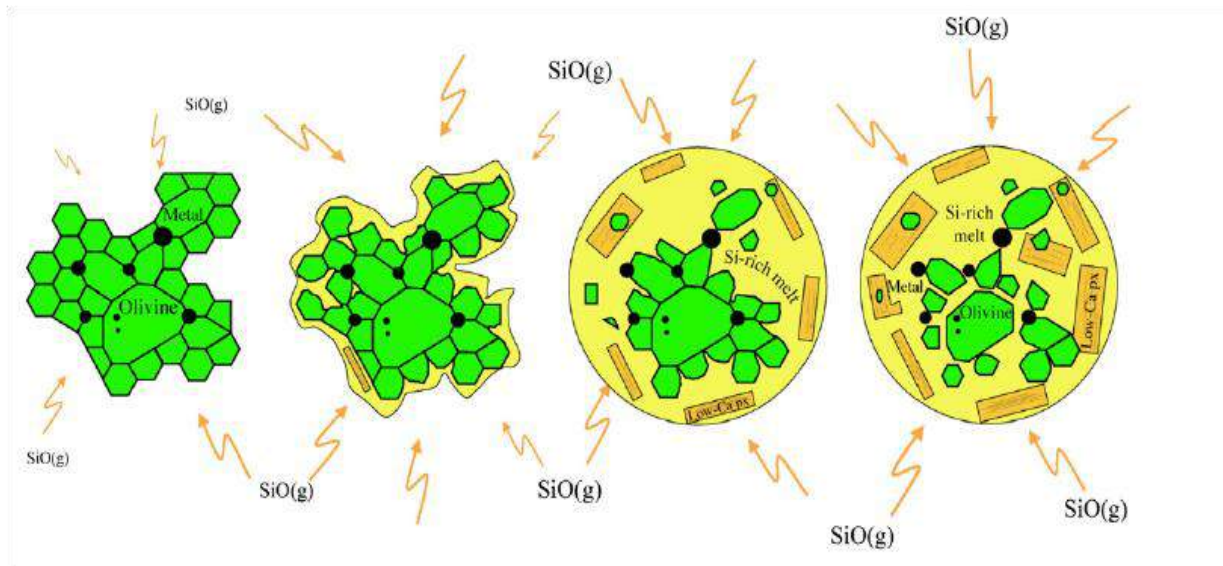
- Il a également été proposé que les chondres se soient formés par agrégation de poussières et de gouttelettes de liquide chaud [93], plus rapidement que dans le modèle canonique, ce qui permettrait de conserver les hétérogénéités (chimiques et isotopiques) entre les chondres [94]. Les chondres présentant ces textures particulières sont cependant peu nombreux.
- Un autre modèle stipule que les chondres se seraient formées à partir de liquides ayant directement condensé à partir du gaz nébulaire [95, 96]; ce modèle présente l'avantage d'être compatible avec l'absence de fractionnement isotopique par distillation de Rayleigh dans les chondres.

La présence de minéraux reliques dans différents types de chondres va à l'encontre de ce modèle de formation par condensation directement à partir du gaz nébulaire.

Récemment Libourel et al. (2006) ont montré que les olivines magnésiennes des chondres de type I ne sont pas en équilibre chimique et isotopique avec la mésostase dans laquelle elles baignent [97].

Cela implique que ces olivines n'ont pas cristallisé à partir du liquide des chondres et par conséquent qu'elles sont reliques.

Libourel et Krot (2007) [98] suggèrent sur la base d'arguments pétrographiques que ces olivines sont issues de la partie mantellique de planétésimaux différenciés, fragmentées par des impacts. Ainsi, les auteurs proposent un modèle de formation des chondres de type I par l'interaction de précurseurs provenant de planétésimaux avec le gaz de la nébuleuse (Fig.I-10).



**Figure (I-10):** Modèle de formation des chondres de type I proposée par Libourel and Krot (2007) [98].

Suite à un événement thermique, l'assemblage d'olivine et de métal issu d'un planétésimal différencié va interagir avec le gaz nébulaire. L'enrichissement en éléments volatils et modérément volatils (Si) qui s'ensuit va entraîner la dissolution des grains d'olivines reliques, pour former une nouvelle phase minérale, l'orthopyroxène.

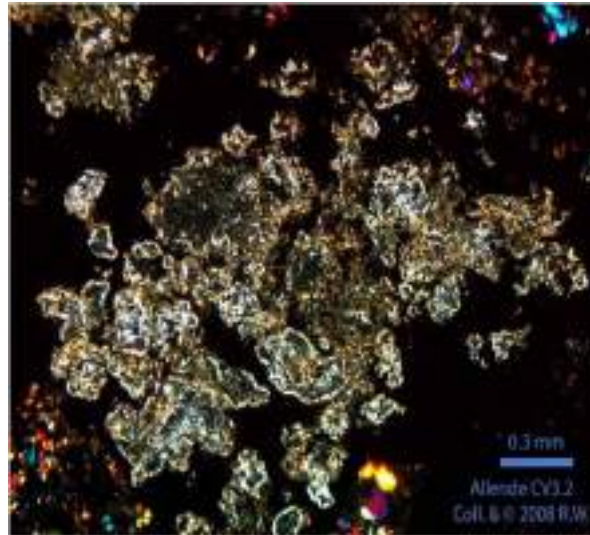
#### 1.6.1.4.2. Le modèle planétaire

Ce modèle stipule que les chondres sont du matériel éjecté de planétésimaux partiellement différenciés, soit par volcanisme [99] soit par impacts entre planétésimaux. Cependant, à l'exception des fragments ignés dans certaines chondrites ordinaires, aucun chondre ne possède de signature chimique et isotopique attribuable à la fusion partielle et la différenciation de planétésimaux.

#### 1.6.2. Les inclusions réfractaires

Les inclusions réfractaires riches en Ca et Al (les CAI) sont les solides les plus anciens formés dans le système solaire [100], elles sont datées à  $4567,5 \pm 0,5$  Ma [101, 102, 103]. Les inclusions réfractaires sont composées principalement d'oxydes et silicates de Ca, Al, Mg et Ti en formant de l'anorthite, de la ménilite, de la forstérite, du diopside, du spinelle, de la perovskite. Ces minéraux primaires sont très enrichis en éléments-traces réfractaires tels que

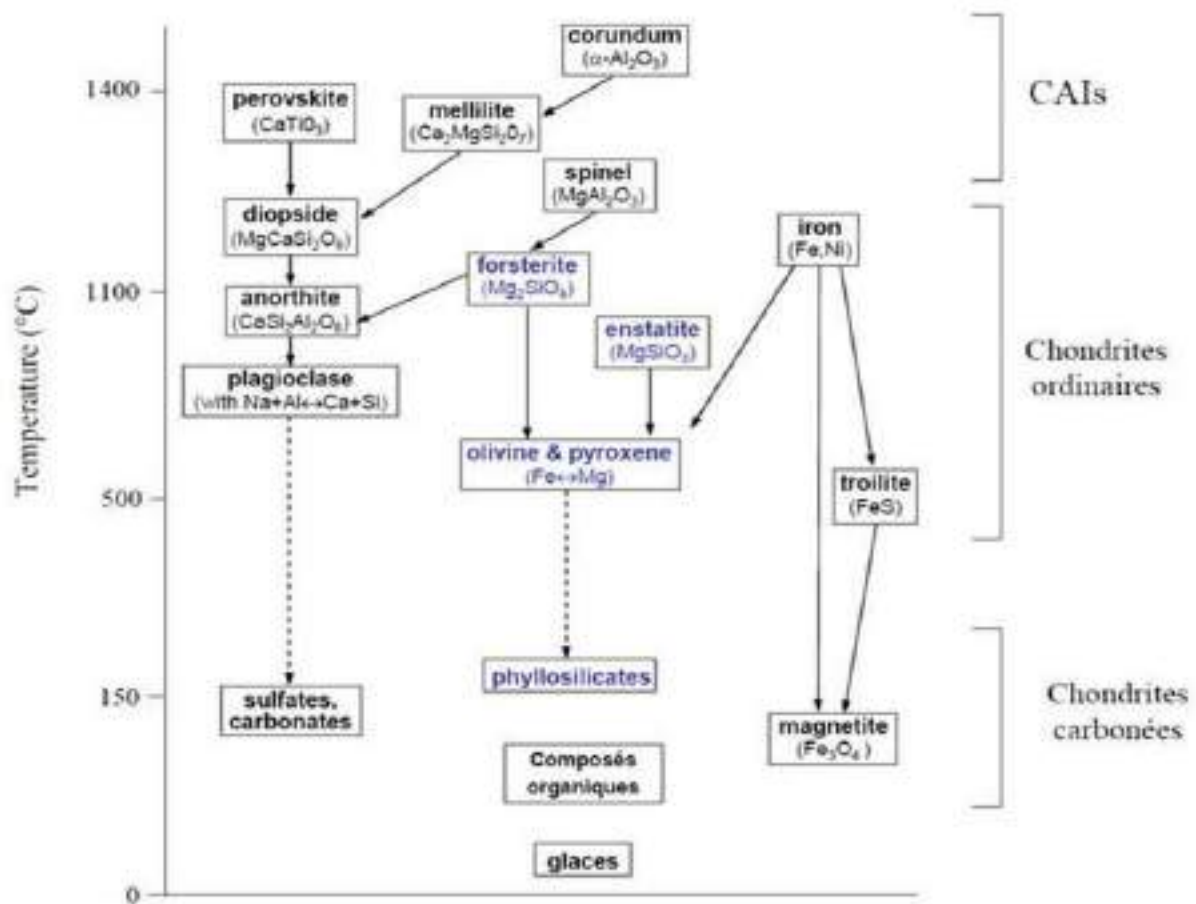
les terres rares [104, 105]. Les CAIs sont plus abondantes dans les chondrites carbonées que dans les autres classes et ils sont le plus communément de taille infra millimétrique et ayant une forme irrégulière (fig. I-10). Elles résultent d'une série plus ou moins complexe de processus depuis leur formation dans la nébuleuse solaire jusqu'à leur accrétion dans les corps parents, fournissant ainsi de précieuses données sur les premières phases [106].



**Figure (I-11):** L'image représente une inclusion réfractaire de la chondrite carbonée Allende (en lumière polarisée).

On en distingue deux catégories: les inclusions alumino-calciques ou CAI (pour l'anglais Calcium-Aluminum-rich Inclusions) et les agrégats amiboïdes à olivine ou AOA (pour Amoeboid Olivine Agrégates).

Des calculs thermodynamiques suggèrent qu'elles se sont formées par condensation du gaz à composition solaire [107]. Avec le refroidissement de ce gaz en présence d'oxygène, les éléments les plus réfractaires ont commencé à se condenser selon la séquence: Corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) qui se forme à une température voisine de  $1400^\circ\text{C}$ , pérovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ), mélilite ( $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})[(\text{Al},\text{Si})\text{SiO}_7]$ ) et spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) (Fig I-11) [108, 109].



**Figure (I-12):** Schéma représentant la séquence de condensation des différentes phases [110].

### 1.6.3. La matrice

La matrice assure la cohésion des chondrites et de leurs constituants: les chondres et les inclusions réfractaires [111]. Elle est composée de grains fins entre 10 nm et 5  $\mu\text{m}$ , et est le composant majeur des chondrites carbonées CC, alors que les chondrites ordinaires n'en contiennent que 10-15% (tableau I-1). Elle est toutefois largement composée d'un assemblage de silicates (principalement du  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), d'oxydes, de sulfates, de carbonates et d'alliages fer-nickel [112, 68]. La matrice contient aussi le carbone à la fois sous forme de grains pré-solaires et sous forme de matière organique [19, 20, 68].

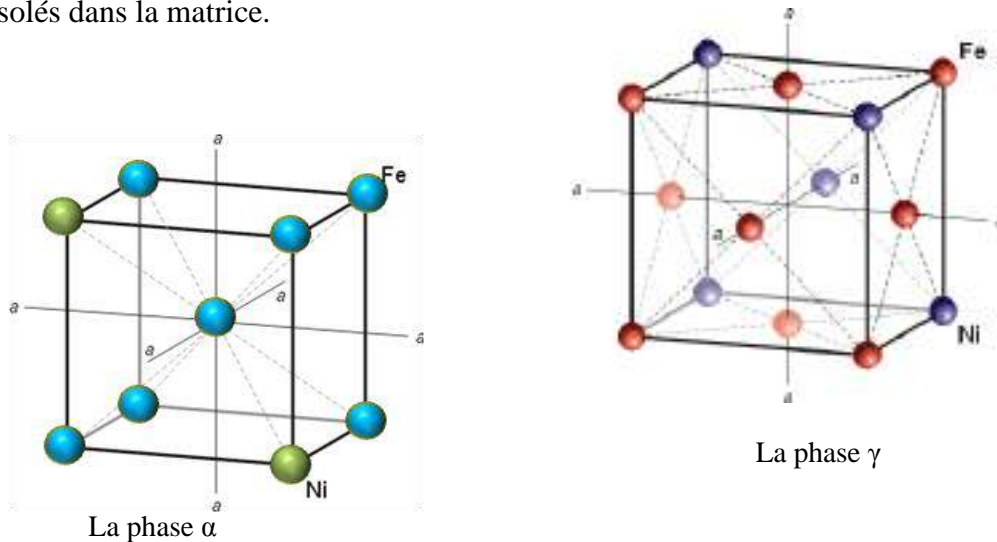
Cependant, la matrice est enrichie en éléments chimiques volatils ( $\text{H}_2\text{O}$ , K, Na) par rapport aux CAI et par rapport aux chondres [113]: cela indique une formation à plus basse température et en système ouvert. L'altération aqueuse et le métamorphisme thermique peuvent avoir affecté les constituants de la matrice des chondrites. On cite que l'existence des



phyllosilicates (serpentine, magnétite, sulfure,...) implique que la matrice ait été affectée par l'altération aqueuse. La recristallisation de la matrice est un indice du métamorphisme thermique [114, 115].

#### 1.6.4. Les nodules de métal et de sulfures

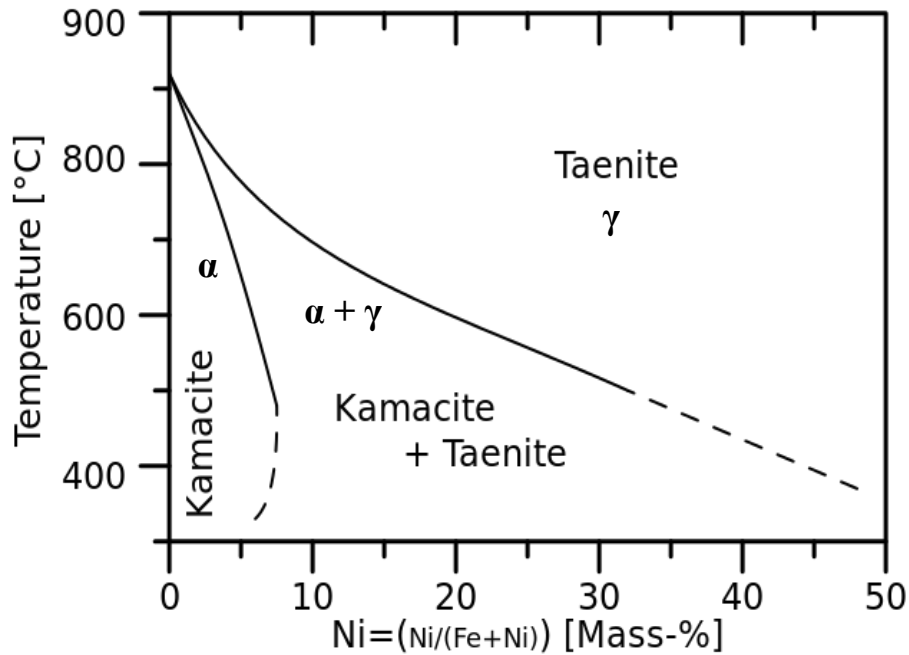
L'alliage Fer-Nickel est une des phases minéralogiques les plus répandues dans les chondrites. Cet alliage est principalement composé de la kamacite (contenant jusqu'à 7% de Ni) qui a une structure (cubique centrée), et la taenite plus riche en Ni qui a une structure (cubique à faces centrée) (figure I-13) avec toutefois d'autres éléments tels que le cobalt, le tungstène, le phosphore, l'iridium ou le chrome. Ces phases sont communément associées avec les sulfures (Troilite FeS). Les grains de métal sont inclus soit dans les chondres réduits ou bien isolés dans la matrice.



**Figure (I-13):** La structure des cristaux métalliques de FeNi correspond à la kamacite (la phase  $\alpha$ ) et la taenite (la phase  $\gamma$ ).

Selon des modèles de condensation, le métal FeNi se condense autour de 1400K, à partir d'un gaz de composition solaire pour une pression de  $10^4$  bar, [25, 116, 117], et comme l'indique le diagramme de phases (Fig. I-14), l'alliage Fe-Ni est uniquement constitué de la taenite ( $\gamma$ ) à cette température jusqu'à  $850^\circ\text{C}$ . Lors d'un refroidissement lent, la kamacite (la phase  $\alpha$ ) se développe par nucléation au détriment de la matrice de la taenite où l'alliage devient biphasé ( $\alpha + \gamma$ ), tandis que cette dernière phase s'enrichit progressivement en Nickel avec la diminution de la température. L'étude de la structure et la composition des grains de métal permettant de préciser les conditions du métamorphisme thermique car le métal est

sensible aux effets des processus secondaires. Cependant, lors d'un refroidissement rapide, la taenite se transforme sans diffusion à une phase cubique centrée métastable,  $\alpha_2$ -FeNi, nommé Martensite.



**Figure (I-14):** Diagramme de phases du système Fe-Ni à basse température d'après [118, 119, 120].

La genèse du métal est encore controversée, plusieurs scénarios ayant été proposés [121, 122]. Connelly et al. (2001) ont admis que le métal est formé par re-condensation après évaporation locale du métal [123]. Un autre modèle suggère que les grains du métal sont formés par réduction du FeO contenu dans les silicates par l'intervention du carbone ou bien le gaz nébulaire [123, 124]. Hewins et al. (1996) a démontré que les grains de métal dans les chondrites sont formés par la désulfuration des sulfures de fer (FeS) par volatilisation partielle [125].

## 2. Classifications des éléments chimiques

En Cosmochimie, les éléments sont classés selon leurs propriétés physico-chimiques. Cette classification est basée sur trois points principaux: l'affinité géochimique, la compatibilité des éléments et la volatilité. Ainsi, ces classes dépendent aussi de la température, la pression et la fugacité d'oxygène.

### 2.1. Classifications de Goldschmidt

V. M. Goldschmidt (1888-1947) a distingué quatre groupes d'éléments en se basant sur l'affinité des éléments chimiques pour certaines phases (Figure II-1):

**i- Les éléments sidérophiles** se trouvent préférentiellement dans le métal (ayant une affinité avec le fer): Ir, Au, Pd, Os...etc. Les éléments sidérophiles ont une électronégativité intermédiaire et tendent à former des liaisons covalentes ou métalliques [126].

**ii- Les éléments lithophiles** se trouvent préférentiellement dans les silicates et les oxydes (ayant une affinité avec l'oxygène): Mg, les terres rares,... ces éléments ont une électronégativité assez élevée ou bien assez basse. Ils tendent à former une liaison ionique [126].

**iii- Les éléments chalcophiles** se trouvent préférentiellement dans les sulfures (ayant une affinité avec le soufre): Cu, Ag, Zn, Fe, S.... ces éléments ont une électronégativité intermédiaire. Ils tendent à former des liaisons covalentes ou métalliques.

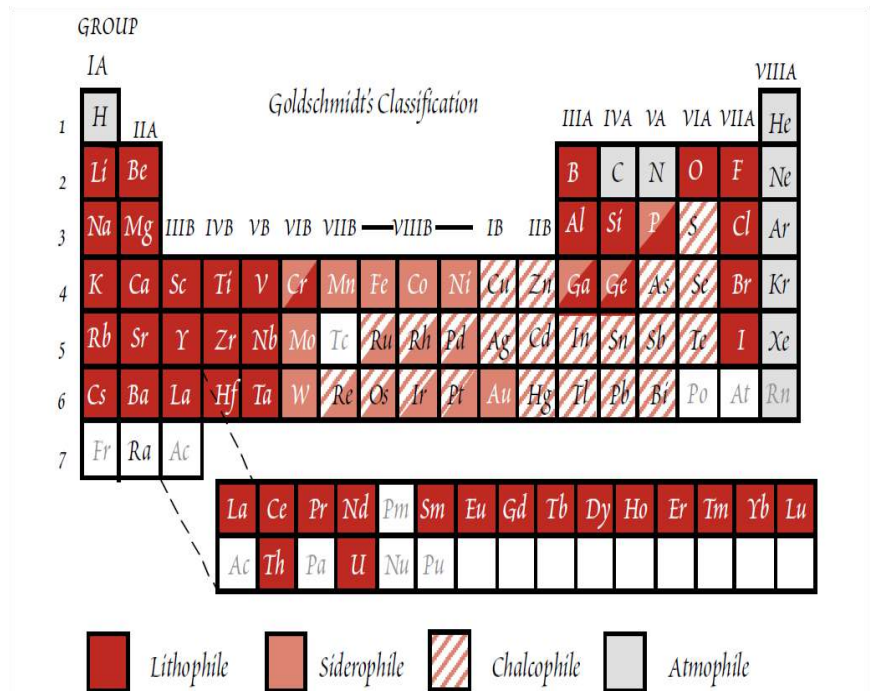


Figure (I-15): Classification de Goldschmidt des éléments [126].

**4-Les éléments atmophiles** ont une forte préférence pour les phases vapeurs, ce sont les éléments gazeux non combinés : H, N, gaz rares (He, Ne,...).

On note que quelques éléments lithophiles dans des milieux oxydés peuvent devenir chalcophiles dans des milieux réducteurs.

## **2.2. Classifications suivant la volatilité**

La température de condensation est un bon critère pour mesurer la volatilité des éléments. Cette température est calculée en supposant l'équilibre thermodynamique entre les solides et un gaz de composition solaire [127].

On détermine la température de demi-condensation (ou de condensation à 50 %) de chaque élément comme la température à laquelle la moitié de l'abondance initiale de l'élément se trouve dans les phases condensées. Selon cette dernière, on distingue:

**1-Les éléments réfractaires:** les premières phases qui condensent lors du refroidissement du gaz solaire. Ils se condensent entre les températures 1400 et 1800K. Ce groupe renferme Al, Ca, Ti, terres rares, platinoïdes, etc.

**3-Les éléments modérément volatils:** Ils sont condensés à des températures entre celle des silicates magnésiens et de la troilite (FeS); cette température varie entre 640 et 1230 K. Parmi ces éléments on note: Mn, P, Na, Au, S, K.

**4-Les éléments très volatils:** la température de condensation de ces éléments est en dessous de celle de FeS. La température de condensation est < 640 K. Ils comprennent Pb, Cl, C, N [127].

## **2.3. Autre classification des éléments**

D'un point de vue minéralogique les éléments chimiques se classent en trois catégories selon leur concentration dans les solides: les éléments majeurs, les éléments mineurs et les éléments traces. Les éléments majeurs sont les éléments qui déterminent la structure de la matière solide, les éléments impurifiés dans le réseau cristallin sont des éléments en trace. L'étude de l'abondance des éléments en trace est très importante, car ils contiennent des informations qui ne sont pas accessibles par la variation des éléments majeurs [126]. Ainsi, des variations dans les concentrations de plusieurs éléments en trace sont beaucoup plus grandes que les variations des concentrations des éléments majeurs, souvent de plusieurs ordres de grandeur; ainsi ils sont sensibles à des processus dans lesquels les éléments majeurs sont insensibles.

### 2.3.1. Les éléments en trace

Ils représentent les éléments qui ne sont pas les constituants explicites des phases du système étudié; ou bien on peut les définir comme des éléments présents dans un minéral en suffisamment basses quantités pour que leur activité chimique soit proportionnelle à sa concentration (loi de Henry) [126].

$$a_i = \gamma_i(T, P) C_i \quad (\text{II-1})$$

$a_i$  représente l'activité chimique de l'élément  $i$ ,  $\gamma_i$  représente le coefficient d'activité qui ne dépend pas de la concentration de l'élément  $C_i$ .

En rappelant que le potentiel chimique d'une espèce  $\mu_i$  se définit par:

$$\mu_i(P, T, n_i) = \mu_i^0(P, T) + RT \ln a_i \quad (\text{II-2})$$

$\mu_i^0(P, T)$  est le potentiel chimique à l'état standard à une température et pression données),  $R$  est le constant des gaz parfaits= $8.314\text{J/K.mol}$  et  $a_i$  est l'activité de l'élément.

Typiquement la concentration des éléments traces ne dépasse pas 0.1%. Communément on exprime les teneurs de ces éléments en ppm (partie par million).

### 2.4.1. Le partage des éléments en trace entre deux phases coexistantes

Le partage d'un élément-trace entre une phase solide et une phase liquide (ou entre deux phases solides) est le résultat de l'affinité plus ou moins grande de cet élément pour l'une et l'autre phase [128].

#### 2.4.1.1. Le coefficient de partage

Le coefficient de distribution est une notion commode pour mesurer la concentration d'un élément en deux phases différentes. Le coefficient de partage ou bien de distribution se définit par:

$$D_i^{\alpha-\beta} = \frac{C_i^\alpha}{C_i^\beta} \quad (\text{II-3})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont les deux phases, elles peuvent être un solide et un liquide,  $C_i$  représente la concentration de l'espèce  $i$ .

A l'équilibre, l'élément se distribue entre les phases coexistantes de sorte que le potentiel chimique de cet élément est le même dans chaque phase.

A l'équilibre  $\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$  (le potentiel chimique de l'élément  $i$  est identique dans les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ ). D'un point de vue thermodynamique, on exprime le potentiel chimique pour les phases par:

$$\begin{aligned}\mu_i^\alpha &= \mu_i^{0\alpha} + RT \ln a_i = \mu_i^{0\alpha} + RT \ln(\gamma_i^\alpha C_i^\alpha) \\ \mu_i^\beta &= \mu_i^{0\beta} + RT \ln a_i = \mu_i^{0\beta} + RT \ln(\gamma_i^\beta C_i^\beta)\end{aligned}\tag{II-4}$$

Si  $\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$  on trouve que

$$\mu_i^{0\beta} - \mu_i^{0\alpha} = RT \ln(\gamma_i^\alpha C_i^\alpha / (\gamma_i^\beta C_i^\beta))$$

Et d'après l'équation (I-3) on définit le coefficient de partage par:

$$D_i^{\alpha/\beta} = \frac{C_i^\alpha}{C_i^\beta} = \frac{\gamma_i^\beta}{\gamma_i^\alpha} \exp\left(\frac{\mu_i^{0\beta} - \mu_i^{0\alpha}}{RT}\right)\tag{II-5}$$

La différence entre le potentiel chimique représente l'énergie libre de Gibbs résultant du transfert de  $i$  entre ces deux phases,

$$D_i^{\alpha/\beta} = \frac{C_i^\alpha}{C_i^\beta} = \frac{\gamma_i^\beta}{\gamma_i^\alpha} \exp\left(\frac{\Delta G_i^{0\alpha-\beta}}{RT}\right)\tag{II-6}$$

On note que dans un système qui contient trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , si  $\alpha$  et  $\beta$  sont en équilibre et si  $\beta$  et  $\gamma$  sont en équilibre, alors  $\alpha$  et  $\gamma$  doivent être en équilibre aussi ; ce qui signifie:

$$D^{\alpha/\gamma} = D^{\alpha/\beta} D^{\beta/\gamma}\tag{II-7}$$

Plusieurs facteurs peuvent affecter le coefficient de partage: la température, la pression, le rayon ionique et la charge de l'élément.

Si un élément en trace à rayon ionique  $r_i$  est substitué dans un réseau cristallin au site d'un ion à un rayon ionique  $r_0$ , le site subira une déformation et le réseau doit ajuster cette substitution par la dépense d'une énergie de déformation. Cette énergie supplémentaire contribue à

l'énergie de Gibbs de la réaction. Si l'élément en trace qui se substitue a la même charge que l'élément du réseau, on peut écrire le coefficient de partage entre un solide (S) et le liquide (l) d'un magma par:

$$D_i^{s/l} = \frac{C_i^{(s)}}{C_i^{(l)}} = \frac{\gamma_i^{(l)}}{\gamma_i^{(s)}} \exp\left(\frac{\Delta G_f^0 - \Delta_{sub} G^0}{RT}\right)$$

$\Delta G_f^0$  est l'énergie libre de la réaction de la fusion dans l'état standard.

$\Delta_{sub} G^0$  est l'énergie libre de la réaction de la substitution dans l'état standard. Comme:

$$\Delta G_{sub}^0 = \Delta G_{strain}$$

Selon le « Lattice Strain Model », en considérant le réseau cristallin comme un milieu élastique isotrope [129], on a:

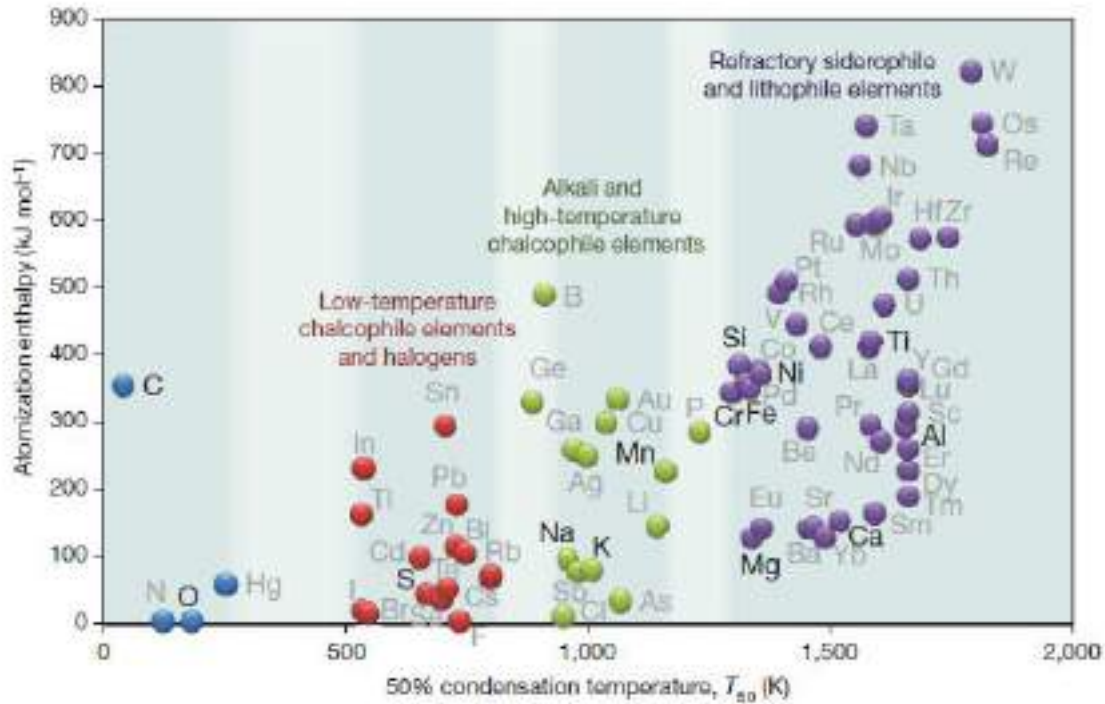
$$\Delta G_{strain} = 4\pi EN_A \left[ \frac{r_0}{2} (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right] \quad (II-8)$$

E: est le module de Young effectif du site cristallographique concerné par la substitution,  $N_A$ : est le nombre d'Avogadro-Ampère. On peut écrire maintenant le coefficient de partage en fonction du rayon ionique:

$$D_i^{s/l} = \frac{C_i^{(s)}}{C_i^{(l)}} = D_0 \exp\left[-\frac{4\pi EN_A}{RT} \left( \frac{r_0}{2} (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right)\right]$$

$D_0$  Désigne le coefficient de partage d'un ion à un rayon  $r_0$  et à la même charge que l'ion  $i$  qui entre au site cristallin sans aucune déformation.

Un élément en trace tel que  $D < 1$  est dit incompatible tandis que  $D \geq 1$  désigne un élément compatible.



**Figure (I-16):** Température de condensation des éléments à 50% et distinction des éléments réfractaires, composant principal, modérément volatils et volatils.

Le transfert des éléments chimiques entre les phases est gouverné par le mécanisme de diffusion, très sensible à la température. Ce phénomène peut nous informer sur la température de fermeture des minéraux (la limite à laquelle la diffusion cesse de produire des échanges chimiques) et sur la vitesse de refroidissement des corps parents des météorites [130].

## 2.5. La diffusion dans les phases cristallines

La diffusion est un phénomène de transport irréversible qui se traduit par la migration d'espèces chimiques dans un milieu. À l'état solide les phénomènes de diffusion correspondent à des sauts effectués par les atomes dans les défauts du cristal, sous l'effet de l'agitation thermique [98]. Ce phénomène détermine la cinétique de transformation de phases et tend à homogénéiser les espèces chimiques au sein de la matière [131]. La diffusion est le plus souvent révélée par des gradients de concentration, qui reflètent les différences de potentiel chimique. La diffusion nécessite la présence des défauts ponctuels dans les phases cristallines telles que les lacunes et les interstitiels.



### 2.5.1. Les lois de Fick

La première loi de Fick est inspirée de la loi de Fourier sur la conduction de la chaleur. Elle énonce que le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration. Mathématiquement on exprime cette loi à une dimension par l'équation:

$$J_A = -D_{AB} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (\text{II-9})$$

$J_A$  est le flux de l'élément diffusant A,  $D_{AB}$  est le coefficient de diffusion de A dans le milieu B ou la diffusivité et  $\frac{\partial C_A}{\partial x}$  est le gradient de la concentration de l'espèce chimique diffusant A. L'équation (II.9) est utilisée uniquement en régime permanent. En effet, lorsque le flux et le gradient dépendent du temps (régime transitoire), la conservation de la masse, permet d'écrire la deuxième loi de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial x} \left( D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{II-10})$$

Si le coefficient de diffusion ne dépend pas de x l'équation (II-10) devient:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{II-11})$$

La résolution de cette équation nécessite la connaissance des conditions initiales et des conditions aux limites imposées par l'expérience.

Par exemple dans le cas d'un échantillon semi-infini à concentration superficielle  $C_1$  constante, la solution de la loi de Fick s'écrit [132]:

$$\frac{C_i - C_1}{C_0 - C_1} = \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_i t}} \right) \quad (\text{II-12})$$

Le terme  $2\sqrt{D_i t}$  est un paramètre très important dans l'étude de la diffusion, il désigne la distance caractéristique de la diffusion. Ce paramètre nous permet d'évaluer les distances d'équilibration.

### 2.5.2. Le coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion  $D$  caractérise la mobilité des espèces diffusant à une température donnée. Il est proportionnel à la probabilité d'un atome de se déplacer d'un site cristallographique à un autre. Il est une fonction de l'agitation des atomes, de la température

et de la concentration des défauts (de l'espèce diffusante). Pour l'état solide,  $D$  obéit à la loi d'Arrhenius:

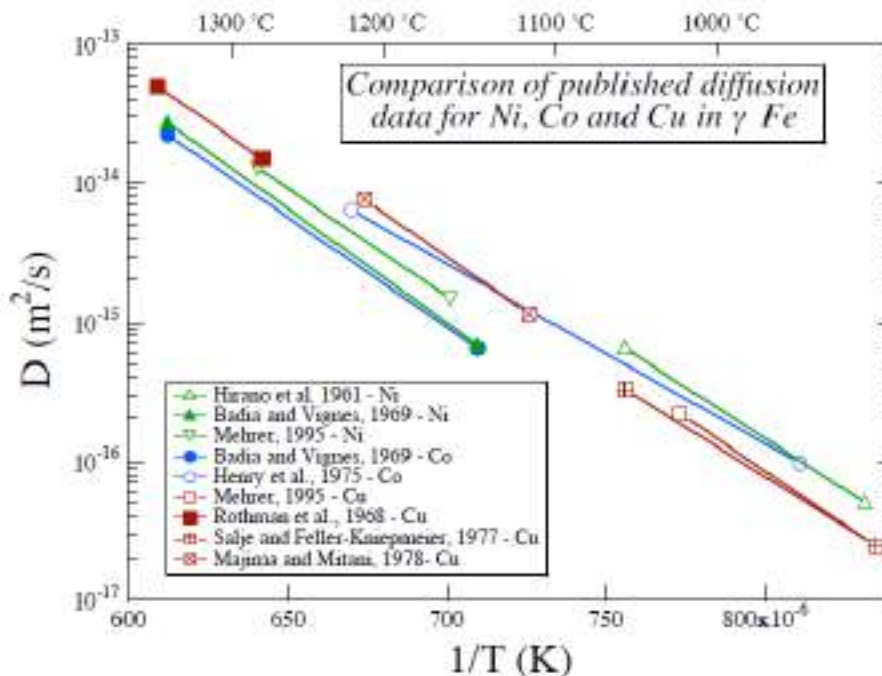
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_b T}\right) \quad (\text{II-12})$$

$D_0$ : facteur de fréquence,  $E_a$ : énergie d'activation de diffusion,  $k_B$ : constante de Boltzmann et  $T$ : température de diffusion.

Toutefois l'environnement peut affecter également le coefficient de diffusion. Dans le cas de l'olivine, la fugacité  $f(\text{O}_2)$  influe sur la valence de fer qui influe à son tour sur la concentration des lacunes [133].

### 2.5.3. Le coefficient de la diffusion dans le métal FeNi

La diffusion des éléments chimiques dans le métal FeNi dépend de plusieurs facteurs. Le diagramme d'Arrhenius (fig. I-17) illustre les résultats expérimentaux des diffusivités de Ni, Co et Cu dans la taenite (la phase gamma de Fe). Ce diagramme montre que le coefficient de diffusion est sensible à la taille du grain du métal, la cristallinité, la composition de métal et les techniques expérimentales et analytiques utilisées.



**Figure (I-17):** Diagramme résumant les données expérimentales du coefficient de diffusion de Ni, Co et Cu dans la taenite [134].

### 3. Problématique et méthodologie

Les chondrites sont des matériaux qui conservent la composition et la structure des matériaux de la nébuleuse solaire. Elles ont subi le moins de transformations depuis leur formation dans la nébuleuse proto-solaire [29, 135]. En effet, elles reflètent la chimie primitive de notre système.

L'étude de la chimie des chondrites nous permet de comprendre une partie des événements thermiques de notre système solaire primitif et la température des processus secondaires tel que le métamorphisme thermique sur leurs parents.

Le métal FeNi est un des constituants les plus abondants dans les différents types de chondrites. On pense que le métal s'est formé dans la nébuleuse solaire par des processus à haute température incluant l'évaporation et la condensation [136, 137], mais la genèse du métal reste jusqu'à ce jour controversée malgré le nombre important de travaux sur le sujet. Plusieurs études portent sur les particules de métal dans différents types de chondrites primaires. Elles concluent que des processus tels que la formation de chondres et le métamorphisme thermique sur le corps parent contribuent à stabiliser les compositions chimiques des phases constituant le métal [138, 139, 140]. En recherchant l'origine du métal FeNi et l'évolution de ses principales phases durant l'événement thermique subi par le métal, un certain nombre de questions ont été soulevées, notamment:

Quels processus ont fixé la composition du métal et l'ont isolé chimiquement de son environnement? Quand et comment les principales phases, kamacite et taenite, ont cessé d'échanger chimiquement pour acquérir leur composition finale?

Le diagramme de phases Fe-Ni nous dit que la taenite est la phase la plus stable à haute température, ensuite avec la diminution de la température la kamacite commence à se former au détriment de la taenite [141].

Toutefois, si cela se produisait pendant les événements brefs de formation des chondres, le refroidissement rapide aurait conduit à la transformation de la taenite en martensite [142], ce qui est incohérent avec les principales observations de métal dans les chondrites primitives.

La kamacite et la taenite auraient plutôt achevé leur formation, durant le métamorphisme thermique, et alors seulement, à un certain stade du refroidissement, leur échange chimique mutuel se serait arrêté.

Pour étudier ces hypothèses, nous avons choisi deux chondrites ordinaires non équilibrées (de type 3) (Krymka et Bremervörde), vu que ce type de chondrites, riche en métal, n'a pas subi beaucoup de transformations pendant les processus secondaires. Pour comprendre les mécanismes qui contrôlent la distribution des éléments chimiques dans le métal entre des phases adjacentes kamacite/taenite, puis estimer l'histoire thermique de ces particules métalliques, nous allons évaluer les concentrations des éléments mineurs et traces dans le métal chondritique et plus précisément dans les deux phases adjacentes constituant les particules de métal. La haute sensibilité et la résolution spatiale de la NanoSIMS ont rendu possible la mesure des éléments en traces in situ dans la kamacite et la taenite.

## Bibliographie du chapitre I

- [1] **McSween, H. Y.** (1999). Meteorites and their parent planets. *Cambridge University Press*.
- [2] **Jacquet, E.** (2012). Les solides du système solaire primitif: géochimie et dynamique  
Thèse de doctorat, *Muséum national d'histoire naturelle-MNHN Paris*.
- [3] **Zanda, B.** (2013). Des météorites primitives au système solaire, *le règne minéral, Cahier N°3*, pp 5-9.
- [4] **Lauretta, D. S.** (2011). A cosmochemical view of the solar system. *Elements*, 7(1), 11-16.
- [5] **Krot, A. N., Keil, K., Goodrich, C. A., Scott, E. R. D., & Weisberg, M. K.** (2005). Classification of meteorites. Meteorites, Comets and Planets: *Treatise on Geochemistry*, Volume 1, Elsevier, p. 83.
- [6] **Hutchison, R.** (2004). Meteorites: A petrologic, chemical and isotopic synthesis (No. 2). *Cambridge University Press*.
- [7] **Krot, A. N., Keil, K., Goodrich, C. A., Scott, E. R. D., & Weisberg, M. K.** (2003). Classification of meteorites. Meteorites, Comets and Planets: *Treatise on Geochemistry*, Volume 1., Elsevier, p. 83-128.
- [8] **Ringwood, A. E.** (1965). Origin of chondrites. *Nature*, 207(70), 1-704.
- [9] **Roskosz, M. et Leroux, H.**, (2012). Les météorites de fer, *le règne minéral, cahier N°1*, pp 31-36.
- [10] **Hewins, R.** (2012). Les pallasite, *le règne minéral, cahier N°1*, 2012, pp 37-38.
- [11] **Weisberg, M.K., McCoy, T.J., Krot, A.N.**, (2006). Systematics and Evaluation of Meteorite Classification, Meteorites and the early solar system II, *The University of Arizona Press*, pp. 19-52.
- [12] **Sears, D.W., Dodd, R.T.**, (1988). Overview and Classification of Meteorites, Meteorites and the Early Solar System, *University of Arizona Press*, pp.10-91.
- [13] **Brearley, A. et A. Jones.** (1998), Planetary Materials, chap. 3, MSA, p. 3–1–3–398.

- [14] **Shu, F. H., Shang, H., Gounelle, M., Glassgold, A. E., & Lee, T.** (2001). The origin of chondrules and refractory inclusions in chondritic meteorites. *The Astrophysical Journal*, 548(2), 1029.
- [15] **Urey, Harold C.** (1964). A review of atomic abundances in chondrites and the origin of meteorites. *Reviews of Geophysics* 2.1: 1-34.
- [16] **Bouvier, Audrey, and Meenakshi Wadhwa.** (2010). "The age of the Solar System redefined by the oldest Pb–Pb age of a meteoritic inclusion." *Nature geoscience* 3.9: 637-641.
- [17] **Connelly, J. N., Bizzarro, M., Krot, A. N., Nordlund, Å., Wielandt, D., & Ivanova, M. A.** (2012). The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science*, 338(6107), 651-655.
- [18] **Edward R.D. Scott,** (2007). Chondrites and the Protoplanetary Disk, *The Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 577-620.
- [19] **Anders, E., Zinner, E.,** (1993). Interstellar grains in primitive meteorites - Diamond, silicon carbide, and graphite. *Meteoritics* 28, 490–514.
- [20] **Ott, U.,** (1993). Interstellar grains in meteorites. *Nature* 364, 25–33.
- [21] **Scott, E. R. D. et A. N. Krot.** (2003). «Chondrites and their Components», *Treatise on Geochemistry*, vol. 1, pp. 143–200.
- [22] **Anders, E., & Grevesse, N.** (1989). Abundances of the elements, Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 197-214.
- [23] **Sears, D.W.G., Dodd, R.T.,** (1988). Overview and classification of meteorites, in: Meteorites and the Early Solar System, *University of Arizona Press*, Tucson, pp. 3–31.
- [24] **Zanda, B.,** (2004). Chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* 224, 1–17.
- [25] **Scott, E.R.D., Krot, A.N.,** (2003). Chondrites and their components, in: Meteorites, Comets, and Planets, Vol. 1 *Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 143–200.
- [26] **Weisberg, M.K., McCoy, T.J., Krot, A.N.,** (2006). Systematics and Evaluation of Meteorite Classification, in: Meteorites and the Early Solar System II, *University of Arizona Press*, Tucson, pp. 19–52.

- [27] **Sears, D.W.G., Dodd, R.T.**, (1988). Overview and classification of meteorites, in: Meteorites and the Early Solar System, *University of Arizona Press*, Tucson, pp. 3–31.
- [28] **Hezel, D. C., S. S. Russell, A. J. Ross et A. T. Kearsley.** (2008), «Modal abundances of CAIs: Implications for bulk chondrite element abundances and fractionations», *Meteoritics & Planetary Science*, vol. 43, p. 1879–1894.
- [29] **Palme, H., and A. Jones.** (2003). Solar system abundances of the elements. *Treatise on Geochemistry* 1, 41-61.
- [30] **Lodders, Katharina.** (2003). Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal* 591, 2-1220.
- [31] **Clayton, Robert N.** (1993). Oxygen isotopes in meteorites." *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 21, 115-149.
- [32] **Clayton, Robert N., and Toshiko K. Mayeda.** (1996). Oxygen isotope studies of achondrites." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(11), 1999-2017.
- [33] **Clayton, Robert N.** (2003). Oxygen isotopes in the solar system. *Solar System History from Isotopic Signatures of Volatile Elements*. Springer Netherlands, 19-32.
- [34] **Van Schmus, W. R. et J. A. Wood.** (1967). A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 31, p. 747–747.
- [35] **McSween, Harry Y.** (1979). Are carbonaceous chondrites primitive or processed? A review." *Reviews of Geophysics* 17(5), 1059-1078.
- [36] **Guo, W., & Eiler, J. M.** (2007). Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(22), 5565-5575.
- [37] **Huss, G. R., Rubin, A.E., & Grossman, J. N.** (2006). Thermal metamorphism in chondrites, Meteorites and the Early Solar System. *University of Arizona Press*.
- [38] **Huss, G. R., Rubin, A. E., & Grossman, J. N.** (2006). Thermal metamorphism in chondrites. Meteorites and the early solar system II, 943, 567-586.
- [39] **Endress M. and Bischoff A.** (1996) Carbonates in CI chondrites: Clues to parent body evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 489–507.

- [40] **Leshin L. A., Rubin A. E., and McKeegan K. D.** (1997). The oxygen isotopic composition of olivine and pyroxene from CI chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 835–845.
- [41] **Endress M., Zinner E., and Bischoff A.** (1996). Early aqueous activity on primitive meteorite parent bodies. *Nature*, 379, 701–703.
- [42] **Zolensky, M., & McSween, H. Y.** (1988). Meteorites and the Early Solar System. *University of Arizona, Tucson*, 114.
- [43] **Brearley, A.** (2005). Nebular versus parent-body processing. *Treatise on geochemistry: Meteorites, comets and planets.*, chapter, pages 247–268.
- [44] **Norton O. R.,** (2002). The Cambridge Encyclopedia of Meteorites, *Cambridge Univ. Press*, 1-354.
- [45] **DEVOUARD B. et ZANDA B.** (2013). Les transformations sur les corps parents des chondrites, *cahier de météorites* 3, pp.51-56.
- [46] **Zolensky M. E., Barrett T., and Browning L.** (1993). Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 57, 3123–3148.
- [47] **Krot, A. N., Hutcheon, I. D., Brearley, A. J., Pravdivtseva, O. V., Petaev, M. I., & Hohenberg, C. M.** (2006). Timescales and settings for alteration of chondritic meteorites. *Meteorites and the early solar system II, 1*, 525-553.
- [48] **Grossman L. and Larimer J. W.** (1974). Early chemical history of the solar system. *Rev. Geophys. Space Phys.* 12, 71–101.
- [49] **Ciesla F. J., Lauretta D. S., Cohen B. A., and Hood L. L.** (2003). A nebular origin for chondritic fine-grained phyllosilicates. *Science* 299, 549–552.
- [50] **Metzler K., Bischoff A., and Sto'ffler D.** (1992). Accretionary dust mantles in CM chondrites: evidence for solar nebula processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2873–2897.
- [51] **Bischoff A.** (1998). Aqueous alteration of carbonaceous chondrites: evidence for preaccretionary alteration—a review. *Meteorit. Planet. Sci.* 33, 1113–1122.
- [52] **Kerridge J. F. and Bunch T. E.** (1979). Aqueous activity on asteroids: evidence from carbonaceous chondrites. In *Asteroids. University of Arizona Press, Tucson*, pp. 745–764.



- [53] **Zolensky, M. and McSween, H.** (1988). *Meteorites and the early solar system*, chapter 3.4: Aqueous alteration, pages 114–143. *The University of Arizona Press*.
- [54] **Huss, G. R., Rubin, A. E., & Grossman, J. N.** (2006). Thermal metamorphism in chondrites. *Meteorites and the early solar system II*, 943, 567-586.
- [55] **Keil, K., Stöfler, D., Love, S., and Scott, E.** (1997). Constraints on the role of impact heating and melting in asteroids. *Meteoritics & Planetary Science*, 32:349–363.
- [56] **Scott E. R. D., Taylor G. J., Newsom H., Herbert F., Zolensky M., and Kerridge J. F.** (1989). Chemical, thermal and impact processing of asteroids. In *Asteroids II*. *University of Arizona Press*, Tucson, pp. 701–739.
- [57] **Huss G. R., Keil K., and Taylor G. J.** (1978). Composition and recrystallization of the matrix of unequilibrated (type 3) ordinary chondrites (abstract). *Meteoritics*, 13, 495.
- [58] **Huss G. R., Keil K., and Taylor G. J.** (1981). The matrices of unequilibrated ordinary chondrites: Implications for the origin and history of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 33–51.
- [59] **Sears D. W. G., Grossman J. N., and Melcher C. L.** (1982a). Chemical and physical studies of type 3 chondrites — I: Metamorphism related studies of Antarctic and other type 3 ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2471–2481.
- [60] **Benoit P. H., Akridge G. A., Ninagawa K., and Sears D. W. G.** (2002). Thermoluminescence sensitivity and thermal history of type 3 ordinary chondrites: Eleven new type 3.0–3.1 chondrites and possible explanations for differences among H, L, and LL chondrites. *Meteoritics & Planet. Sci.*, 37, 793–805.
- [61] **Keil K.** (2000). Thermal alteration of asteroids: evidence from meteorites. *Planet. Space Sci.* 48, 887–903.
- [62] **Grossman J. N. and Brearley A. J.** (2005). The onset of metamorphism in ordinary and carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planet. Sci.*, 40, 87–122.
- [63] **Huss, G. R., & Lewis, R. S.** (1995). Presolar diamond, SiC, and graphite in primitive chondrites: Abundances as a function of meteorite class and petrologic type. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(1), 115-160.

- [64] **McCoy T. J., Scott E. R. D., Jones R. H., Keil K., and Taylor G. J.** (1991). Composition of chondrule silicates in LL3–5 chondrites and implications for their nebular history and parent body metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 601–619.
- [65] **Zanda B., Bourot-Denise M., Perron C., and Hewins R. H.** (1994). Origin and metamorphic redistribution of silicon, chromium and phosphorus in the metal of chondrites. *Science*, 265, 1846–1849.
- [66] **Rubin A. E.** (1990). Kamacite and olivine in ordinary chondrites: Intergroup and intragroup relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 1217–1232.
- [67] **Willis J. and Goldstein J. I.** (1981). A revision of metallographic cooling rate curves for chondrites. *Proc. Lunar Planet. Sci. 12B*, pp. 1135–1143.
- [68] **Laurent Remusat, (2015).** Organics in primitive meteorites, Planetary Mineralogy, *EMU Notes in Mineralogy*, Volume 15.
- [69] **Hewins, R. H., Yu, Y., Zanda, B., & Bourot-Denise, M.** (1997). Do nebular fractionations, evaporative losses, or both, influence chondrule compositions?. *Antarctic meteorite research*, 10, 275.
- [70] **Grossman, J. N.** (1988). Formation of chondrules. *Meteorites and the early solar system*, 1, 680-696.
- [71] **Carion, A., Lebrun, P., & Deville, J.** (2003). Météorites en France: astrolème de Rochechouart-Chassenon, chutes d'Ensisheim et de L'Aigle, pétrographie et minéralogie des météorites, chutes de météorites en France. *Minéraux & fossiles*.
- [72] **Rubin A. E.** (2000). Petrologic, geochemical and experimental constraints on models of chondrule formation. *Earth Sci. Rev.* 50, 3–27.
- [73] **Weisberg M. K., Prinz M., Clayton R. N. and Mayeda T. K.** (1993). The CR (Renazzo-type) carbonaceous chondrite group and its implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 1567–1586.
- [74] **Jones, R. H., J. N. Grossman, and A. E. Rubin.** (2005). Chemical, mineralogical and isotopic properties of chondrules: Clues to their origin. *Chondrites and the protoplanetary disk*. Vol. 341.

- [75] **Connolly Jr, H. C.** (2005). Refractory inclusions and chondrules: Insights into a protoplanetary disk and planet formation." *Chondrites and the Protoplanetary Disk*. Vol. 341.
- [76] **HEWINS R. et ZANDA B.** (2013). Les chondres, cahier N°3, pp 27-31.
- [77] **Gooding, J.L., & Keil, K.** (1981). Relative abundances of chondrule primary textural type in ordinary chondrites and their bearing on conditions of chondrule formation. *Meteoritics*, 16(1), 17-43.
- [78] **Lauretta, D. S., Nagahara, H., & Alexander, C. M. O. D.** (2006). Petrology and origin of ferromagnesian silicate chondrules. *Meteorites and the early solar system II, 1*, 431-459.
- [79] **Scott, E.R.D., Taylor, G.J.** (1983). Chondrules and Other Components in C, O, and E Chondrites: Similarities in their Properties and Origins. Proceedings of the 14th Lunar and Planetary Science Conference, *Journal of Geophysical Research* 88, 275-286.
- [80] **Faure, F., Trolliard, G., Nicollet, C., & Montel, J. M.** (2003). A developmental model of olivine morphology as a function of the cooling rate and the degree of undercooling. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145(2), 251-263.
- [81] **Hewins, R. H., Connolly, H. C., Lofgren Jr, G. E., & Libourel, G.** (2005). Experimental constraints on chondrule formation. In *Chondrites and the protoplanetary disk* (Vol. 341, p. 286).
- [82] **McSween, H.Y.**, (1977b). Chemical and petrographic constraints on the origin of chondrules and inclusions in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1843–1860.
- [83] **Scott, E.R.D., Taylor, G.J.**, (1983). Chondrules and Other Components in C, O, and E Chondrites: Similarities in their Properties and Origins, *Proceedings of the 14th Lunar and Planetary*.
- [84] **Grossman, J. N., & Wasson, J. T.** (1983). The compositions of chondrules in unequilibrated chondrites: An evaluation of models for the formation of chondrules and their precursor materials. In *Chondrules and their Origins* (Vol. 1), pp. 88-121.
- [85] **Jones, R. H.** (1994). Petrology of FeO-poor, porphyritic pyroxene chondrules in the Semarkona chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(23), 5325-5340.

- [86] Rubin, A. E., & Wasson, J. T. (1988). Chondrules and matrix in the Ornans CO3 meteorite: Possible precursor components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(2), 425-432.
- [87] Shu, F. H., Shang, H., & Lee, T. (1996). Toward an astrophysical theory of chondrites. *Science-new york then washington-*, 1545-1551.
- [88] Shu, F. H., Shang, H., Gounelle, M., Glassgold, A. E., & Lee, T. (2001). The origin of chondrules and refractory inclusions in chondritic meteorites. *The Astrophysical Journal*, 548(2), 1029.
- [89] Desch, S. J., & Connolly, H. C. (2002). A model of the thermal processing of particles in solar nebula shocks: Application to the cooling rates of chondrules. *Meteoritics & Planetary Science*, 37(2), 183-207.
- [90] Hood, L. L., Ciesla, F. J., Artemieva, N. A., Marzari, F., & Weidenschilling, S. J. (2009). Nebular shock waves generated by planetesimals passing through Jovian resonances: Possible sites for chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Science*, 44(3), 327-342.
- [91] Nagahara, H. (1981). Evidence for secondary origin of chondrules. *Nature*, 292, 135.
- [92] Ruzicka, A., Hiyagon, H., Hutson, M., & Floss, C. (2007). Relict olivine, chondrule recycling, and the evolution of nebular oxygen reservoirs. *Earth and Planetary Science Letters*, 257(1), 274-289.
- [93] Wood, J. A. (1996). Unresolved issues in the formation of chondrules and chondrites. In *Chondrules and the protoplanetary disk* (Vol. 1, pp. 55-69). Cambridge University Press.
- [94] Wood, J. A., & Holmberg, B. B. (1994). Constraints placed on the chondrule-forming process by merrihueite in the Mezö-Madaras chondrite. *Icarus*, 108(2), 309-324.
- [95] Blander, M., Unger, L., Pelton, A., & Ericksson, G. (2001). Nucleation constraints lead to molten chondrule precursors in the early solar system. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(47), 11823-11827.
- [96] Engler, A., Varela, M. E., Kurat, G., Ebel, D., & Sylvester, P. (2007). The origin of non-porphyratic pyroxene chondrules in UOCs: Liquid solar nebula condensates?. *Icarus*, 192(1), 248-286.

- [97] **Libourel, G., Krot, A. N., & Tissandier, L.** (2006). Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 251(3), 232-240.
- [98] **Libourel, G., & Krot, A. N.** (2007). Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 254(1), 1-8.
- [99] **Kennedy, A. K., Hutchison, R., Hutcheon, I. D., & Agrell, S. O.** (1992). A unique high Mn/Fe microgabbro in the Parnallee (LL3) ordinary chondrite: nebular mixture or planetary differentiate from a previously unrecognized planetary body?. *Earth and Planetary Science Letters*, 113(1), 191-205.
- [100] **Hewins, R.H.**, (1996). Chondrules and the protoplanetary disk: an overview, in: *Chondrules and the Protoplanetary Disk* (eds. Krot A.N. and Scott E.R.D.). Cambridge University Press, Cambridge, U.K., pp. 3–9.
- [101] **Bouvier, A., Wadhwa, M.**, (2007). An appraisal of  $^{207}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}$  and  $^{26}\text{Al}$ - $^{26}\text{Mg}$  chondrologies in CAIs from chondrules, in: (Eds.), *Workshop on the chronology of meteorites and the early solar system*, pp. 36-37.
- [102] **Bouvier, A., & Wadhwa, M.** (2010). The age of the Solar System redefined by the oldest Pb–Pb age of a meteoritic inclusion. *Nature geoscience*, 3(9), 637-641.
- [103] **Amelin, Y., Kaltenbach, A., Iizuka, T., Stirling, C. H., Ireland, T. R., Petaev, M., & Jacobsen, S. B.** (2010). U–Pb chronology of the Solar System's oldest solids with variable  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ . *Earth and Planetary Science Letters*, 300(3), 343-350.
- [104] **Grossman, L.** (1980). Refractory inclusions in the Allende meteorite. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 8, 559-608.
- [105] **MacPherson, G. J., Wark, D. A., & Armstrong, J. T.** (1988). Primitive material surviving in chondrites-Refractory inclusions. *Meteorites and the early solar system*, 1, 746-807.
- [106] **MacPherson, G. J., Davis, A. M., & Zinner, E. K.** (1995). The distribution of aluminum-26 in the early Solar System—A reappraisal. *Meteoritics*, 30(4), 365-386.
- [107] **Grossman, L.** (2010). Vapor-condensed phase processes in the early solar system. *Meteoritics & Planetary Science*, 45(1), 7-20.

- [108] **MacPherson, G. J.** (2005). Calcium-Aluminum-rich Inclusions in Chondritic Meteorites. *Meteorites, Comets and Planets: Treatise on Geochemistry, Volume 1*. Edited by AM Davis. Executive Editors: HD Holland and KK Turekian. Published by Elsevier BV, Amsterdam, The Netherlands, 2005, p. 201.
- [109] **Norton, O, R.** (2002). The Cambridge Encyclopedia of Meteorites, *Cambridge Univ. Press*, 1-354.
- [110] **Grossman, L.** (1972). Condensation in the primitive solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(5), 597-619.
- [111] **Remusat L., Le Guillou C. et Bernard S.** (2013). Les constituants de la matrice des chondrites. *Le règne de minéral. Cahier N°3*. pp36-40.
- [112] **Le Guillou, C., & Brearley, A.** (2014). Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3.0 chondrite MET 00426. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, 344-367.
- [113] **Brearley, A. J.** (1996). Nature of matrix in unequilibrated chondrites and its possible relationship to chondrules. In *Chondrules and the protoplanetary disk*, Vol. 1, pp. 137-151).
- [115] **Le Guillou, C., & Brearley, A.** (2014). Relationships between organics, water and early stages of aqueous alteration in the pristine CR3. 0 chondrite MET 00426. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, 344-367.
- [116] **Scott, E. R.** (1982). Origin of rapidly solidified metal-troilite grains in chondrites and iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(5), 813-823.
- [117] **Campbell, A. J., Zanda, B., Perron, C., Meibom, A., & Petaev, M. I.** (2005). Origin and thermal history of Fe-Ni metal in primitive chondrites. In *Chondrites and the protoplanetary disk* (Vol. 341, p. 407).
- [118] **Yang, C. W., Williams, D. B., & Goldstein, J. I.** (1996). A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures (< 400 C). *Journal of phase equilibria*, 17(6), 522-531.
- [119] **Reuter, K. B., Williams, D. B., & Goldstein, J. I.** (1989). Determination of the Fe– Ni phase diagram below 400° C. *Metallurgical Transactions A*, 20(4), 719-725.
- [120] **Swartzendruber, L. J., Itkin, V. P., & Alcock, C. B.** (1991). The Fe-Ni (iron-nickel) system. *Journal of phase equilibria*, 12(3), 288-312.

- [121] **Wood, J. A.** (1963). *Physics and Chemistry of Meteorites*. Edited by G. P. Kuiper and B. Middlehurts, *The University of Chicago Press*.
- [122] **Campbell, A. J., & Humayun, M.** (2004). Formation of metal in the CH chondrites ALH 85085 and PCA 91467. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(16), 3409-3422.
- [123] **Connolly, H. C., Huss, G. R., & Wasserburg, G. J.** (2001). On the formation of Fe-Ni metal in Renazzo-like carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(24), 4567-4588.
- [124] **Zanda, B., Bourot-Denise, M., Perron, C., & Hewins, R. H.** (1994). Origin and metamorphic redistribution of silicon, chromium, and phosphorus in the metal of chondrites. *Science*, 265(5180), 1846-1849.
- [125] **Hewins, R. H., Yu, Y., Zanda, B., & Bourot-Denise, M.** (1997). Do nebular fractionations, evaporative losses, or both, influence chondrule compositions?. *Antarctic meteorite research*, 10, 275.
- [126] **White, W. M.** (2013). *Trace Elements in Igneous Processes. Geochemistry*. John Wiley & Sons.
- [127] **Palme, H., and Jones A.** (2005). *Meteorites, Comets and Planets: Treatise on Geochemistry*, Volume 1, Chapter Solar System Abundances of the Elements, pp. 41. Elsevier.
- [128] **Jambon, A., & Thomas, A.** (2009). *Géochimie: Géodynamique et cycles*. Dunod.
- [129] **Wood, B. J. et J. D. Blundy.** (2003). Trace Element Partitioning under Crustal and Uppermost Mantle Conditions: The Influences of Ionic Radius, Cation Charge, Pressure, and Temperature», *Treatise on Geochemistry*, vol. 2, p. 395–424.
- [130] **Short, J. M., & Goldstein, J. I.** (1967). Rapid methods of determining cooling rates of Iron and stony iron meteorites. *Science*, 156(3771), 59-61.
- [131] **Zhang, Y.** (2010). Diffusion in minerals and melts: theoretical background. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72(1), 5-59.
- [132] **Bénard, Jacques, André Michel, and Jean Philibert.** (1984). *Métallurgie générale*. Masson.

- [133] **Chakraborty, S.** (1997). Rates and mechanisms of Fe-Mg interdiffusion in olivine at 980–1300 C. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, 102(B6), 12317-12331.
- [134] **Richter, K., Campbell, A. J., & Humayun, M.** (2005). Diffusion of trace elements in FeNi metal: Application to zoned metal grains in chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(12), 3145-3158.
- [135] **Palme, H.** (2008). Platinum-group elements in cosmochemistry. *Elements*, vol. 4, p. 233–238.
- [136] **Meibom, A., Desch, S. J., Krot, A. N., Cuzzi, J. N., Petaev, M. I., Wilson, L., & Keil, K.** (2000). *Science*, 288(5467), 839-841.
- [137] **Kimura, M., Grossman, J. N., & Weisberg, M. K.** (2008). *Science*, 43(7), 1161-1177.
- [138] **Mostefaoui S., Perron C., Zinner E., and Sagon G.** (2000). Metal-associated carbon in primitive chondrites: structure, isotopic composition, and origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64:1945-1964.
- [139] **Connolly H. C., Huss G. R. and Wasserburg G. J.** (2001). On the formation of Fe-Ni metal in Renazzo-like carbonaceous chondrites, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65:4567–4588.
- [140] **Wasson J. T. and Rubin A. E.** 2010. Metal in CR chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74:2212–2230.
- [141] **Reuter, K. B., Williams, D. B., & Goldstein, J. I.** (1989). Determination of the Fe– Ni phase diagram below 400° C. *Metallurgical Transactions A*, 20(4), 719-725.
- [142] **Kaufman L. and Cohen M.** (1956). The martensitic transformation in the iron-nickel system. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 206:1393–1401.



# Chapitre II

## Échantillons et protocoles analytiques

Dans ce chapitre nous présentons nos échantillons qui ont été caractérisés chimiquement et minéralogiquement et ensuite nous décrivons les différentes méthodes analytiques utilisées tout au long de ce travail en expliquant le principe et le fonctionnement de chaque technique puis nous spécifions les conditions analytiques utilisées.

### **1. Echantillons**

Notre objectif principal est d'étudier l'histoire thermique du métal dans les chondrites les plus primitives, et puisque les chondrites ordinaires sont relativement riches en métal, nous avons choisi des chondrites ordinaires de type 3 de différents sous-groupes (H/L et LL). Les chondrites qui ont été étudiées au cours de ce travail sont résumées dans le tableau (II-1). Les

échantillons de ces chondrites sont des sections polies de la collection de météorites du Muséum Nationale d'Histoire Naturelle de Paris (MNHN).

Après le repérage préliminaire et localisation des zones d'intérêt sur les échantillons à l'aide de la microscopie optique et avant toute caractérisation chimique nos sections polies sont métallisées au carbone en utilisant le métalliseur 108 Sputter Coater. Une couche fine de carbone d'épaisseur ~25nm est suffisante pour assurer la conduction à la surface des échantillons évitant ainsi l'accumulation de charges pendant l'analyse.

**Tableau (II-1):** Liste des échantillons utilisés dans ce travail.

Nom de chondrite	N° de Section	Type de section	Type pétrographique*	Degré de choc*	Surface de la section (mm <sup>2</sup> )	Collection
Krymka	3440	Section polie	LL3.2	S3	310	MNHN
Bremervörde	108-2	=	L/H3.9	S2	143	MNHN

\* Valeurs publiées par "Meteoritical Bulletin database".

## 2. Méthodes expérimentales

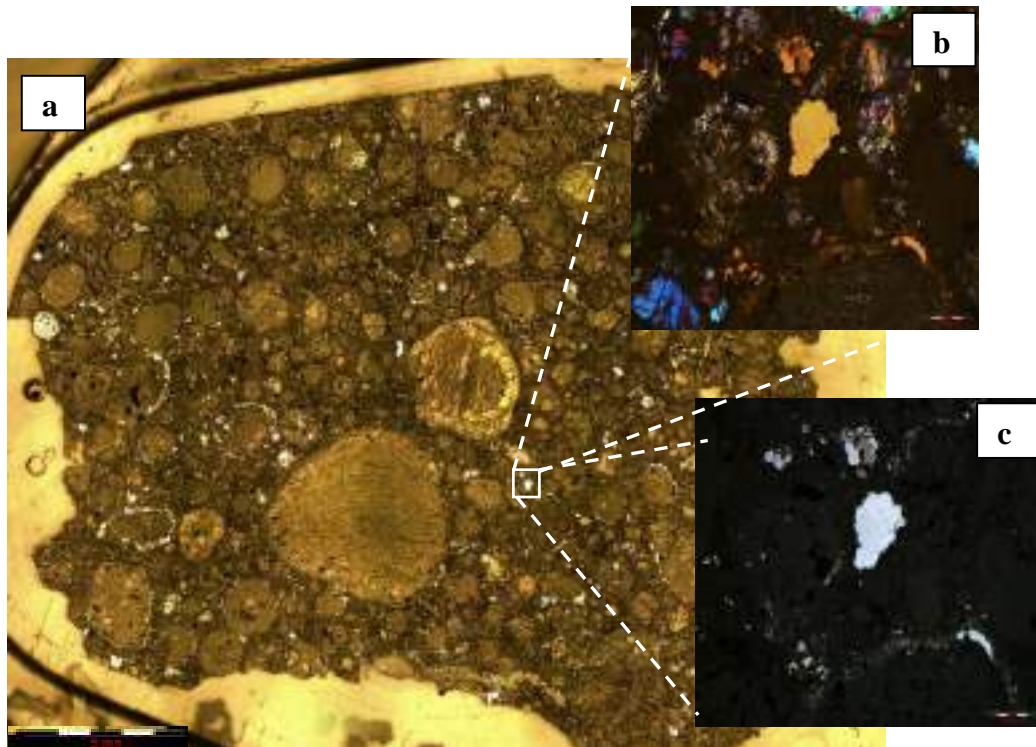
### 2.1. Les méthodes Pétrographiques

La caractérisation pétrographique et minéralogique de nos échantillons naturels a été réalisée par microscopie optique (MO) et par le microscope électronique à balayage (MEB). En revanche les analyses élémentaires et isotopiques in situ ont été effectuées respectivement par microsonde électronique (EPMA) et par l'instrument sophistiqué de la microsonde ionique NanoSIMS. Nous avons également utilisé la technique par ablation laser (LA-ICP-MS) pour analyser nos standards.

#### 2.1.1. Microscopie optique (MO)

Le microscope optique est l'instrument de base avant toute caractérisation chimique. Il permet d'obtenir des images grossies des échantillons. Il est basé sur la diffraction de la lumière visible sur l'objet. L'instrument permet de discerner des objets ayant la taille de

l'ordre du micromètre. Dans le cas le plus favorable la résolution ne peut pas descendre en dessous de  $0.2\mu\text{m}$  due à la limitation de la longueur d'onde dans le visible [1]. L'échantillon peut être observé en lumière réfléchie comme en lumière transmise. La figure (II-1) illustre un exemple des types d'images observés par MO.



**Figure (II-1):** Images prises par microscopie optique d'une lame mince de Chainpur: a) image prise en lumière transmise, b) Image d'un grain de métal prise en lumière réfléchie, c) Image d'un grain du métal prise en lumière polarisée.

Au premier lieu nous avons observé nos échantillons en lumière réfléchie pour chercher les zones où se trouvent les grains de métal. Une fois ces zones localisées nous zoomons sur ces grains de métal pour les observer de près.

### 2.1.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument d'observation et d'imagerie à haute résolution. Il permet d'effectuer des mesures quasi-quantitatives. Son principe est basé sur les interactions électrons-matière (Fig. II-2). Étant donné que le faisceau d'électrons primaires accéléré à haute tension de 0.1 à 30 KV impacte la surface de

l'échantillon, puis balaye la surface de la cible. Cet impact donne lieu à des émissions secondaires, ces émissions vont être recueillies par différents détecteurs installés sur le MEB. La résolution spatiale du MEB est donnée par la taille de la poire d'interaction à l'endroit d'impact du faisceau primaire. Elle est typiquement de quelques micromètres cubes [2]. Pour chaque signal il est possible d'obtenir diverses informations sur l'échantillon [2]. Parmi ces émissions secondaires on distingue:

**i) Les électrons rétrodiffusés BSE (BackScattered Electrons):** Ils résultent de l'interaction quasi-élastique des électrons primaires avec les noyaux d'atomes de la cible. En effet les émissions sont sensibles au numéro atomique ( $Z$ ) des atomes. Ce type d'émission permet d'obtenir des informations sur la minéralogie et les compositions chimiques par différence de contraste des phases sur l'image (sachant que le contraste d'une phase minérale en BSE est directement dépendant des numéros atomiques des éléments qui la composent).

**ii) Les électrons secondaires SE:** Ils résultent de l'interaction inélastique entre les électrons primaires et la cible. Ce type de signal donne des informations sur la topographie de surface de l'échantillon.

**iii) Les rayons X:** Ils résultent de désexcitation des atomes de l'échantillon lors l'impact du faisceau primaire. La récupération des photons X permet d'aboutir à des informations chimiques semi- quantitatives de notre échantillon [3].

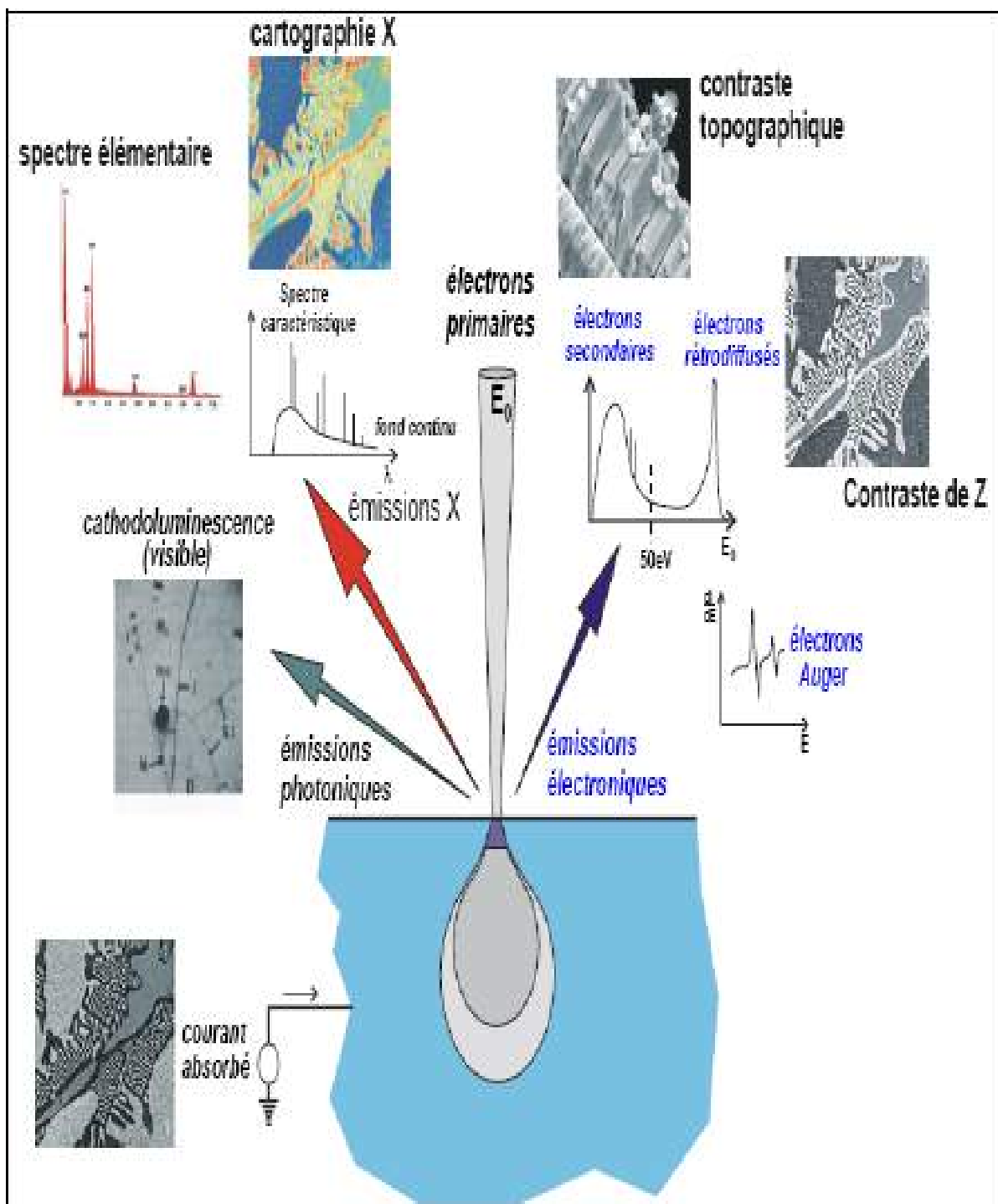


Figure (II-2): Emissions secondaires MEB issue de l'interaction électrons-matière [4].

Dans ce travail, le repérage des grains de métal a été effectué essentiellement par un microscope électronique à balayage JEOL JSM-840A, équipé d'un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie EDX, installé au site Muséum de l'institut de Minéralogie, Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC).

Nos images MEB en électrons rétrodiffusé BSE ont été obtenues en utilisant une tension d'accélération de 20KV et une intensité du courant de 6 nA. Afin d'identifier les différentes phases minéralogiques existantes et leurs répartitions dans nos sections nous avons effectué des cartographies chimiques élémentaires à l'aide d'un MEB de plus haute performance de marque TESCAN de modèle VEGA II LSU équipé d'un SD3 (Bruker). En utilisant une tension d'accélération de 15KV, nous avons pu réaliser des cartographies de 1024x1024 pixels avec une taille du faisceau de 500nm et une durée d'environ deux heures par acquisition.

## **2.2. Méthodes chimiques quantitatives**

### **2.2.1. Microanalyse (EDS)**

Nous avons utilisé le même appareil de MEB cité auparavant afin d'effectuer une analyse semi-quantitative en utilisant le spectromètre à rayons X par dispersion en énergie (EDS), en utilisant une distance de travail  $WD=15.7\text{mm}$  et une tension d'accélération de 15KV, nous avons mesuré par EDS les teneurs en éléments majeurs (Fe, Ni, Si, Mg,...) dans les phases métalliques et dans les silicates de quelques chondres.

### **2.2.2. La microsonde électronique (Microsonde de Castaing)**

L'analyse par microsonde de Castaing (Electron Probe Micro-Analysis or EPMA) est une méthode d'analyse ponctuelle in-situ non destructive, permettant d'analyser quantitativement les éléments majeurs et mineurs [5,6]. Lors de bombardements de la cible par un faisceau d'électrons, les atomes de l'échantillon désexcités émettent des rayons X qui ont des longueurs d'ondes dépendants de la nature des atomes de la cible. Ensuite ces rayons X vont être sélectionnés par la réflexion sur un cristal monochromatique courbé: la réflexion sélective des rayons X par une famille de plans réticulaires se base sur la loi du Bragg [1, 2, 5] qui stipule que:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II-1})$$

$d_{hkl}$ : la distance réticulaire

$\theta$ : L'angle d'incidence des rayons X,  $\lambda$  la longueur d'onde comme illustre la figure (II-3).

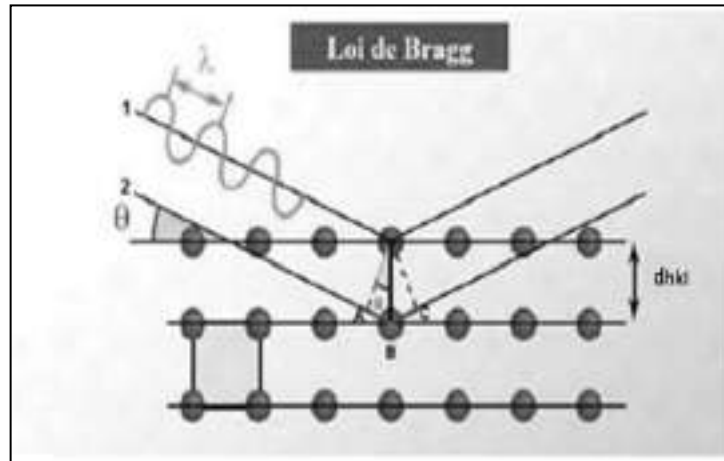


Figure (II-3): Schéma présentant illustre la loi de Bragg.

Ensuite ces rayons sont dirigés vers un détecteur à flux gazeux. Pour balayer toutes les gammes de longueur d'onde de tous les éléments chimiques il est indispensable d'exploiter quatre ou six cristaux de distance réticulaire différente. Un exemple de ces cristaux typiquement utilisé est indiqué dans le tableau (II-2):

Tableau (II-2): Les principaux cristaux monochromatique utilisés en EPMA [6].

Nom du cristal	2d (nm)	Domaine d'analyse		Raies X analysables (orde1)		
		Longueur d'onde (nm)	Energie (KeV)	Raie K	Raie L	Raie M
LiF	0.4026	0.08 à 0.33	14.76 à 3.75	Sc à Sr	Te à U	<del>          </del>
PET	0.874	0.18 à 0.72	6.81 à 1.73	Si à Fe	Sr à Ho	W à U
TAP	2.575	0.54 à 2.11	2.31 à 0.59	F à P C, N, O,	Mn à Mo	La à Hg
PC1 (W/Si)	6.1	1.83 à 6.74	0.68 à 0.28	F B, C, N,	K à Ni	La à Ce
PC2 (Ni/Si)	9.5	2.36 à 6.74	0.53 à 0.19	O	S à Cr	<del>          </del>
PC3 (Mo/B4C)	14	3.10 à 11.62	0.40 à 0.10	Be, B	Si à Sc	<del>          </del>

Dans notre étude les grains de métal ont été analysés par une microsonde électronique du type Camecas XS-100 de Camparis à l'université de Pierre et Marie Curie (UPMC). Elle est équipée de quatre spectromètres WDS. Nous avons appliqué une tension d'accélération de 15KV pour une taille du faisceau de 2 $\mu$ m. La tension du courant a été de 10nA pour analyser le Fe et le Ni et de 300nA pour analyser le Co et le Cu. Les différents standards qui ont servi pour calibrer les émissions X afin de quantifier nos résultats sont donnés dans le tableau (II-3):

**Tableau (II-3):** Standards utilisés pour calibrer les analyses de la microsonde électronique.

Elément	Standard	Cristal de diffraction utilisé	Limite de Détection (ppm)
Fe	Hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	Fluorure de Lithium (LiF)	1000
Ni	Oxyde de Nickel ( $\text{NiO}$ )	LiF	1400
Co	Co	LiF	50
Cu	Cu	LiF	60

Des alliages synthétiques de Fe-Ni ayant: 0%, 9.6%, 17% et 30% de Ni sont analysés pour la correction du bruit de fond du Cobalt causé par la contribution de pic de  $\text{Fe}_{K\beta}$  et celui du Cuivre causé par la contribution de pic de  $\text{Ni}_{K\beta}$ . La météorite de fer de Coahuila a été également analysée avec les mêmes conditions pour le calibrage des résultats.

## 2.3. Méthode d'analyse isotopique

### 2.3.1. Introduction

Parmi les techniques d'analyse isotopique le spectromètre de masse à ions secondaires (SIMS pour Secondary Ion Mass Spectrometer) est une technique d'analyse de surface et des couches minces [7, 8]. Elle a été développée au début des années 60 par R.Castaing et G.Slodzian [9]. Le principe de cette technique consiste à bombarder la surface d'un échantillon par un faisceau primaire consistant d'ions légers à haute énergie pour en arracher des ions secondaires et ensuite focaliser et analyser ces derniers ions suivant leurs énergies et leurs masses ( $m/Z$ ).

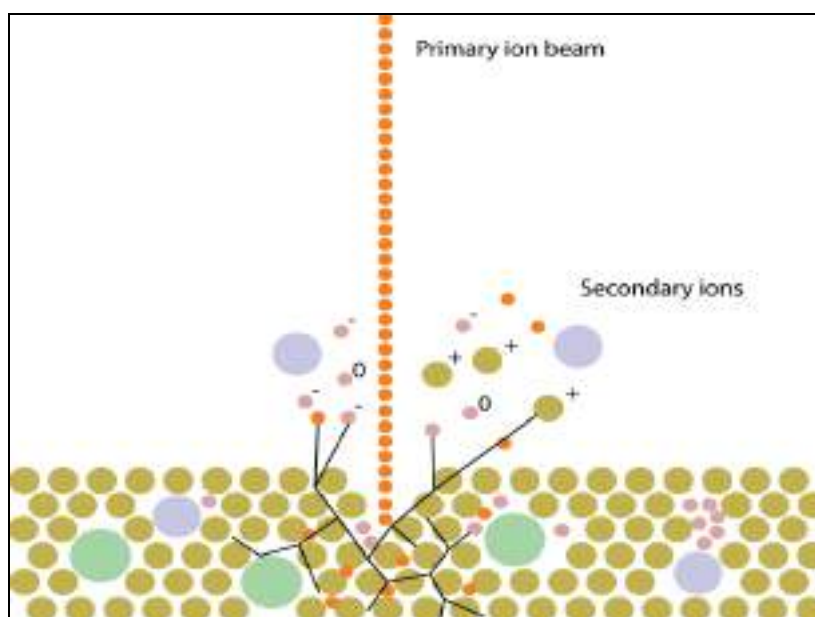


**2.3.2. La NanoSIMS (50/50L)**

**La NanoSIMS (50/50L)** a été conçu à la base du SIMS par l'entreprise française CAMECA. C'est une technique d'analyse quantitative in situ. Elle est caractérisée par une très haute résolution spatiale pouvant atteindre 50nm, et une résolution de masse très élevée [10, 11]. Elle permet de quantifier presque tous les éléments chimiques cités dans le tableau périodique jusqu'à quelque partie par million (ppm) [12]. Elle permet également d'effectuer des microanalyses isotopiques des éléments dans les minéraux. C'est une méthode destructive mais locale et à petite échelle. Dans sa première apparition en 2001 la NanoSIMS a prouvé son succès dans la découverte des silicates présolaires dans des particules de poussière interplanétaire et dans les météorites chondritiques primitives [13, 14, 15]. Actuellement son domaine d'application est large et couvre plusieurs disciplines: Cosmochimie, physique des matériaux, géochimie, biologie, géochronologie.... [16].

**2.3.3. Principe de la NanoSIMS**

La surface d'un échantillon sous vide ultra-élevé (UHV) est bombardée par un faisceau d'ions primaires (généralement de Cs<sup>+</sup>, O<sup>-</sup>, O<sup>-2</sup> et O<sup>+2</sup>) dont l'énergie est de 16KeV. L'interaction entre le faisceau incident et les atomes du substrat se traduit par une cascade de collisions entre les atomes conduisant à la fois à la pulvérisation de la couche superficielle de la cible sous forme d'atomes, photons, électrons, molécules et une petite fraction d'ions (Fig. II-4) et à l'implantation des ions primaires dans l'échantillon [17]. Les particules chargées (les ions) issues de ce bombardement sont celles ionisées au cours du processus de la pulvérisation ou bien obtenues par ionisation tardive de particules neutres pulvérisées. Ces ions (appelés ions secondaires) peuvent renfermer des informations chimiques et/ou isotopiques de l'échantion [18]. Pour accéder à ces informations la spectrométrie de masse filtre ces ions secondaires en masse et éventuellement en énergie puis les analyse.



**Figure (II-4):** Schéma présentatif des émissions secondaires NanoSIMS lors d'impact d'un faisceau d'ion.

Le rendement d'ionisation des atomes du substrat dépend des conditions de faisceau primaire (nature du faisceau, l'énergie,..) [19] et de la nature du substrat. Il est sensible également à l'état chimique de la surface du substrat [11, 20].

#### 2.3.4. Le fonctionnement de la NanoSIMS

La NanoSIMS est composée de sept grandes parties principales (cf. figure II-5):

**1) La source:** la NanoSIMS est équipée de deux types de source qui assurent la production des ions primaires: La source de  $\text{Cs}^+$  qui produit les ions positifs de Césium par décomposition thermique du  $\text{CsCO}_3$  puis extraction des ions de Cs.

La deuxième source est le duoplasmatron (Duo) qui produit les ions d' $\text{O}^-$  et  $\text{O}^{-2}$  par la création d'un arc magnétique dans un gaz d'oxygène. Ceci entraîne la formation d'un plasma d' $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{-2}$  et  $\text{O}^+$ , la sélection de ces ions s'opère à l'aide d'un filtre de Wien qui trie les ions issus de la source selon leurs masses. La taille du faisceau primaire dans la NanoSIMS est plus petite que celle dans les autres spectrométries de masse, il peut atteindre 50 nm pour le  $\text{Cs}^+$  et 150 nm pour l' $\text{O}^-$  [21]. Le choix de la source dépend du potentiel d'ionisation de l'élément à analyser préférentiellement en anions (ions primaires positifs) ou en cations (ions primaires négatifs).

2) **La colonne primaire:** Elle assure le parcours du faisceau primaire avant l'arrivée sur la surface de l'échantillon. Dès la sortie des ions primaires de la source et leur accélération dans la colonne primaire, le faisceau passe par deux lentilles (**L<sub>0</sub>** et **L<sub>1</sub>**) qui règlent la taille et l'intensité du faisceau (Fig. II-5). Deux déflecteurs (**C<sub>0x/y</sub>**, **C<sub>1x/y</sub>**) sont placés de part et d'autre de ces lentilles pour redresser la trajectoire des ions sur l'axe central.

Un troisième déflecteur **C<sub>x</sub>** permet de dévier le faisceau vers la cage de Faraday (**Fcp**) dans le but de mesurer l'intensité du faisceau primaire. Typiquement, l'intensité du courant au niveau de la source dans le cas de  $\text{Cs}^+$  est de 30nA et celle de  $\text{O}^-$  est de l'ordre de 300nA, permettant ainsi de couvrir la plupart de l'application de la technique. Un secteur électrostatique **SS<sub>30</sub>** dévie le faisceau de 90°, permettant ainsi aux ions primaires d'impacter la cible (échantillon) sous un angle nul [11]. Le faisceau primaire passe par la lentille **L<sub>3</sub>** puis par les plaques **B<sub>1</sub>** et **B<sub>2</sub>**. En combinaison avec **B<sub>3</sub>**, ces dernières assurent le balayage du faisceau primaire à la surface de l'échantillon permettant ainsi l'obtention d'images ioniques. Chaque position du faisceau sur l'échantillon correspond à un pixel sur l'image ionique des éléments analysés. Les octopoles oct-45 et oct-90 servent à corriger de l'effet de déformation de l'image ionique.

Les plaques **P<sub>4</sub>** et **P<sub>1</sub>** assurent l'alignement de faisceau primaire, en même temps **P<sub>1</sub>** dévie le courant secondaire dans une direction différente à celui du courant primaire.

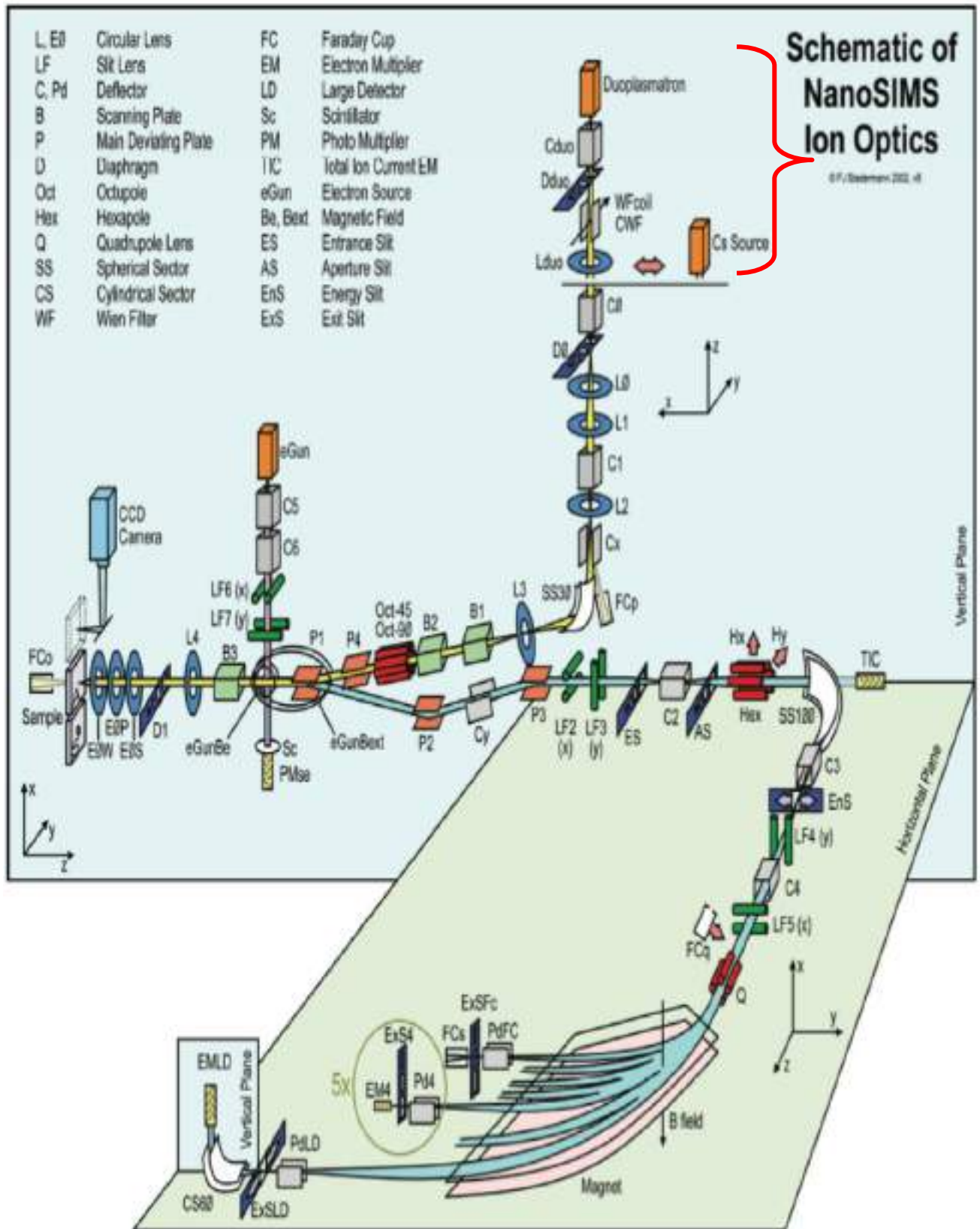


Figure (II-5): Schéma représentant les différents composants de la NanoSIMS [d'après d'un document Cameca].

**3) La ligne d'optique coaxiale:** la NanoSIMS est équipée d'un système coaxial (**L<sub>4</sub>**, **D<sub>1</sub>** et trois électrodes **EOS**, **EOW** et **EOP**) [22]. C'est d'ailleurs à cette optique coaxiale que la NanoSIMS se doit la grande performance de résolution spatiale et de sensibilité. Cette optique assure à la fois le maximum de focalisation du faisceau primaire au niveau de la surface de l'échantillon et l'extraction des ions secondaires et leur transfert de façon fidèle vers le spectromètre de masse. Puisque les deux faisceaux (primaire et secondaire) sont au même plan ils sont astreints d'avoir des signes différents. La fente d'entrée **D1** permet de limiter l'intensité du courant primaire et la lentille **EOP** joue le rôle déterminant de focalisation du faisceau sur l'échantillon et l'obtention d'une petite sonde. La lentille **EOS** agit surtout sur le faisceau secondaire. **EOW** alimente la surface de l'échantillon ainsi que le porte échantillon d'une tension de 8kV ce qui permet aux ions primaires d'impacter la cible avec l'énergie de 16keV.

**4) Le compartiment de l'échantillon:** La chambre d'analyse de la NanoSIMS est mise sous un vide poussé. Ce vide, qui est assuré par une pompe ionique, peut être porté jusqu'à  $10^{-10}$  torr [11]. Pour garantir ce vide ultra-élevé (UHV), le porte échantillon qui peut accueillir jusqu'à cinq échantillons simultanément est introduit au première lieu dans un sas (Airlock) qui permet à l'aide d'une turbopompe de dégazer l'échantillon jusqu'à un vide d'environ  $10^{-8}$  torr. Le dégazage peut prendre plusieurs jours selon la nature de l'échantillon, la résine dans il est inclus et le mode de préparation. Une fois que l'échantillon est bien dégazé, il est introduit dans une deuxième chambre, appelée chambre de stockage (Vessel chamber) ou il est possible de stocker plus de sept portes-échantillons. Le vide peut descendre jusqu'à  $10^{-9}$  torr à l'aide d'une pompe ionique.

Dans la chambre d'analyse l'échantillon peut être visualisé à l'aide d'une caméra CCD. Comme on le voit dans la Figure (II-5), la caméra elle-même est fixée au-dessus de la chambre d'analyse mais reliée par un tube optique jusqu'à l'échantillon. Sur l'écran de pilotage la zone de repérage de l'échantillon peut être visualisée en déplaçant le mouvement objet à une position CCD prédéfinie.

**5) La colonne centrale:** après avoir traversé l'optique coaxiale, les ions de courant secondaire sont déviés d'un faible angle afin d'éviter l'interférence avec le faisceau primaire. Le faisceau est centré verticalement dans la fente d'entrée **ES**, qui possède cinq tailles d'ouvertures différentes, puis dans la lentille **LF3**. Les déflecteurs **C2x** et **C2y** permettent de

centrer le faisceau secondaire dans les lentilles **LF2** et **LF3**. Ces lentilles agissent sur la forme du faisceau dans les deux directions (x,y) et le focalisent dans la fente d'entrée.

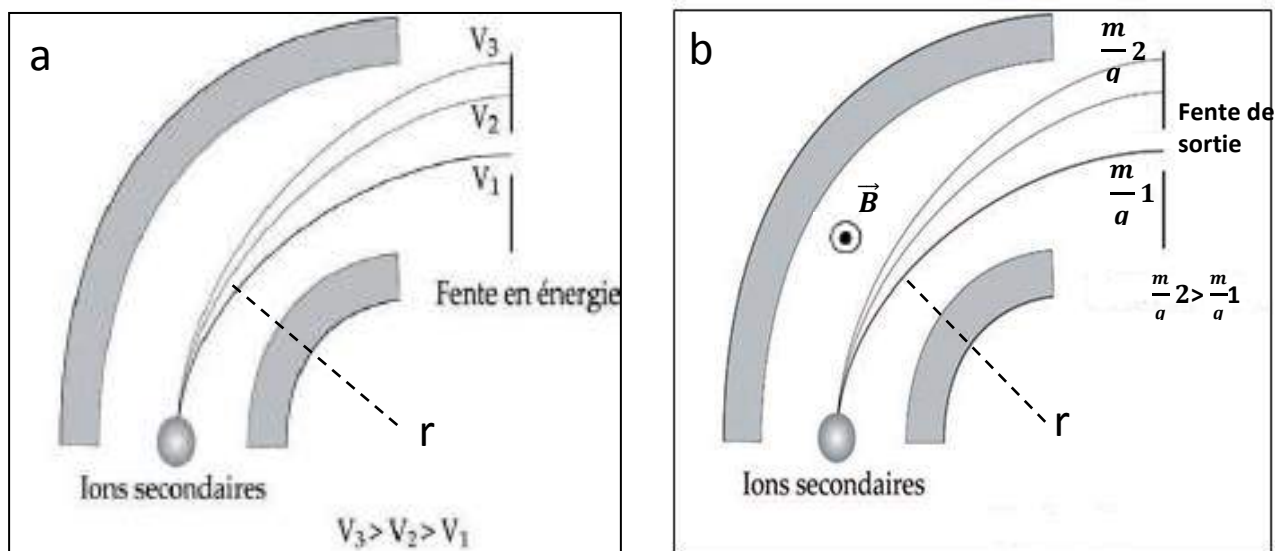
**6) Le spectromètre de masse:** C'est là où les ions vont être triés suivant leurs énergies (dans le secteur électrostatique) puis leurs masses (dans le secteur magnétique).

Les ions secondaires entrent dans le secteur électrostatique (**SS100**), formé de deux plaques concentriques (ayant un rayon moyen de 100mm et soumises à un champ électrique circulaire et uniforme  $E$ ). Suivant la force de Lorentz résultante (Fig. II-6), la trajectoire  $r$  des ions (de charge électrique  $q$ ) va être déviée suivant l'énergie cinétique  $E_c$  des ions via la relation:

$$r = \frac{2.E_c}{q.E} \tag{II-2}$$

Une fois les ions secondaires passent dans le secteur magnétique, dans lequel est produit un champ magnétique  $\vec{B}$  (fig. II-6), ils se soumettent à une force électromagnétique  $\vec{F}$  qui dévie les ions (les charges  $q$ ) suivant leurs masses  $m$  via la formule suivante:

$$r = \frac{1}{B} \times \sqrt{\frac{2mV}{q}} \tag{II-3}$$



**Figure (II-6):** Trajectoires des ions secondaires dans : a) le secteur électrostatique, b) le secteur magnétique.

Dans la NanoSIMS, il existe un couplage entre le secteur électrostatique et le secteur magnétique qui permet de bien focaliser les ions sortant du secteur électrostatique et avant d'entrer dans le secteur magnétique. Comme on voit sur la figure (II-5) ce couplage est assuré par deux lentilles (LF4, LF5), deux déflecteurs (C3 et C4) et un quadripôle (Q).

**7) Système de Multi-collection:** Il permet de collecter et détecter les ions secondaires sortant du secteur magnétique. Il est formé de cinq détecteurs, quatre amovibles et un fixe, situés dans le plan focal de l'aimant. Ce système permet la détection simultanée de cinq masses différentes. La position de chaque détecteur est réglable suivant le rapport  $m/q$  de l'ion souhaité à analyser.

La NanoSIMS est équipée de deux types de détecteurs, multiplicateur d'électrons (EM) et/ou cage de Faraday (FC). Le choix du type de détecteur se fait suivant le besoin de l'intensité des ions de l'élément à analyser: un EM si l'intensité est faible (de quelques coups jusqu'à quelques centaines de milliers de coups par seconde) et un FC si l'intensité est élevée (au-dessus  $10^6$  coups/seconde). Les multiplicateurs d'électrons convertissent chaque impact d'un ion secondaire à leur surface (première dynode) à une cascade d'électrons de façon à donner un courant mesurable par un système d'acquisition capable d'individualiser chaque impact ionique initial.

D'autre part, les multiplicateurs d'électrons présentent un temps de latence minimum entre deux impulsions, appelées temps mort, au cours duquel aucun signal électrique ne peut être émis même lors d'un impact d'ions secondaires. Il est donc indispensable de faire une correction des pertes de comptage dues au temps mort:

$$I (\text{vraie}) = I (\text{mesurée}) \times (1 - \tau) \quad (\text{II-4})$$

I: l'intensité du comptage et  $\tau$  le temps mort. Dans la NanoSIMS du Muséum le temps mort est égal à 44ns.

### 2.3.5. Caractéristiques analytiques de la NanoSIMS

Plusieurs modes d'analyses sont accessibles par la NanoSIMS. On cite parmi ces modes: le mode ponctuel, les profils en profondeur, le mode d'imagerie et le mode linéaires [23]. Les traitements des résultats obtenus pour mode imagerie s'effectuent par un logiciel nommé « Limage » développés par Larry Nittler de l'Institution Carnegie à Washington. Le mode d'imagerie est le plus utilisé par la NanoSIMS. Il s'agit de l'acquisition d'une image ionique en balayant le faisceau primaire à la surface de l'échantillon. L'image représente une carte de

distribution des éléments chimiques, de leurs rapports ou de rapport isotopiques. Pour une position du faisceau primaire à la surface correspond un pixel sur l'image qui représente un nombre des coups pour chaque ion mesuré. En général la résolution de l'image est déterminée par le nombre du pixel (256x256 ou 512x512) sur la surface balayée. Pour obtenir une bonne statistique de comptage de nos mesures, typiquement on réalise plusieurs cycles d'analyse sur l'échantillon (plusieurs couches successives analysées) puis on somme ces cycles. L'analyse des images ioniques permet la quantification de nos échantillons suivant la formule:

$$I_A^m = jp \times S \times Y_A^m \times f_A^m \times C_A^m \quad (\text{II-5})$$

On définit:  $I_A^m$  L'intensité de courant secondaire mesuré de l'isotope A dans la matrice M.

$jp$  : l'intensité de faisceau primaire  $S$ : la surface analysée,  $Y_A^m$  : le rendement ionique du courant secondaire dans la matrice M,  $f_A^m$  : le facteur de transmission instrumentale de A et  $C_A^m$  : la concentration atomique de A dans la matrice M.

Il est possible de simplifier l'équation (II-5) sous la forme:

$$I_A^m = F S_A^m \times C_A^m \quad (\text{II-6})$$

$F S_A^m$  signifie le facteur de sensibilité de l'élément A dans sa matrice M.

Etant donné que le facteur de sensibilité n'est pas facile à calculer (il dépend de plusieurs facteurs: la nature de la matrice, les conditions de l'analyse, la nature de l'élément, le réglage de l'appareil) nous surmontons cette difficulté par l'analyse d'un échantillon standard ayant la nature de la matrice que l'échantillon et dont les compositions sont bien connues et dans les mêmes conditions d'analyse que celles les échantillons. Alors on calcule le facteur de sensibilité de l'élément dans le standard en sachant bien sûr leur concentration vraie  $C_{AS}^m$ :

$$(F S_A^m)_s = \frac{I_{AS}^m}{C_{AS}^m} \quad (\text{II-7})$$

Et avec ce facteur on calcul la concentration vraie de l'élément dans notre échantillon.

$$C_A^m = \frac{I_A^m}{(F S_A^m)_s} \quad (\text{II-8})$$



### 3. La résolution de masse

La NanoSIMS a une haute résolution de masse, définie comme étant la capacité de séparer les pics de deux masses très voisines. La résolution de masse dépend essentiellement de la taille des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre de masse [17]. Théoriquement le pouvoir de résolution de masse (MRP) se définit comme le rapport entre la masse  $M_1$  et l'écart entre les deux masses interférer  $M_1$  et  $M_2$ .

$$MRP = \frac{m_1}{m_1 - m_2} = \frac{m}{\Delta m} \quad (\text{II-9})$$

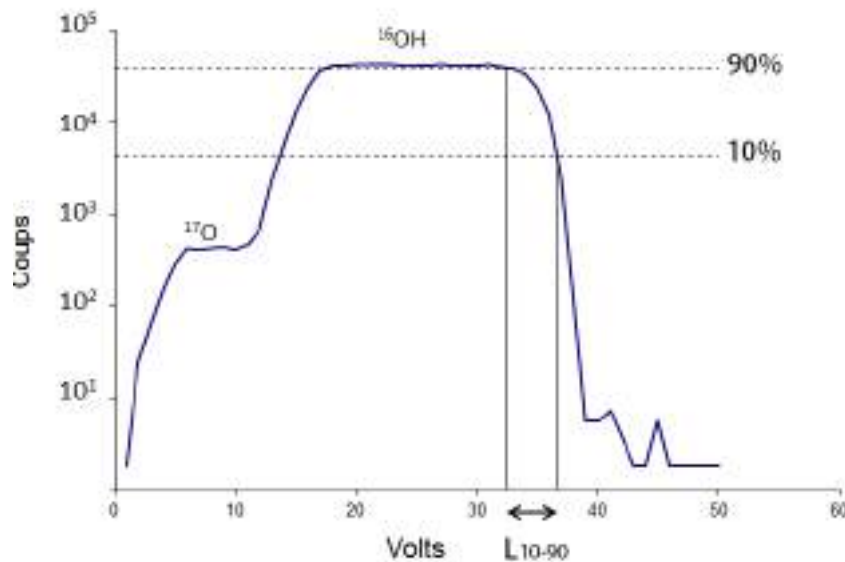
La NanoSIMS 50 possède une MRP dépassant  $10^4$  tous en gardant une très haute transmission des ions secondaires.

Aussi Cameca définit le MRP par [23]:

$$MRP2 = \frac{1}{4} \times \frac{r}{L} \quad (\text{II-10})$$

r: le rayon de trajet de l'ion secondaire dans le champ magnétique.

L: la largeur entre l'intensité 10% et 90% (Fig. II-7).



**Figure (II-7):** Spectre de masse (HMR) de la masse 17 obtenu par la NanoSIMS.

#### 4. Protocole analytique à la NanoSIMS

Nous avons analysé trois différents types de chondrites ordinaires non-équilibrées par la NanoSIMS-50 au sein de l'institut de Minéralogie, physique des Matériaux et de Cosmochimie.

Nous avons quantifié les éléments sidérophiles réfractaires et en trace dans les deux phases métalliques (kamacite et taenite) de chaque grain de métal.

Durant la première séance NanoSIMS nous avons analysé la chondrite Krymka de type (LL3.2). Neuf grains de métal dans quatre chondres et un grain de métal dans la matrice ont été analysés. La mesure des isotopes suivante :  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{62}\text{Ni}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{193}\text{Ir}$ ,  $^{198}\text{Pt}$ ,  $^{103}\text{Rh}$  et  $^{109}\text{Ag}$  a été effectuée en mode combiné (avec deux champs magnétiques) et en utilisant cinq détecteurs multiplicateurs d'électrons EM (Tableau II-4):

**Tableau (II-4):** La disposition en mode combiné de la configuration NanoSIMS-50 pour l'analyse du métal de Krymka.

Détecteurs(EMs) champs B	Det-1	Det-2	Det-3	Det-4	Det-5
<b>B<sub>1</sub></b>	$^{56}\text{Fe}^-$	$^{62}\text{Ni}^-$	$^{103}\text{Rh}^-$	$^{193}\text{Ir}^-$	$^{198}\text{Pt}^-$
<b>B<sub>2</sub></b>	$^{59}\text{Co}^-$	$^{65}\text{Cu}^-$	$^{109}\text{Ag}^-$		

Par le biais d'un diaphragme D1-2, on a utilisé un courant primaire de  $\text{Cs}^+$ , ayant une intensité de l'ordre de 1nA au niveau de l'échantillon, une énergie de 16KeV et une taille du faisceau de 2 $\mu\text{m}$ .

Pour éliminer la contamination de surface de la zone à analyser de notre échantillon, un pre-sputtering (pré-décapage) a été fait pendant 14 minutes sous les mêmes conditions d'analyse de nos échantillons. Il est impératif de mentionner que toutes les zones analysées ont subi un pre-sputtering dans des conditions identiques. Ceci est pour assurer une même quantité de  $\text{Cs}^+$  implanté, dont le rendement ionique (ion yield) des éléments analysés en dépend.

Nous avons effectué dix cycles pour chaque élément afin d'obtenir des images ioniques avec une bonne statistique. Nos images ioniques ont été faites en balayant 15x15 $\mu\text{m}^2$  avec une résolution spatiale de 128x128 pixels.

La résolution de masse était de l'ordre de 9000. Elle nous permet relativement de résoudre les problèmes d'interférence des masses avec d'autres molécules.

A propos des standards, nous avons utilisé au premier lieu des talons d'éléments purs pour identifier et bien positionner les masses désirées à analyser. Aussi nous avons analysé des standards NIST (National Institute of standards and Technology): NBS661 et NBS663 et la météorite de fer « Gibeon » afin de calibrer la Kamacite de nos grains et un standard synthétique Fe-Ni 51.5%Ni pour calibrer la taenite. Les compositions chimiques de chaque standard sont résumées dans le Tableau (II-5):

**Tableau (II-5):** Compositions chimiques des standards utilisés à la NanoSIMS.

Concentration	Fe (%)	Ni (%)	Co (%)	Cu (%)	Rh (ppm)	Ag (ppm)	Ir (ppm)	Pt (ppm)
Gibeon	-	7.93	0.39	0.0155	1.20	-	2.71	6.91
SRM 661 <sup>§</sup>	95.6	1.99±0.01	0.032±0.001	0.042±0.001	-	4±1	-	-
SRM 663 <sup>§</sup>	94.4	0.32±0.01	0.048±0.001	0.098±0.005	-	38	-	-
Fe-Ni (51.5%Ni)	48.5	51.5	-	-	-	-	-	-

Les images ioniques ont été traitées par le logiciel « Limage », avec lequel nous avons défini des ROIs (régions d'intérêts) dans la kamacite et dans la taenite de chaque grain de métal.

Pour déterminer les abondances de chaque élément, nous avons adopté la méthode utilisée par Huss et al. (2000) [24] pour quantifier le signal ionique dans les météorites de fer. La méthode consiste à tracer la corrélation entre le rendement ionique (Y) du Fe et le rendement ionique des autres éléments dans les standards, puis l'utiliser pour déduire les abondances élémentaires en connaissant bien sûr la teneur du fer dans nos échantillons.

Le rendement ionique d'un élément est défini par le rapport:

Signal (cps)/l'intensité du courant primaire (nA)/ la concentration de l'élément (ppm).

Durant la deuxième séance de la NanoSIMS, nous avons analysé une autre chondrite primitive Bremervörde (H/L3.9). Les éléments qui ont été analysés sont: <sup>56</sup>Fe, <sup>62</sup>Ni, <sup>59</sup>Co, <sup>65</sup>Cu, <sup>193</sup>Ir, <sup>198</sup>Pt, <sup>184</sup>W et <sup>197</sup>Au. Dans cette séance nous avons également utilisé deux champs magnétiques en mode combiné (Tableau II-6)

**Tableau (II-6):** La disposition en mode combiné de la configuration NanoSIMS-50 pour l'analyse du métal de Bremervörde.

Détecteurs (EMs) /B-champ	Det-1	Det-2	Det-3	Det-4	Det-5
<b>B<sub>1</sub></b>	<sup>56</sup> Fe <sup>-</sup>	<sup>62</sup> Ni <sup>-</sup>	<sup>184</sup> W <sup>-</sup>	-	<sup>198</sup> Pt <sup>-</sup>
<b>B<sub>2</sub></b>	<sup>59</sup> Co <sup>-</sup>	<sup>65</sup> Cu <sup>-</sup>	<sup>191</sup> Ir <sup>-</sup>	<sup>197</sup> Au	-

À ce stade nous avons utilisé les mêmes conditions que pour Krymka sauf que nous avons effectué trois cycles pour chaque image ionique. Les compositions chimiques des standards utilisés sont résumées dans le Tableau (II-7).

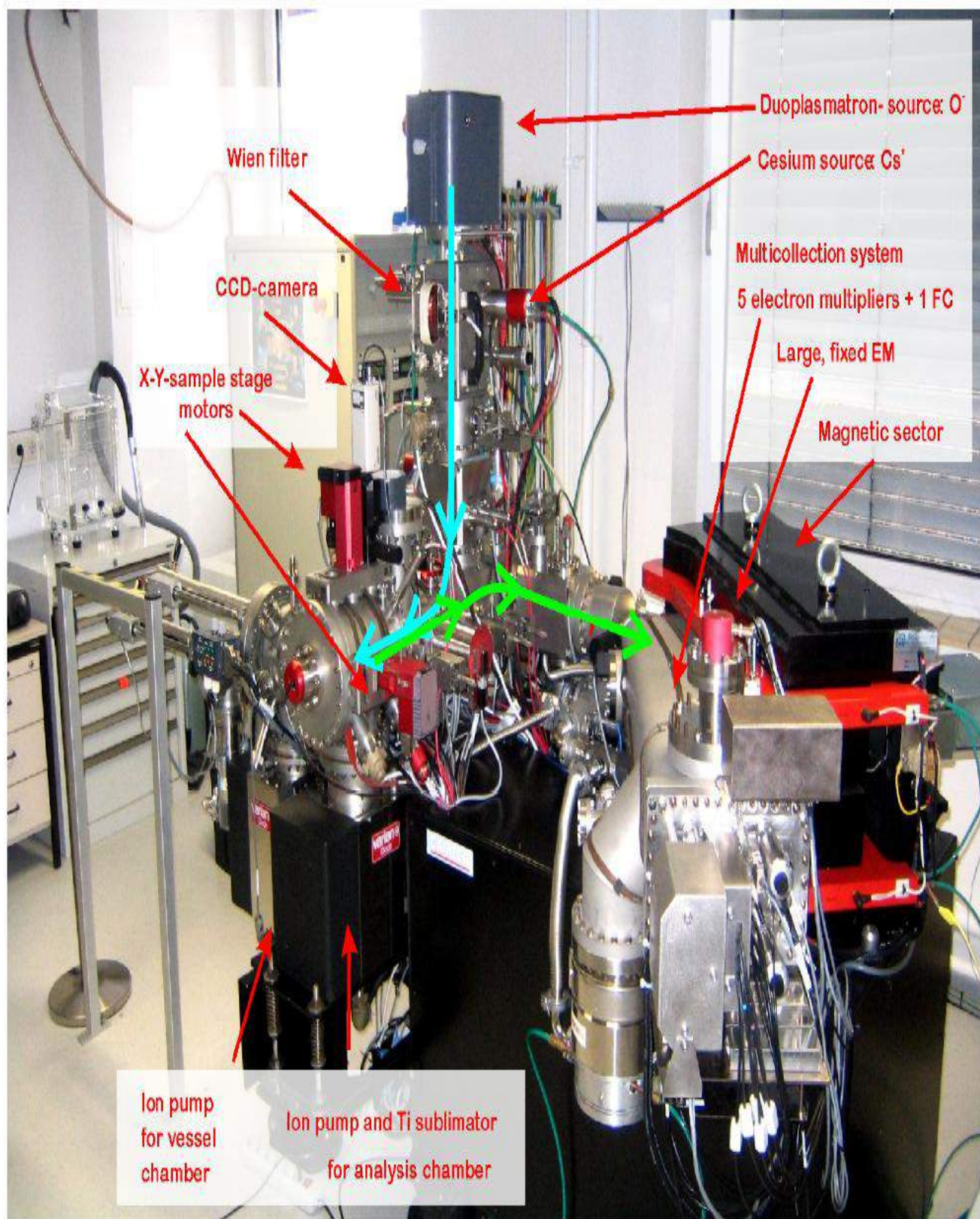
Vu que la kamacite et la taenite dans Bremervörde sont relativement grandes, nous avons pu acquérir des images ioniques pour chaque phase séparément sans pouvoir à recourir à la correction pour la contribution d'une phase dans l'autre.

**Tableau (II-7):** Compositions chimiques des standards utilisés à la NanoSIMS.

Concentration	Fe (%)	Ni (%)	Co (%)	Cu (%)	W (ppm)	Au (ppm)	Ir (ppm)	Pt (ppm)
Gibeon		7.93	0.39	0.0155	0.61	0.99	2.71	6.91
SRM 661 <sup>§</sup>	95.6	1.99±0.01	0.032±0.001	0.042±0.001	170	<0.5	-	-
SRM 663 <sup>§</sup>	94.4	0.32±0.01	0.048±0.001	0.098±0.005	460	5	-	-
Fe-Ni (30%Ni) <sup>£</sup>	70	30	-	-	-	-	-	-
Fe-Ni (51.5%Ni) <sup>£</sup>	48.5	51.5	-	-	-	-	-	-

<sup>§</sup> Matériau de référence standard du NIST.

<sup>£</sup> Standard du BRGM (Bureau de recherches Géologiques et Minières).



**Figure (II-8):** Image de la NanoSIMS, la flèche bleue indique la direction du faisceau primaire, le vert le transfert d'ions secondaires dans le secteur magnétique [25].

## Bibliographie de chapitre II

- [1] **Degallaix, S et Ilschner, B.** (2007). Caractérisation expérimentale des matériaux: propriétés physique, thermiques et mécaniques, *Traité des Matériaux: Tome 2*, PPUR presses polytechniques, p 40-51.
- [2] **Brisset, F.** (2008). Microscopie électronique à balayage et microanalyses, Groupement National de Microscopie Electronique à Balayage et de microanalyse.
- [3] **George, Amand.** (1998). Caractérisation expérimentale des matériaux, Vol.2, PPUR presses Polytechniques.
- [4] **Fialin, M.** (2014). La microsonde électronique, Journées "Méthodes d'analyse des Minéraux et Matériaux», 20-21 novembre.
- [5] **S. J. B. REED.** (2005). Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in Geology, *University of Cambridge*,
- [6] **Yang Leng,** (2008). *Materials, characterization, Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, Hong Kong University of Science and Technology, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.
- [7] **Benninghoven, A.** (1994). Surface analysis by secondary ion mass spectrometry (SIMS). *Surface Science*, 299, 246-260.
- [8] **Williams, P.** (1985). Secondary ion mass spectrometry. *Annual Review of Materials Science*, 15(1), 517-548.
- [9] **Castling, R et Slodzian, G.** (1962). Microanalyse par émission ionique secondaire, journal Microscopie, 395-410.
- [10] **Mostefaoui, S.** (2013). La NanoSIMS: principe technique et analyse élémentaire et isotopique, Laboratoire de Minéralogie et de Cosmochimie du Muséum (LMCM), Muséum National d'Histoire Naturelle ; Paris, France.
- [11] **Paul van der Heide.** (2014), *Secondary Ion Mass Spectrometry: An introduction to principals and practicals*, John Wiley & Sons.
- [12] NanoSIMS 50/50L: sub-micron trace element and isotopic analysis, Cameca.
- [13] **Messenger, S., Keller, L P., Stadermann, F.J., Walker, R.M. & Zinner, E.** (2003). Samples of Stars Beyond the Solar System: Silicate Grains in Interplanetary Dust, *Science*, 300(5616), 105– 108,

- [14] Mostefaoui, S., & Hoppe, P. (2004). Discovery of abundant in situ silicate and spinel grains from red giant stars in a primitive meteorite. *The Astrophysical Journal Letters*, 613(2), L149.
- [15] Nguyen, A. N., & Zinner, E. (2004). Discovery of ancient silicate stardust in a meteorite. *Science*, 303(5663), 1496-1499.
- [16] Grice, K. (Ed.). (2014). Principles and practice of analytical techniques in geosciences (Vol. 4). *Royal Society of Chemistry*.
- [17] Moore, K. L., Lombi, E., Zhao, F. J., & Grovenor, C. R. (2012). Elemental imaging at the nanoscale: NanoSIMS and complementary techniques for element localization in plants. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 402(10), 3263-3273.
- [18] Van Tendeloo, G., Van Dyck, D., & Pennycook, S. J. (Eds.). (2012). *Handbook of Nanoscopy*. John Wiley & Sons.
- [19] Gnaser, H. (1999). Low-Energy Ion Irradiation of Solid Surfaces, *Springer Tracts. In Modern Physics*, Volume 146, pp 205-250.
- [20] Leng, Yang. (2009). Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods. John Wiley & Sons.
- [21] Matt R. Kilburn and David Wacey. (2014). Principles and Practice of Analytical. Techniques in Geosciences, *Royal Society of Chemistry*.
- [22] The CAMECA NANOSIMS 50, Secondary ion optics user's guide.
- [23] Hoppe, P., Cohen, S., & Meibom, A. (2013). NanoSIMS: technical aspects and applications in cosmochemistry and biological geochemistry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(2), 111-154.
- [24] Hsu, W., Huss, G. R., & Wasserburg, G. J. (2000). Ion probe measurements of Os, Ir, Pt, and Au in individual phases of iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(6), 1133- 1147.
- [25] Vollmer, C. (2009). NanoSIMS analysis and high resolution electron microscopy of silicate stardust grains from red giant stars and supernova explosions.

## **Chapitre III**

# **Histoire thermique du métal dans la chondrite Krymka**

### **1. Introduction**

Afin d'évaluer l'influence potentielle de l'histoire thermique sur les compositions chimiques du métal dans les chondrites les plus primitives, nous avons examiné la chondrite ordinaire de type 3: Krymka (LL3.2). Cette météorite a été adoptée à ce groupe avec ce type pétrologique suivant les classifications publiées par la «Meteoritical Bulletin Database».

Nous avons choisi cette météorite car elle est parmi les chondrites les plus primitives dont les compositions conservent les traces des processus secondaires.



Dans ce chapitre nous avons au premier lieu étudié la pétrologie et la minéralogie des chondres (la texture, l'abondance modale, et les compositions chimiques des silicates) dans cette chondrite. Puis nous avons analysé le métal dans les chondres et à l'extérieur des chondres. Nous avons consacré en particulier notre étude à l'analyse minéralogique et chimique du métal Fe-Ni. L'analyse chimique est basée sur la détermination des concentrations des éléments sidérophiles mineurs et en traces dans les deux phases adjacentes constituant les grains de métal : la phase riche en nickel (la phase  $\gamma$  ou bien la taenite) et la phase pauvre en nickel (la phase  $\alpha$  ou bien la kamacite).

## **2. Krymka: Résultats**

### **2.1. Étude pétrologique et chimique de la chondrite Krymka (LL3.2)**

La chondrite de Krymka est une chute [1], elle est donc exempte de tout effet d'altération terrestre. Des études antérieures ont montré que Krymka est composée d'une lithologie de choc et d'une autre de non choc (Semenenko et al. (1987) et de Semenenko and Perron (2005) [2,3]. L'examen en microscope optique et au MEB de la section de Krymka (MNHN-3440) que nous avons étudiée ne montre aucun signe visible d'effets de choc. Il est donc approprié pour l'étude des effets secondaires tels que le métamorphisme thermique. La surface totale de 310mm<sup>2</sup> de l'échantillon a été examinée pour repérer les grains de métal qui sont composés de kamacite et taenite associées.

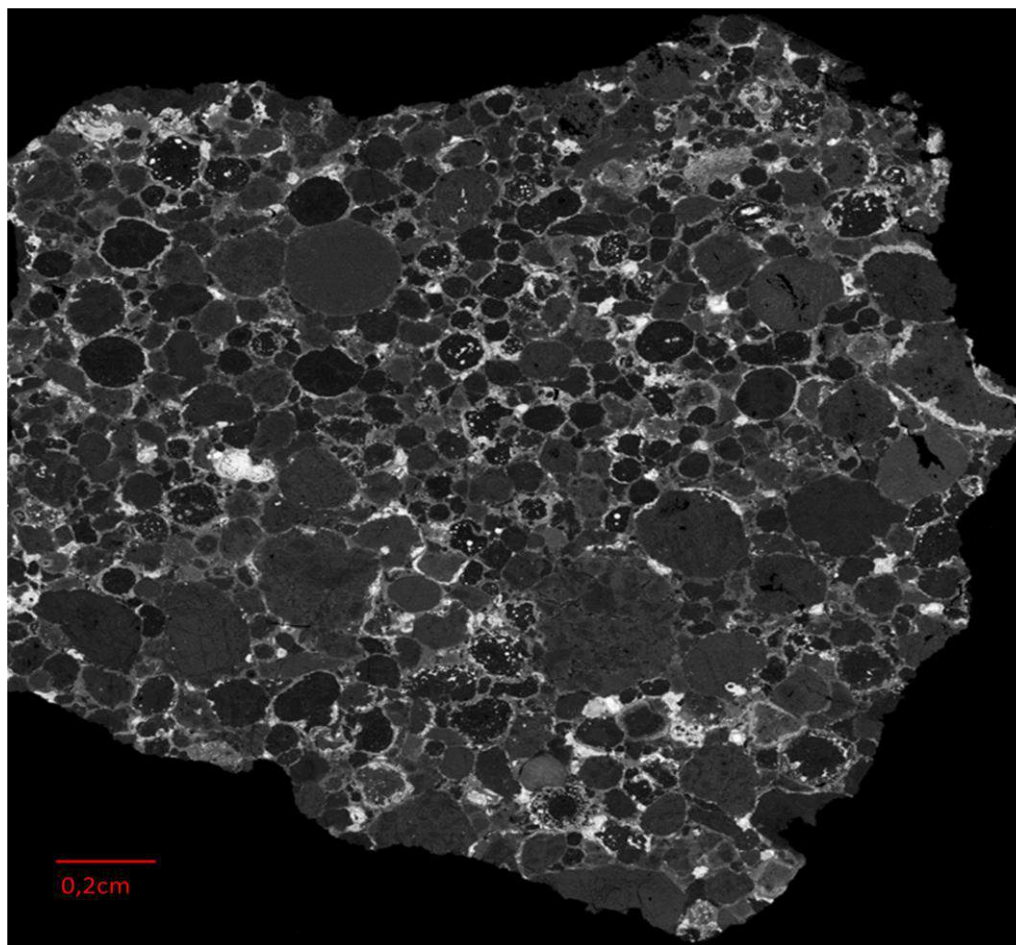
#### **2.1.1. Les chondres**

L'image prise par le MEB en électrons rétrodiffusé (Fig. III-1) montre que dans cette section les chondres sont dominants. Avec le logiciel « ImageJ » on a pu déterminer l'abondance modale des chondres à environ 80% de toute la section.

La plupart des chondres ont une forme plus ou moins sphérique avec un diamètre apparent entre 0.3 et 3.5mm. Cette gamme de taille est similaire à celle qui a été rapportée par V.E. Nelson et al. (2002) [4].

Les chondres dans cette section sont classique du type I et type II (chondres réduits avec couleur sombre et chondres oxydés avec couleur clair sur image BSE, respectivement).

Les chondres oxydés sont plus grands que les chondres réduits riche en métal.



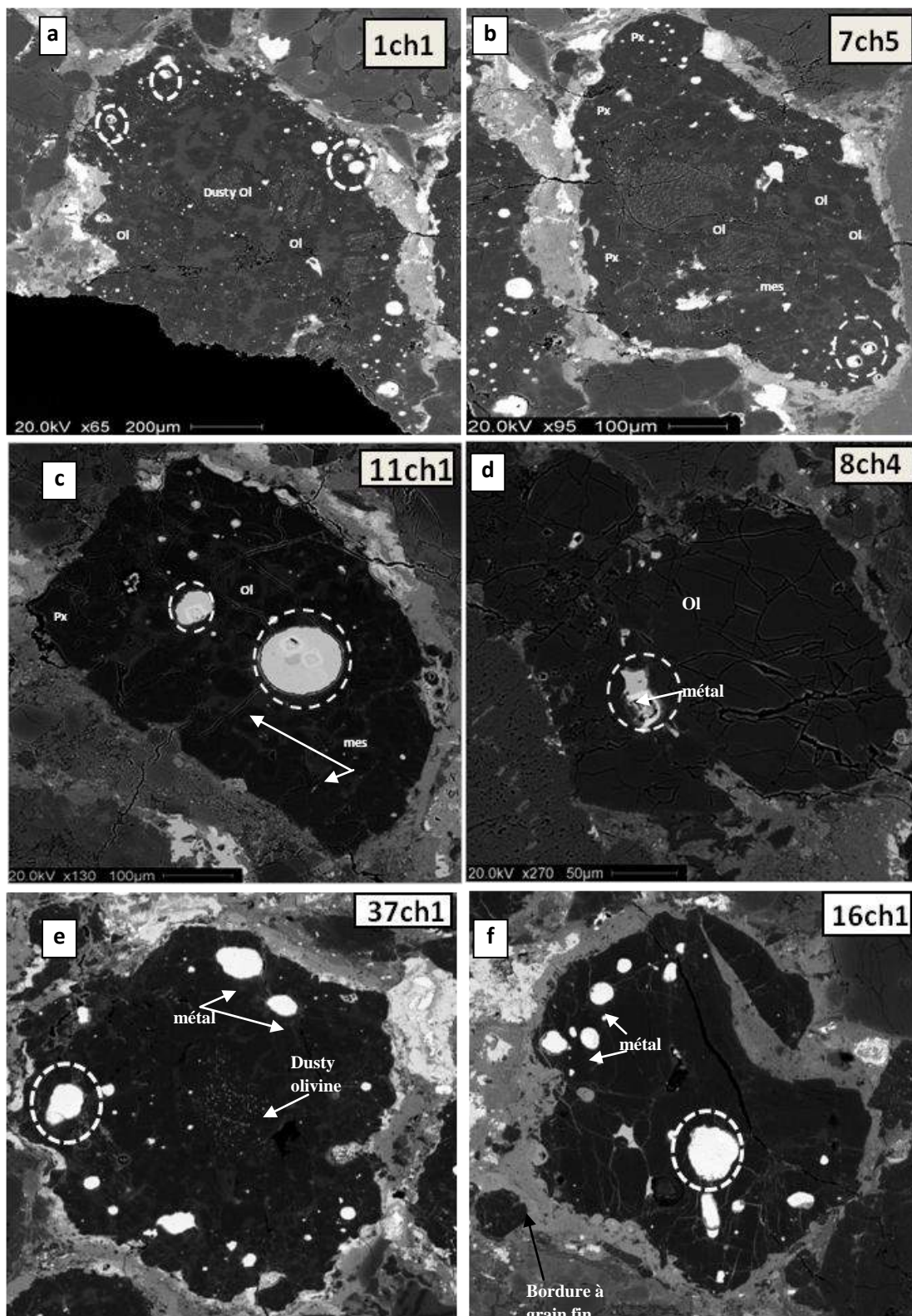
**Figure (III-1):** Image BSE de la section de la chondrite Krymka (LL3.2) étudiée.

La majorité des chondres ont une texture porphyrique et micro porphyrique, avec une faible proportion des chondres ayant une texture radiale (Figure III-1). La figure (III-2) illustre les images BSE à faible grossissement de six chondres de cette section. En basant sur l'analyse chimique par BSE-EDX des silicates de ces chondres (tableau III-1) nous avons établi que le chondre 1ch1 (Fig. III-2a) est microprophyrique à Olivine (PO). Ses cristaux d'olivine sont entourés par une phase vitreuse (les mésostases), cependant une olivine poussiéreuse « dusty olivine » est au milieu du chondre. Cela indique que durant la formation du chondre l'olivine s'est réduite et le métal poussiéreux s'est formé.

La figure (III-3) montre que l'olivine de ce chondre a une composition forstéritique :  $Fo = Mg / (Mg + Fe) = 99.4\%$ , indiquant qu'il est bien de type I.

Les chondres 7ch5 et 11ch1 (Fig. III.2c, e) sont porphyriques à olivine-pyroxène (POP). Comme dans le tableau (III-1), la composition de l'olivine du chondre 7ch5 est la forstérite

(Fo=95.15%), et du pyroxène est l'énstatite (En): (MgSiO<sub>3</sub>)= 97.9%. Pour le chondre (11ch1), l'olivine contient 98.4% de Fo (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), et le pyroxène contient 98.4% de En (MgSiO<sub>3</sub>).



**Figure (III-2):** Images BSE des chondres dont les grains de métal ont été analysés; les acronymes m: le métal, Ol: Olivine, Px: pyroxène, mes: mésostase et dusty Ol: olivine poussiéreuse. Les grains de métal analysés sont entourés par des cercles pointés.

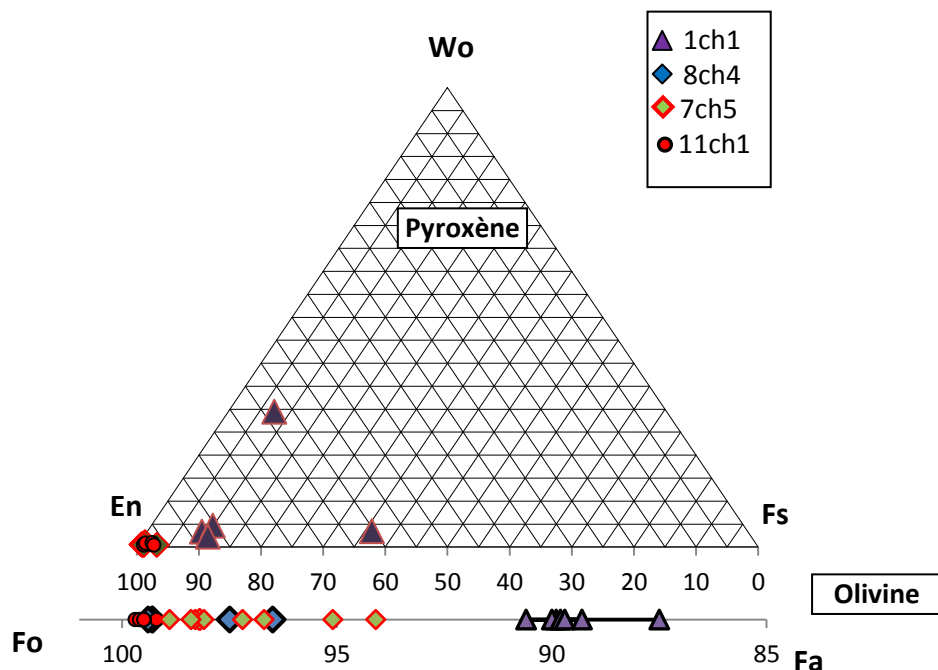
Le pyroxène dans 7ch5 et 11ch1 est situé au bord des chondres. On aperçoit cela clairement sur la cartographie chimique EDS en fausses couleurs prise pour le chondre 11ch1 (Figure III-4) où les phases riches en silicium (le pyroxène) sont en bordure du chondre.

**Tableau (III-1):** Analyses représentatives des compositions chimiques moyennes du pyroxène et de l'olivine mesurés par l'EDS des silicates des quatre chondres dans la section. n.d : signifie "non détecté".

Chondre	Phase	FeO (wt%)	SiO2 (wt%)	Al2O3 (wt%)	MgO (wt%)	Na2O (wt%)	CaO (wt%)	Cr2O (wt%)	Total (%)
1ch1	Olivine	0.580	55.308	43.260	0.277	0.326	0.120	0.108	99.979
	Pyroxène	-	-	-	-	-	-	-	-
7ch5	Olivine	4.734	42.042	0.357	52.223	0.121	0.117	0.368	99.962
	Pyroxène	0.963	59.375	0.998	37.768	0.104	0.359	0.415	99.982
11ch1	Olivine	9.736	42.550	0.209	46.656	n.d	0.137	0.706	9.994
	Pyroxène	8.758	57.496	1.684	27.008	n.d	4.228	0.808	99.982
8ch4	Olivine	1.394	37.862	0.204	48.446	0.098	0.290	n.d	88.294
	Pyroxène	0.610	52.906	0.783	33.610	0.080	0.307	n.d	88.296

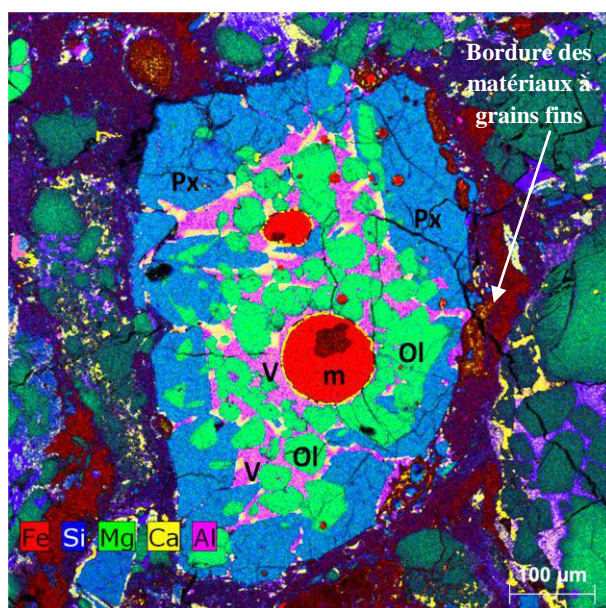
Le chondre 8ch4 (Fig. II-2d) est porphyrique de type II (riche en FeO). Il est composé d'olivine et de pyroxène. L'olivine est composé par la forstérite Fo=89.5% et le pyroxène est riche en enstatite En=76.8%.

Les images BSE des chondres 16ch1 et 38ch1 montrent qu'ils sont porphyriques du type I. Le chondre 37ch1 contient du verre entouré de cristaux d'olivine et de pyroxène. Au milieu du chondre se trouve une olivine poussiéreuse.



**Figure (III-3):** Diagramme ternaire (Fs, En, Wo en at%) représentant la composition des pyroxènes et en dessous la composition des olivines des silicates des chondres analysés dans Krymka.

On constate également que tous les chondres de cette section ont une bordure de matériaux à grains fins (figure III-1 et Figure III-2) qui peut être des silicates, des oxydes de Fer et/ou des sulfures associés à du métal. Ceci est en accord avec les observations d'Alexander et al. (1989b) [5].



**Figure (III-4):** Cartographie chimique EDS en fausses couleurs du chondre 11ch1. V: le verre, m: le métal, Ol: l'olivine et Px: le pyroxène.

## **2.1.2. Le métal FeNi**

### **2.1.2.1. Étude pétrologique**

L'abondance modale du métal Fe-Ni dans cette section de Krymka est d'environ ~ 4,5% du total de la section. Les grains de métal sont situés dans les chondres et à la bordure des chondres. Les grains de métal dans la matrice dans cette section sont rares.

Le métal forme des grains micrométriques et la majorité de grains ont une forme sphérique avec un diamètre apparent qui peut atteindre 110 $\mu$ m.

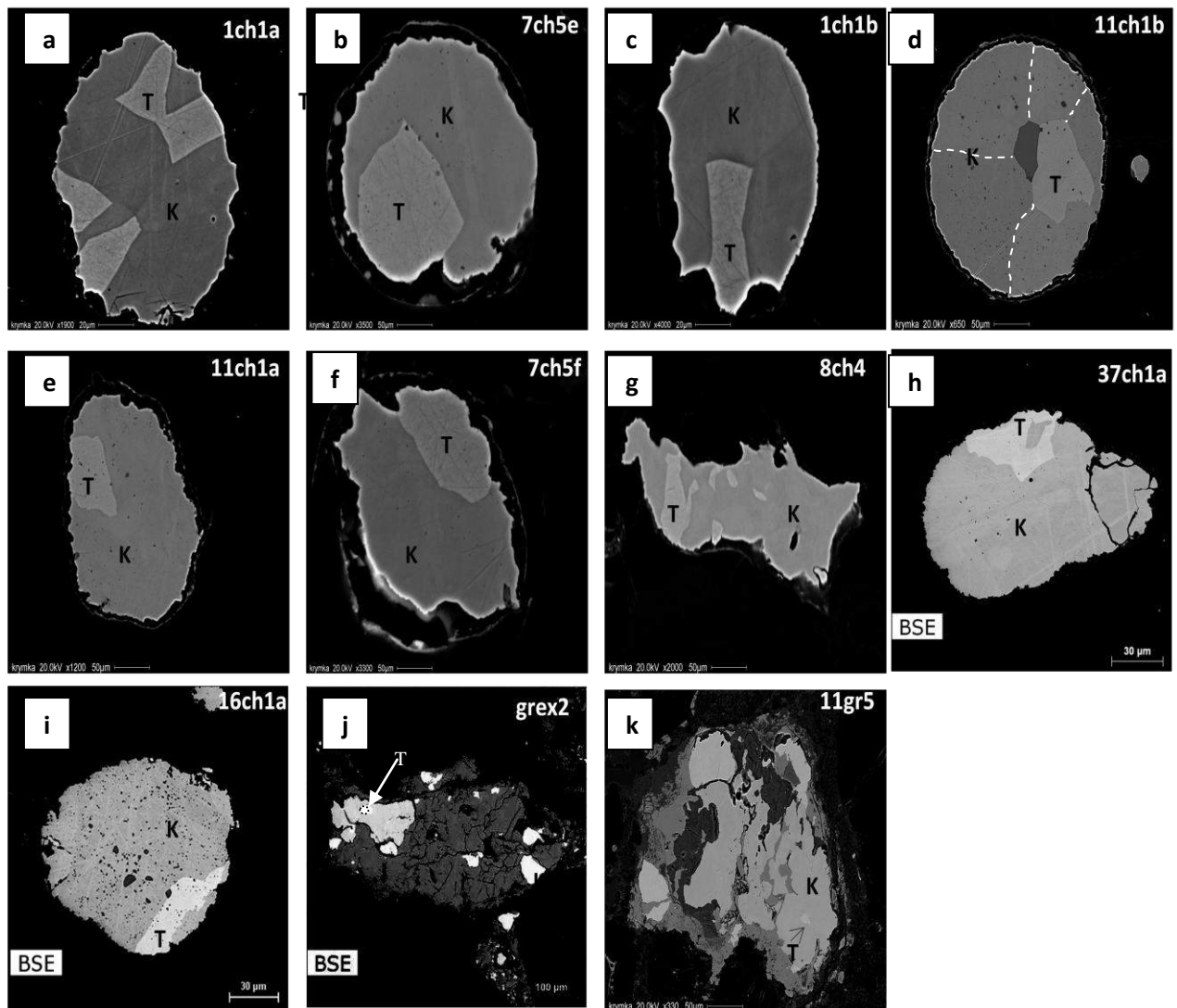
Les grains métalliques sont abondants beaucoup plus dans les chondres du type I (chondres réduites). Les images BSE des chondres illustrent que les grains de métal sont localisés dans la partie externe des chondres.

Comme pour le métal dans d'autres chondrites non équilibrés rapporté dans plusieurs travaux [6,7], les principales phases constituant le métal FeNi sont la kamacite (phase pauvre en nickel) et la taenite (phase riche en nickel). Ces phases sont fréquemment associées à de la troilite (FeS).

Les grains de métal dans notre échantillon de Krymka sont sélectionnés suivant deux critères.

**1-** Les grains doivent être composés de kamacite et taenite en contact direct sans aucune frontière d'oxydation intermédiaire ou autre phase qui les sépare. Ceci est important pour veiller à ce que la diffusion prévisible des éléments ne soit pas soumise à un facteur autre que la température.

**2-** Avec la taille nominale de 2  $\mu$ m du faisceau de Cs<sup>+</sup> de la NanoSIMS, les zones de kamacite et de taenite analysées devraient être suffisamment larges pour permettre l'analyse des éléments en limitant au minimum les contributions mutuelles de ces phases. En procédant ainsi, un total de 10 grains de métal (9 dans 4 chondres et un assemblage de métal-troilite dans la matrice) ont été analysés avec la NanoSIMS.

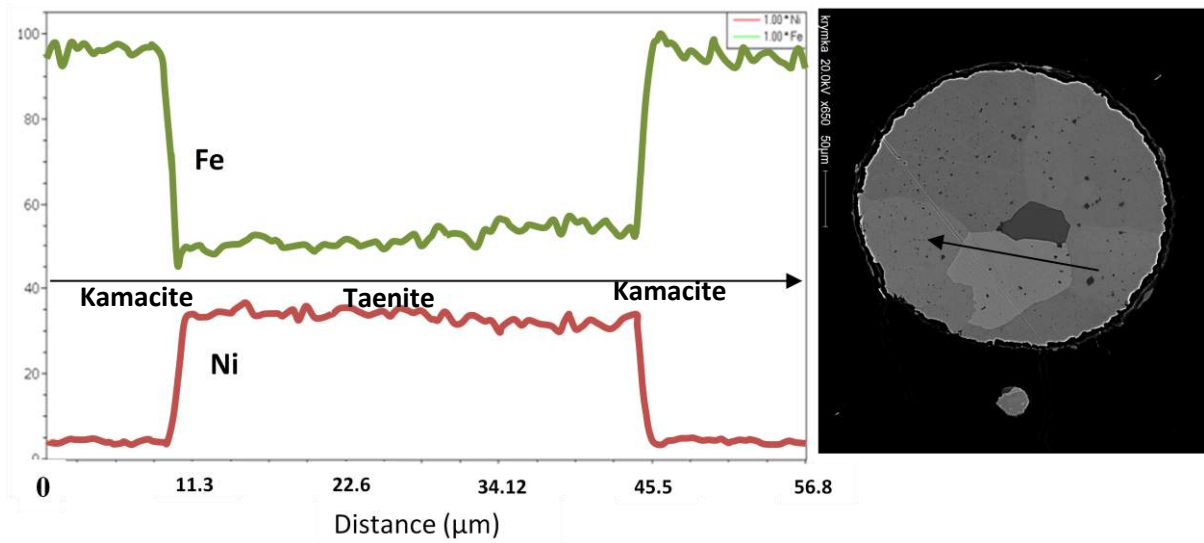


**Figure (III-5):** Images BSE des grains de métal analysés par le EPMA et par la NanoSIMS dans la section du Krymka (grains des chondres et des grains externes). K: la kamacite (FeNi), T: taenite (FeNi) et S: le sulfure (FeS).

Le grain 11ch1b (Fig. III-5d) contient en plus de la troilite (FeS). Dans ce grain, nous avons constaté que la kamacite est polycristalline, vue les différents contrastes sur l'image BSE qui indiquent différentes orientations de la kamacite. Malgré le fait que les grains dans la matrice sont rares, nous avons localisé deux grains : 11gr5 et grx2 (Fig. III-5j, k) qui contiennent la kamacite et la taenite en exsolution comme le relève la figure (III-5). Ces deux grains sont une association complexe de la taenite, kamacite, troilite et une bordure à grains fins de silicates et d'oxyde du fer.

On note également que les compositions des phases Fe-Ni sont homogènes. Des profils qui ont été effectués en MEB à travers les interfaces kamacite-taenite-kamacite par pas de

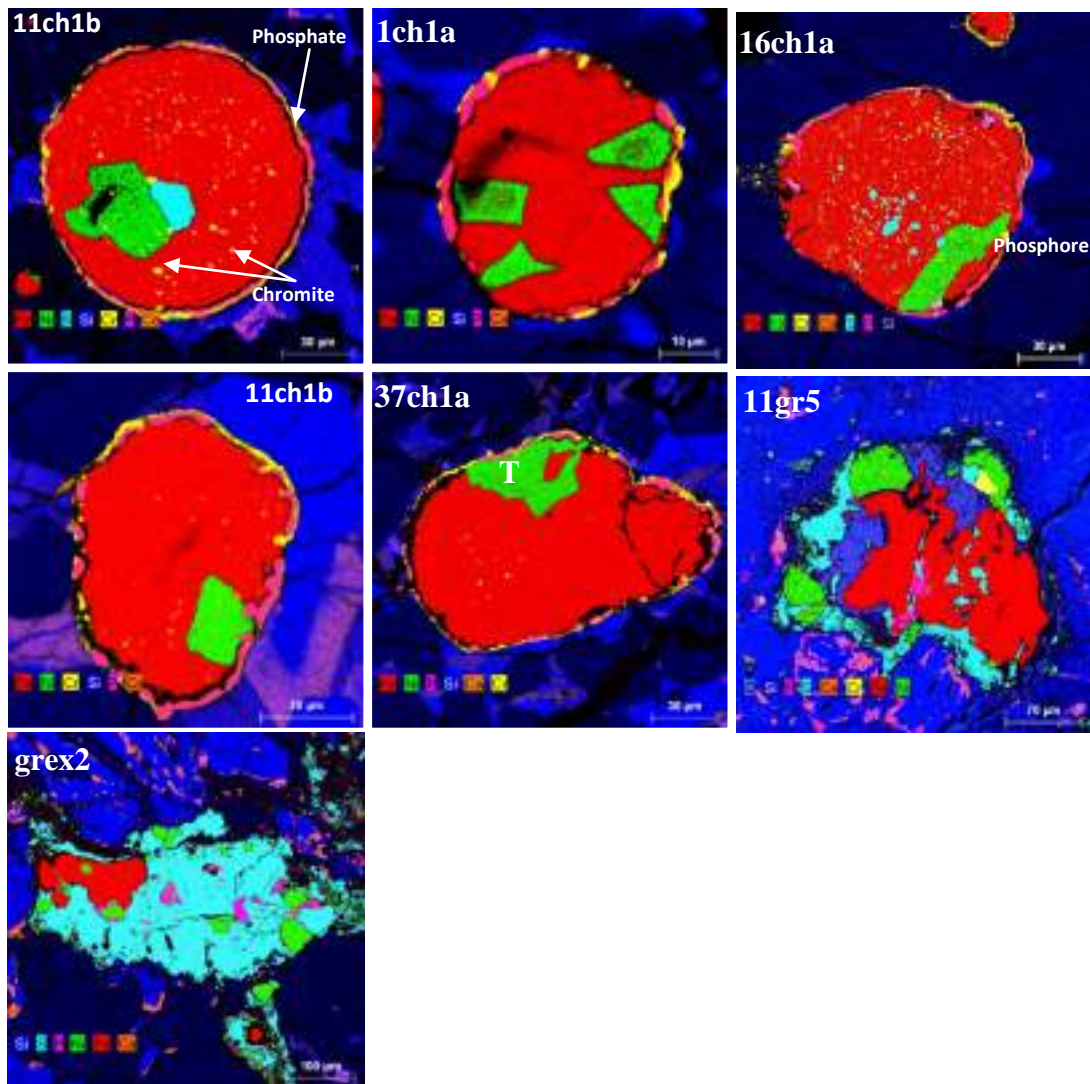
0,5  $\mu\text{m}$  ne montrent aucune zonation. Un exemple de profil du grain 11ch1b, est illustré dans la figure (III-6).



**Figure (III-6):** Profils de concentrations de fer et de nickel suivant la ligne qui traverse la kamacit-taenite-kamacite du grain 11ch1b.

Les cartographies chimiques composites EDX à fausses couleurs des grains (1ch1a, 11ch1a, 11ch1b, 16ch1a, 37ch1a, 11gr5 et grx2) sont présentées au dessous dans la figure (III-7). Elles affirment l'existence du chrome Cr, dans et à l'entourage des grains du métal, formant des inclusions micrométriques et sub-micrométriques de chromites. On note également la présence du phosphore (P) sous forme de cristaux de phosphates en bordure de ces grains. Ces inclusions sont couramment observées dans les chondrites non équilibrées. Elles sont formées par diffusion puis oxydation au cours du métamorphisme thermique de Cr et de P préalablement dissous dans le métal pendant l'épisode de la formation des chondres à haute température [8, 9,10, 11].





**Figure (III-7):** Cartographies chimiques EDS en fausses couleurs des grains de métal analysés.

#### 2.1.2.2. Étude chimique

L'analyse chimique par la microsonde électronique (EPMA) des éléments majeurs (Fe, Ni) et mineurs (Co, Cu) dans les deux phases adjacentes (kamacite/taenite) de chaque grain, sélectionnés auparavant, est résumée dans le Tableau (III-2). Ces valeurs montrent des concentrations variables y inclus au niveau du même chondre. Ceci est consistant avec le caractère non équilibré de ces chondrites [12, 13, 14].

**Tableau (III-2):** Compositions chimiques moyennes de Fe, Ni, Co et Cu mesurées par EMPA de la kamacite et la taenite de chaque grain métallique. Toutes les teneurs sont en poids % (wt%). L'erreur, en  $1\sigma$ , est la moyenne calculée de l'écartype/racine carré de N ; N étant le nombre d'analyses dans chaque phase.

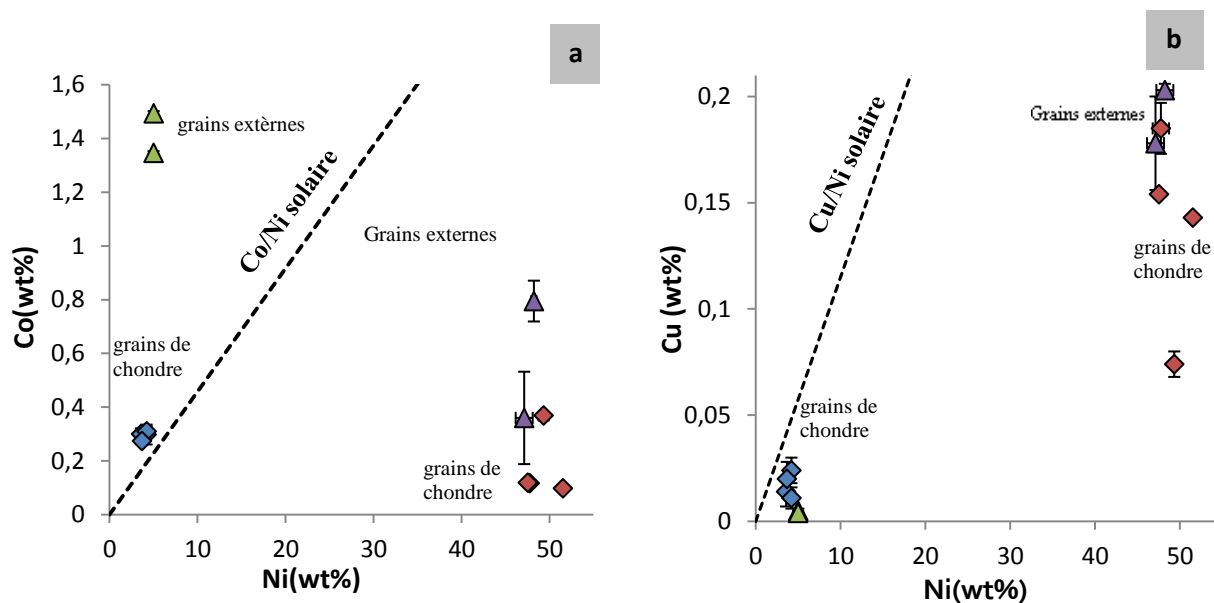
Grains	Phases (Nombre d'analyse)	Fe (%)	$1\sigma$	Ni (%)	$1\sigma$	Co (%)	$1\sigma$	Cu (%)	$1\sigma$	TOTAL %
<b>1ch1a</b> ( $\text{Ø}=35\mu\text{m}$ )	<b>Kam (N=10)</b>	95.378	( $\pm 0.213$ )	4.193	0.231	0.298	0.037	0.024	0.006	99.893
	<b>Tae (N=1)</b>	50.206		49.32		0.369		0.074		99.969
<b>11ch1b</b> ( $\text{Ø}=50\mu\text{m}$ )	<b>Kam (N=12)</b>	96.013	( $\pm 0.125$ )	3.565	0.126	0.3	0.021	0.014	0.007	99.892
	<b>Tae (N=2)</b>	51.918		47.745		0.117		0.185		99.966
<b>11ch1a</b> ( $\text{Ø}=35\mu\text{m}$ )	<b>Kam (N=13)</b>	96.421	( $\pm 0.093$ )	3.137	0.093	0.326	0.004	0.006	0.001	99.891
	<b>Tae</b>									
<b>11gr5</b> ( $\text{Ø}=200\mu\text{m}$ )	<b>Kam (N=12)</b>	93.397	( $\pm 0.116$ )	4.999	0.113	1.494	0.008	0.005	0.001	99.895
	<b>Tae (N=9)</b>	50.754	( $\pm 0.284$ )	48.215	0.29	0.795	0.076	0.203	0.003	99.967
<b>16ch1a</b> ( $\text{Ø}=35\mu\text{m}$ )	<b>Kam (N=16)</b>	95.374	( $\pm 0.148$ )	4.198	0.152	0.31	0.018	0.011	0.005	99.893
	<b>Tae (N=7)</b>	48.218	( $\pm 0.323$ )	51.514	0.322	0.098	0.018	0.143	0.006	99.972
<b>grex2</b> ( $\text{Ø}=35\mu\text{m}$ )	<b>Kam (N=15)</b>	93.561	( $\pm 0.085$ )	4.983	0.082	1.347	0.006	0.004	0.001	99.895
	<b>Tae (N=4)</b>	52.316	( $\pm 0.896$ )	47.111	0.967	0.36	0.172	0.178	0.022	99.965
<b>37ch1a</b> ( $\text{Ø}=35\mu\text{m}$ )	<b>Kam (N=23)</b>	95.935	( $\pm 0.153$ )	3.663	0.157	0.274	0.015	0.02	0.008	99.892
	<b>Tae (N=16)</b>	52.172	( $\pm 2.284$ )	47.521	2.288	0.119	0.018	0.154	0.012	99.965

La teneur en Ni est entre 47.11 à 51.51wt% dans la phase riche en nickel. Elle est de 3.13 à 4.99wt% dans la kamacite. Ceci est conforme aux valeurs mesurées par Kumira et al. (2008) [15].

Les teneurs en Ni dans la phase riche en nickel indique qu'il s'agit de tétrataenite. Les teneurs en Co dans la tétrataenite de ces grains varient entre 0.09 et 0.79wt% et dans la kamacite varient entre 0.27 et 1.49wt%.

L'abondance du Cu dans la tétrataenite varie entre 0.074 et 0.203wt% et dans la kamacite varie entre 0.004 et 0.024wt%.

La concentration de cobalt (Figure III-8-a) est plus élevée dans la kamacite que dans la taenite ; ceci est valable dans les grains des chondres comme dans les grains externes. En outre les deux phases dans les grains externes sont plus riches en Co que celles dans les grains des chondres. Aussi, et comme l'illustre la figure (III-8-b), dans les grains des chondres la phase  $\gamma$  est plus riche en Cu que la phase  $\alpha$  d'un ordre de grandeur



**Figure (III-8):** Diagramme représentant la relation entre la teneur en Ni mesurée par EMPA de la kamacite et de la taenite des grains de métal (les grains des chondres et externes):

a) teneur en Co et b) teneur en Cu.

### 2.1.2.3. Analyse des éléments en trace du métal FeNi

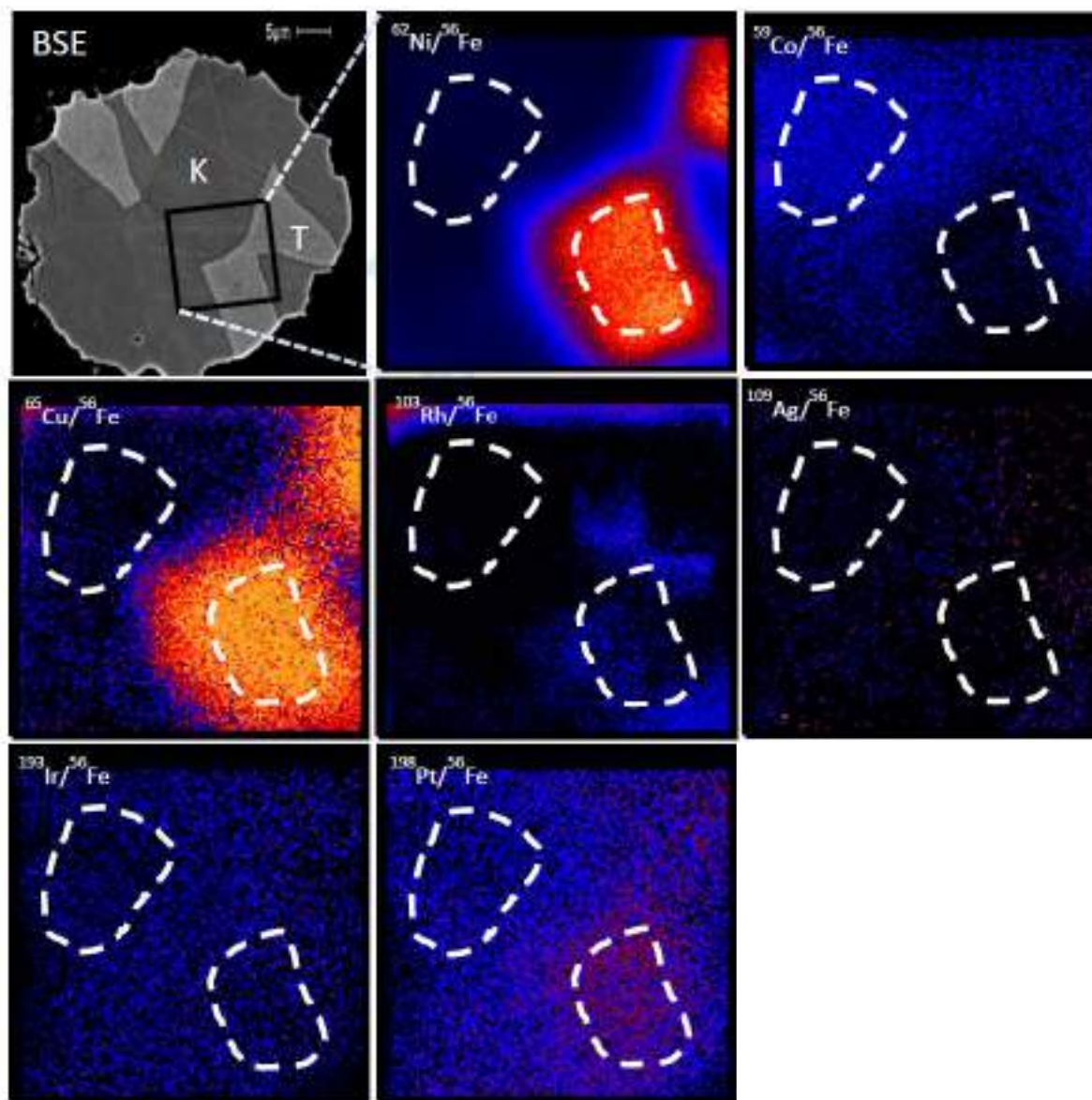
Les concentrations NanoSIMS des éléments sidérophiles en traces (Cu, Pt, Ir et Rh) dans les deux phases adjacentes (kamacite/taenite) dans chaque grain de métal est récapitulée dans le tableau (III-3). Pour préciser les abondances de ces éléments dans chaque phase séparément, nous avons défini des régions d'intérêt (ROIs) pour chaque kamacite et taenite de chaque grain métallique à partir les images ioniques obtenues par la NanoSIMS pour chaque élément.

Par exemple la figure (III-9) montre le ROI déterminé pour les deux phases dans le grain 1ch1a. Afin de rassurer qu'il n'y a aucune contribution de ROI de la kamacite sur la ROI de la taenite, nous avons calculé un facteur de correction F, en se basant sur la concentration de Ni obtenu dans la taenite par la microsonde électronique (voir l'annexe1). Les concentrations de Ni et de Co sont consistantes avec les concentrations typiques de Krymka [16].

**Tableau (III-3):** Concentrations des éléments mineurs et en traces dans le métal de krymka mesurés par NanoSIMS. Les teneurs en Ni, Co, Cu sont en wt% et celles de Rh, Pt et l'Ir sont en ppm. F est le facteur de correction de la contribution de la kamacite à la taenite. L'erreur est  $2\sigma$ . \* résultats obtenus par l'EDX.

Chond	#	Phase	F	Ni	er	Co	er	Cu	er	Rh	er	Ir	er	Pt	er
11ch1	a	T	3	54.2*		0.041	0.017	0.125	0.0119	17.134	2.522	0.173	0.145	2.345	0.420
		K		2.73	0.02	0.305	0.002	0.004	0.0001	28.755	1.801	0.252	0.026	0.349	0.041
	b	T	0	50.8*		0.039	0.009	0.151	0.0086	14.856	1.375	0.081	0.027	1.244	0.091
		K		3.11	0.02	0.270	0.001	0.003	0.00003	19.819	1.232	0.236	0.009	0.400	0.016
1ch1	a	T	0	42.4*		0.120	0.009	0.086	0.0025	2.371	0.164	0.273	0.025	2.879	0.128
		K		3.74	0.03	0.478	0.003	0.003	0.0001	0.706	0.046	0.499	0.018	1.569	0.051
	b	T	35	50.1*		0.095	0.015	0.116	0.0066	1.646	0.224	0.129	0.069	3.927	0.394
		K		2.88	0.02	0.258	0.004	0.003	0.0002	3.449	0.220	0.355	0.021	1.586	0.070
	c	T	84	50.9*		0.038	0.041	0.055	0.0098	6.010	1.055	0.249	0.283	1.544	0.704
		K		2.88	0.02	0.345	0.005	0.002	0.0002	1.447	0.096	0.266	0.019	1.584	0.073
	d	T	22	52.5*		0.090	0.012	0.139	0.0068	3.765	0.400	0.309	0.070	2.252	0.266
		K		2.73	0.02	0.329	0.006	0.004	0.0003	12.803	0.805	0.378	0.028	2.079	0.100
7ch5	e	T	4	47.9*		0.050	0.012	0.090	0.0044	22.516	1.741	0.300	0.067	2.847	0.206
		K		2.70	0.02	0.316	0.003	0.003	0.0002	2.912	0.184	0.708	0.028	1.080	0.045
	f	T	15	51.7*		0.303	0.037	0.106	0.0083	170.129	14.050	0.404	0.178	3.277	0.485
		K		3.13	0.02	0.644	0.006	0.003	0.0002	5.801	0.365	1.538	0.054	2.240	0.082
8ch4	a	T	27	44.4*		0.112	0.014	0.068	0.0038	13.788	1.135	1.395	0.246	11.277	0.749
		K		3.20	0.03	0.320	0.005	0.003	0.0003	23.631	1.475	5.888	0.177	10.082	0.302
11gr5		T	0	49.1*		0.418	0.016	0.086	0.0027	6.975	0.532	0.026	0.018	0.244	0.083
		K		3.54	0.03	1.074	0.005	0.004	0.0001	1.463	0.100	0.015	0.005	0.437	0.041

Les concentrations de Ni et de Co dans la kamacite du grain externe sont plus élevées que celles dans la kamacite des grains de chondres comme a été remarqué avec les valeurs obtenues auparavant par EPMA et qui sont en concordance avec les résultats de Rambaldi and Wasson (1978) [17]. En outre, dans un même grain l'abondance de Cu dans la taenite est plus élevée que celle dans la kamacite adjacente, où il atteint 50 fois plus dans le grain 11ch1b. On note qu'en général, l'abondance des éléments en traces entre les deux phases adjacentes est faible.



**Figure (III-9):** Images ioniques du rapport élément/Fe obtenu par la NanoSIMS du grain 11ch1a. La taille de chaque image est 15x15μm (128x128 pixel). Les zones rouge et orange représentent les zones riches en Ni (la taenite) et les zones bleu représentent les zones pauvres en Ni (kamacite).

La concentration en Pt dans le métal est systématiquement plus haut que celui de l'Ir et du Rh dans les grains de chondres comme dans le grain externe. Ceci indique une affinité à la taenite. Par contre, dans les grains de métal du chondres, l'Ir a une tendance à être plus abondant dans la kamacite que dans la taenite adjacente. Dans les grains externes l'Ir a un comportement inverse. Il a une affinité plus élevée à la taenite qu'à la kamacite. Le Rh est plus élevé dans la taenite que dans la kamacite dans les grains de métal. Principalement, les éléments sidérophiles en traces ont une tendance à être plus concentrés dans la taenite [18].

### **3. Krymka: Discussion**

Ce chapitre est consacré aux résultats d'analyse des éléments mineurs et traces dans les phases associées kamacite-taenite constituant les grains métalliques dans la chondrite de Krymka. Il est important de noter que contrairement aux études précédentes des éléments mineurs et en trace dans le métal et qui se sont focalisées sur la comparaison des différents types de météorites de fer et de chondrites, notre étude est la première qui est consacrée à la mesure de ces éléments dans les phases associées kamacite et taenite dans les chondrites. Dans ce qui suit, et à la lumière de nos résultats d'analyse NanoSIMS des éléments sidérophiles dans le métal de Krymka, nous discutons les différents scénarios de formation du métal et les événements thermiques à travers lesquels le métal aurait pu passer.

Nos résultats peuvent alors fournir une meilleure compréhension du comportement chimique de ces éléments dans les phases métalliques dans les chondrites. Nous allons aborder un certain nombre de questions en relation avec les conditions de formation des grains métalliques dans Krymka et tenter d'expliquer les événements thermiques sous lesquels le métal pourrait avoir évolué.

#### **3.1. Origine du métal Fe-Ni**

Les résultats décrits ci-dessus montrent une large gamme de variations chimiques entre les particules métalliques dans Krymka, ce qui est en accord avec la nature de cette chondrite non-équilibrée [19].

Les variations des concentrations élémentaires dans les paires associées kamacite-taenite sont susceptibles de refléter initialement des compositions globales distinctes et/ou des changements dus à l'histoire thermique des particules métalliques.

Pour comprendre l'origine de ces variations, il est essentiel de comprendre les conditions subies par les grains, afin d'évaluer leurs effets sur la composition chimique des particules métalliques.

Avant leur accréition dans le corps parent chondritique, les particules métalliques étaient des condensats dans la nébuleuse solaire, des produits de réduction pendant la formation des chondres, des grains de matrice fins dont l'origine est encore controversée, ou bien des mélanges de tout ou partie de ces composants. Des travaux récents sur les analyses des teneurs globales des éléments mineurs et traces dans des particules métalliques individuelles dans les chondrites moins équilibrées indiquent que le métal peut être le résultat d'une formation à partir des précurseurs au cours des événements de formation des chondres [20, 21].

Dans les chondrites carbonées CR, qui ont vraisemblablement échappé au métamorphisme thermique, le métal a un rapport Co/Ni solaire ; ce qui est interprété par la condensation du Fe-Ni à partir d'un gaz de composition solaire [22, 23].

Des études plus récentes des éléments mineurs et en trace, comprenant les métaux du groupe du platine (PGEs), dans le métal de la chondrite carbonée « Renazzo » ont évoqué plus quantitativement le rôle de l'oxydation/réduction lors de la formation des chondres pour expliquer les corrélations observées [24, 25, 26, 27].

Dans les chondrites ordinaires, la réduction du Fe pendant la formation de chondres a été également proposée [20], ainsi que l'interaction des différents matériaux précurseurs (e.g. FeS) avec le gaz pendant la formation de chondres, par l'intermédiaire de processus tels que l'évaporation, la récondensation ou la sulfuration [28, 29, 30].

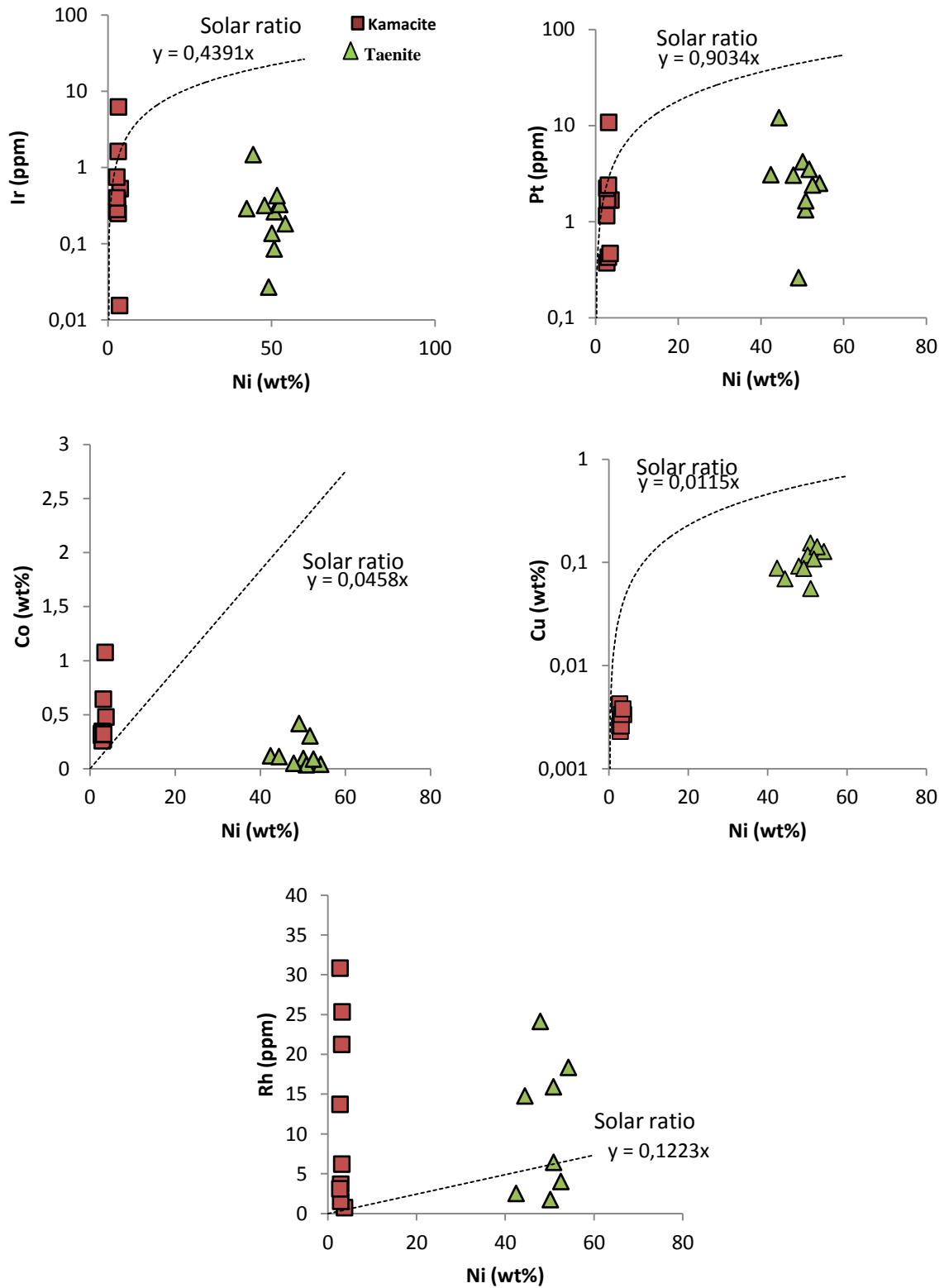
Les compositions chimiques des particules métalliques dans Krymka auraient pu être établies avant l'accréition. Dans un tel scénario, les grains métalliques n'auraient pas nécessairement évolués dans les mêmes conditions et par conséquent leurs compositions chimiques globales ne seraient nécessairement pas semblables.

Pour tester cette hypothèse, nous devons évaluer les compositions chimiques globales des particules métalliques individuelles que nous avons étudiées. La tâche est difficile vu que nous avons seulement les compositions de kamacite et taenite des surfaces exposées des grains de métal. Néanmoins, quelques considérations peuvent aider tels que les bilans de masse et les mesures des concentrations dans la taenite et la kamacite.

Dans la fig. (III-10) nous avons tracé les teneurs de Co, Cu, Ir, Pt et Rh en fonction du Ni dans la kamacite et la taenite. Excepté pour le Co, les éléments montrent des rapports élément/nickel subsolaire dans les deux phases kamacite et taenite (nous ne donnons pas beaucoup d'importance à Rh en raison des difficultés analytiques potentielles, voir la section précédente). Par conséquent, suivant le bilan de masse, les rapports globaux Ir/Ni, Pt/Ni et Cu/Ni dans ces grains doivent également être subsolaires.

On constate à partir de la figure (III-10) que les rapports du Co/Ni dans la kamacite sont opposés à ceux dans la taenite relativement au rapport solaire. Que les rapports globaux Co/Ni dans les grains de métal soient solaires ou non dépend des fractions volumiques de la taenite et la kamacite.





**Figure (III-10):** Diagrammes illustrant les concentrations élémentaires en fonction du nickel dans la kamacite et la taenite dans tous les grains de métal analysés. Les lignes continues représentent les rapports solaires (données d'Anders et Grevesse 1989) [31].

Le tableau (III-4) illustre les fractions volumiques de la taenite  $X_T$  calculées pour chaque grain, les concentrations élémentaires globales correspondantes et les rapports élément/Ni en se basant sur le rapport solaire du Co/Ni dans les grains. Les rapports Ir/Ni, Pt/Ni et Cu/Ni sont essentiellement subsolaires (les rapports pour Ir et Pt dans le grain 8ch4a sont supersolaires) suggérant que les grains reflètent vraisemblablement des rapports non solaires.

**Tableau (III-4):** Les valeurs des fractions volumiques de la taenite  $X_t$  calculées pour chaque grain et les rapports élément/Ni globaux des grains correspondants (les teneurs de Ni et Co sont en % et celles de Rh, Ir et Pt sont en ppm).

Metal	$x_T$	Ni	Co	Cu	Rh	Ir	Pt	Fe	Cu/Ni*	Rh/Ni*	Ir/Ni*	Pt/Ni*
11ch1a	6.9	6.3	0.29	0.0127	29.99	0.262	0.520	93	0.0020	4.78	0.042	0.083
11ch1b	5.3	5.6	0.26	0.0112	20.98	0.242	0.475	94	0.0020	3.73	0.043	0.085
1ch1a	14.4	9.3	0.43	0.0156	1.01	0.495	1.881	90	0.0017	0.11	0.053	0.202
1ch1b	5.4	5.4	0.25	0.0097	3.59	0.364	1.833	94	0.0018	0.66	0.067	0.337
1ch1c	8.5	7.0	0.32	0.0069	1.97	0.281	1.691	93	0.0010	0.28	0.040	0.243
1ch1d	8.1	6.8	0.31	0.0154	12.95	0.395	2.240	93	0.0023	1.91	0.058	0.331
7ch5e	8.2	6.4	0.29	0.0100	4.86	0.715	1.311	93	0.0016	0.76	0.111	0.204
7ch5f	19.5	12.6	0.58	0.0232	40.60	1.396	2.612	87	0.0018	3.22	0.111	0.207
8ch4a	8.3	6.6	0.30	0.0088	24.47	5.850	10.892	93	0.0013	3.70	0.885	1.649
11gr5	33.3	18.7	0.86	0.0317	3.54	0.019	0.399	80	0.0017	0.19	0.001	0.021

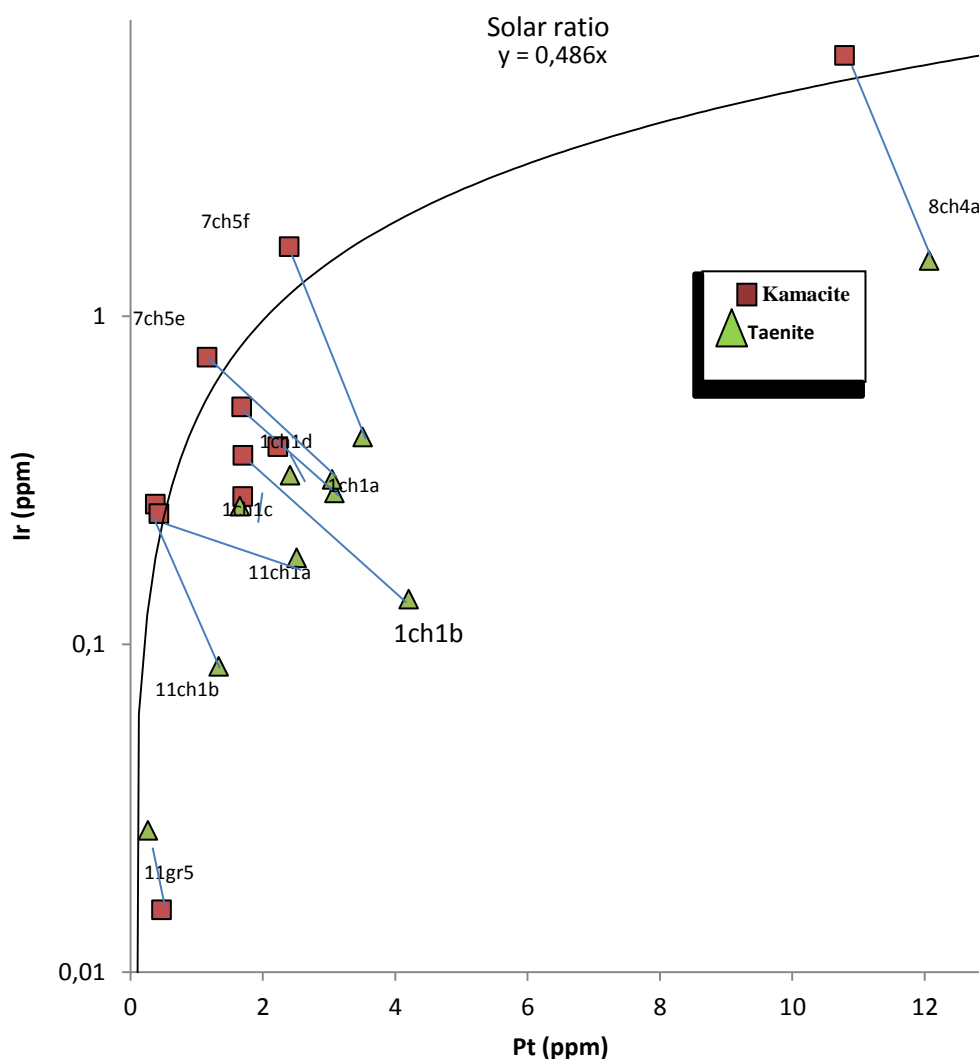
\* Valeurs devraient être multipliées par  $10^{-4}$ .

Les valeurs de Ni, Fe, Co et Cu sont en wt% et celles de Rh, Pt et Ir sont en ppm.

On peut argumenter que les fractions  $X_T$  calculées dans les grains ne sont pas assez précises car le Co et le Ni ne sont pas peut-être des éléments assez sidérophiles pour être utilisés pour le test. Cependant, le Ir et Pt sont des éléments hautement sidérophiles (ils sont 3000x fois plus concentrées dans le métal que dans les silicates); leurs rapports de concentration dans le métal sont plus susceptibles de rester non affecté par la réduction pendant la formation des chondres.

Dans la figure (III-11) nous avons tracé les concentrations de l'Ir en fonction de celles du Pt de tous les grains, Il est évident que les rapports Ir/Pt dans la kamacite suivent assez bien la tendance du rapport solaire, excepté pour le grain 1ch1 où le rapport Ir/Pt est un peu inférieur mais reste significatif.

Par bilan de masse avec la taenite, la fraction volumique calculée  $X_t$  dans le métal des chondres 1ch1, 7ch5 et 8ch4 donne des rapports globaux Co/Ni de 0.025 à 0.042, qui sont de 1.19x à 1.89x inférieurs au rapport solaire.



**Figure (III-11):** Concentrations d'Ir en fonction de celles du Pt dans la kamacite et la taenite des grains de métal de Krymka. La ligne continue représente le rapport Ir/Pt solaire (donné par Anders et Grevesse 1989) [31].

Les compositions globales du métal des chondrites ordinaires de autre type LL donnent aussi des rapports subsolaires [20], indiquant ainsi que nous avons échantillonné les mêmes types de grains de métal.

Pour résumer, les grains métalliques que nous avons analysé dans Krymka semblent avoir différentes compositions chimiques globales, avec des rapports élément/Ni essentiellement subpolaires suggérant que les grains métalliques sont soit formées à partir de précurseurs distincts ayant des compositions non-solaires ou avaient leurs compositions modifiées suite aux événements de formation des chondres.

Des processus comme la sulfuration du métal et l'oxydation du Fe, qui ont eu lieu plus probablement au cours du métamorphisme thermique, peuvent avoir joué un rôle dans ces modifications. Cependant, ils ne peuvent pas expliquer complètement les tendances observées parce que les éléments sidérophiles considérés ici ne pénètrent pas, ou peu, les sulfures et les oxydes de fer.

Les rapports subsolaires de l'Ir et du Pt dans le grain 8ch4a sont dus aux concentrations anormalement élevées de ces éléments dans la taenite et la kamacite (voir tableau III-3).

De telles anomalies ont déjà été rapportées dans le métal des chondrites de types CR. Ils pourraient soit hériter du matériau précurseur des chondres condensé à partir d'un gaz de composition solaire mais qui n'a pas été équilibré avec ce gaz ou être le résultat d'une fusion partielle de chondres hôtes avec quelques pertes de Fe, Ni et Co (Connolly et al., 2001).

Curieusement, les anomalies rapportées par Connolly et al. (2001) [24] ont été détectées dans les chondres de types I alors que les nôtres sont dans un type II (8ch4 dans le tableau III-3).

Dans une série d'analyses globales de chondres par Activation Neutronique (INAA) dans les chondrites ordinaires non-équilibrées, Grossman et Wasson (1982, 1985) [32, 33] ont signalé la présence de métal avec des rapports Ir/Ni élevés dans les chondres pauvres en Ni.

Les chondres ont une texture type PO pauvre en métal et POP avec un peu de mésostase. La composition de l'olivine du chondre 8ch4 de Krymka (Figure III-3) apparaît très similaire à leurs chondres pauvres en Ni. Ils ont interprété l'enrichissement en Ir d'indicateur de précurseur originalement formé en tant que condensat de métal riche en éléments sidérophiles. Une autre observation qui attire l'attention est la faible concentration d'Ir (et de Pt, avec un moindre degré) dans la kamacite et la taenite du grain externe aux chondres 11gr5 (tableau III-4) qui est également reflété dans la concentration globale d'Ir calculée de 0,018 ppm (Figure III-11). Si le grain de métal était passé par les événements de formation des chondres [8, 19, 34], on pourrait s'attendre à ce que le Fe réduit ait partiellement dilué sa composition

d'origine, conduisant ainsi à rabaisser la quantité d'Ir. Or, un tel scénario reste improbable car il est difficilement réconciliable avec la teneur élevée du Co dans ce grain, à moins que les silicates des chondres aient été initialement enrichis en Co [33].

En dépit de la nature primitive de Krymka corroborée par les larges gammes de compositions chimiques de ses grains métalliques [19, 35], plusieurs indices montrent que les compositions finales de kamacite et taenite ont été fixées au cours du métamorphisme thermique faible du corps parent subi par cette météorite et non pas avant.

(1) Des études expérimentales sur des alliages Fe-Ni effectuées à basse température (c'est-à-dire dans la même gamme de températures du métamorphisme des chondrites non équilibrées) montrent que les microstructures et les compositions chimiques des phases métalliques sont sensibles aux changements de température et continuent d'évoluer même sous un régime de basse température [36].

La présence d'inclusions minérales dans le métal de nombreuses chondrites primitives, y compris dans celui de la chondrite la moins équilibrée, Semarkona (LL3.0), connue pour avoir été formée au cours du métamorphisme thermique à partir d'éléments dissous dans le métal [8, 9, 11], indique que la diffusion des éléments dans le métal reste active même à basse température. Kong et Ebihara (1996) [37] ont étudié les compositions globales du métal par INAA et ont conclu que la kamacite et la taenite dans les chondrites ordinaires de type L sont les produits de diffusion à basse température lors du métamorphisme du corps parent.

(2) La présence de tetrataenite dans Krymka indique que le métal a évolué via l'exsolution diffusivité à l'état solide sous un régime de basse température [38, 39, 40].

(3) L'absence de zonation dans le métal de Krymka peut être interprétée par une période de refroidissement assez longue afin d'effacer tout gradient de composition précédente. Cela permettrait d'établir le partage des éléments entre kamacite et taenite à la température dite de "fermeture" (définie comme étant la limite sous laquelle la diffusion cesse de produire des modifications chimiques [41]).

Cela montre que, en dépit des événements thermiques successifs par lesquels les grains de métal de Krymka auraient pu passer, ces événements auraient fortement contribué à leurs compositions globales, les compositions finales d'équilibre de la kamacite et de la taenite adjacente sont susceptibles d'avoir été fixées au cours du dernier événement thermique : c'est-à-dire le métamorphisme thermique. Les compositions globales subsolaires des grains de métal produisent de faibles concentrations élémentaires dans la kamacite et la taenite adjacente.

### **3.2. Partage des éléments entre kamacite et taenite et influence du rayon ionique :**

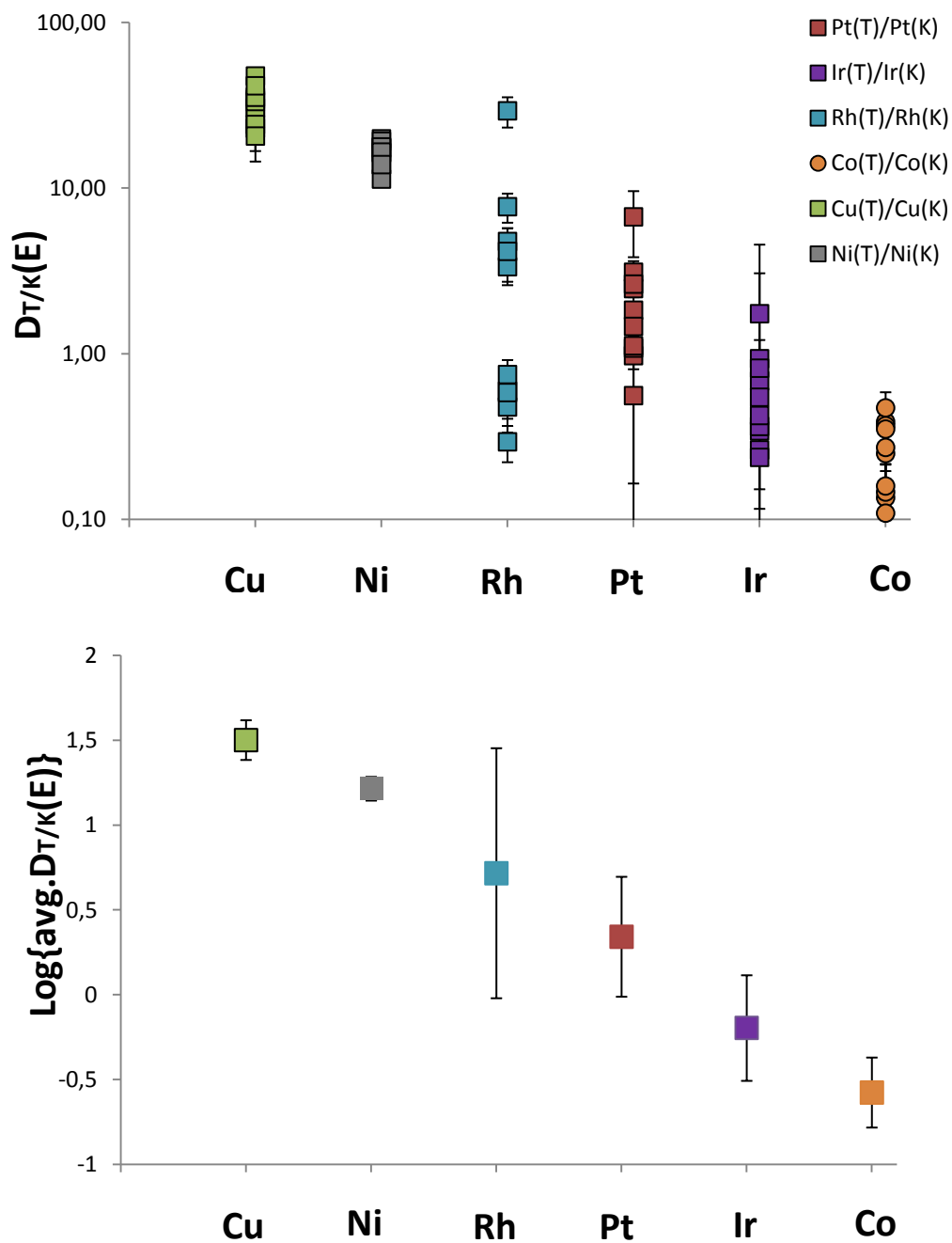
Dans la Figure (III-12) nous avons tracé nos données de répartition des éléments entre taenite et kamacite dans Krymka ( $D_{T/K}(E)$ ) en fonction de l'affinité pour la taenite dans l'ordre décroissant du Cu < Ni < Rh < Pt < Ir < Co. Sachant que :

$$D_{T/K}(E) = [\text{élément}]_T / [\text{élément}]_K,$$

Tous les éléments, sauf le Co, et peut-être l'Ir, se partagent en faveur de la taenite. Excepté pour l'Ir, ceci est en accord avec les résultats SIMS de Hsu et al. (2000) [42] ainsi qu'avec ceux de Rasmussen et al. (1988) et Campbell et Humayun (1999) [43, 44] pour les météorites de fer en utilisant respectivement les techniques INAA et LA-ICP-MS.

Contrairement à nos résultats sur le Pt et à ceux de Hsu et al. (2000) [42] sur l'Ir, les analyses in situ par Hirata et Nesbitt (1997) [45] en utilisant la technique d'ablation laser LA-ICP-MS, du métal des météorites de fer, ont montré que les deux éléments, Ir et Pt, sont plutôt fortement concentrés dans la kamacite.

La répartition des éléments mineurs et en trace entre les phases coexistantes dépend de divers paramètres. L'un d'entre eux est la disposition d'un élément donné de tenir dans la structure cristalline. Les éléments ayant une affinité plus grande pour la kamacite, comme le Co, s'insèrent mieux dans son réseau que dans celui de la taenite. Hirata et Nesbitt (1997) [45] ont suggéré que le mécanisme contrôlant la distribution des éléments du groupe de platine entre les phases métalliques des météorites de fer est la taille ionique. Watson et al. (2008) [46] ont observé que le partage des éléments sidérophiles dans les météorites de fer corrèle négativement avec les numéros atomiques pour les éléments de la période 4 et positivement pour les éléments de la période 5 et 6, sans fournir d'interprétation à ces corrélations. Contrairement à ces études, Hsu et al. (2000) [42] ont interprété le partage des éléments mineurs et en trace dans les météorites de fer comme étant contrôlé par la taille, la configuration électronique des éléments et la structure cristalline de la kamacite et de la taenite.



**Figure (III-12):** Coefficients de partage des éléments entre kamacite et taenite de Krymka en fonction de l'affinité pour la taenite dans l'ordre décroissant du Cu < Ni < Rh < Pt < Ir < Co. Les valeurs individuelles sont tracées dans le diagramme du dessus et les valeurs moyennes dans le diagramme du dessous. Les erreurs sur les valeurs moyennes sont 1-sigma.

Le comportement chimique des éléments mineurs et en trace dans un minéral dépend également de la capacité de ces éléments de se substituer avec un élément majeur (Fe et Ni dans le cas de la kamacite et de la taenite). Le mécanisme de substitution est gouverné par la chimie électronique dans laquelle des paramètres tels que le rayon ionique élémentaire et la valence peuvent jouer un rôle important.

Dans les alliages métalliques, le type dominant de liaison chimique entre atomes est la liaison métallique [47]. Ce type de liaison assure la cohésion de la structure cristalline par la force électrostatique d'attraction entre le réseau ionique chargé positivement (atomes ioniques) et son nuage d'électrons de la bande conductrice qui l'entoure. Comme les électrons externes des atomes métalliques se trouvent dans la bande de conduction (délocalisés), la règle de substitution pour les atomes substituant s'applique au rayon ionique (atomes chargés positivement) et non pas au rayon atomique (atomes neutres).

Puisqu'à un degré d'oxydation donné correspond un rayon ionique spécifique (tableau III-5), ce qui favorise enfin la substitution sont les états d'oxydation respectives des paires substituant.

**Tableau (III-5):** Rayons ioniques des éléments et leurs états d'oxydation principal correspondants.

Élément	N° atomique	IR(+1 <sup>+</sup> )	IR(+2 <sup>+</sup> )	IR(+3 <sup>+</sup> )	IR(+4 <sup>+</sup> )	IR(+5 <sup>+</sup> )	IR <sub>m</sub>	état d'oxydation principale
Fe	26		61	55	58.5		55	3
Cu	29	77	73	54			73	2
Ni	28		69	56	48		69	2
Rh	45			66.5	60	0.55	66.5	3
Pt	78		80		62.5	0.57	63	4
Ir	77			68	62.5	0.57	62.5	4
Co	27		65	54.5	53		54.5*	2

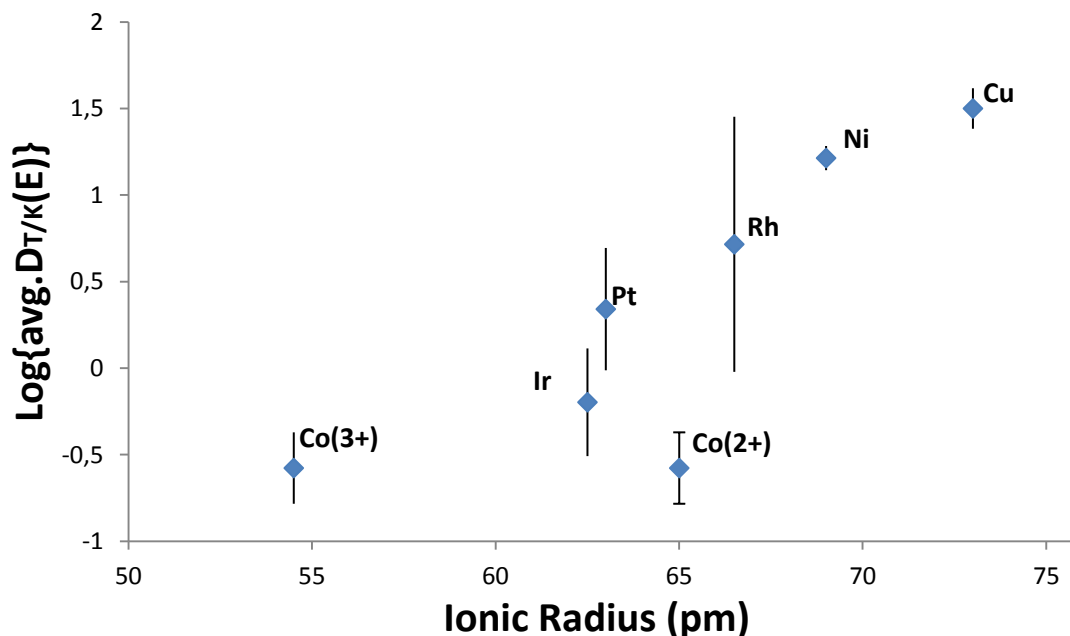
IR: rayon ionique (exprimé en picomètre); données extraites des valeurs révisées par Shannon (1976).

IR<sub>m</sub>: rayon ionique de l'état d'oxydation principal.

Pour le Co, RI(3<sup>+</sup>) est utilisé au lieu de l'état d'oxydation moyen.



Nous avons tracé dans la figure (III-13) les coefficients de partage des éléments entre taenite et kamacite en fonction des rayons ioniques des états d'oxydation principale des éléments de coordination six [48].



**Figure (III-13):** Coefficients de partage des éléments entre taenite et kamacite (valeurs moyennes) en fonction des rayons ioniques (en Picomètre) des états d'oxydation principale des éléments de coordination six. Les erreurs sont 1-sigma.

Le diagramme montre une corrélation positive entre les coefficients de partage et le rayon ionique suggérant que les atomes ayant le rayon ionique de l'état d'oxydation principal le plus élevé se partagent préférentiellement en faveur de la taenite.

Le cobalt s'écarte manifestement de la corrélation et il corrélait mieux en considérant son état d'oxydation (3<sup>+</sup>) au lieu l'état d'oxydation principal (2<sup>+</sup>). Nous considérons que, pour une raison ou une autre, le Co s'est substitué en 3<sup>+</sup>, ce qui est également un état d'oxydation courant pour l'élément, plutôt que 2<sup>+</sup>. La corrélation de la Fig. (III-12) est cohérente avec le fait que les principaux éléments dans le métal, c'est à dire le Fe et le Ni dans la taenite et la kamacite, et avec lesquels les éléments mineurs et en trace se substituent, ont clairement différents rayons ioniques d'état d'oxydation principale (0,55 et 0,69, respectivement ; Tableau III-5). Ainsi, le partage des éléments dans la kamacite et la taenite dans le métal de Krymka est contrôlé principalement par le rayon ionique de l'état d'oxydation principal. Ceci est cohérent avec les résultats sur les météorites de fer de Hirata et Nesbitt (1997) [20] qui a

suggéré que le mécanisme contrôlant le partage des PGEs entre les phases métalliques est la taille ionique des éléments.

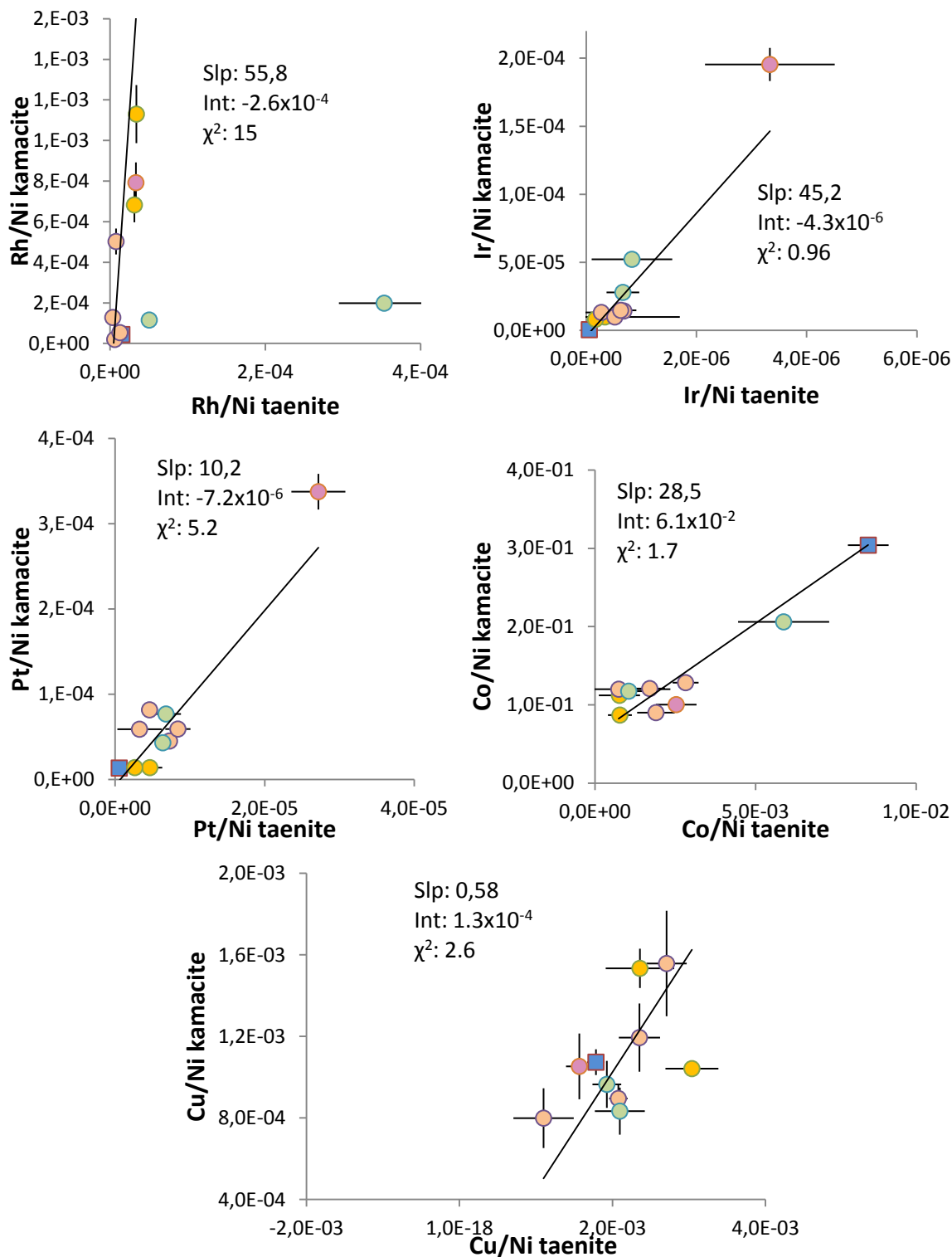
### **3.3. Corrélation de composition entre kamacite et taenite associées en rapport avec la température :**

La quantification du degré d'homogénéisation chimique des silicates et de métal Fe-Ni est la base de la classification des chondrites en fonction de leur degré de métamorphisme [49, 50, 51, 35, 15]. Les chondrites équilibrées doivent leurs concentrations homogènes de Ni et de Co dans la kamacite et la taenite à des températures suffisamment élevées pour permettre l'équilibre entre les grains de métal [51]. Dans ce contexte, Wood (1967) [52] a évoqué la diffusion du Ni et du Fe entre les grains de métal à travers les silicates comme un mécanisme assurant l'atteinte de l'équilibre. Dans les chondrites les moins équilibrées, la basse température du métamorphisme rend la diffusion des éléments trop lente entre les grains de métal pour les équilibrer. Dans les plus primitives d'entre elles, les grains de métal conservent leurs compositions chimiques pré-accrétionelles, ce qui donne une dispersion maximale des compositions chimiques du métal chondritique.

Dans la section précédente, nous avons montré que la diffusivité des éléments dans le métal Fe-Ni pourrait rester active et cela même sous le régime de basse température correspondant au métamorphisme thermique des chondrites non équilibrées. Dans ces chondrites, il nous paraît donc que même si la diffusion grain-à-grain est inefficace, la diffusion peut encore être assurée dans les grains individuels entre kamacite et taenite. Si différents grains de métal sont portés à la même température pendant une longue période (par exemple, le métamorphisme thermique dans le corps parent) l'équilibre chimique peut être atteint entre kamacite et taenite dans les grains individuels. Dans de tels cas, on devrait s'attendre à une corrélation de composition entre kamacite et taenite à la température de fermeture. Cette corrélation a été testée dans des travaux précédents. En effet, en se basant sur les résultats expérimentaux de Widge et Goldstein (1977), Afiattalab et Wasson (1980) [51] ont utilisé les rapports de concentration du Co entre kamacite/taenite pour déterminer les températures d'équilibre de métamorphiques dans plusieurs chondrites.

De même, Mostefaoui (1996) [11] a trouvé une corrélation positive entre les concentrations du Co dans la kamacite et la taenite dans différents grains métalliques dans Bishunpur

(LL3.1). La pente de corrélation a été utilisée pour déterminer la température d'équilibre de ces grains.



**Figure (III-14):** Diagrammes des rapports éléments/Ni entre kamacite et taenite du métal de Krymka. Les valeurs de pente, coordonné à l'origine,  $\chi^2$  des droites dans les diagrammes sont les paramètres des lignes de régression des moindres carrés pondérés des points de données.

Récemment, Wasson et Hoppe (2012) [41] ont utilisé les rapports Co/Ni entre kamacite et taenite dans les météorites de fer pour déterminer leur température d'équilibre et les vitesses de refroidissement. Bien que l'utilisation de ces résultats expérimentaux sur les météorites de fer soit soumise à une certaine prudence [53], leur application a réussi à attribuer le rapport Co/Ni élevé à l'interface entre kamacite et taenite dans les mésosidérites au recuit après le choc [41].

D'après ces études, il semble plausible que la pente de corrélation des rapports Co/Ni entre kamacite et taenite est un paramètre sensible capable de refléter l'équilibre entre les phases métalliques et, par conséquent, de contraindre les conditions thermiques des astéroïdes parents des météorites. Toutefois, si cela est vrai pour le cobalt, cela devrait être également applicable à d'autres éléments sidérophiles pour lesquels la corrélation existe.

Dans la Figure (III-13) nous avons tracé les rapports élémentaires entre kamacite et taenite de Krymka. Une corrélation positive est clairement visible pour le cobalt, le cuivre, l'iridium et le platine. Elle est beaucoup moins pertinente pour le Rhodium, probablement à cause des valeurs anormalement élevées du Rh dans deux taenites du chondre 7ch5 (il est plus de 10x plus élevé que la moyenne de la taenite de 7ch5f, voir le tableau III-4), qui résulteraient vraisemblablement de la contribution d'un élément d'interférence qui n'est pas présent dans les standards.

Les corrélations de la fig. (III-13) montrent clairement que l'équilibre chimique a été atteint entre kamacite-taenite associés de Krymka. Cet équilibre a plus probablement eu lieu pour tous les grains de métal lors d'un événement thermique commun.

La tendance du rapport Co/Ni donne une pente de 28,5 avec une valeur de  $\chi^2$  de 1,7. En se basant sur les résultats de Widge et Goldstein (1977) [54], nous calculons une température d'équilibre entre kamacite et taenite de  $446 \pm 9$  °C. Cette température est compatible avec le métamorphisme thermique post accréctionnel. Elle est dans la même gamme de température attribuée par Kimura et al. (2008) [15] pour le métamorphisme de Krymka.

Il serait intéressant de contraindre la température par des éléments autres que le Co (par exemple, l'iridium, qui présente une meilleure corrélation), mais malheureusement, il n'y a pour le moment pas de résultats expérimentaux sur leur partage en fonction de la température entre les phases alpha et gamma.

Notre observation d'absence de zonation dans le métal indique que l'événement thermique est suffisamment long pour homogénéiser chimiquement les grains. En connaissant la dépendance de la diffusivité de Ni dans le métal de la température, une estimation approximative de la vitesse de refroidissement du corps parent de Krymka peut être donnée à partir de la température de fermeture et de la taille de la phase métallique à homogénéiser. Cela peut être fait suivant la formule donnée par Jacquet et al. (2012) d'après les résultats de Dodson (1973) [55, 56] :

$$\frac{dT}{dt} = -2 \frac{D(T)RT^2}{a^2 E_a}$$

Où  $T$  est la température,  $D(T)$  le coefficient de diffusion dépendant de la température,  $a$  est une distance caractéristique de diffusion,  $R$  la constante des gaz, et  $E_a$  l'énergie d'activation de diffusion. Puisque la diffusion du Ni est plus lente dans la taenite que dans la kamacite, le critère est calculé pour une taille caractéristique de la taenite de 10  $\mu\text{m}$ . Pour des températures comprises dans la gamme de températures de métamorphisme de Krymka et une énergie d'activation de 320  $\text{kJ mol}^{-1}$ , la diffusivité du Ni suivant les résultats expérimentaux de Goldstein et al. (1965) [57] est de l'ordre de  $10^{-26} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Des estimations par d'autres études donnent des coefficients de diffusion semblables, ne différant pas plus d'un ordre de grandeur dans les cas les plus extrêmes. Nous obtenons alors un taux de refroidissement lent ne dépassant pas environ  $\sim 1 \text{ K} \cdot \text{Myr}^{-1}$ , ce qui est en accord avec la valeur rapportée par Taylor et al. (1987) [58] pour Krymka.

Ce résultat est également en accord avec les taux de refroidissement métallographiques d'autres chondrites non équilibrées (Scott et Rajan 1981; Taylor et al., 1987) [59] soutenant ainsi l'hypothèse que les chondrites non équilibrées refroidissent plus lentement que celles équilibrées.

## **4. Récapitulatif**

Nous avons rapporté des mesures NanoSIMS in situ des abondances des éléments sidérophiles mineurs et en trace dans différents grains de métal Fe-Ni dans la chondrite non équilibrée de Krymka (LL3.2). Notre étude est la première consacrée à la mesure des éléments sidérophiles en trace dans deux phases associées kamacite/taenite dans une chondrite. Les deux phases associées de 10 grains de métal dans quatre chondres et un grain de la matrice ont été étudiées en analysant les concentrations élémentaires de Fe, Ni, Co, Cu, Rh, Ir, Pt et Ag.

Les résultats montrent de grandes variations des compositions chimiques entre les grains de métal, ce qui est conforme au caractère non équilibré de cette chondrite.

La kamacite et la taenite associée des grains de métal montrent une corrélation entre les concentrations des éléments, suggérant l'établissement d'un équilibre chimique entre les phases métalliques. Cet équilibre a été vraisemblablement établi au cours d'un événement thermique commun. Les coefficients de partage des éléments entre taenite/kamacite sont positivement corrélés avec les rayons ioniques des états d'oxydation principale de ces éléments. Les atomes ayant le plus grand rayon ionique ont tendance à partager préférentiellement en faveur de la taenite. Ce résultat montre que le rayon ionique de l'état d'oxydation principale pourrait avoir joué un rôle essentiel dans le contrôle du partage des éléments entre kamacite et taenite de Krymka.

L'estimation des rapports globaux élément/Ni des éléments mineurs et en trace dans les grains de métal montre qu'ils sont non-solaires (majoritairement sub-solaires). Les rapports sont variables, indiquant que les grains préservent leurs compositions chimiques avant accréation dans le corps parent. Cela suggère que les grains de métal se sont formés soit à partir de précurseurs distincts ayant des compositions non-solaires, ou que leurs compositions seraient modifiées suite à des événements de formation des chondres.

La température calculée de l'équilibre entre kamacite et taenite des grains est de  $446 \pm 9$  °C ; assez cohérente avec la température du métamorphisme thermique post-accréationnelle. Elle est en concordance avec la gamme de température donnée par Kimura et al. (2008) pour Krymka. En utilisant la diffusivité du Ni dans la taenite nous estimons un taux de refroidissement du corps parent de Krymka ne dépassant pas  $\sim 1$  K/Ma. Cette estimation est concordante avec les valeurs de la littérature pour les chondrites ordinaires non-équilibrées.

## **Bibliographie du chapitre III**

- [1] **Grady M.M.**, Catalogue of meteorites, Natural History Museum (London, England) *Cambridge University Press*, 2000.
- [2] **Semenenko V. P., Sobotovich E. V., and Tertichnaya B. V.** (1987). Meteorites of Ukraine. Kyiv: Naukova Dumka. 220 p.
- [3] **Semenenko, V. P., & Perron, C.** (2005). Shock-melted material in the Krymka LL3.1 chondrite: Behavior of the opaque minerals. *Meteoritics & Planetary Science*, 40(2), 173-185.
- [4] **Nelson, V. E., & Rubin, A. E.** (2002). Size-frequency distributions of chondrules and chondrule fragments in LL3 chondrites: Implications for parent-body fragmentation of chondrules. *Meteoritics & Planetary Science*, 37(10), 1361-1376.
- [5] **Alexander, C. M. O., Hutchison, R., & Barber, D. J.** (1989). Origin of chondrule rims and interchondrule matrices in unequilibrated ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 95(3), 187-207.
- [6] **Sears, D. W., & Axon, H. J.** (1976). Ni and Co content of chondritic metal. *Nature*, 260, 34.
- [7] **Nagahara, H.** (1982). Ni-Fe metals in the type 3 ordinary chondrites. *Memoirs of National Institute of Polar Research*. Special issue, 25, 86-96.
- [8] **Zanda, B., Bourot-Denise, M., Perron, C., & Hewins, R. H.** (1994). Origin and metamorphic redistribution of silicon, chromium, and phosphorus in the metal of chondrites. *Science*, 265(5180), 1846-1849.
- [9] **Perron, C., & Bourot-Denise, M.** (1992). Inclusions in the Metal of Tieschitz and Krymka. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 23, p. 1055).
- [10] **Perron, C., Bourot-Denise, M., Pellas, P., & Marti, K.** (1990). Si-, P-, Cr-bearing inclusions in Fe-Ni of ordinary chondrites. *Meteoritics*, 25, 398.
- [11] **Mostefaoui, S., Zinner, E., & Perron, C.** (1996). Isotopic composition of C and N in metal-associated graphite from the Bishunpur L3 chondrite. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 31, 93.

- [12] **Rambaldi, E. R., & Wasson, J. T.** (1981). Metal and associated phases in Bishunpur, a highly unequilibrated ordinary chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(7), 1001-1015.
- [13] **Rambaldi, E. R., & Wasson, J. T.** (1984). Metal and associated phases in Krymka and Chainpur: Nebular formational processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(10), 1885-1897.
- [14] **Gooding, J. L., Keil, K., Fukuoka, T., & Schmitt, R. A.** (1980). Elemental abundances in chondrules from unequilibrated chondrites: evidence for chondrule origin by melting of pre-existing materials. *Earth and Planetary Science Letters*, 50(1), 171-180.
- [15] **Kimura, M., Grossman, J. N., & Weisberg, M. K.** (2008). Fe-Ni metal in primitive chondrites: Indicators of classification and metamorphic conditions for ordinary and CO chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 43(7), 1161-1177.
- [16] **McSween Jr, H. Y., Taylor, L. A., & Lipschutz, M. E.** (1978). Metamorphic effects in experimentally heated Krymka/L3/chondrite. *In Lunar and Planetary Science Conference Proceedings* (Vol. 9, pp. 1437-1447).
- [17] **Semenenko, V. P., Bischoff, A., Weber, I., Perron, C., & Girich, A. L.** (2001). Mineralogy of fine-grained material in the Krymka (LL3. 1) chondrite. *Meteoritics & Planetary Science*, 36(8), 1067-1085.
- [18] **McDonough, W. F., Horn, I., Lange, D., & Rudnick, R. L.** (1999, March). Distribution of platinum group elements between phases in iron meteorites. *In Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 30, p. 2062).
- [19] **Rambaldi E. R. and Wasson J. T. 1984.** (1987). Metal and associated phases in Krymka and Chainpur: Nebular formational processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48:1885–1987.
- [20] **Kong P. and Ebihara M.** (1997). The origin and nebular history of the metal phase of ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61:2317–2329.
- [21] **Campbell A. J. and Humayun M.** (2004). Formation of metal in the CH chondrites ALH 5085 and PCA 91467. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68:3409–3422.
- [22] **Weisberg M. K., Prinz M., Clayton R. N., and Mayeda T. K.** (1993). The CR Renazzo-type carbonaceous chondrite group and its implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57:1567–1586.



- [23] **Weisberg M. K., Prinz M., Clayton R. N., Mayeda T. K., Grady M. M., and Pillinger C. T.** (1995). The CR chondrite clan. *Proceedings of the NIPR Symposium Antarctic Meteorites* 8:11–32.
- [24] **Connolly H. C., Huss G. R., and Wasserburg G. J.** (2001). On the formation of Fe-Ni metal in Renazzo-like carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65:4567–4588.
- [25] **Humayun M., Campbell A. J., Zanda B., and Bourot-Denise M.** (2002). Formation of Renazzo chondrule metal inferred from siderophile elements (abstract #1965). *33rd Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM*.
- [26] **Campbell A. J., Zanda B., Perron C., Meibom A., and Petaev M. I.** (2005). Origin and thermal history of Fe-Ni metal in primitive chondrites. In *Chondrites and the protoplanetary disk*, edited by Krot A. N., Scott E. R. D., and Reipurth B. ASP Conference Series, vol. 341. San Francisco: *Astronomical Society of the Pacific*. pp. 407–431.
- [27] **Jacquet E., Paulhiac-Pison M., Alard O., Kearsley A. T., and Gounelle M.** (2013). Trace element geochemistry of CR chondrite metal. *Meteoritics & Planetary Science* 48:1981–1999.
- [28] **Yu Y., Hewins R. H., and Zanda B.** (1996). Sodium and sulfur in chondrules: Heating time and cooling curves. *Chondrules and the protoplanetary disc*, edited by Hewins R. H., Jones R., and Scott E. R. D. Cambridge, UK: *Cambridge University Press*. pp. 213–219.
- [29] **Zanda B., Bourot-Denise M., and Hewins R.** (1996). Chondrule precursors: The nature of the S- and Ni-bearing phases (abstract). *27<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conference*. p.1485.
- [30] **Hewins R. H., Yu Y., Zanda B., and Bourot-Denise M.** (1997). Do nebular fractionations, evaporative losses, or both, influence chondrule compositions? *Antarctic Meteorite Research* 10:275–298.
- [31] **Anders E. and Grevesse N.** (1989). Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53:179–214.
- [32] **Grossman G. N. and Wasson J. T.** (1982). Evidence for primitive nebular components in chondrules from the Chainpur chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46:1081–1099.
- [33] **Grossman G. N. and Wasson J. T.** (1985). The origin and history of the metal and sulfide components of chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49:925–939.
- [34] **Lauretta D. S., Buseck P. R., and Zega T. J.** (2001). Opaque minerals in the matrix of Bishunpur (LL3.1) chondrite: Constraints on the chondrule formation environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65:1337–1353.

- [35] **Rubin A. E.** (1990). Kamacite and olivine in ordinary chondrites—Intergroup and intragroup relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54:1217–1232.
- [36] **Yang C. W., Williams D. B., and Goldstein J. I.** (1996). A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures <400 C. *Journal of Phase Equilibria* 17:522–531.
- [37] **Kong P. and Ebihara M.** (1996). Metal phases of L chondrites: Their formation and evolution in the nebula and in the parent body. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:2667–2680.
- [38] **Paulevé J., Dautreppe D., Laugier J., and Néel L.** (1962). Une nouvelle transition ordre-désordre dans Fe-Ni 50-50. *Le Journal de Physique et le Radium* 23:841–843.
- [39] **Albertsen J. F. and Knudsen J. M.** (1980). Meteorites and thermodynamic equilibrium in f.c.c. iron-nickel alloys 25-50% Ni. *Physica Scripta* 22:171–175.
- [40] **Reuter K. B., Goldstein J. I., and Williams D. B.** (1989). Determination of the Fe-Ni phase diagram below 400 C. *Metallurgical Transactions* 20A:719–725.
- [41] **Wasson J. T. and Hoppe P.** (2012). Co/Ni ratios at taenite/kamacite interfaces and relative cooling rates in iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84:508–524.
- [42] **Hsu W., Huss G. R., and Wasserburg G. J.** (2000). Ion probe measurements of Os, Ir, Pt, and Au in individual phases of iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64:1133–1147.
- [43] **Rasmussen K. L., Malvin D. J., and Wasson J. T.** (1988). Trace element partitioning between taenite and kamacite; relationship to the cooling rate of iron meteorites. *Meteoritics* 23:107–112.
- [44] **Campbell A. J. and Humayun M.** (1999). Trace element microanalysis in iron meteorites by laser ablation ICPMS. *Analytical Chemistry* 71:939–946.
- [45] **Hirata T. and Nesbitt R. W.** (1997). Distribution of platinum group elements and rhenium between metallic phases of iron meteorites. *Earth and Planetary Science Letters* 147:11–24.
- [46] **Watson H. C., Watson E. B., McDonough W. F., and Ash R.** (2008). Low temperature siderophile element partition coefficients in iron meteorites (abstract #2374). *39th Lunar and Planetary Science Conference*. CD-ROM.
- [47] **Colombié M.** (2012). Matériaux métalliques, 2<sup>nd</sup> ed. Paris: *Dunod*, 880 p.
- [48] **Shannon R. D.** (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica* A32:751–767.
- [49] **Dodd R. T., Van Schmus W. R., and Koffman D. M.** (1967). A survey of the unequilibrated ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31:921–951.

- [50] **Van Schmus W. R. and Wood J. A.** (1967). Classification of chondrites: A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31:747–776.
- [51] **Afiattalab F. and Wasson J. T.** (1980). Composition of the metal phases in ordinary chondrites: Implications regarding classification and metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44:431–446.
- [52] **Wood J. A.** (1967). Cooling rates of chondrites: Their metallic minerals, thermal histories, and parent planets. *Icarus* 6:1–49.
- [53] **Goldstein J. I., Yang J., and Scott E. R. D.** (2012). Relative metallographic cooling rates: Can they be measured using Co/Ni ratios at taenite/kamacite interfaces? (Abstract) *Meteoritics & Planetary Science* 47(Suppl): 5132.
- [54] **Widge S. and Goldstein J. I.** (1977). Redetermination of the Fe-rich portion of the Fe-Ni-Co phase diagram. *Metallurgical Transactions* 8A:309–315.
- [55] **Jacquet E., Alard O., and Gounelle M.** (2012). Chondrule trace element geochemistry at the mineral scale. *Meteoritics & Planetary Science* 47:1695–1714.
- [56] **Dodson M. H.** (1973). Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 40:259–274.
- [57] **Goldstein J. I., Hanneman R. E., and Ogilvie R. E.** (1965). Diffusion in the Fe-Ni system at 1 atm and 40 kbar pressure. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 233:812–820.
- [58] **Taylor G. J., Maggiore P., Scott E. R. D., Rubin A. E., and Keil K.** (1987). Original structures and fragmentation histories of asteroids: Evidence from meteorites. *Icarus* 69:1–13.
- [59] **Scott E. R. D. and Rajan R. S.** (1981). Metallic minerals, thermal histories and parent bodies of some xenolithic, ordinary chondrite meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45:53–67.

# **Chapitre IV**

## **L'abondance des éléments en trace dans le métal de Bremervörde (H/L3.9)**

### **1. Aperçu**

Dans ce chapitre nous allons étudier les transformations chimiques de la chondrite Bremervörde (type H/L3.9) due au métamorphisme thermique après l'accrétion dans le corps parent. Comme le métal est extrêmement sensible aux effets du métamorphisme thermique, la chimie des phases qui le constituent nous renseigne sur les effets de ces processus secondaires.

La chondrite Bremervörde est une chute tombée en 1955. Elle est parmi les treize chondrites ordinaires classifiées comme H/L3 sur la base de leurs compositions d'olivine et de kamacite mais également sur l'abondance des éléments sidérophiles [1].

Bremervörde est modérément choquée (degré de choc estimé S2). Cette constituée d'un agrégat de chondres, voire de fragments de chondres, avec une quantité considérable de métal Fe-Ni dans la matrice. La matrice est constituée de grains fins de silicates remplissant l'espace entre les chondres [2].

Les minéraux dominants dans cette chondrite sont l'olivine, le pyroxène et le métal Fe-Ni (kamacite et taenite). La Troilite (FeS) et le plagioclase ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  et  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) sont présents en faible quantité. Des minéraux accessoires comme la chromite et le phosphate sont aussi présents. La composition de l'olivine des chondres est relativement homogène. Elle est fayalitique et comprise dans l'intervalle  $\text{Fa}_{16-18}$  [2,3].

Le rapport  $\frac{\text{Mg}}{\text{Mg}+\text{Fe}}$  est plus élevé dans le pyroxène (qui a une faible quantité de Ca) que dans l'olivine [4].

Les chondres de Bremervörde révèlent différents types de texture et sont dépourvus de bordures sombres à matériaux fins [5].

Bremervörde est de type H/L3.9, ce qui signifie qu'elle a subi un métamorphisme thermique. L'histoire thermique de cette chondrite non équilibrée et de ses constituants pourrait nous informer sur les conditions physico-chimiques de la formation du corps parent de cette chondrite.

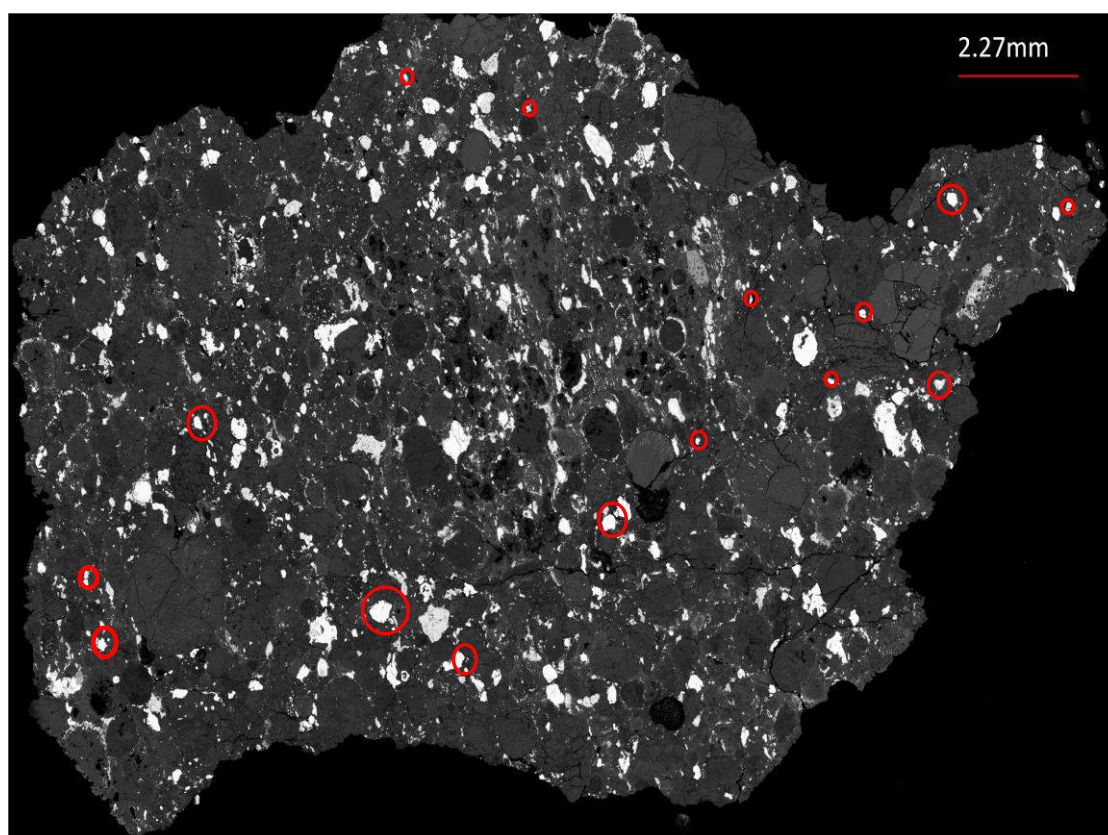
L'origine de grains de métal des chondrites reste un sujet de débat, entre partisans d'une origine nébulaire [6,7] et partisans d'une origine secondaire sur le corps parent [8,9].

Ce chapitre est consacré à l'étude de la distribution des éléments sidérophiles et en trace entre kamacite et taenite des grains de métal. L'objectif de cette étude est de contraindre l'origine de ces grains de métal puis d'estimer la vitesse de refroidissement du corps parent de la chondrite.

## 2. Etude pétrologique et minéralogique

### 2.1. Les chondres

Nous avons examiné une section polie d'environ 20x13mm<sup>2</sup> de cette chondrite. Les chondres, les fragments de chondres et les grains de métal Fe-Ni sont dominants (figure IV-1).



**Figure (IV-1):** Image BSE de la section de Bremervörde. Les cercles rouges entourent les grains de métal analysés.

Comme l'indique le contraste de l'image BSE, la majorité des chondres dans Bremervörde sont de type II (chondres oxydés) et ont une forme sphérique. Les chondres réduits sont rares et entourés de métal. Suivant l'image de la section de Bremervörde (figure IV-1) le diamètre apparent des chondres est compris entre 0.3 et 2.1 mm. L'abondance des chondres de Bremervörde est inférieure à celle de Krymka. La texture des chondres est comprise entre porphyrique et radial.

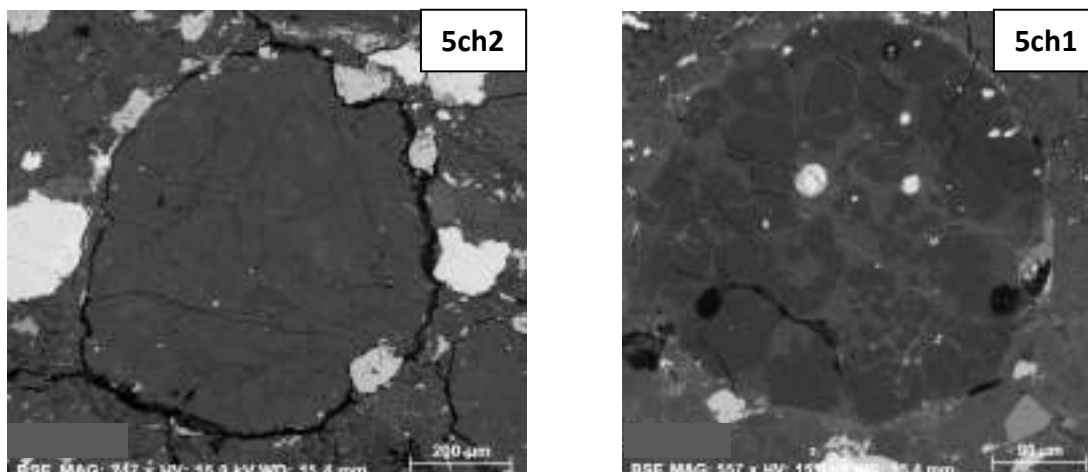


Figure (IV-2): Image BSE de deux chondres de la section étudiée de Bremervörde.

La figure (IV-2) est une image BSE de deux chondres ferromagnésiens de la section étudiée. Le chondre 5ch1 est porphyrique oxydé composé de cristaux d'olivine et de pyroxène (POP). Les mesures des éléments mineurs dans ces phases par EDX (figure IV-3) indiquent que le pyroxène contient  $86.4 \pm 1.0\%$  d'enstatite ( $\text{MgSiO}_3$ ) et l'olivine contient  $83.9 \pm 0.1\%$  de forsterite ( $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ ).

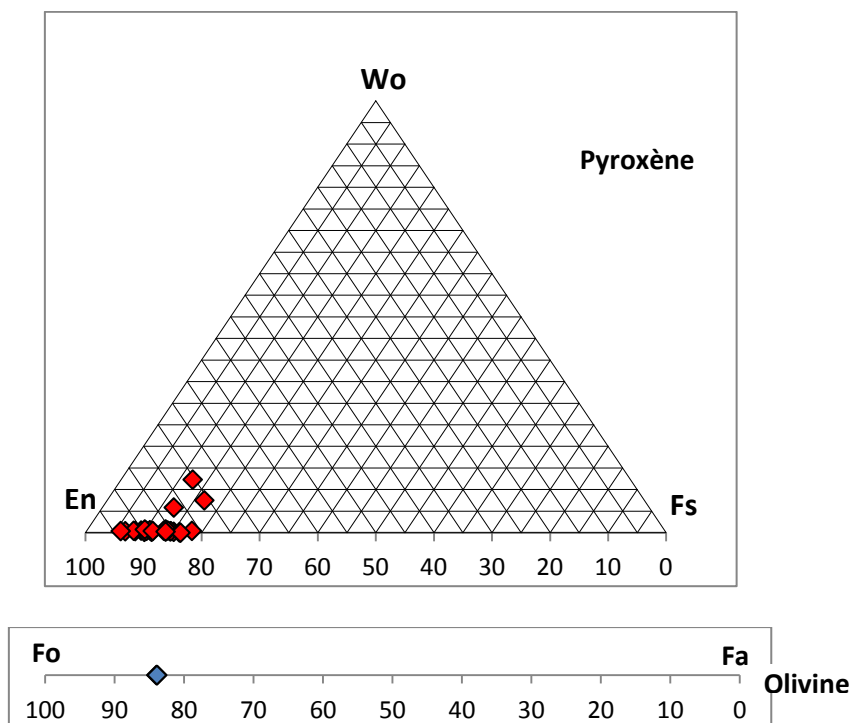


Figure (IV-3): Diagramme ternaire du pyroxène et diagramme de l'Olivine représentant la composition chimique moyenne des pyroxènes et des olivines du chondre 5ch1. (Fs, En et Wo sont en at%)

### 2.2. Le métal Fe-Ni

La plus grande partie du métal de cette section est située à l'extérieur et dans les bordures des chondres. On estime l'abondance modale du métal à environ 6% de la totalité de la section. Les grains de métal ont une forme irrégulière et ont des tailles atteignant 0.5 mm.

Nous avons étudié quatorze grains de métal externes et deux grains de chondre tous composés de kamacite et de taenite en contact direct. La figure (IV-4) montre des images BSE de ces grains. La kamacite et la taenite sont monocristallines. On constate également que les deux phases sont homogènes dans tous les grains sauf dans 19gr.e, 20grb et 21grb où la taenite est zonée.

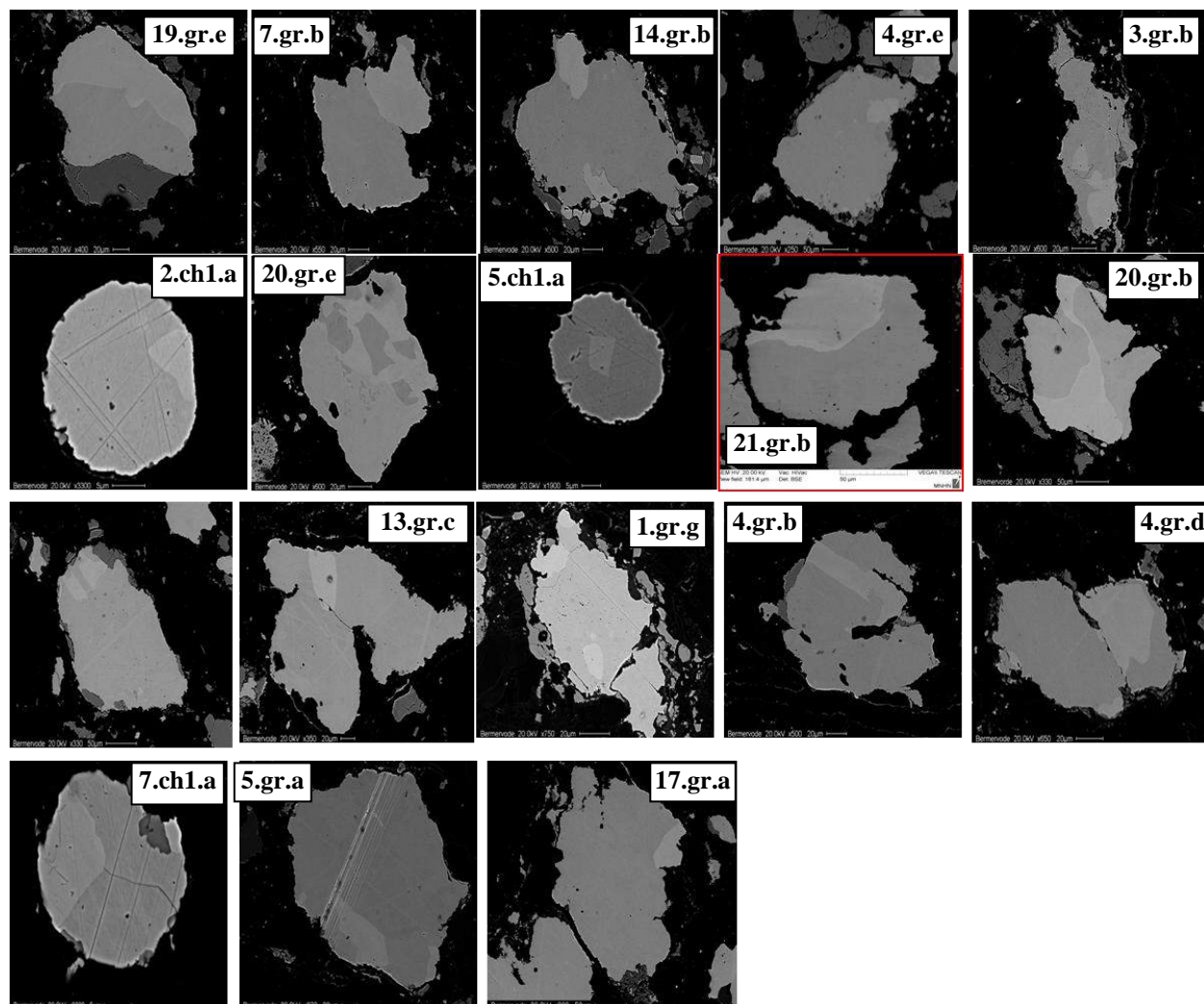


Figure (IV-4): Images BSE des grains de métal analysés par EPMA et NanoSIMS.



## Chapitre IV L'abondance des éléments en trace dans le métal de Bremervörde

La majorité des grains contiennent une seule taenite. Ceci est cohérent avec les observations de Kimura et al. (2008) [10] qui ont établi que la densité des grains riches en nickel diminue avec l'augmentation du type pétrologique. Dans ces grains, nous avons aussi mesuré de faibles quantités, mais significatives, de Si, Al et Cr par l'EDX. Par exemple, le grain 5gra contient 0.3% d'Al dans la taenite et 0.063% de Si dans la kamacite. Le grain 17grd contient 0.056% d'Al, 0.052% de Si et 0.172% de Cr dans la kamacite. La taenite de ce grain contient 0.078% d'Al, 0.063 de Si% et 0.09% de Cr. L'existence de ces éléments est un indicateur de métamorphisme de cette chondrite [10,11].

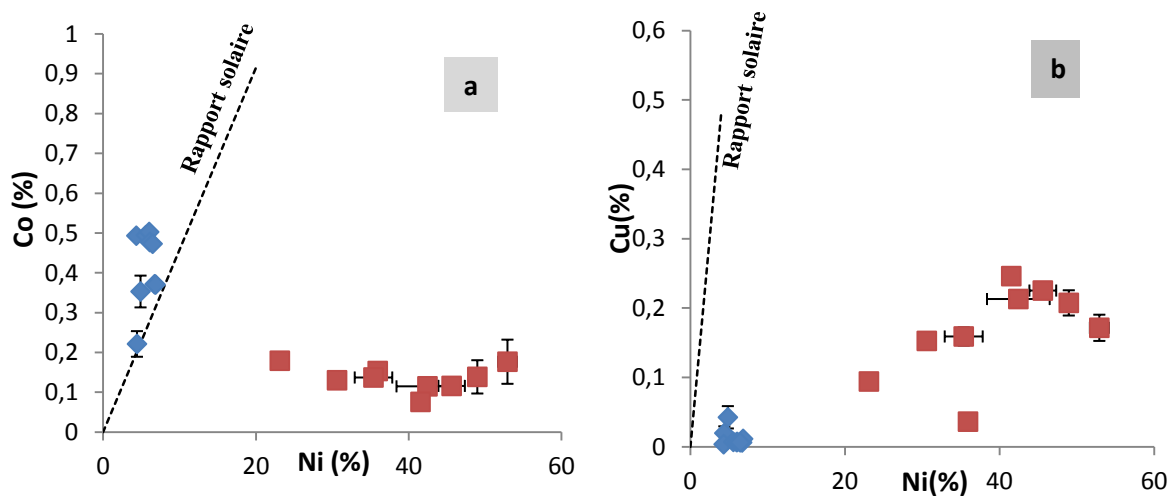
La mesure des abondances des éléments majeurs (Fe, Ni) et mineurs (Co, Cu) dans quelques grains a été effectuée par microsonde électronique (EMPA). Les teneurs de ces éléments sont résumés dans le tableau (IV-1).

**Tableau (IV-1):** Compositions chimiques moyennes de Fe, Ni, Co et Cu mesurées par EMPA de la kamacite et de la taenite des grains de métal de Bremervörde. Toutes les concentrations sont exprimées en wt%. (L'erreur,  $1\sigma$ , sur la moyenne est calculée par : l'ecartype/racine carré de nombre d'analyses).

Chon	Phases	Fe(%)	$1\sigma$	Ni(%)	$1\sigma$	Co(%)	$1\sigma$	Cu(%)	$1\sigma$
		2ch1a	Kam	95.25	0.08	4.40	0.08	0.221	0.032
	Tae	63.83		35.92		0.153		0.036	
2gr g	Kam	94.63	0.19	4.87	0.20	0.353	0.040	0.042	0.016
	Tae	46.71	1.19	52.91	1.22	0.177	0.055	0.171	0.019
4gr e	Kam	95.08	0.10	4.32	0.10	0.493	0.005	0.004	0.001
	Tae	50.66	0.72	48.97	0.72	0.139	0.041	0.207	0.018
4gr d	Kam	93.82	0.09	5.58	0.09	0.495	0.006	0.007	0.002
	Tae	57.19	4.05	42.44	4.05	0.115	0.017	0.213	0.012
5gr a	Kam	93.38	0.31	6.00	0.32	0.503	0.003	0.007	0.001
	Tae	54.02	1.74	45.60	1.73	0.116	0.018	0.225	0.010
20gr b	Kam	93.33	0.06	6.08	0.06	0.477	0.002	0.007	0.001
	Tae	69.06	1.12	30.60	1.12	0.130	0.004	0.153	0.010
19gr d	Kam	92.81		6.71		0.371		0.006	
	Tae	64.28	2.46	35.37	2.46	0.137	0.010	0.159	0.013
19gr e	Kam	92.67	0.13	6.84	0.12	0.370	0.003	0.011	0.002
	Tae	76.54	0.35	23.11	0.36	0.179	0.004	0.094	0.002
17gr a	Kam	92.96	0.13	6.45	0.13	0.473	0.001	0.006	0.001
	Tae	58.11	0.50	41.52	0.50	0.076	0.002	0.246	0.007

La teneur en nickel de la kamacite (la phase  $\alpha$ ) dans cette section varie entre  $4.31 \pm 0.09$ – $6.83 \pm 0.12$  wt %. Celle du cobalt varie entre  $0.35 \pm 0.03$ – $0.50 \pm 0.002$  wt%. Ceci est en accord avec les travaux de Rubin (1990) [12].

La teneur en Cu est de  $0.003 \pm 0.001$  à  $0.042 \pm 0.016$  wt%. Dans la taenite les concentrations de Ni varie entre  $23.108 \pm 0.3566$  et  $52.9118 \pm 1.2190$  wt %. Celles du Co sont entre  $0.0758 \pm 0.0018$  et  $0.1792 \pm 0.0039$  wt%. La teneur en cuivre dans la phase  $\gamma$  est entre  $0.1526 \pm 0.0096$  et  $0.2460 \pm 0.0072$  wt%. Vu la concentration élevée de Ni, cette phase riche en Ni représente probablement la tetrataenite.



**Figure (IV-5):** Diagramme représentant la teneur du Ni dans la kamacite et la taenite des grains de métal (les grains des chondres et les grains externes) mesurée par EMPA : a) en fonction de la teneur du Co et b) en fonction la teneur du Cu, mesurée par EMPA.

La teneur en Ni de la kamacite des grains de métal de Bremervörde est moins élevée que celle de Krymka. Cependant, le Co est le Cu sont plus élevés dans Bremervörde que dans Krymka. Comme indique la figure (IV-5), la concentration de cobalt est plus élevée dans la kamacite que dans la taenite. Le Cu a un comportement inverse (Figure IV-5) indiquant une infinité pour la taenite et avec des concentrations cinq fois plus élevées. Les rapports Cu/Ni dans la kamacite et la taenite sont sous la valeur solaire (subsolaire). En outre les valeurs des rapports Co/Ni sont alternées autour du rapport solaire (Fig. VI-5 a). Selon la fraction volumique de chaque phase, nous estimons que le rapport globale Co/Ni doit être solaire.

### 3. Distribution des éléments dans le métal Fe-Ni

#### 3.1. Quantification des abondances des éléments dans le métal Fe-Ni

Du fait que la taille des grains métalliques dans Bremervörde est relativement grande, nous sommes arrivés à analyser chaque phase (kamacite et taenite) séparément afin de réduire la contribution d'une phase sur l'autre.

Pour obtenir le signal intégré des éléments analysés à partir des images ioniques obtenues par la NanoSIMS, nous avons défini des régions d'intérêt (ROI) pour chaque kamacite et taenite dans les grains métalliques en l'utilisant le logiciel Limage.

Pour quantifier les signaux ioniques à une abondance élémentaire, nous avons adopté la méthode utilisée par Huss et al. 2000 [13].

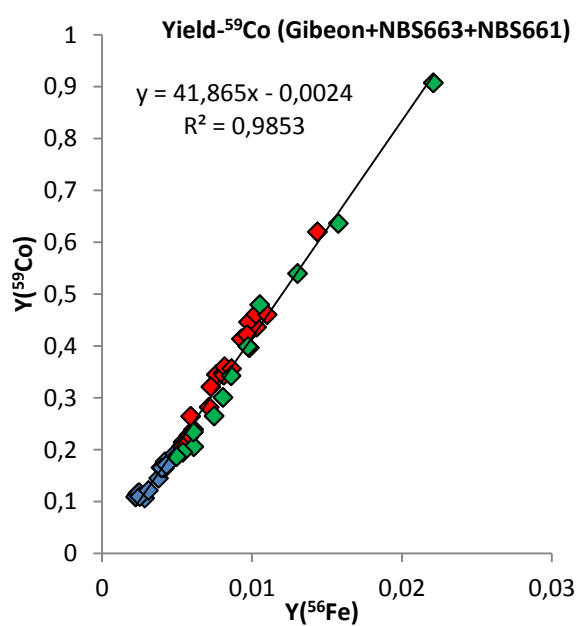
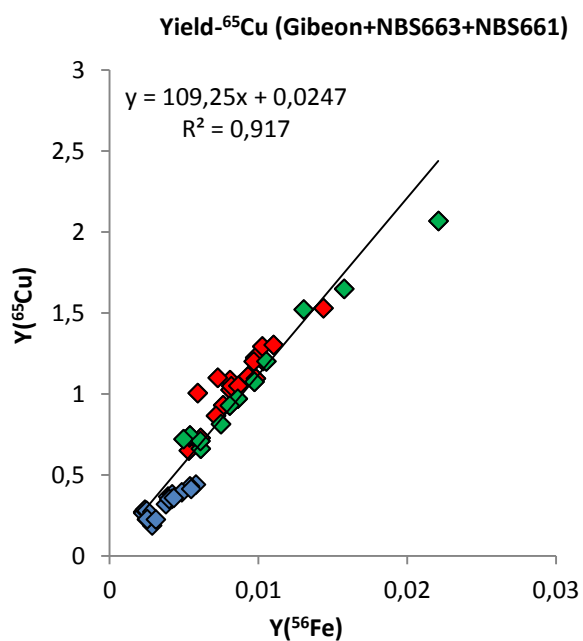
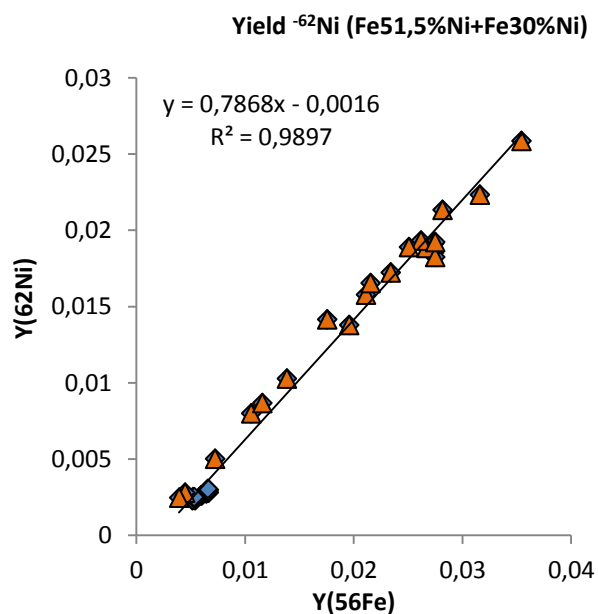
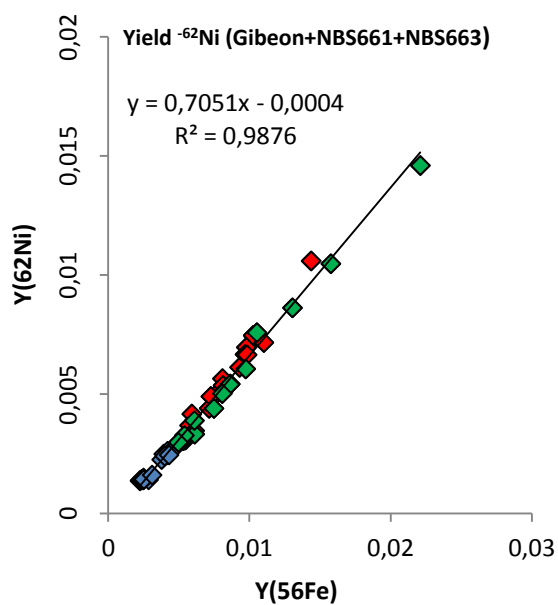
Cette méthode consiste à obtenir une corrélation entre le rendement ionique du fer (en sachant sa concentration dans les standards et l'intensité du courant primaire utilisée) et celui des autres éléments dans ces standards, sous les mêmes conditions d'analyse des échantillons. Suivant cette corrélation on déduit l'abondance des éléments à partir du rendement ionique du fer et du signal NanoSIMS mesuré dans l'échantillon.

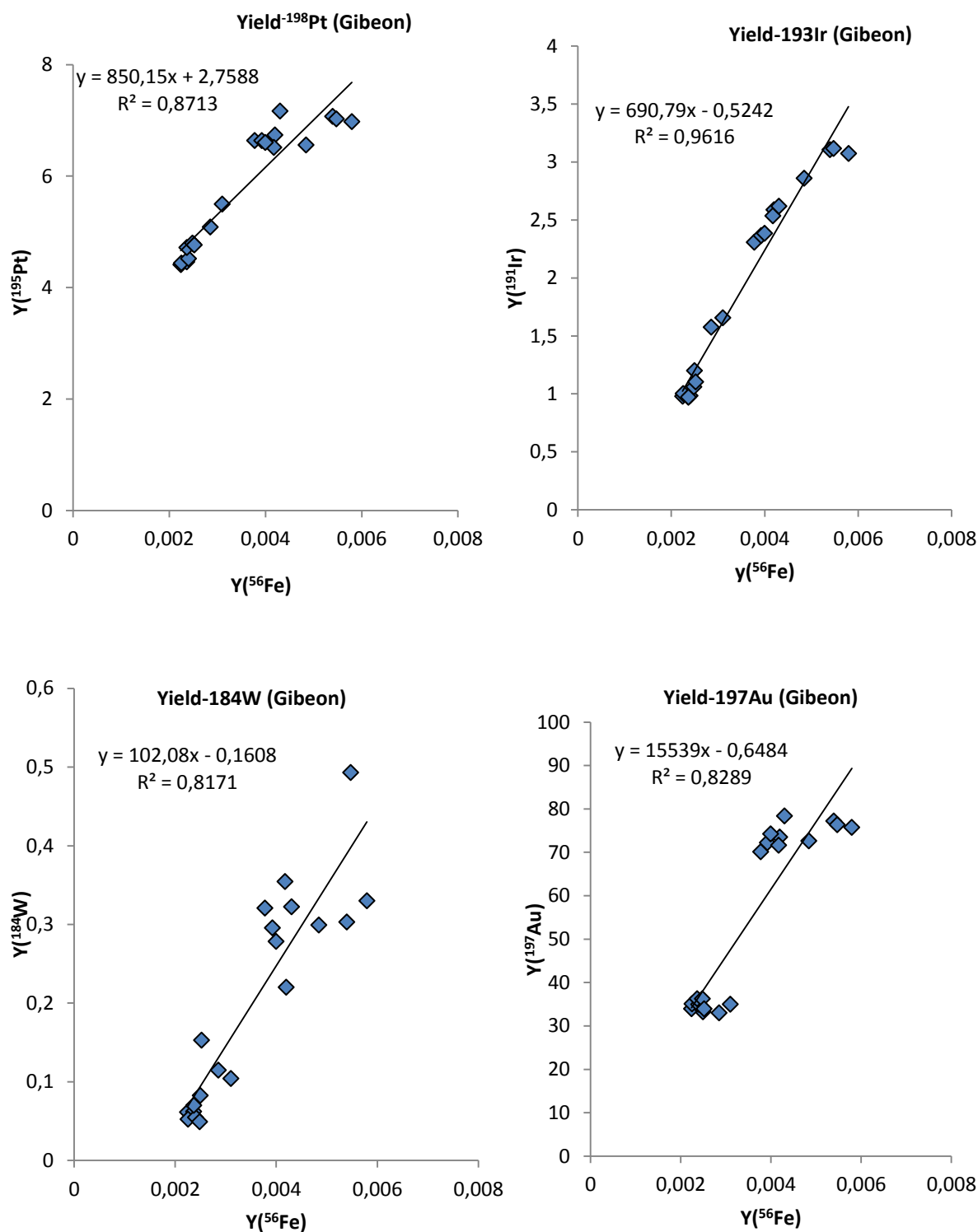
Le rendement ionique d'un élément est calculé par la relation :

#### **Coups par seconde/nA/ppm de l'élément.**

Comme nous constatons sur la figure (IV-6), dans nos standards le rendement d'ionisation de tous les éléments analysés ( $^{62}\text{Ni}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{198}\text{Pt}$ ,  $^{193}\text{Ir}$ ,  $^{184}\text{W}$  et  $^{197}\text{Au}$ ) corrèle parfaitement avec le rendement d'ionisation du fer. On remarque aussi que le rendement d'ionisation du Ni estimé dans les standards synthétiques 30% Ni et 51.5% Ni (représentant la phase taenite), est très différent de celui estimé dans les standards NBS663, 661 et la météorite de fer Gibeon (représentant la phase kamacite).

En utilisant ces corrélations, nous avons pu calculer les concentrations des éléments traces dans Bremervörde suivant la relation [Elément]=coups par seconde/nA/le rendement.





**Figure (IV-6):** Diagramme donnant les corrélations entre le rendement ionique (ion yield) du fer et celui des autres éléments dans des standards représentant la phase riche en nickel (30% Ni et 51.5% Ni) et celle pauvre en nickel (NBS663, 661 et la météorite de fer Gibeon).

**3.2. Abondance des éléments dans le métal Fe-Ni**

Dans les seize grains de métal sélectionnés dans Bremervörde (figure IV-4) les concentrations des éléments (Ni, Co, Cu, Pt, Ir, W et Au) dans les deux phases adjacentes montrent de grandes variations de composition.

Le tableau (IV-2) donne les concentrations de ces éléments dans la taenite et la kamacite de chaque grain. Les teneurs en Pt, Ir, W et Au sont de l'ordre de quelques ppm. Les concentrations de Pt et d'Ir sont plus élevées que celles mesurées dans Krymka.

**Tableau (IV-2):** Concentrations des éléments dans le métal de Bremervörde mesurées par NanoSIMS. Le Ni, Co, Cu sont en wt% et le W, Pt, Ir et le Au sont en ppm L'erreur est  $2\sigma$ .

		Ni(wt%)	er	W (ppm)	er	Pt (ppm)	er	Co (wt%)	er	Cu (wt%)	er	Ir (ppm)	er	Au (ppm)	er	Fe (wt%)
2g	k	4.766	0.060	0.917	0.234	2.464	0.109	0.828	0.004	0.008	0.0002	0.639	0.068	0.136	0.006	94.631
	T	31.451	0.427	0.233	0.234	0.000	0.339	0.068	0.002	0.121	0.0017	1.677	0.230	3.307	0.072	46.715
7ch1a	k	4.471	0.100	0.000	#DIV	0.188	0.055	0.584	0.005	0.005	0.0003	0.116	0.049	0.040	0.006	94.631
	T	20.390	0.283	0.369	0.280	0.068	0.121	0.087	0.002	0.103	0.0016	0.379	0.106	0.456	0.025	46.715
3b	k	4.185	0.188	2.087	1.131	10.800	0.761	0.713	0.006	0.006	0.0002	2.049	0.135	0.150	0.007	95.296
	T	45.837	0.346	0.720	0.250	10.821	0.271	0.164	0.001	0.262	0.0011	1.395	0.047	4.377	0.037	45.171
4b	k	6.347	0.095	0.000	#DIV	10.413	0.340	0.500	0.002	0.006	0.0001	2.989	0.082	0.192	0.004	93.683
	T	55.558	0.965	0.218	0.309	43.582	1.096	0.138	0.001	0.241	0.0018	9.917	0.315	5.348	0.064	62.306
4d	k	4.954	0.025	1.820	0.259	3.158	0.048	0.670	0.004	0.009	0.0002	0.625	0.085	0.691	0.018	93.816
	T	41.456	0.168	0.803	0.154	6.554	0.104	0.292	0.003	0.202	0.0016	0.868	0.142	5.422	0.080	57.191
4e	k	4.515	0.146	0.258	0.299	14.852	0.657	0.447	0.003	0.003	0.0001	4.160	0.160	0.237	0.007	95.077
	T	47.427	1.907	1.454	1.688	33.781	1.898	0.073	0.002	0.220	0.0038	4.100	0.327	7.264	0.157	51.030
5a	k	6.528	0.025	1.415	0.171	9.118	0.111	0.534	0.003	0.010	0.0002	2.511	0.143	0.646	0.014	93.383
	T	40.378	0.171	1.113	0.195	19.094	0.236	0.149	0.002	0.167	0.0015	3.867	0.315	6.305	0.089	53.476
5ch1a	k	5.755	0.329	5.833	2.796	9.790	1.078	0.439	0.006	0.005	0.0002	2.072	0.197	0.025	0.004	94.434
	T	37.713	1.150	0.523	0.741	33.511	1.419	0.093	0.002	0.120	0.0016	4.505	0.262	0.542	0.018	52.790
7b	k	5.417	0.020	0.030	0.011	6.763	0.107	0.575	0.001	0.005	0.0000	1.852	0.045	0.093	0.002	93.831
	T	29.272	0.101	0.063	0.034	19.567	0.320	0.121	0.001	0.146	0.0006	6.326	0.168	1.073	0.013	62.739
11c	k	6.259	0.016	0.266	0.029	1.743	0.029	0.562	0.001	0.007	0.0000	0.558	0.015	0.099	0.001	93.152
	T	42.760	0.595	0.156	0.221	8.206	0.468	0.060	0.002	0.214	0.0028	0.751	0.178	3.967	0.093	49.961
11e	k	5.557	0.066	1.155	0.279	4.757	0.149	0.452	0.003	0.013	0.0002	1.505	0.109	0.718	0.016	92.299
	T	36.546	0.096	0.073	0.030	3.854	0.084	0.234	0.001	0.306	0.0008	1.177	0.049	1.037	0.011	67.351
17a	k	6.387	0.070	5.354	0.690	6.476	0.194	0.551	0.003	0.007	0.0002	1.972	0.123	0.252	0.009	93.045
	T	47.460	0.404	2.244	0.590	11.546	0.404	0.150	0.002	0.463	0.0032	1.581	0.175	2.313	0.047	58.109
17d	k	5.250	0.062	0.788	0.210	4.360	0.148	0.977	0.004	0.009	0.0002	0.863	0.078	0.266	0.009	95.243
	T	49.371	0.196	0.525	0.126	5.850	0.133	0.103	0.001	0.328	0.0012	0.898	0.059	3.206	0.032	46.328
19e	k	6.311	0.049	0.133	0.061	5.637	0.125	0.411	0.002	0.013	0.0002	1.640	0.082	0.430	0.009	92.676
	T	53.826	0.661	1.381	0.517	18.002	0.379	0.165	0.002	0.198	0.0015	11.533	0.524	2.225	0.042	76.543
gr20b	k	5.801	0.105	0.094	0.109	3.690	0.223	0.949	0.007	0.015	0.0004	0.508	0.095	0.152	0.011	93.332
	T	45.186	0.686	0.301	0.349	19.645	0.774	0.257	0.005	0.509	0.0052	1.289	0.259	2.304	0.073	69.057
gr21b	k	5.196	0.070	0.858	0.250	4.874	0.176	0.708	0.004	0.013	0.0003	1.352	0.113	0.290	0.011	93.176
	T	41.292	1.559	0.000	#DIV	14.561	1.411	0.403	0.014	0.314	0.0083	5.236	1.209	1.693	0.140	76.933

## Chapitre IV L'abondance des éléments en trace dans le métal de Bremervörde

D'une autre part, le Cu, Pt, W, Ir et l'Au ont une affinité en faveur de la taenite alors que le Co a une préférence pour la Kamacite.

Dans tous les grains externes le Pt est plus élevé que l'Ir, W et l'Au (il est quatre fois plus élevé que l'Ir). Le Cu et l'Au sont respectivement 29 et 11 fois plus élevés dans la taenite que la kamacite.

**Tableau (IV-3):** Concentrations globales des éléments dans les grains de métal de Bremervörde mesurées par NanoSIMS.  $X_t$  représente la fraction volumique de la taenite dans chaque grain analysé.

grain	$X_t$	Ni <sub>b</sub> (%)	W <sub>b</sub> (ppm)	Pt <sub>b</sub> (ppm)	Co <sub>b</sub> (%)	Cu <sub>b</sub> (%)	Ir <sub>b</sub> (ppm)	Au <sub>b</sub> (ppm)	Fe <sub>b</sub> (%)
gr 2g	30.003	12.77	0.712	1.928	0.600	0.042	0.950	1.088	80.25
7ch1a	30.023	09.25	0.111	3.380	0.435	0.034	0.195	0.165	80.24
gr3b	20.618	12.77	1.805	17.559	0.600	0.059	1.914	1.021	84.96
gr4b	7.538	10.06	0.016	10.122	0.472	0.024	3.511	0.580	91.32
gr4d	20.895	12.58	1.607	9.557	0.591	0.049	0.676	1.679	86.16
gr4e	9.820	08.73	0.375	15.269	0.410	0.024	4.154	0.927	90.75
gr5a	11.502	10.42	1.380	11.923	0.49	0.028	2.667	1.297	88.79
5ch1a	9.142	8.68	5.347	10.684	0.408	0.016	2.294	0.072	90.63
gr7b	20.335	10.27	0.037	7.056	0.482	0.033	2.762	0.292	87.59
gr11c	12.086	10.67	0.252	1.998	0.501	0.032	0.582	0.566	87.93
gr11e	11.421	09.09	1.031	5.532	0.427	0.047	1.467	0.755	89.45
gr17a	10.765	10.81	5.019	6.408	0.508	0.0563	1.930	0.474	89.28
gr17d	24.797	16.19	0.723	7.743	0.760	0.088	0.872	0.995	83.11
gr19e	4.627	08.51	0.190	6.285	0.400	0.021	2.098	0.513	91.93
gr20b	26.59	16.27	0.149	6.581	0.764	0.146	0.716	0.724	86.88
gr21b	23.182	13.56	0.659	3.744	0.637	0.083	2.252	0.615	89.41
	<b>moyenne</b>	<b>11,29</b>	<b>1,213</b>	<b>7,861</b>	<b>0,530</b>	<b>0,049</b>	<b>1,815</b>	<b>0,735</b>	<b>87,41</b>
	<b>1σ</b>	<b>2,50</b>	<b>1,649</b>	<b>4,474</b>	<b>0,118</b>	<b>0,033</b>	<b>1,123</b>	<b>0,421</b>	<b>03,65</b>

### 4. Implication

Comme dans le cas de Krymka (voir plus haut), la composition chimique du métal dans Bremervörde montre une large gamme de concentrations (Tableau IV-2). Ceci reflète la nature non équilibrée de cette chondrite [14, 15].

Bremervörde est considérée comme une chondrite primitive. Il est donc important de savoir quand et à quel moment la composition du métal aurait été fixée (c'est à dire pendant la condensation dans la nébuleuse solaire, au moment de la formation des chondres ou pendant le métamorphisme thermique dans le corps parent). Des travaux ultérieurs ont montré que le métal des chondrites serait d'origine nébulaire [16, 17].

D'autres travaux ont en revanche suggèrent la possibilité de formation du métal dans le corps parent après l'accrétion suite à des processus secondaires comme des condensats formés par vaporisation induite par un choc, des produits de choc fondu de grains métalliques chondritiques ou bien agrégats formés par diffusion en subsolidus au cours du métamorphisme dans le corps du parent chondrite [18, 19, 20].

Or, comme nous l'avons évoqué plus haut, Bremervörde est classée comme faiblement choquée (de type S2). Les images BSE et les analyses SEM (la partie précédente) montrent que les grains de métal (Fig. IV-4) ne disposent d'aucun effet de métamorphisme de choc du fait de l'absence de martensite (phase métastable  $\alpha_2$ -Fe,Ni), de plessite à gros grains, de troilite polycristalline, ou de kamacite polycristalline [21, 22]. Ceci écarte donc l'hypothèse de modification de la composition des grains de métal par un phénomène de choc.

La densité de taenite dans ces grains de métal est faible (la plupart des grains contiennent une seule taenite), ce qui signe que le type pétrologique est relativement élevé [8].

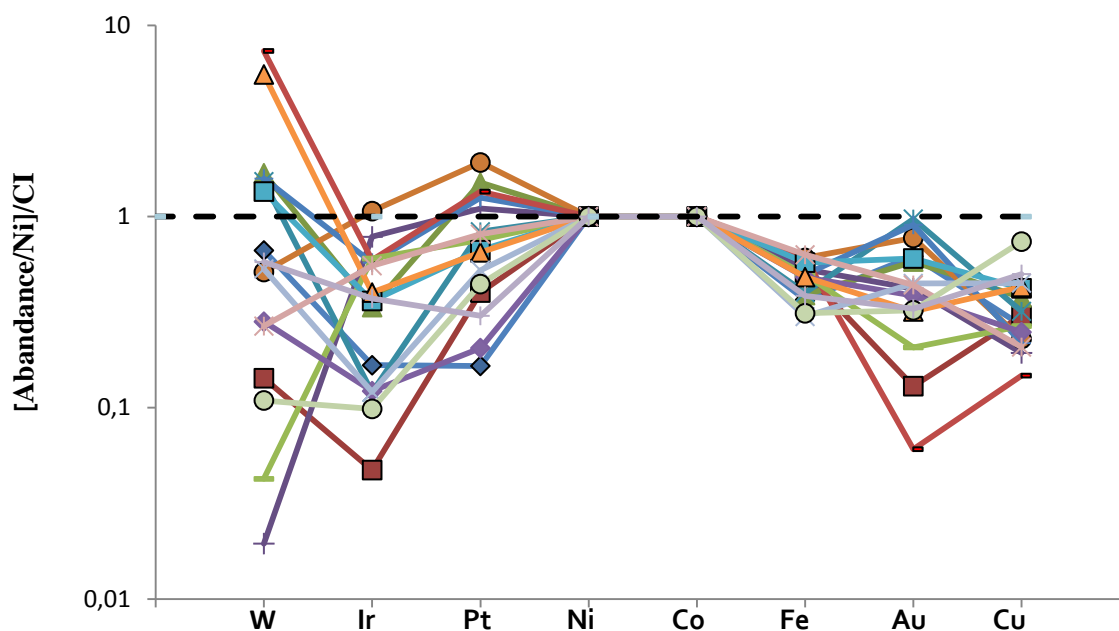
Ceci est supporté par les travaux de Johnson and Prinz (1991) et Kimura (2006b) démontrant que la température de métamorphisme des chondrites du type 3.5-3.9 sont de 440-650°C [23, 24].

La composition du métal dans Bremervörde aurait donc été fixée pendant le métamorphisme. Or, pour des grains se trouvant à proximité les uns des autres avec des concentrations des éléments siderophiles trace différentes, cela signifie que la rééquilibration métamorphique entre grains n'a pas eu lieu.

Dans ce qui suit, nous estimons les compositions globales des grains de métal de Bremervörde en se basant sur nos résultats NanoSIMS des abondances des éléments. Aussi, nous discutons les processus de formation du métal et déterminons son évolution chimique en se basant sur le partage des éléments entre kamacite et taenite.



### 4.1. Abondance chimique globale des grains de métal



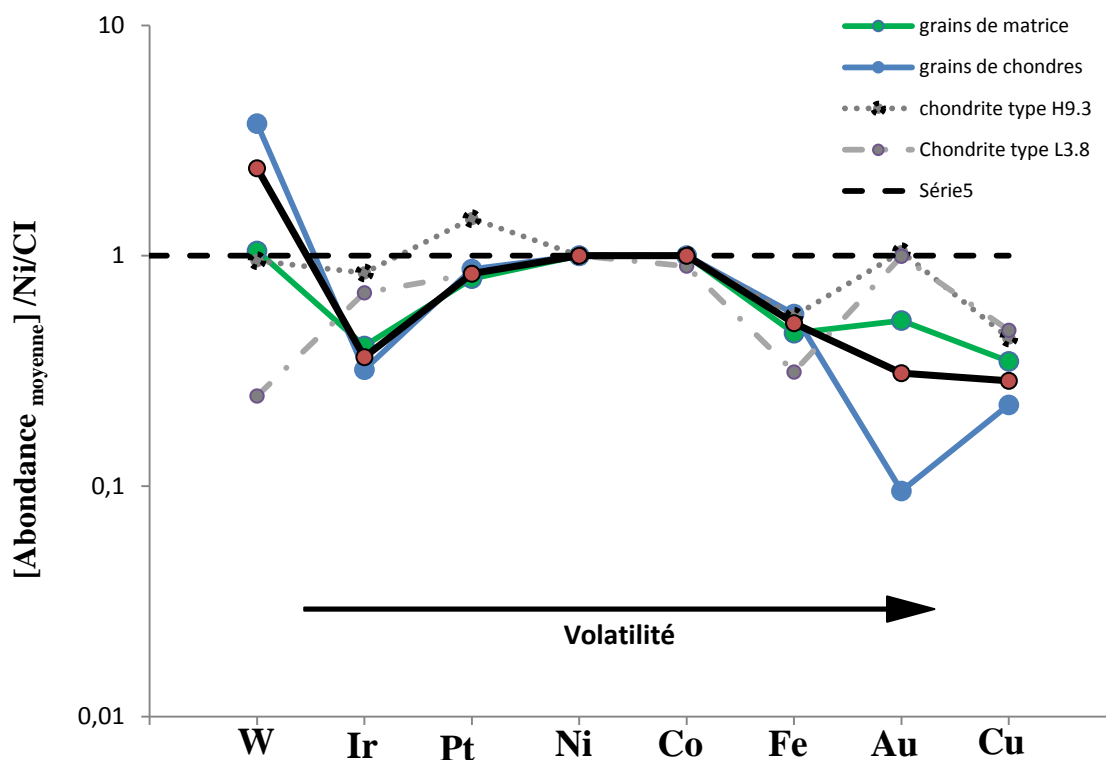
**Figure (IV-7):** Abondances globales des éléments sidérophiles dans les grains de métal de Bremervörde normalisées à l'abondance du Ni et aux CI dans les grains de métal. Les éléments sont arrangés suivant la diminution de la température de 50% de condensation [25].

Pour déterminer les abondances chimiques globales des grains de métal dans Bremervörde nous avons procédé comme dans le cas de Krymka en considérant que les grains ont un rapport Co/Ni solaire. Ceci a permis de calculer la fraction volumique de la taenite dans chaque grain ( $X_i$ ). Par l'application du bilan de masse, nous avons pu ainsi estimer les abondances globales en éléments mineurs et en trace des grains de métal analysés.

Les résultats de calcul pour W, Ir, Pt, Ni, Co, Au et Cu sont résumés dans le Tableau (IV-3). Ils s'avèrent cohérents avec les travaux de Ping Kong et Mitsuru Ebihara, (1997), Horan et al., (2003) [26, 27] réalisés sur les chondrites ordinaires non équilibrées de type H3 et L3. Nos résultats sont aussi du même ordre que ceux obtenu par d'autres travaux sur Bremervörde [27, 28, 29, 30, 31]. L'abondance globale moyenne du Ni dans Bremervörde est de  $11.29 \pm 4.8 \text{ wt\%}$ . Cette abondance est dans l'intervalle des abondances du type H et L.

Dans un diagramme d'abondance des éléments normalisée au Ni et aux abondances cosmiques (CI), nous avons trouvé que tous les grains de métal sont fractionnés par rapport à l'abondance cosmique (Figure IV-7). Les grains de métal sont fortement appauvris en Ir ( $\sim 0.01 \times CI$ ) et enrichis en W ( $\sim 7.3 \times CI$ ) par rapport aux valeurs solaires.

La figure (IV-8) donne les valeurs moyennes des concentrations globales moyennes du métal des chondres et métal externe en comparaison avec celles des chondrites de type H et L (normalisé au Ni). L'appauvrissement systématique en éléments volatils (Au et Cu) par rapport à l'abondance solaire dans tous les grains indique que le métal serait formé par un processus de condensation ou vaporisation incomplète d'un gaz de composition solaire dans le disque protoplanétaire [32, 33, 34, 35, 36].



**Figure (IV-8):** Abondances moyennes des éléments sidérophiles dans les grains de métal de Bremervörde normalisés à l'abondance du Ni et aux CI. Les éléments sont arrangés suivant la diminution de la température de 50% de condensation [25].

Cette hypothèse a été évoquée pour le groupe de chondrites carbonées autres que CI [37, 38, 39]. Dans cette hypothèse, les éléments sidérophiles réfractaires (W, Ir, Pt,..) devraient apparaître non fractionnés par rapport aux abondances des CI.

Dans la figure (IV-8) l'abondance des éléments sidérophiles réfractaires (Ir, Pt et Fe) dans notre échantillon sont appauvris par rapport aux CI. Les abondances des éléments sidérophiles dans Bremervörde ne peuvent donc pas être expliquées par le processus de condensation à une seule phase. Par conséquent, les grains de métal de Bremervörde seraient condensés soit à partir d'un gaz n'ayant pas la composition solaire soit à partir d'un gaz de composition solaire mais soumis à de multiple processus après l'accrétion dans le corps parent de la chondrite.

Un modèle de condensation de plusieurs phases a été employé par Sylvester et al. (1990) pour expliquer les rapports (Re/Os et Ir/Pt) fractionnés des grains métalliques réfractaires dans une inclusion d'Allende [40].

Cette tendance d'appauvrissement en éléments réfractaires peut être expliquée par un fractionnement dû à une partition des éléments entre le métal solide et le métal liquide à la suite d'une fusion partielle de métal puis cristallisation en formant des grains métalliques solides. Ces solides doivent être appauvris en éléments sidérophiles compatibles tels que l'Ir et le Pt par rapport au moins compatible comme le W [41, 42].

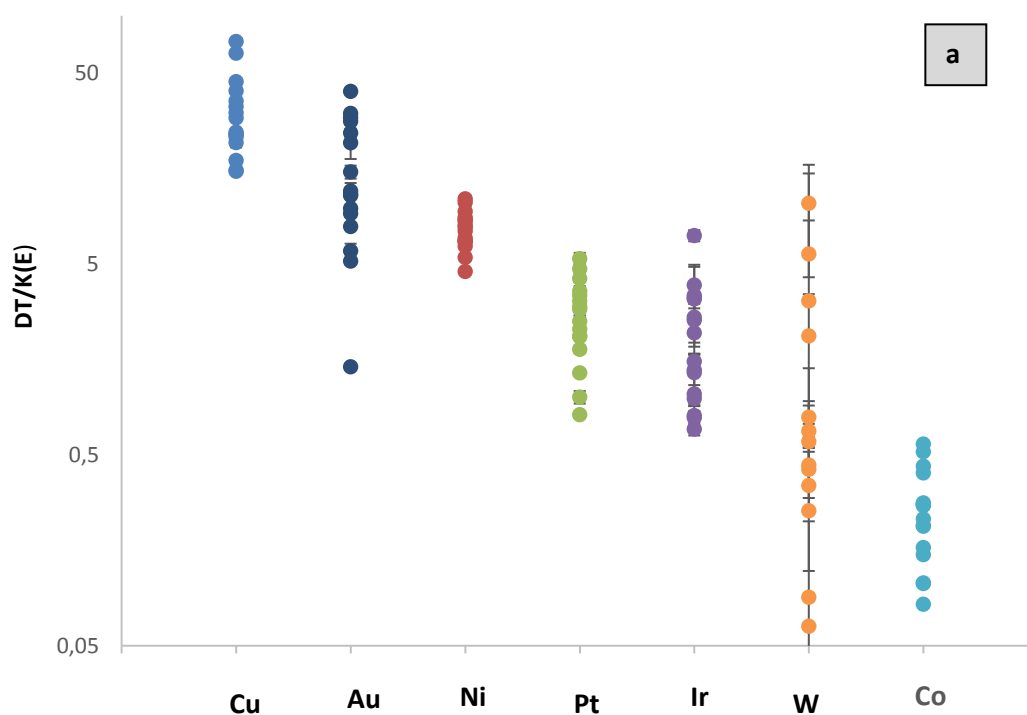
Le fort appauvrissement d'Ir dans tous les grains de métal de Bremervörde confirme que ces grains n'étaient pas issus des processus de la nébuleuse solaire. Widom et al. (1986) [43] a indiqué que l'appauvrissement important en Ir dans les nodules métalliques est incompatible avec la dérivation des nodules par des processus nébulaires.

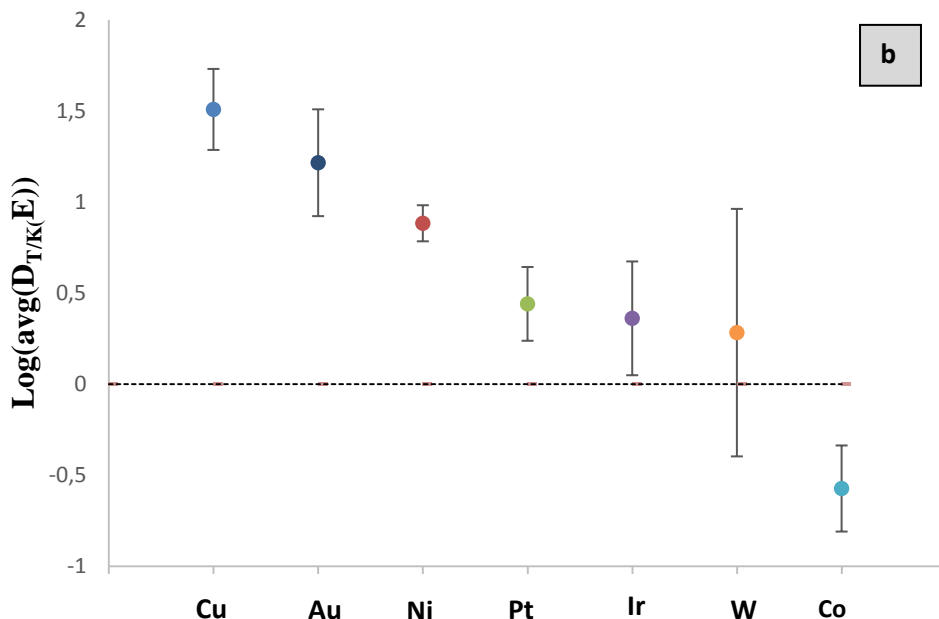
Dans notre diagramme, l'appauvrissement en Ir par rapport aux CI et au Pt peut être expliqué par un échauffement très rapide du métal solide pendant la fusion qui induit une fusion de l'Ir plus faible que celle du Pt. En effet, le produit résultant de la cristallisation doit aboutir à une concentration de l'Ir plus faible que celle du Pt.

### 4.1.1. Partage des éléments entre kamacite et taenite

Les valeurs calculées des coefficients de partage entre taenite et kamacite  $D_{t/k}$  des éléments traces (figure VI-9) dans Bremervörde, nous informent que l'affinité des éléments trace en faveur de la taenite augmente suivante la séquence : Cu>Au>Ni >Pt>Ir>W>Co.

Le coefficient de partage  $D_{t/k}$  du cobalt est inférieur à 1, indiquant que ce dernier va préférentiellement dans la kamacite. Inversement, les autres éléments ont une tendance à se partager en faveur de la taenite. Ces données sont en concordance avec nos résultats sur la chondrite Krymka [15]. (Voir plus haut). Les travaux sur le partage des éléments sidérophiles dans les météorites de fer, en utilisant différentes méthodes (LA-ICP-MS, INAA, SIMS), ont montré une tendance semblable à la nôtre [13, 44].





**Figure (IV-9):** Coefficients de partage des éléments entre kamacite et taenite dans Bremervörde. (a) valeurs individuels dans chaque grain, (b) valeurs moyenne. L'erreur sur la moyenne est  $1\sigma$ .

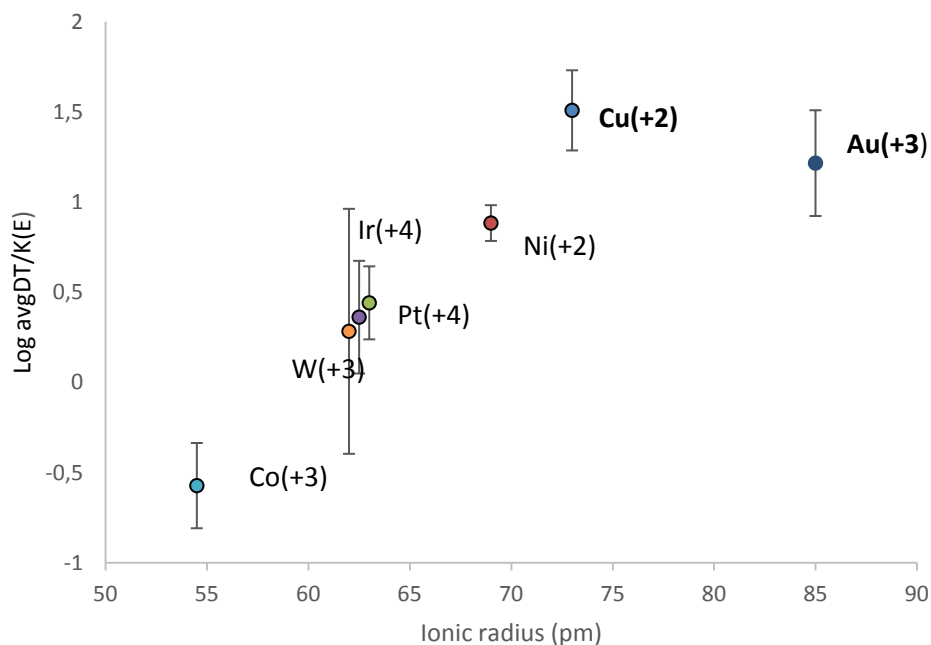
Les coefficients de partage entre taenite et kamacite du Cu, Co, Pt sont comparables à ceux dans Krymka. Mullane et al. (2004) [45] ont expliqué le comportement de  $D_{T/K}$  soit par indépendance aux conditions physico-chimiques (e.g. les taux de refroidissement des corps parents individuels), ou que les conditions étaient similaires pour une multitude de corps parents.

Le partage en subsolidus des éléments sidérophiles en trace entre taenite et kamacite dépend de divers paramètres. Plus spécialement, les propriétés physiques et chimiques des éléments semblent jouer un rôle pendant la diffusion de ces éléments entre les deux phases adjacentes. Parmi ces paramètres, comme il a été indiqué par Hsu et al. (2000) pour les météorites de fer, la taille des atomes considérés et le remplissage de l'orbitale -d- et donc la symétrie des atomes qui détermineront l'affinité pour la structure BCC (nombre de coordination égale à 8) ou bien la structure FCC (nombre de coordination égale à 12).

Le rayon ionique des éléments peut aussi contraindre la distribution des éléments sidérophiles entre taenite et kamacite. Mullane et al. (2004) [45] ont constaté une corrélation positive entre le coefficient de partage des éléments sidérophiles entre kamacite et taenite et le rayon ionique des éléments dans les météorites de fer.

Afin de tester l'influence du rayon ionique sur la distribution des éléments en trace dans la chondrite de Bremervörde dans la Figure (VI-10) nous avons tracé le diagramme de  $D_{t/k} [E]$  en fonction du rayon ionique de l'état d'oxydation principale pour chaque élément.

Le diagramme montre une corrélation positive entre le coefficient de partage  $D_{t/k}$  et le rayon ionique de l'état d'oxydation principal de l'élément. Cela renforce l'idée suggérée par Hirata et Nesbitt (1997) [46] et Meftah et al. 2016 [15], que le partage des éléments en trace entre kamacite et taenite dans Bremervörde est principalement contrôlé par le rayon ionique de l'état d'oxydation principale des éléments.



**Figure (IV-10):** Coefficients de partage moyens des éléments en fonction du rayon ionique de l'état d'oxydation principale des éléments. L'erreur est  $1\sigma$ .

L'Or (Au) dévie légèrement de cette corrélation. Cependant, les ions ayant les plus grands rayons ioniques [47] partagent préférentiellement en faveur de la taenite et vice-versa. En sachant que l'or (Au) a une taille ionique de l'état d'oxydation principale (85pm) plus grande que celle du Fe (55pm) et du Ni (69 pm) (les ions formant la solution solide de métal), selon la théorie de « lattice strain model » [48], qui établit que la partition des éléments en trace dans un réseau varie quasi paraboliquement avec le rayon ionique des éléments, ceci veut dire que le coefficient de partage est maximal si l'ion s'insère sans déformation et ayant un rayon proche de celui de sites de réseau. Par conséquent l'insertion de l'ion  $\text{Au}^{+3}$  (85pm) dans le

réseau du métal FeNi apporte une distorsion supplémentaire à cause de la taille de cet ion par rapport la taille des ions de Fe et de Ni.

Ceci restreint relativement la substituant de l'or ce qui diminue la valeur de son coefficient de partage  $D_{v/k}$  dans la taenite.

### 4.2. Température de métamorphisme de Bremervörde

L'étude pétrologique des grains de métal dans la chondrite non équilibrée Bremervörde indique que cette chondrite a subi un métamorphisme thermique léger. L'exsolution de la taenite et la kamacite, la partition du Co préférentiellement en faveur de la kamacite et la présence de tetrataenite tous indiquent que le métal a évolué sous un régime à basse température [49, 50].

La large variation de l'abondance globale des éléments entre les grains de métal de Bremervörde prouve bien que l'équilibre chimique entre les grains n'avait pas atteint.

En revanche, la diffusion des éléments mineurs et trace reste active entre la kamacite et la taenite dans chaque grain métallique individuel, même aux basses températures de métamorphisme.

Ceci entraîne un équilibre chimique entre la kamacite et la taenite dans chaque grain.

Afin de déterminer la température d'équilibre, nous nous sommes basés sur les travaux récents de Wasson et Hoppe (2012) [51], qui ont utilisé les rapports  $R_{\alpha\gamma} = [Co/Ni]_{\alpha}/[Co/Ni]_{\gamma}$  dans les météorites de fer pour déterminer leur température d'équilibre et les vitesses de refroidissement.

Dans la Figure (VI-11), nous avons tracé la corrélation entre les rapports élémentaire dans la kamacite  $[E/Ni]_{\alpha}$  en fonction de ceux dans la taenite  $[E/Ni]_{\gamma}$ .

On aperçoit une corrélation positive entre les rapports élémentaires pour tous les éléments. Cette corrélation confirme qu'un équilibre chimique a été atteint entre les deux phases adjacentes de chaque grain de métal analysé dans Bremervörde.

En se basant sur la pente de la corrélation des rapports Co/Ni entre kamacite et taenite (qui est égale à 23.203), et la relation expérimentale utilisé par Wasson and Hoppe (2012) sur les météorites de fer ( $\log R_{\alpha\gamma} = -1.7206 + 2283.9/T$ ), nous avons estimé une température d'équilibre de  $595 \pm 30^{\circ}\text{C}$ .

Une telle température pourrait bien correspondre à celle du qui métamorphisme du Bremervörde.

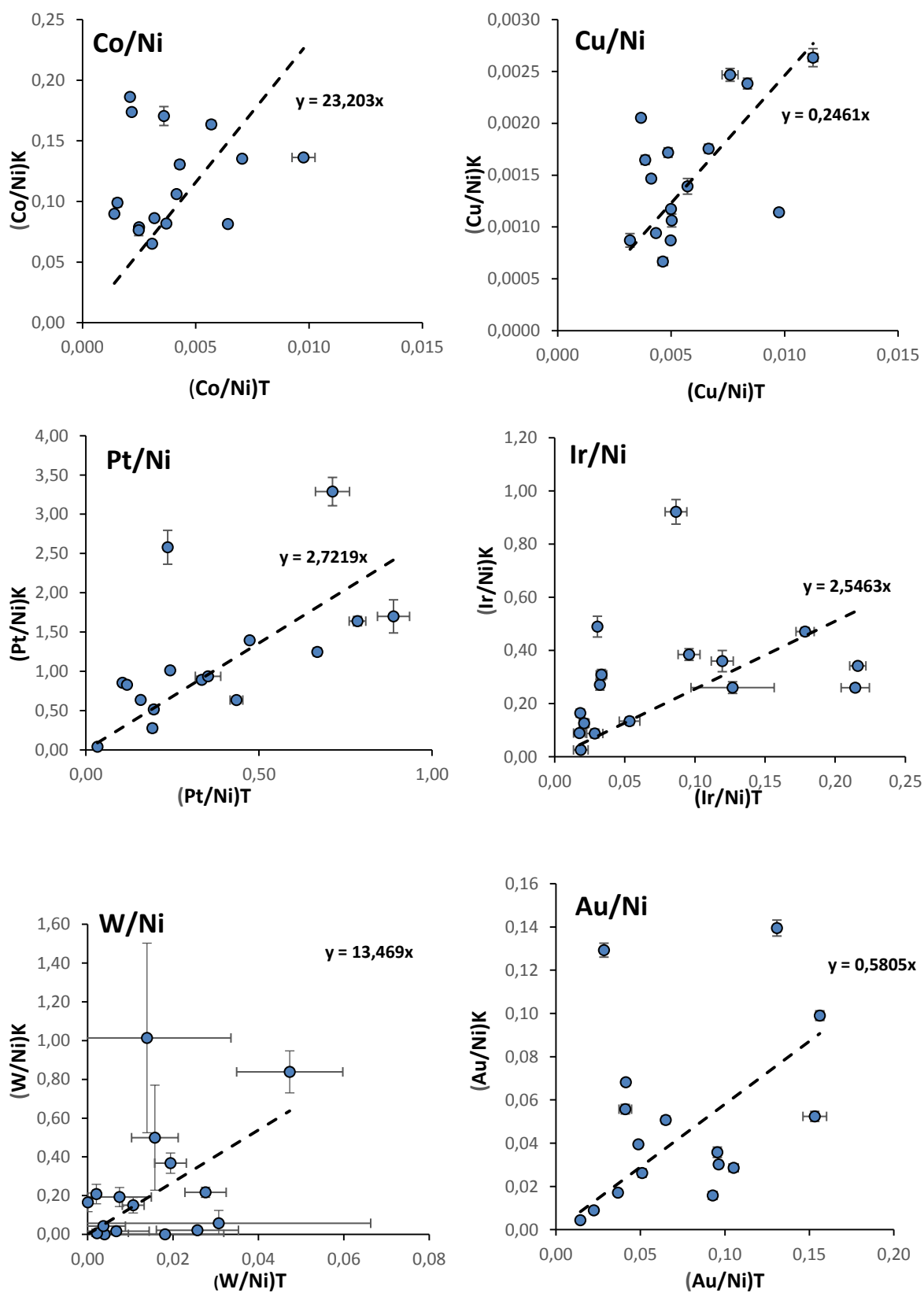


Figure (IV-11): Diagrammes représentant les corrélations entre les rapports élémentaires [E]/[Ni] dans la kamacite et la taenite des grains de métal de Bremervörde.



Elle est plus élevée que celle de Krymka calculée dans la section précédente. Cela paraît raisonnable puisque, suivant le classement des types pétrologiques établi par Van Schmus and Wood J.A. (1967) [52], Bremervörde est plus métamorphisée que Krymka. Cette température est aussi dans l'intervalle de la température de métamorphisme des chondrites du type 3.5-3.9 (entre 440-650°C), estimée par Johnson and Prinz (1991) [53]. Les travaux récents de Wlotzka (2005) [54] ont évalué la température du métamorphisme de la chondrite type en utilisant le thermomètre Olivine/Spinelle, à 625-680°C ; ce qui est relativement plus élevé que la nôtre.

En se basant sur la relation établie par Dodson (1973) [55] et la température d'équilibre, nous avons estimé le taux de refroidissement du corps parent de Bremervörde.

En rappelant que le taux de refroidissement est en fonction de la température de l'équilibre, du coefficient de diffusion de l'élément (le nickel dans notre cas), de l'énergie d'activation de diffusion et de la distance caractéristique de diffusion:

$$\frac{dT}{dt} = -2 \frac{D(T)RT^2}{a^2 E_a}$$

Nous prenons la taille caractéristique des grains de taenite comme distance caractéristique de la diffusion puisque la diffusion du nickel dans la taenite est plus lente que dans la kamacite, et par conséquent c'est elle qui va caractériser la diffusion. La taille caractéristique de la taenite dans les grains analysés dans Bremervörde est de 20µm. Avec une énergie d'activation de 320KJ/mol et D(t) de 10<sup>-26</sup>m/s le calcul donne un taux de refroidissement du corps parent de Bremervörde de 0.5-1K/Ma ; proche que celui de Krymka. Ce résultat renforce l'hypothèse que les corps parents des chondrites non équilibrées sont refroidis plus rapidement que ceux des chondrites équilibrées.

### 5. Récapitulatif

Nous avons analysé les abondances des éléments sidérophiles mineurs et en trace dans les deux phases adjacentes, kamacite et taenite, de seize grains de métal Fe-Ni dans la chondrite non équilibrée Bremervörde H/L3.9. Nous avons effectué des analyses in situ avec la NanoSIMS. Nous avons enregistré de grandes variations des abondances des éléments entre les différents grains de métal, ce qui s'avère cohérent avec le caractère non équilibrées de la chondrite.

Le diagramme des abondances élémentaires globales normalisé au Ni et aux CI des grains analysés montre un fractionnement relatif au Ni et à l'abondance solaire (CI).

L'appauvrissement en éléments volatiles avec l'augmentation de la température de condensation des éléments peut suggérer une formation de ces grains par condensation non complète à partir d'un gaz solaire. Nous enregistrons aussi un appauvrissement des éléments réfractaires par rapport aux abondances solaires. Cela peut être interprété par une formation des grains par fusion partielle du métal à haute température suivi de cristallisation.

Ce fractionnement entre les éléments sidérophiles réfractaires et volatils peut être produit par une série de processus de volatilité contrôlée tels que la condensation partielle ou évaporation, puis partitionnement au cours des processus secondaires, impliquant éventuellement différentes phases telles que le métal liquide, le métal solide et des sulfures.

Le coefficient de partage des éléments entre la kamacite et la taenite corrèle positivement avec le rayon ionique de l'état d'oxydation principale de l'élément, les éléments ayant les plus grands rayons ioniques ont une affinité en faveur de la taenite. Cela implique que le rayon ionique de l'état de l'oxydation peut influencer le partage des éléments entre la kamacite et la taenite.

La corrélation positive des rapports élémentaires [E]/Ni entre kamacite et taenite assure l'atteinte de l'équilibre chimique entre les deux phases adjacentes. Nous avons calculé la température de l'équilibre chimique entre ces deux phases à partir de la pente de corrélation des rapports Co/Ni. Nous obtenons une température de  $595 \pm 30^\circ\text{C}$ .

Cette température est cohérente avec celle du métamorphisme thermique de Bremervörde.

Le taux de refroidissement du corps parent de la chondrite est estimé dans l'intervalle de 0.5-1K/Ma.

## **Bibliographie du chapitre IV**

- [1] **Kallemeyn, G. W., Rubin, A. E., Wang, D., & Wasson, J. T.** (1989). Ordinary chondrites: Bulk compositions, classification, lithophile-element fractionations and composition-petrographic type relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(10), 2747-2767.
- [2] **Brian M. and Wiik H. B.** (1989). The Composition of the Belly River, Bluff, Bremervörde and Modoc Meteorites. Published by the American Museum of Natural History, N° 2280.
- [3] **Lux, G., Keil, K., & Taylor, G. J.** (1980). Metamorphism of the H-group chondrites: Implications from compositional and textural trends in chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(6), 841-855.
- [4] **Hutchison, R., Bevan, A. W. R., Agrell, S. O., & Ashworth, J. R.** (1980). Thermal history of the H-group of chondritic meteorites. *Nature*, 287, 787-790.
- [5] **Hutchison, R., Bevan, A. W. R., Easton, A. J., & Agrell, S. O.** (1981, February). Mineral chemistry and genetic relations among H-group chondrites. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (Vol. 374, No.1757, pp. 159-178). The Royal Society.
- [6] **Kong, P., & Ebihara, M.** (1997). The origin and nebular history of the metal phase of ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(11), 2317-2329.
- [7] **Kong, P., & Ebihara, M.** (1996). Metal phases of L chondrites: Their formation and evolution in the nebula and in the parent body. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(14), 2667-2680.
- [8] **Connolly, H. C., Huss, G. R., & Wasserburg, G. J.** (2001). On the formation of Fe-Ni metal in Renazzo-like carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(24), 4567-4588.
- [9] **Campbell, A. J., Zanda, B., Perron, C., Meibom, A., & Petaev, M. I.** (2005). Origin and thermal history of Fe-Ni metal in primitive chondrites. In *Chondrites and the protoplanetary disk* (Vol. 341, p. 407).

- [10] **M. Kimura, J. Grossman and M.K. Weisberg**, (2008), Fe-Ni metal in primitive chondrites: Indications of classification and metamorphic conditions for ordinary and CO chondrites, *MAPS* 43,1161-1177.
- [11] **Jacquet, E., Paulhiac-Pison, M., Alard, O., Kearsley, A. T., & Gounelle, M.** (2013). Trace element geochemistry of CR chondrite metal. *Meteoritics & Planetary Science*, 48(10), 1981-1999.
- [12] **Rubin A. E.** (1990). Kamacite and olivine in ordinary chondrites—Intergroup and intragroup relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54:1217–1232.
- [13] **Hsu, W., Huss, G. R., & Wasserburg, G. J.** (2000). Ion probe measurements of Os, Ir, Pt, and Au in individual phases of iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(6), 1133-1147.
- [14] **Rambaldi, E. R., & Wasson, J. T.** (1984). Metal and associated phases in Krymka and Chainpur: Nebular formational processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(10), 1885-1897.
- [15] **Meftah, N., Mostefaoui, S., Jambon, A., Guedda, E. H., & Pont, S.** (2016). Minor and trace element concentrations in adjacent kamacite and taenite in the Krymka chondrite. *Meteoritics & Planetary Science*, 51(4), 696-717.
- [16] **Harold C. Connolly Jr., Gary R. Huss, W. Hsu, and G. J. Wasserburg.** (1998), Formation of chondrules and matrix metal within CR2 meteorites as constrained from their PGE abundances. *29th Lunar Planet. Sci. Conf.* (poster presentation).
- [17] **Campbell, A. J., & Humayun, M.** (2004). Formation of metal in the CH chondrites ALH 85085 and PCA 91467. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(16), 3409-3422.
- [18] **Krot, A. N., Meibom, A., Weisberg, M. K., & Keil, K.** (2002). The CR chondrite clan: Implications for early solar system processes. *Meteoritics & Planetary Science*, 37(11), 1451-1490.
- [19] **Kong, P., Ebihara, M., Endo, K., & Nakahara, H.** (1995). Element distributions in metallic fractions of an Antarctic ordinary chondrite ALH-77231 (L6). *Antarctic Meteorite Research*, 8, 237.
- [20] **Kong P. and Ebihara M.** (1996). Metal phases of L chondrites: Their formation and evolution in the nebula and in the parent body. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:2667–2680.

- [21] **BENNETT, M. E., & McSWEEN, H. Y.** (1996). Revised model calculations for the thermal histories of ordinary chondrite parent bodies. *Meteoritics & Planetary Science*, 31(6), 783-792.
- [22] **Smith, B. A., & Goldstein, J. I.** (1977). The metallic microstructures and thermal histories of severely reheated chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(8), 1061-1072.
- [23] **Rubin, A. E.** (1990). Kamacite and olivine in ordinary chondrites: Intergroup and intragroup relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(5), 1217-1232.
- [24] **Sears, D. W., Grossman, J. N., & Melcher, C. L.** (1982). Chemical and physical studies of type 3 chondrites—I: Metamorphism related studies of Antarctic and other type 3 ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(12), 2471-2481.
- [25] **Campbell, A. J., & Humayun, M.** (2003). Formation of metal in Grosvenor Mountains 95551 and comparison to ordinary chondrites. *Geochimica et cosmochimica acta*, 67(13), 2481-2495.
- [26] **Kong, P., & Ebihara, M.** (1997). The origin and nebular history of the metal phase of ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(11), 2317-2329.
- [27] **Horan, M. F., Walker, R. J., Morgan, J. W., Grossman, J. N., & Rubin, A. E.** (2003). Highly siderophile elements in chondrites. *Chemical Geology*, 196(1), 27-42.
- [28] **Dreibus, G., Palme, H., Spettel, B., Zipfel, J., & Wänke, H.** (1995). Sulfur and selenium in chondritic meteorites. *Meteoritics*, 30(4), 439-445.
- [29] **Connolly, H. C., Huss, G. R., & Wasserburg, G. J.** (2001). On the formation of Fe-Ni metal in Renazzo-like carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(24), 4567-4588.
- [31] **Kallemeyn, G. W., Rubin, A. E., Wang, D., & Wasson, J. T.** (1989). Ordinary chondrites: Bulk compositions, classification, lithophile-element fractionations and composition-petrographic type relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(10), 747-767.
- [32] **Lodders, K.** (2003). Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal*, 591(2), 1220.

- [33] **Newsom, H. E., & Drake, M. J.** (1979). The origin of metal clasts in the Bencubbin meteoritic breccia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(5), 689-707.
- [34] **Grossman, L., & Olsen, E.** (1974). Origin of the high-temperature fraction of C2 chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(1), 173-187.
- [35] **Wasson, J. T., & Chou, C. L.** (1974). Fractionation of moderately volatile elements in ordinary chondrites. *Meteoritics*, 9(1), 69-84.
- [36] **Palme, H., Larimer, J. W., & Lipschutz, M. E.** (1988). Moderately volatile elements. *Meteorites and the early solar system*, 1, 436-461.
- [37] **Palme, H., & Wark, D. A.** (1988, March). CV-chondrites: High temperature gas-solid equilibrium vs. parent body metamorphism. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 19, p. 897).
- [38] **Wasson, J. T., & Kallemeyn, G. W.** (1988). Compositions of chondrites. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 325(1587), 535-544.
- [39] **Humayun, M., & Cassen, P.** (2000). 1. Solar nebula thermal structure. *Origin of the Earth and Moon*, 30, 3.
- [40] **Sylvester, P. J., Ward, B. J., Grossman, L., & Hutcheon, I. D.** (1990). Chemical Compositions of siderophile element-rich opaque assemblages in an Allende inclusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(12), 3491-3508.
- [41] **Chabot, N. L., & Jones, J. H.** (2003). The parameterization of solid metal-liquid metal partitioning of siderophile elements. *Meteoritics & Planetary Science*, 38(10), 1425-436.
- [42] **Chabot, N. L., Saslow, S. A., McDONOUGH, W. F., & Jones, J. H.** (2009). An investigation of the behavior of Cu and Cr during iron meteorite crystallization. *Meteoritics & Planetary Science*, 44(4), 505-519.
- [43] **Widom, E., Rubin, A. E., & Wasson, J. T.** (1986). Composition and formation of metal nodules and veins in ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(9), 989-1995.
- [44] **Campbell, A. J., & Humayun, M.** (1999). Trace element microanalysis in iron meteorites by laser ablation ICPMS. *Analytical Chemistry*, 71(5), 939-946.

- [45] **Mullane, E., Alard, O., Gounelle, M., & Russell, S. S.** (2004). Laser ablation ICP-MS study of IIIAB irons and pallasites: constraints on the behaviour of highly siderophile elements during and after planetesimal core formation. *Chemical Geology*, 208(1), 5-28.
- [46] **Hirata, T., & Nesbitt, R. W.** (1997). Distribution of platinum group elements and Rhenium between metallic phases of iron meteorites. *Earth and planetary science letters*, 147(1), 11-24.
- [47] **Rasmussen, K. L., Malvin, D. J., & Wasson, J. T.** (1988). Trace element partitioning between taenite and kamacite; relationship to the cooling rates of iron meteorites. *Meteoritics*, 23(2), 107-112.
- [48] **Blundy, J., & Wood, B.** (2003). Partitioning of trace elements between crystals and melts. *Earth and Planetary Science Letters*, 210(3), 383-397.
- [49] **Albertsen, J. F., Knudsen, J. M., Roy-Poulsen, N. O., & Vistisen, L.** (1980). Meteorites and thermodynamic equilibrium in fcc iron-nickel alloys (25-50% Ni). *Physica Scripta*, 22(2), 171.
- [50] **Reuter K. B., Goldstein J. I., and Williams D. B.** (1989). Determination of the Fe-Ni phase diagram below 400 C. *Metallurgical Transactions* 20A:719–725.
- [51] **Wasson, J. T., & Hoppe, P.** (2012). Co/Ni ratios at taenite/kamacite interfaces and relative cooling rates in iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84, 508-524.
- [52] **Van Schmus, W. R., & Wood, J. A.** (1967). A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(5), 747-765.
- [53] **Johnson, C. A., & Prinz, M.** (1991). Chromite and olivine in type II chondrules in carbonaceous and ordinary chondrites: Implications for thermal histories and group differences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(3), 893-904.
- [54] **Wlotzka, F.** (2005). Cr spinel and chromite as petrogenetic indicators in ordinary chondrites: Equilibration temperatures of petrologic types 3.7 to 6. *Meteoritics & Planetary Science*, 40(11), 1673-1702.
- [55] **Dodson M. H.** (1973). Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 40:259-274.

# Conclusion générale

L'origine des grains de métal Fe-Ni reste un sujet de grande controverse entre les modèles soutenant l'hypothèse de condensation à partir d'un gaz de composition solaire et ceux qui préconisent une formation dans le corps parent des chondrites. Puisque les chondrites non équilibrées sont les moins altérées, leur étude nous permet d'élucider l'histoire thermique de leurs constituants. Dans cette thèse nous avons analysé l'abondance et la distribution des éléments mineurs et en trace dans les deux phases constituantes des particules métalliques Fe-Ni dans deux chondrites non-équilibrées (Krymka LL3.2 et Bremervörde H/L3.9) afin de clarifier leurs histoires thermiques.

Au premier lieu nous avons présenté un protocole de mesure in situ de l'abondance des éléments sidérophiles mineurs et en trace dans deux phases adjacentes kamacite et taenite, dont la taille ne dépasse pas quelques dizaines de micromètres, et constituant les grains métalliques dans des chondrites non équilibrées. Ce protocole est effectué pour la première fois sur les chondrites par la NanoSIMS (une technique de pointe de très haute résolution spatiale). L'analyse est effectuée par un balayage du faisceau primaire de  $\text{Cs}^+$  de zones contenant à la fois la kamacite et la taenite puis la récolte des ions secondaire des éléments mineurs et en trace en forme d'images ioniques.

Afin d'extraire le signal (en nombre de coups) des ions intégrés à ces images nous avons construit des régions d'intérêt (ROI) de la kamacite et de la taenite séparément. La quantification de l'abondance des éléments mineurs et en trace est basée sur une corrélation entre le rendement ionique du Fe et ceux des autres éléments dans les standards qui sont analysés dans les mêmes conditions que nos échantillons de météorites. En vertu de ces corrélations nous avons calculé les concentrations des éléments. Pour les ROIs des taenites de petite taille dont la contribution de la kamacite est inévitable, un facteur de contribution a été calculé pour améliorer la précision de nos résultats.



Dans la deuxième partie de nos mesures nous avons analysé indépendamment la kamacite et la taenite dans le but de traiter les ROIs séparément, mais nous avons trouvé qu'il reste des petites inclusions de la taenite dans la kamacite.

L'analyse des concentrations des éléments mineurs et en trace Ni, Co, Cu, Pt, Ir et Rh dans les deux phases métalliques kamacite et taenite dans Krymka (LL3.2) montre une grande variation entre les grains de métal. Le calcul du coefficient de partage des éléments entre kamacite et taenite  $D_{k/t}$  de tous les éléments montrent une grande affinité en faveur de la taenite excepté pour le cobalt. Parmi les paramètres déterminant du partage des éléments est le rayon ionique des éléments. Nous avons trouvé qu'il existe une corrélation positive entre le coefficient de partage et le rayon ionique de l'état d'oxydation principal des éléments. Ainsi l'estimation des rapports  $[\text{Elément}]/[\text{Ni}]$  globaux dans les grains métalliques montre qu'ils sont sub-solaires. Cela implique que les grains de métal ont été formé soit à partir de précurseurs n'ayant pas des compositions solaires ou que leurs compositions ont été modifiées suite à des processus secondaires qui ont eu lieu dans le corps parent du Krymka. Les rapports  $([\text{Elément}]/[\text{Ni}]_t)/([\text{Elément}]/[\text{Ni}]_k)$  entre kamacite et taenite illustrent d'assez bonnes corrélations. Il est évident qu'un équilibre chimique a été atteint entre les deux phases métalliques. Cet équilibre était vraisemblablement établi lors d'un événement thermique commun. L'estimation de la température de l'équilibre chimique est de  $446 \pm 9$  °C, prouvant ainsi que les compositions chimiques des constituants des grains de métal ont été fixées durant le métamorphisme thermique post-accrétionnel de la chondrite. Un taux de refroidissement du corps parent est estimé à  $\sim 1\text{K/Ma}$ .

La deuxième chondrite ordinaire analysée est Bremervörde (H/L3.9). Elle a manifestement subi un degré de métamorphisme plus élevé que celui de Krymka. La quantification des concentrations globales des éléments sidérophiles mineurs et en trace de Co, Cu, Ir, Pt, W et Au dans cette chondrite montre une aussi large gamme de variations dans les grains. Les résultats montrent que ces éléments ont fractionné relativement au Ni et aux concentrations solaires (les chondrites CI). L'accroissement de l'appauvrissement des éléments volatils en fonction de la température de condensation des éléments pourrait être interprété par une condensation incomplète des grains de métal à partir d'un gaz solaire. L'appauvrissement en éléments réfractaire par rapport aux teneurs solaires nous fait écarter cette hypothèse. Nous estimons que cette tendance des éléments réfractaires dans le métal est le produit d'une fusion incomplète du métal suivi d'une cristallisation.

En conclusion, les grains de métal dans Bremervörde ont vraisemblablement subi une série de processus durant leur formation (volatilité contrôlée tels que la condensation partielle ou évaporation puis partitionnement au cours des processus secondaires, impliquant éventuellement différentes phases).

Dans les grains de métal dans Bremervörde, nous avons constaté une corrélation positive entre le coefficient de partage des éléments et le rayon ionique de l'état d'oxydation principal. Cela renforce l'idée que le rayon ionique des éléments en trace peut contrôler le partage des éléments entre kamacite et taenite. En utilisant la pente de corrélation des rapports  $([Co]/[Ni])_t / ([Co]/[Ni])_k$ , nous avons pu calculer la température d'équilibre chimique des grains de métal à environ  $595 \pm 30^\circ\text{C}$  ; une température qui représente la température du métamorphisme thermique dans le corps parent de Bremervörde. En utilisant la diffusivité de Ni dans taenite nous avons estimé le taux de refroidissement du corps parent de Bremervörde dans un intervalle n'excédant pas  $\sim 0.5\text{-}1 \text{ K/Ma}$ . Ceci corrobore le fait d'une vitesse de refroidissement lente pour les chondrites non équilibrées.

## Annexe A

### Les principaux minéraux des chondrites étudiées

Les minéraux présents dans nos chondrites étudiées appartiennent à différentes classes. Parmi elle on liste :

**I- La classe de silicates** : elle se caractérise par le motif élémentaire  $\text{SiO}_4$ .

**Olivine** :  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$  appartient au sous-groupe des [nésosilicates](#), avec une structure orthorhombique.

**Pyroxène** :  $(\text{Mg, Fe, Ca})\text{SiO}_3$  appartient au groupe des [inosilicates](#), avec une structure orthorhombique.

**Ménilite**:  $\text{Ca}_2(\text{Al}_2, \text{MgSi})\text{SiO}_7$  de structure cubique.

**Forstérite** (le pôle pur magnésien de l'[olivine](#):  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) à une structure Orthorhombique.

**Ferrosilite** (le pôle pur ferrifère de pyroxène :  $\text{FeSiO}_3$ ) à une structure Orthorhombique.

**Fayalite**(le pôle pur ferrifère de l'olivine:  $\text{Fe}_2\text{SiO}_3$ ) à une structure Orthorhombique.

**Feldspath** ([minéral](#) de la famille des [tectosilicates](#):  $(\text{NaSi, KSi, CaAl})\text{AlSi}_2\text{O}_8$ ) avec structure monoclinique ou triclinique.

**Enstatite** (le pôle pur magnésien du pyroxène:  $\text{MgSiO}_3$ ) à structure Orthorhombique.

**Diopside** (espèce [minérale](#) appartenant à la famille des [pyroxènes](#):  $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ ) à structure monoclinique.

**Augite** (espèce [minérale](#) appartenant à la famille des [pyroxènes](#):  $(\text{Mg, Fe, Ca})\text{Si}_2\text{O}_6$ ) à une structure monoclinique.

**Pigeonite** ([solution solide](#) peu calcique:  $(\text{Mg, Fe, Ca})\text{Si}_2\text{O}_6$ ) à une structure monoclinique.

**Plagioclase:** (minéraux de la famille des [feldspaths](#):  $(\text{NaSi, CaAl})\text{AlSi}_2\text{O}_8$ ) à une structure triclinique.

**Wollastonite** (pôle calcique du pyroxène:  $\text{CaSiO}_3$ ) à structure triclinique.

**Albite** (pôle sodique des plagioclases, de la famille des [feldspaths](#):  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) à une structure triclinique.

**Anorthite** (pôle calcique des plagioclases, espèce [minérale](#) du groupe des [silicates](#), sous-groupe des [tectosilicates](#):  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) avec structure triclinique.

**Hedenbergite** (appartient à la famille des [pyroxènes](#):  $\text{FeCaSi}_2\text{O}_6$ ) avec structure monoclinique.

**Néphéline** (de la famille des [tectosilicates](#), sous-groupe des [feldspathoïdes](#):  $\text{Na}_3\text{KSiAlO}_4$ ) avec structure Hexagonal.

**Orthose** (de sous-groupe des [tectosilicates](#), famille des [feldspaths](#), sous-famille de [feldspaths potassiques](#):  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) avec structure monoclinique.

## II-groupe de sulfures

**Oldhamite** (sulfure de calcium:  $\text{CaS}$ ) à structure cubique.

**Niningérite** (sulfure de magnésium :  $(\text{Fe, Mg, Mn})\text{S}$ ) à structure cubique.

**Pyrrhotite** (sulfure de fer:  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) à structure Hexagonal.

**Troilite:**  $\text{FeS}$  à structure Hexagonal.

**Sphalérite:**  $\text{ZnS}$  à structure cubique.

### III-Classe des oxydes

**Corindon** (Oxyde d'aluminium:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) avec structure rhomboédrique.

**Chromite** (espèce [minérale](#) du [groupe des spinelles](#) :  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) à structure cubique.

**Hibonite** (Oxyde de calcium et d'aluminium:  $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ ) à structure Hexagonal.

**Pérovskite** (titanate de calcium:  $\text{CaTiO}_3$ ) à structure Orthorhombique.

**Spinelle** (oxyde de [magnésium](#) et d'[aluminium](#):  $(\text{Mg, Fe}^{+2})(\text{Al, Fe}^{+3}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ ) à structure cubique.

### IV-Classe des métaux

**Kamacite: FeNi (pauvre en Ni, 6%)** avec structure cubique centré.

**Taenite: FeNi (riche en Ni, 47%)** avec structure cubique à face centrés.

### V-Classe de Phosphate

**Apatite** (phosphate de Calcium:  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F, OH, Cl})$ ) à structure Hexagonal.

**Merrillite** (phosphate de calcium anhydre:  $\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$ ) à structure Rhomboédrique.

### VI-Classe des Carbonates

**Calcite** ([carbonate de calcium](#)):  $\text{CaCO}_3$  à structure rhomboédrique.

### VII- Mésostase (ou verre)

Substance vitreuse ou très finement cristalline située entre les cristaux des roches magmatiques.

## **Annexe B**

### **Calcul du coefficient de contribution de la kamacite dans la taenite à partir des ROIs de mélange kamacite-taenite dans Krymka.**

Les concentrations élémentaires ont été calculées à partir des taux de comptage obtenus par la NanoSIMS des éléments considérés et des rendements ioniques du fer. Via les corrélations entre les teneurs du Fe et celles des autres éléments dans les standards, nous sommes arrivés à estimer l'abondance des éléments Ni, Co, Cu, Pt, Ir et Rh dans la kamacite et la taenite des grains de métal.

Nous avons déterminé les taux de comptage à partir des ROIs que nous avons définis dans la kamacite pure et dans la taenite pure. Or, à cause de la petite taille de la taenite, nous avons trouvé qu'il y a toujours une contribution de la kamacite dans la taenite.

Pour évaluer les concentrations élémentaires intrinsèques dans la taenite pur dans le mélange, une méthode de calcul doit prendre en compte les considérations suivantes. L'un des paramètres nécessaires à ce calcul est la fraction des phases contributrices.

Appelons  $f$  la fraction de la taenite dans le mélange et définissons également les paramètres suivants:

$Fe^m, Ni^m$ : le taux de comptage de fer et de nickel dans le mélange.

$Fe^k, Fe^T, Ni^K, Ni^T$ : le taux de comptage de fer et de Nickel dans la kamacite et la taenite, respectivement.

En appliquant la règle des bilans de masse, on peut écrire les équations suivantes :

$$\begin{cases} Fe^m = fFe^T + Fe^K (1 - f) & (1) \\ Ni^m = fNi^T + Ni^K (1 - f) & (2) \end{cases}$$

Comme les taux de comptage du Fe et du Ni dans le mélange sont connus à partir de mesures NanoSIMS, nous aurons deux équations à trois variables (qui sont f et les taux de comptage du Fe et du Ni dans la taenite).

Appelons  $Y_{Fe}^T$  and  $Y_{Ni}^T$  les rendements ionique respectives du fr et du Ni dans la taenite. Ceux-ci peuvent être liés par la formule:

$$Y_{Ni}^T = \alpha_1 Y_{Fe}^T + \alpha_2 \quad (3)$$

$\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont les coefficients de régression dans le diagramme de corrélation dans les standards.

Les rendements peuvent aussi être écrits comme suit:

$$Y_{Ni}^T = \frac{Ni^T}{A_{Ni}^T} \quad (4)$$

$$Y_{Fe}^T = \frac{Fe^T}{A_{Fe}^T} \quad (5)$$

où  $A_{Fe}^T$  et  $A_{Ni}^T$  sont les intensités de courant ionique (A) de la NanoSIMS. Les concentrations de Fe et de Ni sont connues également.

Combinant (3), (4) et (5) nous pouvons écrire :

$$Ni^T = A_{Ni}^T \frac{\alpha_1}{A_{Fe}^T} Fe^T + A_{Ni}^T \alpha_2 \quad (6)$$

En injectant (6) dans (2) cela donne:

$$Ni^m = f(A_{Ni}^T \frac{\alpha_1}{A_{Fe}^T} Fe^T + A_{Ni}^T \alpha_2) + Ni^K (1 - f) \quad (7)$$

Nous aboutissons à deux équations (1) et (7) à deux variables dans lesquelles f peut être calculée comme suit :

$$f = \frac{Ni^m + \frac{A_{Ni}^T}{A_{Fe}^T} \alpha_1 Fe^K - \frac{A_{Ni}^T}{A_{Fe}^T} \alpha_1 Fe^m - Ni^K}{\frac{A_{Ni}^T}{A_{Fe}^T} \alpha_1 Fe^K + A_{Ni}^T \alpha_2 - Ni^K}$$

La fraction du pourcent de kamacite F dans le tableau (III-3) est :

$$F = 100(1 - f)$$

Afin de calculer l'incertitude sur les valeurs de  $f$ , nous procédons comme suit :

Comme  $f$  est sous la forme d'un rapport U/V, son incertitude peut être exprimée comme suit :

$$\Delta f = f \sqrt{\left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}$$

Avec:

$$\left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2$$

$$= \frac{(\Delta Ni^m)^2 + \left(\frac{A_{Ni}^T}{A_{Fe}^T} \alpha_1 Fe^K\right)^2 \left[\left(\frac{\Delta \alpha_1}{\alpha_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Fe^K}{Fe^K}\right)^2\right] + \left(\frac{A_{Ni}^T}{A_{Fe}^T} \alpha_1 Fe^K\right)^2 \left[\left(\frac{\Delta \alpha_1}{\alpha_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Fe^m}{Fe^m}\right)^2\right] + (\Delta Ni^K)^2}{\left(Ni^m + \frac{A_{Ni}^T}{A_{Fe}^T} \alpha_1 Fe^K - \frac{A_{Ni}^T}{A_{Fe}^T} \alpha_1 Fe^m - Ni^K\right)^2}$$

et

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 = \frac{\left(\frac{A_{Ni}^T}{A_{Fe}^T} \alpha_1 Fe^K\right)^2 \left[\left(\frac{\Delta \alpha_1}{\alpha_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Fe^K}{Fe^K}\right)^2\right] + (A_{Ni}^T)^2 (\Delta \alpha_2)^2 + (\Delta Ni^K)^2}{\left(\frac{A_{Ni}^T}{A_{Fe}^T} \alpha_1 Fe^K + A_{Ni}^T \alpha_2 - Ni^K\right)^2}$$



Si  $f$  et son incertitude sont connues, les taux de comptage élémentaires dans la taenite sont recalculées de la même manière que dans la formule (1) et  $Y_{\text{Fe}}^T$  déduit de  $Fe^T$  (formule 5). Les concentrations élémentaires, y compris la propagation de leurs incertitudes sont déterminées à partir des rendements ioniques respectifs des éléments.

## Annexe C

Un exemple de HMR (**H**igh **m**ass **r**ésolution) et identification des pics (masses) pour la chondrite Krymka. Les lignes verticales montrent les positions des masses mesurées des éléments.

