



Caractérisation texturale des assemblages Métal-Silicate lors de la différenciation des planétésimaux : Etude de météorites & Approche expérimentale

Jeremy Guignard

► To cite this version:

Jeremy Guignard. Caractérisation texturale des assemblages Métal-Silicate lors de la différenciation des planétésimaux : Etude de météorites & Approche expérimentale. Planétologie et astrophysique de la terre [astro-ph.EP]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011. Français. NNT : . tel-00665648

HAL Id: tel-00665648

<https://theses.hal.science/tel-00665648>

Submitted on 2 Feb 2012

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Minéralogie expérimentale-Planétologie*

Présentée et soutenue par *GUIGNARD Jérémy*
Le *23/11/2011*

Titre :
*Caractérisation texturale des assemblages Métal-Silicate lors de la
différenciation des planétésimaux :*

Etude de météorites & Approche expérimentale

JURY

Guy Libourel (CRPG, Nancy, Rapporteur)
Didier Laporte (LMV, Clermont-Ferrand, Rapporteur)
Hugues Leroux (UMET, Lille, Examineur)
Duchêne Stéphanie (GET, Toulouse, Président)
Toplis Mike (IRAP, Toulouse, Directeur de thèse)
Bystricky Micha (IRAP, Toulouse, Directeur de thèse)

Ecole doctorale : *Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)*

Unité de recherche : *Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP), UMR 5277*

Directeur(s) de Thèse : *Mickael J Toplis & Misha Bystricky*

Remerciements

Trois ans, trois ans déjà. Il faut bien l'avouer, à travailler pendant trois ans sur un même sujet, il s'est installé une drôle de relation entre ce sujet et moi. En effet, je ne savais vraiment pas à quoi m'attendre au début, l'expérimentation n'étant pas enseignée aux étudiants pendant leurs cursus. J'ai su malgré tout m'adapter, «apprivoiser» le sujet petit à petit. Mais cela s'est souvent accompagné de périodes de doute, de «ras le bol», de pourquoi ce four marche pas, pourquoi y a une fuite, et j'en passe...

Ainsi, qu'ils soient professionnels ou amicaux, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide et leur soutien au cours de cette aventure.

A commencer bien évidemment par mes directeurs, Mike et Misha, sans qui je n'aurais pu mener ce projet à terme, et qui m'ont enseigné tout l'art de l'expérimentation tout en me laissant une grande part d'autonomie. Merci à eux aussi pour toutes les idées qu'ils ont eues dans l'application de mes résultats.

Merci aussi à Fred Béjina et Jannick Ingrin pour tous leurs petits «trucs et astuces» indispensables au bon déroulement des manips.

Un grand merci également à l'équipe de l'atelier roche du GET (Jeff, Ludo & Fabienne) qui ont dû réaliser pour moi des dizaines et des dizaines de plots en résine que je m'empressais de découper dans tous les sens pour récupérer mes échantillons une fois le polissage terminé.

Je souhaite aussi remercier Thierry, Philippe et Sophie des services MEB & Microsonde du GET où j'y ai passé quelques journées et où il faisait bon discuter pendant les longues acquisitions de données.

Merci à Geoffroy Chevallier et Gwenaëlle Rimboux du CIRIMAT qui nous ont apportés toute leur expertise sur le Spark Plasma Sintering et ont ainsi permis de trouver les bonnes conditions de frittage relativement rapidement.

Merci également à toute l'équipe TEMSCAN (Lucien, Stéphane et Laurent) avec qui j'ai appris comment fonctionnait MEB-FEG et MET, qui m'ont permis d'acquérir de nouvelles données très importantes.

Pour leur bonne humeur, merci à tous mes collègues doctorants : Guillaume, Jean-Louis, Julien, FX, Adrien, Jeremy, Quentin, Allison, Sophie, Sylvaine, en espérant que je n'ai oublié personne.

Je voudrais aussi remercier mes amis Charentais de longues dates, Antoine, Claire, Mathieu, Jean-Seb, François et Anaïs. Au mois dix ans que l'on se connaît tous, alors j'espère qu'ils ne m'en voudront pas trop de les avoir délaissés un peu pendant ces trois années. J'attends nos retrouvailles avec impatience...

Merci aussi «aux potes d'escalade» : Guillaume, Arnaud, Clément et Willy. Merci les gars pour toutes ces journées et week-end à aller grimper au grand air, à se vider la tête quelques heures et ne plus penser au boulot.

Merci à parents, mes grands parents, ma petite sœur et toute ma famille pour tout ce que vous m'avez apporté quand j'ai eu la chance de revenir au pays...

Enfin, je terminerai par le meilleur, merci à toi Mélissa, que j'ai eu la chance de rencontrer au beau milieu de cette thèse. Merci pour tout l'amour et la joie que tu m'apportes, ça n'a pas de prix...

Jérémy

Table des matières

Résumé	13
Abstract	15
Introduction générale	17
I-Comment en est on arrivé là ?	19
I-1-Le système solaire actuel.	19
I-2-De la nébuleuse aux premiers corps rocheux	22
I-3-La condensation des premiers solides	24
II-Zoom sur les planétésimaux.	26
II-1-Les météorites, formidables témoins des premiers instants du système solaire	26
II-1-1-Les chondrites	27
II-1-2-Les achondrites	31
II-2-Comment différencier les petits corps rocheux.	32
III-De l'utilité des expériences en laboratoire.	37
Chapitre 1 : Textures des phases opaques dans les météorites	43
I-Introduction.	45
II-Caractérisation des phases riches en fer (métal + sulfures) dans les échantillons naturels : chondrites de types H et achondrites primitives	45
II-1Résumé	45
II-2-Article 1 : Textural properties of iron-rich phases in H ordinary chondrites as a quantitative measurement of the thermal metamorphism	50
III-Conclusion	84
Chapitre 2 : Frittage d'échantillons denses polyphasés et polycristallins	87
I-Introduction	89
I-1-Qu'est ce que le frittage	89
I-2-Le choix des matériaux de départ	91
II-Les Techniques utilisées	94
II-1-Les synthèses en four à 1 bar	94
II-1-a : le principe	94
II-1-b : observations des frittés	96
II-2-Les synthèses par Spark Plasma Sintering (SPS)	99
II-2-a-Résumé	99
II-2-b : Article 2 : Dense fine-grained aggregates prepared by Spark Plasma Sintering (SPS), an original technique in experimental petrology.	102
II-2-c : Qualité des échantillons : observation au Microscope Electronique à Transmission (MET)	121
III-Conclusion	124
Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forstérite-Nickel	127
I-Introduction	129
II-Les expériences à haute température	129
II-1-Résumé	129

II-2-Article 3 : Grain growth in forsterite-nickel mixtures: analogs of small parent bodies during early accretion.	134
III-Dépendance à la température : application à l'histoire thermique des petits corps non différenciés.	171
III-1 : Résumé	171
III-2 : Article 4 : Temperature dependent grain growth of Forsterite-nickel mixtures and applications to the H-chondrites and to the thermal history of their parent body.	172
IV-Conclusion	196
Chapitre 4 : Croissance cristalline dans le système Fo-Ni-silicate fondu	199
I-Introduction	201
II-Les théories développées	202
III-Techniques expérimentales et analytiques	205
IV-Résultats	209
IV-1-Caractéristiques du silicate fondu et implications pour les différentes analyses.	209
IV-2-Texture des échantillons	214
IV-3-Type de croissance cristalline	219
IV-3-Les lois de croissance cristalline	221
IV-4-Les distributions de tailles de grains	223
IV-5-Quelques mots sur le système Fo:M:Ni (90:5:5)	226
V-Discussion	229
V-1-Les mécanismes de croissance	229
V-1-1-La forstérite	229
V-1-2-Le Nickel	231
V-2-Similarité et différences avec les systèmes biphasés Fo+Ni & comparaison avec d'autres études.	236
V-2-1-Comparaison avec le système « sec »	236
V-2-2-Comparaison avec les études antérieures	238
V-3-Application à l'histoire thermique des planétésimaux	241
VI-Conclusion	244
Conclusions & Perspectives	247
I-Conclusion générale	249
II-Perspectives	252
II-1-Des expériences en four centrifuge	253
II-2-Des expériences de déformation.	254
II-3-Des expériences sous faisceau synchrotron	255
Bibliographie	259
Annexes	279

Index des figures

Introduction

Figure i.1 : Configuration du système solaire actuel	-19-
Figure i.2 : Diagramme Hertzsprung-Russel	-20-
Figure i.3 : Structure interne des planètes telluriques	-21-
Figure i.4 : Modèle de formation du système solaire	-23-
Figure i.5 : Composition de la photosphère solaire vs chondrite	-24-
Figure i.6 : Séquence de condensation des minéraux	-25-
Figure i.7 : Classification générale des météorites	-27-
Figure i.8 : Les différents critères chimiques ou isotopiques pour classer les chondrites	-29-
Figure i.9 : Composition de la photosphère solaire vs achondrites	-31-
Figure i.10 : Classification des météorites métalliques	-32-
Figure i.11 : Détermination de l'âge des CAIs	-33-
Figure i.12 : Ages des différentes météorites	-34-
Figure i.13 : Détermination de la valeur canonique de ^{26}Al	-35-
Figure i.14 : Evolution thermique d'un corps en fonction de sa date d'accrétion	-36-
Figure i.15 : Schéma conceptuel remplaçant la formation des grands types de météorites	-37-
Figure i.16 : Photo d'une chondrite ordinaire de type H6	-38-
Figure i.17 : Le SPS, une technique utile pour nos synthèses d'échantillons	-39-
Figure i.18 : Photo d'expériences à sec et modèle thermique	-39-
Figure i.19 : Photo d'expériences en présence de silicate fondu	-40-

Chapitre 1

Figure 1.1 : Photos microscope optiques des météorites étudiées	-54-
Figure 1.2 : Proportions de chaque phase déterminée par analyse d'image	-56-
Figure 1.3 : Evolution des proportions FeNi et FeS dans chondrites de type H	-57-
Figure 1.4 : Evolution de la longueur de contact FeNi/FeS dans nos échantillons	-59-
Figure 1.5 : Evolution de l'angle diédral entre les types 4, 5 et 6	-60-
Figure 1.6 : Evolution de la forme des grains entre les types 4, 5 et 6	-62-
Figure 1.7 : Evolution de la taille de gros grains sphériques dans les chondrites étudiées	-63-
Figure 1.8 : Crystal Size Distributions (CSD) déterminées dans tous les échantillons	-65-
Figure 1.9 : Evolution de la taille des métaux en fonction des sulfures et des silicates	-67-
Figure 1.10 : Histogrammes des distributions de taille de grains du métal	-68-
Figure 1.11 : Corrélation entre les phases pour un même paramètre textural	-70-
Figure 1.12 : Evolution des paramètres texturaux entre H4, H5 et H6	-72-
Figure 1.13 : Relation entre paramètres texturaux et profondeur dans le corps parent	-78-
Figure 1.14 : Calculs des distances de diffusion et tailles de grains dans le corps parent	-79-
Figure 1.15 : Proposition d'une nouvelle classification pour les chondrites de type H	-81-

Chapitre 2

Figure 2.1 : Schéma de l'évolution de la densité en fonction du temps, à T donnée	-89-
Figure 2.2 : Caractéristiques RX et granulométrie des poudres commerciales	-92-
Figure 2.3 : Schéma du four de synthèse à atmosphère contrôlée Ar-10%H ₂ /H ₂ O	-94-
Figure 2.4 : Fugacité en oxygène régnant dans le four lors des synthèses	-95-
Figure 2.5 : Parcours T-t lors du frittage dans le four à atmosphère contrôlée	-96-
Figure 2.6 : Effet de la taille des grains des poudres sur la porosité après frittage	-97-

Figure 2.7 : Exemple d'oxydation dans une expérience avec du Fe°	-98-
Figure 2.8 : Distributions des tailles des grains avant et après broyage	-106-
Figure 2.9 : Schéma de l'enceinte de SPS	-108-
Figure 2.10 : Conditions typiques utilisées lors des synthèses par SPS	-109-
Figure 2.11 : Evolution du déplacement et de la porosité au cours d'un frittage par SPS	-112-
Figure 2.12 : Images MEB de microstructures typiques après frittage par SPS	-113-
Figure 2.13 : Forme et orientations des grains dans la microstructure après SPS	-115-
Figure 2.14 : Images MET sur les échantillons après frittage	-123-

Chapitre 3

Figure 3.1 : Description du four vertical 1-atm à atmosphère contrôlée	-143-
Figure 3.2 : Evolution de la microstructure dans les systèmes Fo:Ni	-148-
Figure 3.3 : Evolution de d/d_0 de Fo et Ni dans tous les échantillons en fonction de t	-149-
Figure 3.4 : Evidence d'une croissance cristalline normale de Fo et Ni	-151-
Figure 3.5 : Croissance anormale du Ni dans l'échantillon Fo:Ni (10 :90)	-152-
Figure 3.6 : Détermination des lois de croissance de Fo et Ni	-153-
Figure 3.7 : Evaluation de l'erreur sur l'exposant de croissance n	-154-
Figure 3.8 : Evolution du taux de croissance k de Fo et Ni selon la teneur en Ni	-156-
Figure 3.9 : Evaluation du type de distribution de tailles de grains de Fo et Ni	-158-
Figure 3.10 : Distributions de tailles de grains normalisées de Fo et Ni	-159-
Figure 3.11 : Contrôle des processus de Zener pinning	-160-
Figure 3.12 : Comparaison avec des études antérieures	-163-
Figure 3.13 : Schéma des processus de croissance de Fo et Ni	-166-
Figure 3.14 : Analogie avec des évolutions de textures dans les météorites	-169-
Figure 3.15 : Images de microstructures du système Fo:Ni à différentes températures	-178-
Figure 3.16 : Distributions de taille des grains de Fo et Ni à 1390°C	-180-
Figure 3.17 : Distributions de taille des grains de Fo et Ni à 1340°C	-181-
Figure 3.18 : Détermination de l'énergie d'activation de la croissance de Fo et Ni	-183-
Figure 3.19 : $d/d_0(\text{Ni})$ vs. $d/d_0(\text{Fo})$ pour toutes les températures de recuits	-185-
Figure 3.20 : Applications des lois expérimentales aux métaux dans les chondrites	-187-
Figure 3.21 : Exemple de profils thermiques modélisés pour les chondrites de type H	-189-
Figure 3.22 : Exemple de calcul de l'évolution de la taille des grains dans Guareña(H6)	-192-
Figure 3.23 : Comparaison calculs-mesures de tailles des grains dans les chondrites H	-194-

Chapitre 4

Figure 4.1 : Les différentes distributions théoriques de tailles de grains	-205-
Figure 4.2 : Diagramme ternaire An-Di-Fo	-206-
Figure 4.3 : Evolution de la composition des silicates fondus en fonction du temps	-209-
Figure 4.4 : Influence de la composition du liquide sur la viscosité, le NBO/T	-212-
Figure 4.5 : Détermination des angles diédraux Fo-Fo-liquide	-213-
Figure 4.6 : Images MEB des microstructures observées avec 20% de liquide	-215-
Figure 4.7 : Evolution du rapport d/d_0 en fonction du temps	-216-
Figure 4.8 : Evolution du rapport d/d_0 en fonction de la composition du liquide	-218-
Figure 4.9 : Evidence d'une croissance de type normale	-220-
Figure 4.10 : Détermination des lois de croissance de Fo et Ni	-221-
Figure 4.11 : Evolution de l'exposant de croissance selon la composition du liquide	-222-
Figure 4.12 : Distributions de tailles de grains normalisées de Fo et Ni	-224-
Figure 4.13 : Microstructures observées dans le système avec 5% de liquide	-226-

Figure 4.14 : Evolution de d/d_0 du Ni dans les échantillons avec 5% de liquide	-227-
Figure 4.15 : Caractéristique de la croissance de Ni en présence de 5% de liquide	-228-
Figure 4.16 : Evolution la longueur des joints de grains Fo-Fo secs/mouillés	-231-
Figure 4.17 : Les différentes configurations du Ni dans les échantillons	-233-
Figure 4.18 : Evidence du piégeage de Ni dans Fo	-234-
Figure 4.19 : Détermination des angles diédraux Ni-Fo-liquide	-235-
Figure 4.20 : Influence de la proportion de liquide sur la croissance	-236-
Figure 4.21 : Extrapolation des lois à des temps d'évolution de planétésimaux	-242-

Conclusion et Perspectives

Figure c.1 : Photo du montage du four centrifuge	-253-
Figure c.2 : Images MEB de microstructures olivine+FeS avant/après déformation	-254-
Figure c.3 : Images de microtomographie X révélant la structure 3D de l'échantillon	-255-

Index des tables

Introduction

Tableau i-1 : Caractéristiques principales du système solaire actuel	-22-
Tableau i-2 : Variations des constituants principaux des chondrites	-28-
Tableau i-3 : Critère de classification pétrologique des chondrites	-30-

Chapitre 1

Tableau 1.1 : paramètres texturaux mesurés dans les différentes météorites	-69-
--	------

Chapitre 2

Tableau 2.1 : Tableau des différents tests effectués pour les synthèses à 1-atm	-99-
Tableau 2.2: Conditions de frittage par SPS et caractéristiques des échantillons	-111-

Chapitre 3

Tableau 3.1 : Tailles moyennes des grains de Fo et Ni après chaque expérience	-150-
Tableau 3.2 : Paramètres texturaux n , k , $(d/d_m)_{\text{moy}}$ et $(d/d_m)_{\text{max}}$, de Fo et Ni	-155-
Tableau 3.3 : tailles de grain extrapolées à des temps d'évolutions de planétésimaux	-165-
Tableau 3.4 : Tailles moyennes des grains de Fo et Ni après recuit à basse température	-179-
Tableau 3.5 : Paramètres des lois de croissance, n , k , Q et k_0	-183-
Tableau 3.6 : Tailles des grains calculées de Fo et Ni pour différents modèles	-191-

Chapitre 4

Tableau 4.1 : Compositions nominales des liquides silicatés	-207-
Tableau 4.2 : Compositions mesurées des liquides silicatés synthétisés	-208-
Tableau 4.3 : Compositions des liquides après recuit	-211-
Tableau 4.4 : Tailles moyennes de grains de Fo et Ni après chaque expérience	-217-
Tableau 4.5 : Paramètres texturaux n , k , $(d/d_m)_{\text{moy}}$ et $(d/d_m)_{\text{max}}$, de Fo et Ni	-225-

Résumé:

Les météorites sont des témoins de planétésimaux formés à différentes périodes du début de l'histoire du système solaire. Leur grande diversité est sans aucun doute liée à des évolutions thermiques différentes de leur corps parent, allant d'un simple métamorphisme à une différenciation complète en manteau-noyau. Cette thèse s'intéresse donc à la mobilité relative silicate-métal dans les météorites ayant connu un métamorphisme thermique ou la fusion partielle. Deux approches sont considérées : une naturaliste basée sur l'étude texturale d'échantillons naturels, l'autre expérimentale dans le but d'identifier et comprendre les processus physiques susceptibles d'avoir eu lieu dans ces objets.

L'étude texturale sur les métaux et sulfures des chondrites ordinaires de type H, supposées provenir du même corps parent qui a connu un métamorphisme thermique, montre que ces deux phases évoluent conjointement. Lorsque le degré de métamorphisme augmente, elles se séparent, acquièrent des formes plus sphériques, et la taille moyenne des grains augmente. Cette évolution se fait toujours dans un ordre bien précis, ce qui permet de distinguer deux échantillons d'un même type pétrologique. On propose ainsi une nouvelle échelle de métamorphisme permettant de subdiviser les types pétrologiques 4, 5 et 6.

Afin d'identifier et comprendre les mécanismes observés dans les objets naturels, une étude expérimentale de croissance cristalline a été menée sur des analogues synthétiques de météorites : le système forstérite + nickel $\pm$ silicate fondu (Fo:Ni $\pm$ SiF). Cette étude est précédée par la mise en place d'un protocole de frittage par une nouvelle technique peu connue pour les géo-matériaux : le Spark Plasma Sintering.

L'étude expérimentale s'articule en deux parties :

1-Le système « sec » Fo:Ni où les proportions relatives varient (95:5, 80:20, 30:70 et 10:90, en vol%),

2-Le système « mouillé » Fo:Ni:SiF où la proportion (5 à 20 vol%) et la composition (plus ou moins riche en Al_2O_3) du silicate fondu varient.

Dans le système sec, les expériences de croissance de grains ont été menées à 1440, 1390 et 1340 °C, sous fO_2 réductrice et entre 2h et 21 jours. Dans les systèmes où la forstérite est majoritaire, la croissance de chaque phase est normale et décrite par une évolution de la taille de grain moyenne d en $t^{1/5}$. Dans ce cas, la croissance d'une phase contrôle l'autre et, pour la Fo, se fait par migration des joints de grains limitée par la présence de Ni sur ces mêmes joints. Le Ni, de son côté, croît par coalescence limitée par la migration des joints de grains de l'olivine qui les tire et les fait se rencontrer. Les mêmes types de mécanismes peuvent avoir lieu dans les chondrites de type H car les analyses texturales sont similaires. L'énergie d'activation du système a aussi été déterminée et, couplée à différents modèles d'évolution thermique du corps parent des chondrites de type H, a permis d'estimer l'évolution texturale de ces corps. Les calculs de l'évolution de tailles de grains sont en accord avec les tailles de grains mesurées dans les échantillons naturels, mais uniquement pour des modèles où la durée d'accrétion du corps est courte (≤ 0.5 -1 Ma).

Enfin, l'étude du système Fo:Ni:SiF montre que la croissance de chaque phase est plus rapide que dans le système sec. De plus, la croissance de la Fo varie significativement avec la composition du silicate fondu. En détail, en passant d'un liquide riche en Al_2O_3 (plus visqueux et avec un angle diédral plus élevé) à un liquide pauvre en Al_2O_3 (moins visqueux et avec un angle diédral plus faible) ; la croissance de Fo se fait par migration de joints de grain à une croissance par dissolution/précipitation. Concernant le Ni, sa croissance ne dépend pas linéairement de la composition du silicate fondu car dans certains cas, il se fait piéger dans les Fo. Sa croissance est donc ralentie. Ces données peuvent être utiles pour comprendre les observations faites sur des achondrites primitives (où il y a eu fusion partielle des silicates) ainsi que dans les chondres (où il y a du métal piégé dans les olivines).

Abstract:

Meteorites are generally samples of small parent bodies accreted early in the history of the solar system. The diversity of meteorite types can be related to different temperature-time paths experienced on their parent bodies, from thermal metamorphism to complete mantle/core differentiation. During these heating events, relative mobility of dense metal-rich phases and lighter silicates is of extreme potential importance. This thesis focuses on the question of how metal-rich phases behave during heating, in particular for dominantly solid systems which approach or exceed the onset of silicate melting. Two approaches are considered. Firstly, the textural evolutions of metal-rich phases in natural meteorites have been quantified. Secondly, laboratory experiments have been performed in order to identify and understand the processes which govern the textural changes observed in the natural samples.

A textural study of metal and sulphide grains in H-chondrites shows that as metamorphism grade (degree of heating) increases, phases separate, grains become spherical, and mean grain size increases. This evolution occurs progressively, making it possible to define textural criteria that vary continuously across petrographic boundaries. Indeed, combining these results with independently derived thermochronological constraints leads us to propose a new scale of metamorphism allowing the subdivision of petrologic types 4 to 6.

In order to identify and understand the grain growth mechanisms in natural meteorites, an experimental study has been performed in simplified synthetic analogue systems: the system forsterite + nickel $\pm$ melt silicate (Fo:Ni $\pm$ M). The synthesis of starting materials for these experiments required special care, and a new sintering technique, seldom used in geosciences, has been developed: Spark Plasma Sintering (SPS).

With appropriate samples synthesised, the experimental study is divided in two parts:

1. the “dry” system Fo:Ni, where relative proportions of each are varied (in vol%: 95:5, 80:20, 30:70, 10:90),
2. the “melt-bearing” system Fo:Ni:M where only the proportion (5 to 20 vol%) and the composition of the silicate melt change (different Al₂O₃ content).

In the dry system, grain growth experiments were performed at 1440, 1390 and 1340°C, under reducing atmosphere and for durations between 2h and 21 days. When forsterite is the dominant phase, growth of both Fo and Ni is normal and is described by a power law where mean grain size d is proportional to $t^{1/5}$. For Fo, grain growth occurs by grain boundary migration limited by the presence of Ni at triple junctions. For Ni, grain growth occurs by coalescence limited by grain boundary migration of Fo, the latter pushing metal grains into contact. Similar mechanisms likely occur in H-chondrites because textural analyses show identical grain-size distribution features. Activation energy was also determined, and this integrated data set combined with thermal models of the evolution of the H-chondrite parent body, to calculate mean grain size at variable depth. Where comparison with natural samples is possible, calculations and measurements are in good agreement for models where accretion duration is short, typically less than 500 ky.

Finally, the study of the melt-bearing system shows that grain growth of both Fo and Ni is accelerated relative to the dry system. Moreover, growth of Fo is found to depend on the composition of the silicate melt. Indeed, when silicate melt is rich Al₂O₃, i.e. more viscous and with high dihedral angles, grain growth of Fo occurs by grain boundary migration, whereas in the case of Al₂O₃ free silicate melt, i.e. less viscous and with lower dihedral angles, grain growth of Fo occurs by Ostwald ripening limited by dissolution/precipitation processes. For Ni, grain growth does not depend on the composition of the silicate melt because in many cases, it is trapped inside forsterite grains. These data can finally be used to explain several observations made on primitive achondrites and chondrules.

Introduction

générale

I-Comment en est on arrivé là ?

I-1-Le système solaire actuel.

Comment en est on arrivé là ? Comment notre système solaire peut il être aussi organisé après être né d'un véritable chaos il y a plus de 4.5 Ga ? Comment expliquer cette organisation où les corps denses (planètes telluriques) sont proches du soleil et les moins denses sont en périphérie (géantes gazeuses) (Fig.i-1) ?

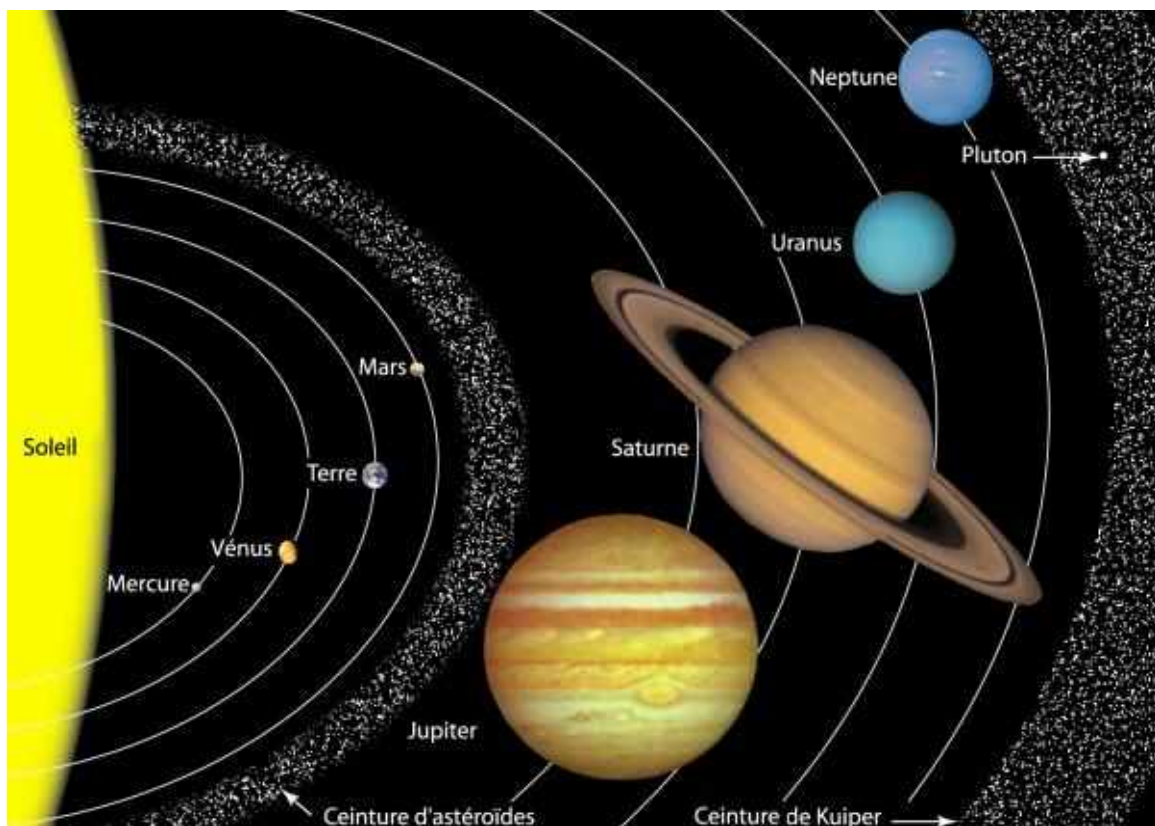


Figure i-1 : le système solaire actuel et son organisation en planètes telluriques au centre et géantes gazeuses en périphérie, gravitant autour de leur astre, le Soleil. (Source : <http://www.ascensionplanetaire.com>)

Le système solaire actuel est constitué d'une étoile, de 8 planètes, de 167 satellites, et d'une multitude de petits objets tels que les planètes naines (Pluton, Sedna), les astéroïdes (1-Ceres, 4-Vesta, 6-Hebe,...), les objets trans-neptuniens et les comètes (ceinture de Kuiper, Nuage de Oort) (Fig.i-1). Ce système solaire peut être découpé en quatre zones bien distinctes :

1. Le soleil, étoile de 700 000 km de rayon, concentre environ 99.9% de la masse du système solaire et est composé essentiellement d'hydrogène et d'hélium (Tableau i-1) et de quelques pour cent d'éléments plus lourds. Le soleil fait partie de la famille des étoiles naines jaunes et évolue actuellement sur la séquence principale du diagramme Hertzsprung-Russel (Fig.i-2) où il connaît la fusion nucléaire de laquelle il tire toute son énergie. Les températures au centre atteignent environ $10\text{-}15 \cdot 10^6$ K et 6500 K en surface.

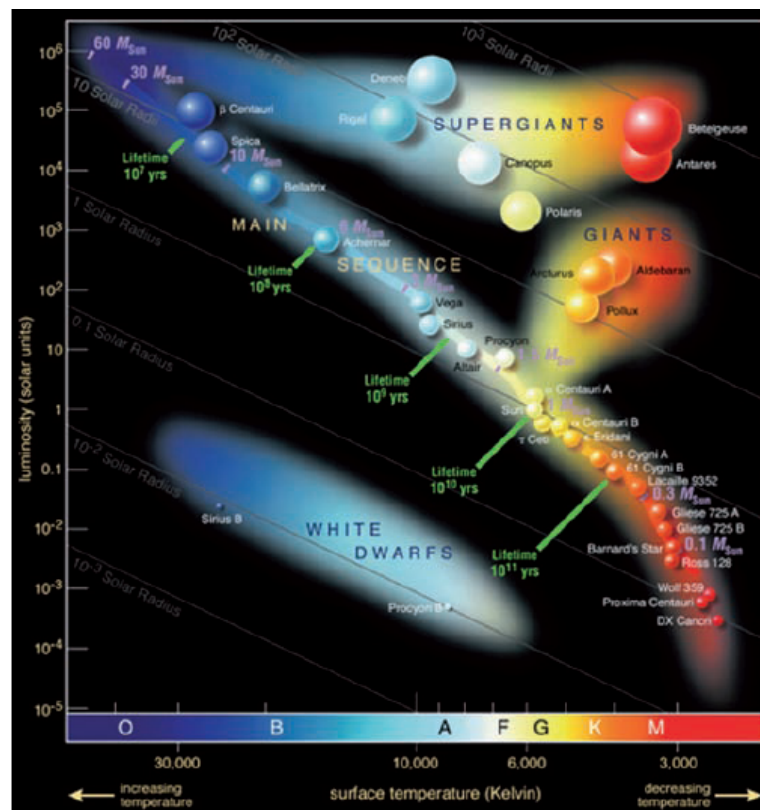


Figure i-2 : Diagramme Hertzsprung-Russel. Le soleil évolue depuis sa naissance (il ya environ 5 Ga) le long de la séquence principale qu'il quittera dans 5 Ga pour se transformer en géante rouge (source : http://www.daviddarling.info/images/Hertzsprung-Russell_diagram.jpg).

2. Le système solaire interne s'étend sur environ 5 unités astronomiques (1 U.A.=149 597 870 km) et regroupe les 4 planètes telluriques, Mercure, Venus, Terre et Mars et leurs satellites (Tableau i-1 et Fig.i-3) ainsi que les objets de la ceinture d'astéroïdes. Tous ces objets représentent environ 10% de la masse du système solaire

restante. Les planètes telluriques sont des corps rocheux et métalliques (riches en éléments lourds) de quelques milliers de km de diamètre, ayant une histoire thermique permettant la ségrégation manteau-noyau (Fig.i-3). Les objets de la ceinture d'astéroïdes, (~300000 objets dont une quinzaine avec un rayon > 100 km) situés entre 2.5 et 3.5 U.A, sont plus petits (taille de poussières à quelques centaines de km de diamètre) mais d'une très grande variété. En effet, on peut y trouver des corps plus ou moins évolués ou différenciés, riches en silicates, métal et même en éléments carbonés ou en glace. Ces objets seraient les témoins des premiers corps accrétés dans l'histoire du système solaire et auront toute notre attention dans la suite de ce travail, notamment grâce aux échantillons disponibles sur Terre : les météorites.

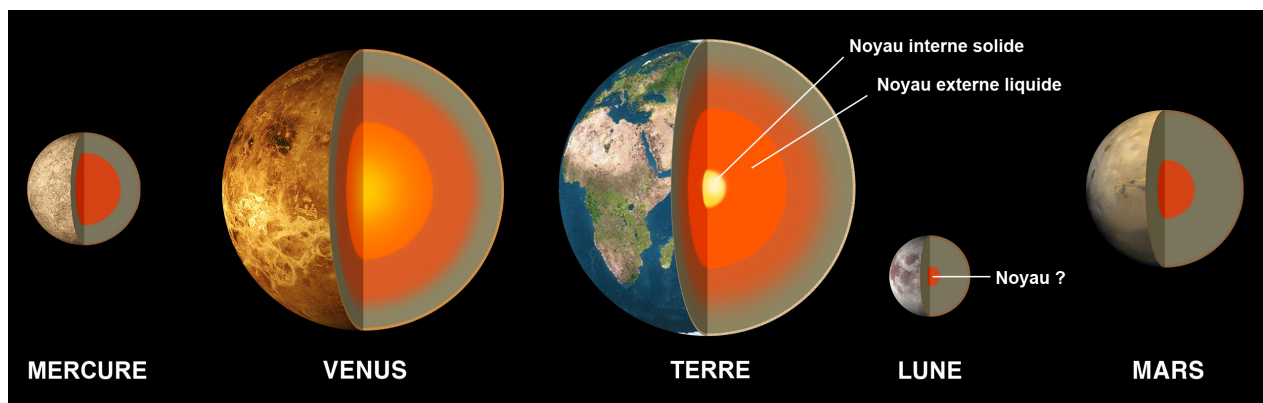


Figure i-3 : Structure interne des planètes telluriques du système solaire. (source : <http://fr.academic.ru/dic.nsf/frwiki/1246912>)

3. Le système solaire externe s'étend entre 5 et 30 U.A et regroupe les 4 planètes géantes gazeuses, Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune. Ces planètes représentent les 90% de la masse restante et sont principalement composées d'hydrogène et d'hélium (Tableau i-1). Ces corps sont constitués d'une gigantesque enveloppe gazeuse et en leur centre, il pourrait y avoir un noyau rocheux et/ou glacé. Enfin elles présentent de nombreux satellites rocheux qui pourraient être très actifs encore aujourd'hui du fait des forces de marées gigantesques (ex : Titan, Io,...)

4. Enfin, le système solaire lointain qui regroupe les objets de la ceinture de Kuiper (30-100 U.A), tels que Pluton ou Sedna, et du nuage de Oort qui s'étend jusqu'à 50000 U.A. La plupart des corps présents dans cette zone sont essentiellement composés de glace. Les comètes proviendraient de cette zone, notamment de la ceinture de Kuiper.

	Soleil	Mercure	Vénus	Terre	Mars	Jupiter	Saturne	Uranus	Neptune
Distance (UA)	0	0,39	0,72	1	1,52	5,20	9,54	19,23	30,07
Rayon/Terre	109	0,38	0,95	1	0,53	11,21	8,55	4,01	3,88
Masse/Terre	332800	0,055	0,815	1	0,107	317,8	95,152	14,536	17,147
Densité	1,41	5,43	5,20	5,52	3,93	1,33	0,69	1,27	1,64
Période de Rotation	24-31*	58,6	243	1	1,029	0,414	0,444	0,718	0,0086
Inclinaison/écliptique	7,25°	7,004°	3,395°	0°	1,85°	1,305°	2,484°	0,773°	1,769°
Excentricité orbite	-	0,2056	0,0068	0,0167	0,0934	0,0484	0,0542	0,0444	0,0086
Obliquité	-	0,01°	177,46°	23,43°	25,19°	3,12°	26,73°	97,77°	29,58°
Nbr satellites	-	0	0	1	2	63	61	27	13
Compo. Atmosphère %	H ₂	73,46	-	-	-	86	93	83	85
	He	24,85	-	0,012	-	13	6	15	12
	O ₂	0,77	-	-	20,95	0,13	-	-	-
	CO ₂	-	-	95,5	0,038	95,32	-	-	-
	N ₂	0,09	-	4,5	78,11	2,7	-	-	-
	Ar	-	-	0,07	0,93	1,6	-	-	-
	CH ₄	-	-	-	-	0,1	0,2	2,3	2

Tableau i-1 : Caractéristiques principales du soleil et de ces 8 planètes (Encyclopedia of the Solar System, 2006).

Connaissant la structure du système solaire actuel, comment peut on reconstituer sa formation à partir d'une nébuleuse de gaz, et en particulier, comment peut on fabriquer des planètes rocheuses telles que la Terre ?

I-2-De la nébuleuse aux premiers corps rocheux

La théorie la plus communément acceptée quant à la formation du système solaire peut être résumée de la manière suivante. Dans une petite région d'un nuage moléculaire gigantesque tournant autour de la galaxie (Fig.i-4a), où règnent des conditions extrêmes liées notamment à l'explosion de supernova qui enrichit le milieu en éléments lourds (Hestler et al, 2004, Chambers et Halliday, 2006), la contraction s'amorce faisant augmenter la densité dans cette région. Cet effondrement se poursuit (Fig.i-4b) et au centre du nuage se forme

l'embryon solaire dont la taille est estimée à 10 U.A (Feigelson et Montmerle, 1999). Pour des raisons de conservation du moment angulaire, toute la matière ne s'accrète pas au centre du nuage. Il y a plutôt une rotation de plus en plus rapide de la matière autour du centre du nuage en contraction qui devient par conséquent un disque d'accrétion (Fig.i-4c). Ce processus s'accompagne d'une très forte augmentation de la température. C'est aussi à cette période que la fusion thermonucléaire apparaît dans le soleil. Dans le reste du nuage qui s'est reparti en anneaux autour du soleil (Fig.i-4d), la température va commencer à baisser permettant la condensation du gaz en solide, futures briques des planétésimaux et de futures planètes (Fig.i-4e).

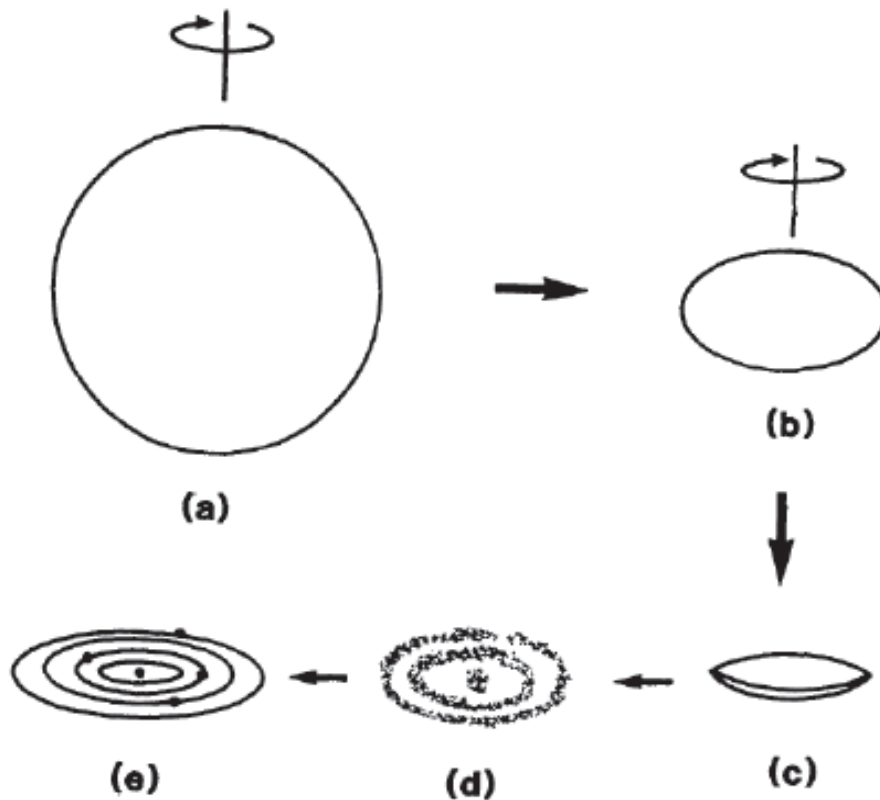


Figure i-4 : modèle très simplifié de la formation du système solaire (nébuleuse de Laplace, Woolfson, 1993).

On s'intéressera désormais à ces premiers solides formés, à leur accrétion et à l'évolution thermique de ces petits corps que sont les planétésimaux.

I-3-La condensation des premiers solides

Pour connaître dans quel ordre et en quelle proportion les minéraux vont se condenser, il faut avoir une idée de la composition initiale de la nébuleuse. Pour ce faire, on considère que la photosphère solaire et les chondrites les plus primitives en sont le reflet (Fig.i-5).

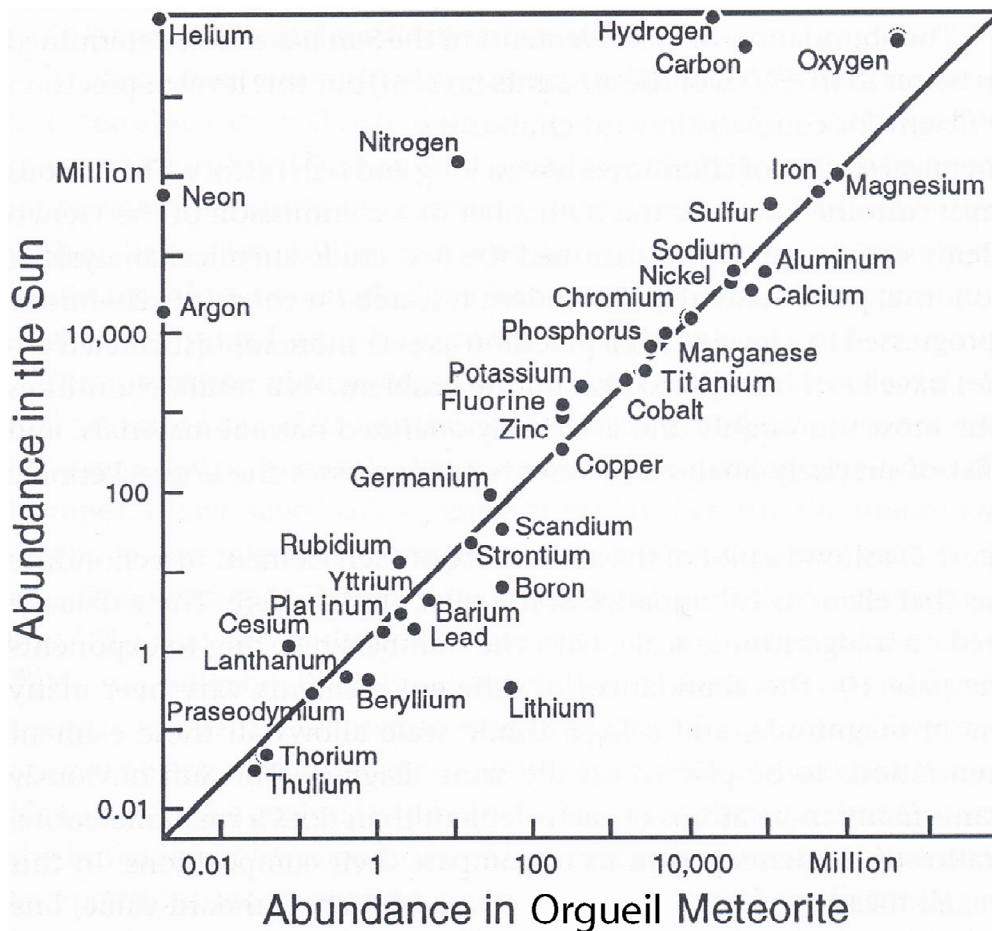


Figure i-5 : Comparaison des abondances en éléments chimique présents dans la photosphère solaire (mesurée par spectroscopie d'absorption) et dans les chondrites les plus primitives (CI, Orgueil par exemple). La corrélation est parfaite pour la plupart des éléments.

En comparant la composition de la photosphère solaire et celle de chondrites carbonées de type I (Orgueil par exemple), on constate une parfaite corrélation pour la plupart des éléments renseignant ainsi sur la probable composition de la nébuleuse.

Les deux objets montrent donc de grandes similitudes mais aussi des caractéristiques propres et en compilant les deux compositions, la composition de la nébuleuse peut être

approchée relativement précisément. Enfin, en supposant que la pression régnant dans ce milieu était environ de 10^{-6} bar, les calculs thermodynamiques permettent de modéliser la séquence de condensation des minéraux en fonction de la température du milieu et de prédire la proportion de chacune des phases (Fig.i-6).

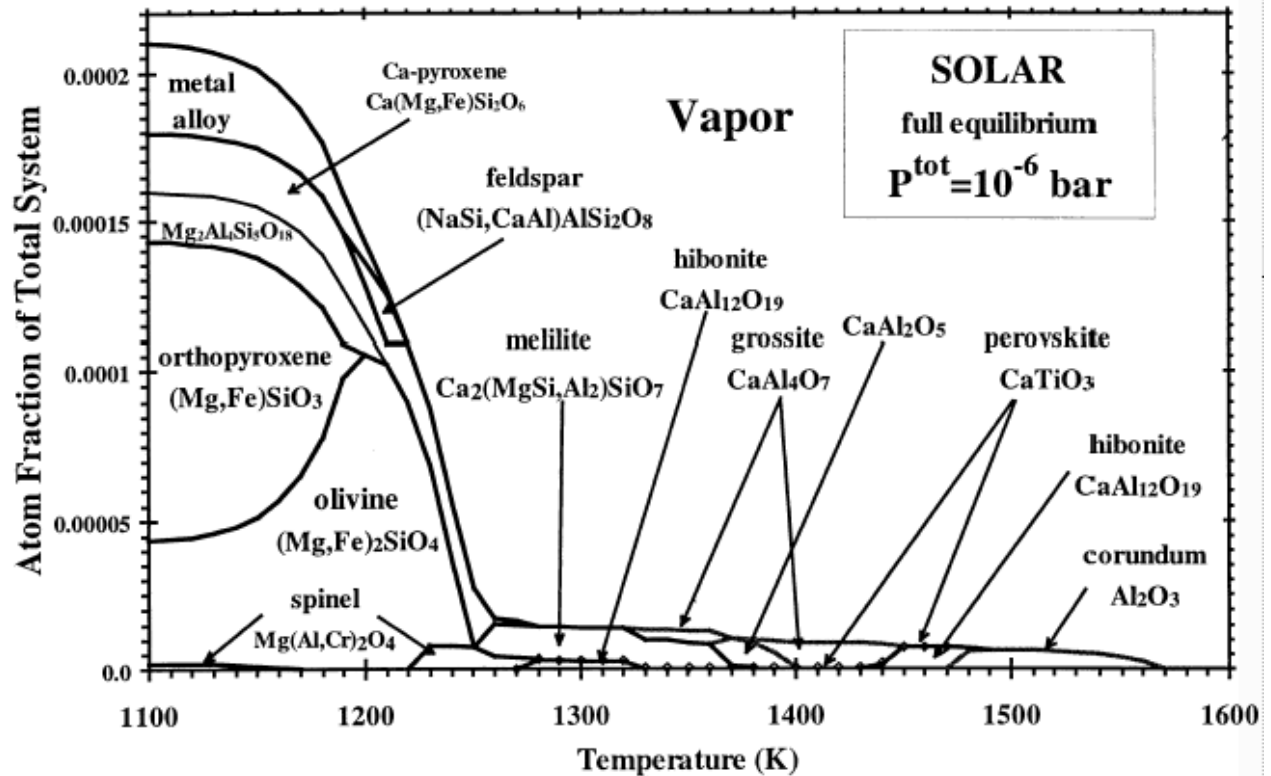


Figure i-6 : Séquence de condensation théorique des minéraux à partir d'un gaz de composition solaire et de pression totale de 10^{-6} Pa (Davies et Richter, 2003). Les premiers minéraux à se former sont des oxydes riches en aluminium et en calcium (futurs CAIs des météorites). Les silicates apparaissent bien plus tard mais en très grande proportion.

Dans les conditions décrites ci-dessus, les premiers minéraux à condenser, entre 1300 et 1600 K, sont des oxydes très réfractaires riches en Al et Ca tels que le corindon, la hibonite et la perovskite. Cependant ces minéraux ne représentent qu'une très faible proportion de l'ensemble des phases condensées. Vers 1300 K, les premiers silicates commencent à apparaître sous forme de mélilite. Vers 1250 K, on retrouve des minéraux très communs tels que les feldspaths, olivines et autre pyroxènes ainsi que les métaux. Toutes ces phases sont beaucoup plus abondantes que les précédentes. Puis, la température baissant encore, les

éléments volatiles vont se condenser et vers 1000 K, les sulfures de fer (FeS) apparaissent, suivis des oxydes de fer (FeO) vers 600 K. Enfin la glace se forme vers 200 K.

Toutes ces phases vont ensuite se mélanger, s'accréter et former les premiers corps rocheux du système solaire : les planétésimaux, dont les vestiges nous parviennent aujourd'hui sous forme de météorites.

II-Zoom sur les planétésimaux.

II-1-Les météorites, formidables témoins des premiers instants du système solaire

Les météorites regroupent l'ensemble des objets d'origines extra-terrestres frappant la Terre (plusieurs tonnes par an encore aujourd'hui). Ces objets peuvent être de tailles micrométriques à plusieurs mètres (voir plus lors des grandes crises biologiques). On distingue aussi les météorites trouvées en tant que « chutes » ; où la trajectoire du corps a été observée et l'échantillon récupéré de suite, des « trouvailles » dans le cas où la météorite est récupérée après avoir passé un temps plus ou moins long dans la nature et a été exposée à l'altération terrestre. Les trouvailles représentent la grande majorité des météorites trouvées sur notre planète, notamment grâce aux campagnes de collecte en Antarctique, par exemple.

Vu la très grande diversité d'objets retrouvés, une classification a été établie (Fig.i-7). D'un point de vu très global, les météorites peuvent être regroupées, selon la chimie et les textures, en deux catégories : les météorites dites chondritiques, indifférenciées, sorte de mélange homogène silicate-métal, et les météorites achondritiques où il y a pu y avoir différenciation dans le corps parent On trouve dans cette dernière catégorie aussi bien des météorites métalliques (noyau) que des météorites entièrement rocheuses (croûte ou manteau). Les météorites chondritiques représentent 90% de la totalité des météorites.

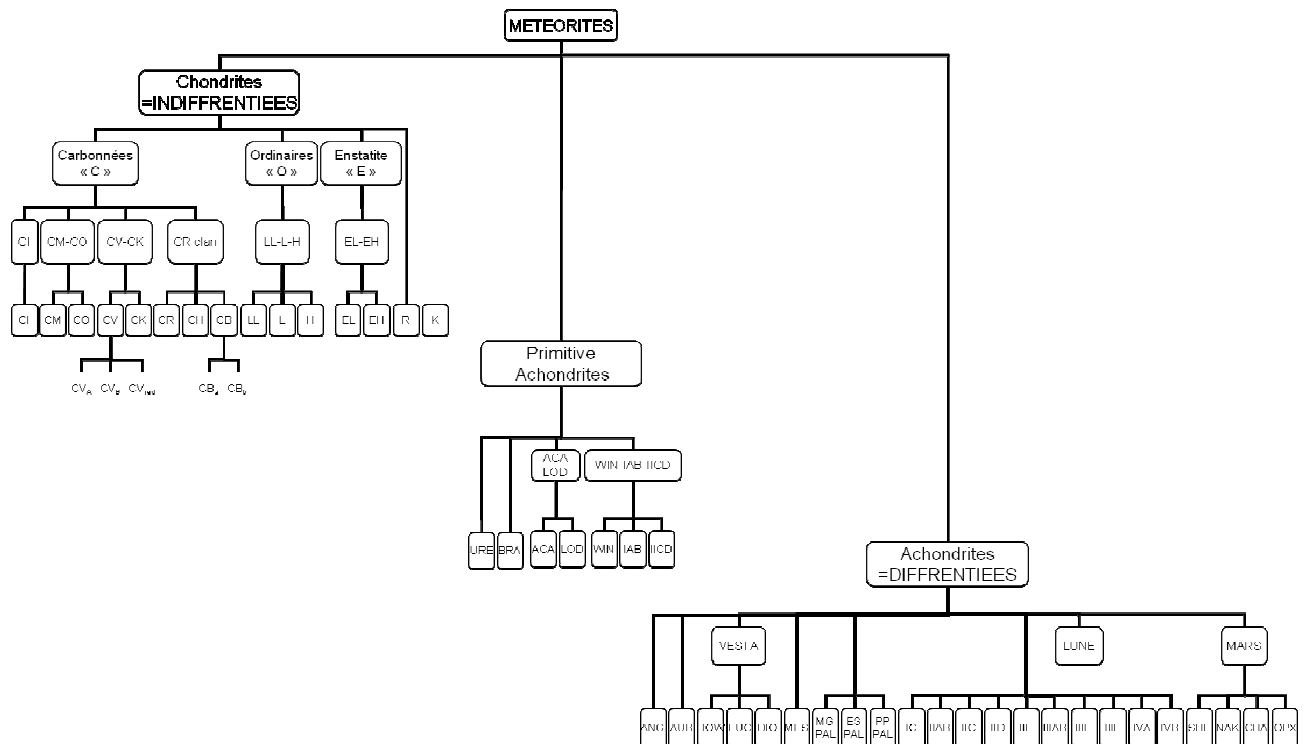


Figure i-7 : classification des météorites d'après Van Schmus and Wood, 1967.

Bien entendu cette classification sommaire a été étoffée afin d'établir une classification précise en clans, classes, groupes et types pétrologiques. Cette précision a été obtenue en combinant analyses isotopiques chimiques, minéralogiques et pétrographiques.

II-1-1-Les chondrites

Comme leur nom l'indique, les chondrites sont des météorites constituées de chondres, petites billes où se mélangent silicates et métaux (minéraux de haute température), le tout « baignant » dans une matrice constituée de minéraux de plus basse température (riche en sulfures, carbonates, minéraux hydratés) et de CAI. Ainsi, il apparaît probable que ces échantillons aient eu une histoire thermique limitée, sans fusion des matériaux.

On distingue trois grandes classes de chondrites :

1. Les chondrites carbonées, riches en carbone, notées C_
2. Les chondrites ordinaires, les plus abondantes (95%), notées O_
3. Les chondrites à enstatite, riches en ce pyroxène, notée E_

Les abondances relatives des différents constituants peuvent varier considérablement d'une classe à l'autre, notamment les proportions en CAIs, en Chondres, en Métaux et en matrice (Tableau i-2).

classe	chondres abondance (%vol)	matrice abondance (vol%)	inclusions réfractaires abondance, vol%)	métal abondance (%vol)	chondres diamètre moyen (mm)
CI	<<1	>>99	<<1	0	-
CM	20	70	5	0.1	0.3
CR	50-60	30-50	0.5	5-8	0.7
CO	48	34	13	1-5	0.15
CV	45	40	10	0-5	1.0
LL	60-80	10-15	0.1-1 ?	2	0.9
L	60-80	10-15	0.1-1 ?	5	0.7
H	60-80	10-15	0.1-1 ?	10	0.3
EL	60-80	<2-15 ?	0.1-1 ?	15	0.6
EH	60-80	<2-15 ?	0.1-1 ?	8	0.2

Tableau i-2 : variations des constituants principaux dans les différentes classes de chondrites

Chaque classe de ces chondrites est constituée de différents clans/groupes, différences faites grâce aux analyses pétrographiques, chimiques et isotopiques (Fig.8). En règle générale, il est admis que les chondrites provenant d'un même groupe appartiennent à un même corps parent. Par exemple, on peut distinguer les groupes entre par des variations dans les rapports élémentaires réfractaires/volatils (Al/Mn) et sidérophiles/lithophiles (Zn/Mn) (Fig.i-8a). Dans ce cas là, on distingue bien les différents groupes de chondrites carbonées et à enstatite alors que les chondrites ordinaires forment un cluster où il est difficile de faire des distinctions entre les groupes LL, L et H.

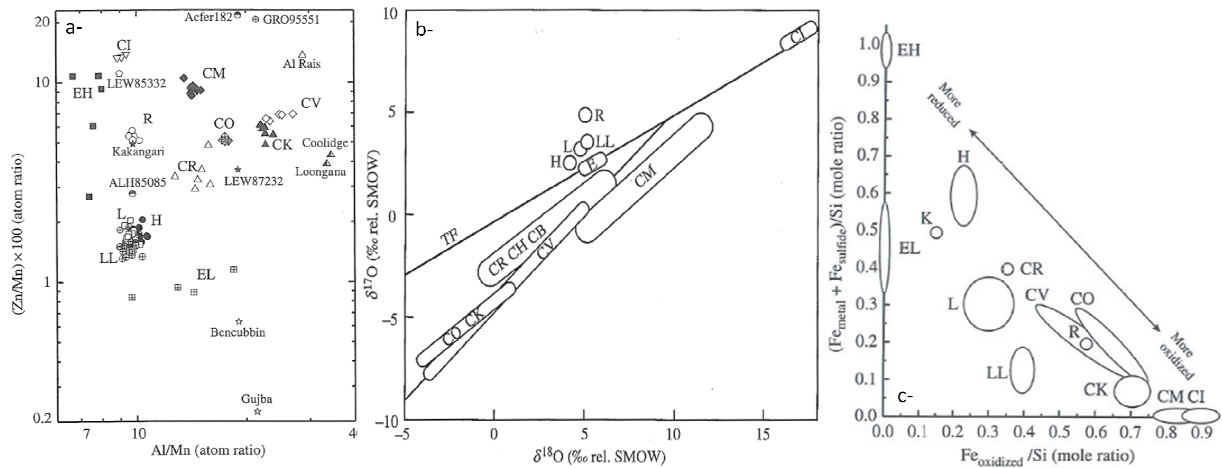


Figure i-8 : différents critères permettant de distinguer les chondrites en groupes. Ces distinctions peuvent être basées sur des variations de rapport élémentaire (Krot et al., 2003, Kalleyman et Wasson, 1981, 1982, 1984) (a-), sur l'isotopie de l'oxygène (Clayton et al., 1991, Clayton et Mayeda, 1999,) (b-) ou sur la quantité de fer sous forme métal ou d'oxyde (Krot et al., 2003, Brearly et Jones, 1998) (c-états d'oxydation).

Ces mêmes distinctions peuvent être faites en étudiant les différences de composition isotopique en oxygène (Fig.i-8b). Là encore, certains groupes de chondrites carbonées (CR-CH-CB par exemple) et ordinaires (L-LL) se recoupent. Enfin, on peut aussi regarder l'état d'oxydation de ces météorites (Fig.i-8c). Il s'agit dans ce cas de comparer la quantité de fer sous forme de métal et sous forme d'oxyde présent dans les silicates (diagramme Urey-Craig, 1953). On constate dans ce cas les mêmes distinctions en groupe. De plus, il apparaît que les chondrites carbonées sont les plus oxydées alors que les chondrites à enstatite voient le fer uniquement présent sous forme métal ou sulfure mais jamais dans les silicates. Enfin, ce critère permet de bien distinguer les trois groupes de chondrites ordinaires (LL-L-H).

Finalement, il est possible de classer les chondrites appartenant à un même groupe. Cette classification se base sur le degré d'altération et de métamorphisme observé dans les météorites : on parle de type pétrologique (Tableau i-3, Van Schmus, 1967, modifiée.).

critérier	1	2	3	4	5	6	7
Homogeneity of olivine compositions	–	>5% mean deviation		≤5%	Homogeneous		
Structural state of low-Ca pyroxene	–	Predominantly monoclinic		>20% monoclinic	≤20% monoclinic	Orthorhombic	
Feldspar	–	Minor primary grains		Secondary <2-mm grains	Secondary 2-50-mm grains	Secondary >50-mm grains	
Chondrule glass	Altered or absent	Mostly altered. some preserved	Clear. isotropic	Devitrified	Absent		
Metal: Maximum Ni (wt%)	–	<20 taenite minor or absent	>20 kamacite and taenite in exsolution relationship				
Sulfides: Mean Ni (wt%)	–	>0.5	<0.5				
Matrix	Fine grained opaque	Mostly fine grained opaque	Opaque to transparent	Transparent. recrystallized			
Chondrule-matrix integration	No chondrules	Sharp chondrule boundaries		Some chondrule can be discerned. fewer sharp edges		chondrules poorly delineated	Primary textures destroyed
Carbon (wt%)	3.5	0.8-2.6	0.2-1	<0.2			
Water (wt%)	18-22	2-16	0.3-3	<1.5			

After Van Schmus and Wood (1967) with modifications by Sears and Dodd (1988), Brearly and Jones (1998) and Weisberg et al. (2006)

Tableau i-3 : critère de la classification pétrologique des chondrites. Le degré de métamorphisme thermique montre une évolution du type 3 à 6 alors qu'une altération croissante s'exprime du type 3 vers le type 1.

Cette classification est principalement basée sur des critères d'évolution chimique dans les silicates et métaux mais les textures y sont quelques peu délaissées. Par exemple, une chondrite de type 3 a des olivines avec des compositions très variées (% Fayalite varie beaucoup) alors que dans les type 6 elles sont toutes homogénéisées. Enfin, cette classification a été très développée pour les types 3 où l'on distingue des sous-types (3.0-3.1....3.9), alors que dans un modèle de corps parent en « pelure d'oignon » les échantillons les plus chauffés occupent la majeure partie du corps parent (=type 5 et 6 surtout) et devraient montrer des caractéristiques permettant d'affiner cette classification. Dans le cas de l'altération, l'échelle est inversée, c'est-à-dire que le plus haut degré d'altération est le type 1. Ainsi, les chondrites les plus primitives sont les types 3.

II-1-2-Les achondrites

Sous le terme achondrites peuvent être regroupées toutes les météorites ayant connu une certaine différenciation, allant de la fusion partielle de matériel chondritique avec ségrégation du silicate fondu et du résidu (Achondrites primitives), à des échantillons très évolués tels que les eucrites (« croute » d'astéroïdes) ou les sidérites (météorites métalliques) et même des échantillons issus d'autres planètes (Fig.i-7).

Les achondrites présentent des textures de roche ignée et présentent de grandes variations de composition élémentaire par rapport aux chondrites ou à la photosphère solaire. Elles sont notamment très appauvries en éléments volatiles et en éléments sidérophiles témoignant d'une différenciation en noyau-manteau (Fig.i-9). Seules les achondrites primitives ont gardé des compositions proches des chondrites.

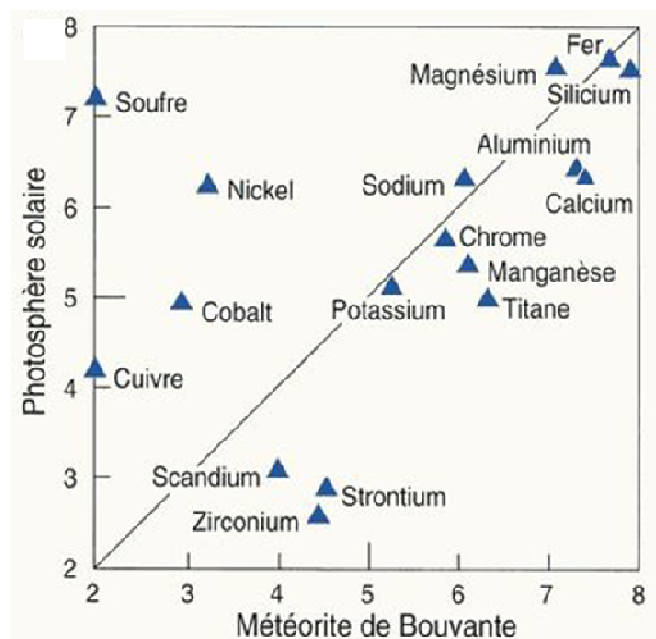


Figure i-9 : exemple de la composition élémentaire de la météorite de Bouvante, une eucrite, par rapport à la composition de la photosphère solaire.

Les météorites de Fer, quant à elles représenteraient le noyau de planétésimaux différenciés. Elles sont classées selon les teneurs en Ni, Ga, Ge ou Ir qui permettent de distinguer 12 groupes de météorites de Fer (Scott et Wasson, 1975, Weisberg et al., 2006) (Fig.i-10).

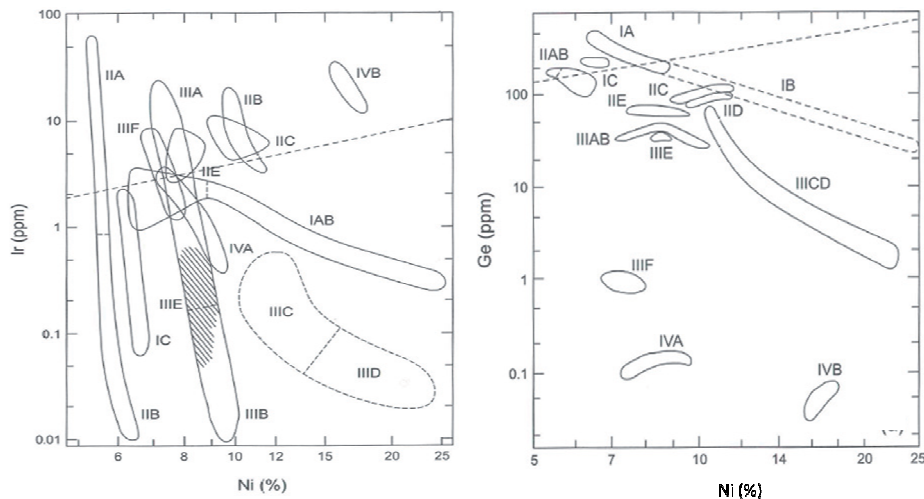


Figure i-10 : classification des météorites de fer selon leurs teneurs en Ni, Ir et Ge.

Il existe aussi des achondrites mixtes mélangeant métal et silicates : ce sont les mésosidérites et les pallasites qui pourraient provenir de zones de transition manteau/noyau dans des planétésimaux différenciés ou en cours de différenciation.

II-2-Comment différencier les petits corps rocheux.

Toute cette diversité de météorites ne peut s'expliquer que par des histoires thermiques des corps parents totalement différentes, allant d'un simple chauffage (métamorphisme thermique formant les types pétrologiques des différentes chondrites) à une fusion partielle (chondrites) et même totale (pallasites, sidérites). On ne considérera pas ici les processus d'altération aqueuse dans certaines météorites.

Pour préciser dans le temps tous ces processus potentiels, les scientifiques se sont concentrés sur la datation absolue des météorites. Ces datations se basent sur les deux chaînes de désintégration radioactive de l'Uranium en Plomb, respectivement ^{238}U en ^{206}Pb , $t_{1/2}=4.5$ Ga et ^{235}U en ^{207}Pb , $t_{1/2}=700$ Ma. C'est par souci de grande précision qu'on utilise la datation Pb-Pb plutôt que les datations classiques par méthode U-Pb (Amelin et al., 2002). Dans un premier temps, ce sont les âges des premiers solides (les CAI) qui ont été déterminés (Fig.i-11).

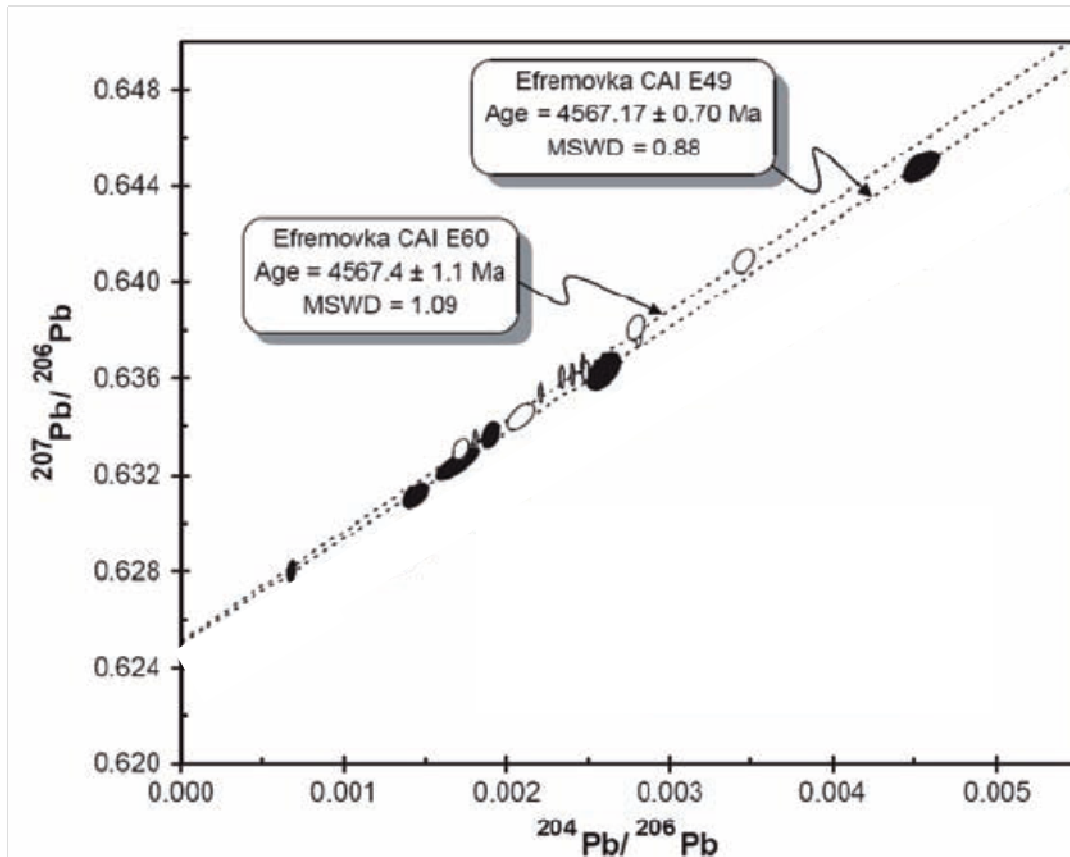


Figure i-11 : détermination de l'âge absolu de formation des CAIs. Cet âge est extrêmement précis et marque le debut de l'histoire « solide » du système solaire.

Dans les minéraux réfractaires, (CAIs), on ne trouve pas de ^{204}Pb (l'isotope non radiogénique). En effet, le Pb a un comportement très volatil, contrairement à l'uranium qui est réfractaire et se trouve donc dans ces minéraux. Par conséquent, une grande fraction ^{206}Pb ou ^{207}Pb mesuré dans les CAI est issu de la désintégration de l'uranium. Connaissant les demi-vies des deux radioéléments pères et considérant que le système est resté fermé, il est possible de mesurer l'âge de condensation de ces CAIs, égal à, après consensus, 4568.5 ± 0.3 Ma (Amelin, 2002) (Fig.i-11).

Les mêmes procédures de datation ont été menées sur les météorites (Fig.i-12). Pour les angrites par exemple, qui sont des échantillons ayant connu la fusion partielle (=achondrites primitives), les âges trouvés sont plus jeunes que ceux des CAIs. Là où le paradoxe apparaît, c'est que les âges mesurés dans des objets moins évolués (les chondrites) sont encore plus jeunes que ceux mesurés dans les angrites.

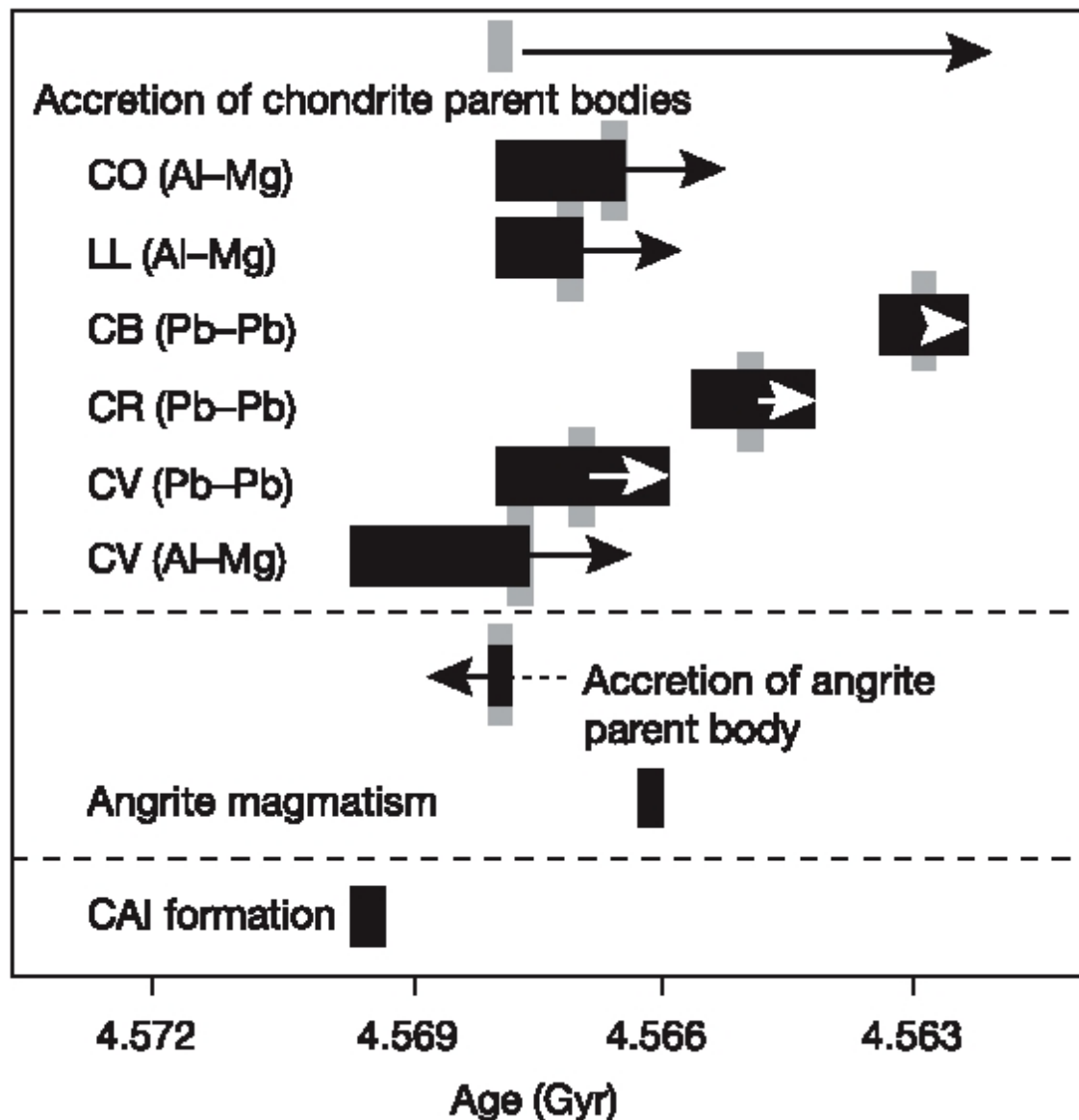


Figure i-12 : Age des différentes météorites par rapport à l'âge des CAIs. Les corps les plus évolués (Angrites=achondrites) sont plus jeunes que les chondrites qui sont indifférenciées.

Il faut désormais trouver comment chauffer d'avantage un corps alors que ces éléments radioactifs longue période (comme l'uranium) se sont moins désintégrés. Les candidats les plus sérieux pour expliquer ce paradoxe sont les éléments radioactifs de courtes périodes (^{26}Al , $t_{1/2}=700$ ky et ^{60}Fe , $t_{1/2}=1.5$ Ma par exemple). Concernant le ^{26}Al (découvert par Lee et al., 1976), des traces de ^{26}Mg , l'élément fils stable, ont été trouvées dans les CAIs, et il a ainsi été possible de remonter à la teneur canonique en ^{26}Al (Fig.i-13) ($^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}=5.10^{-5}$, MacPherson et al., 1995, Tachibana et Huss, 2003).

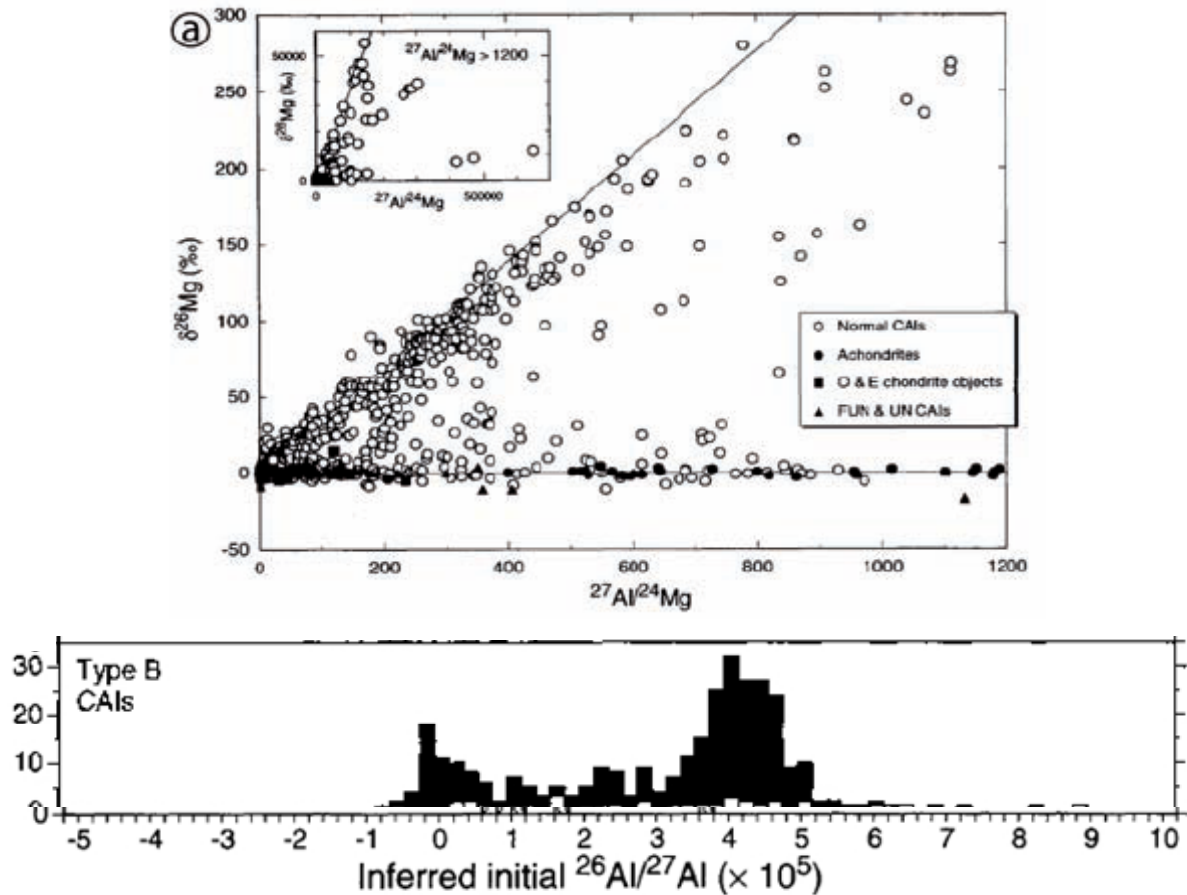


Figure i-13 : détermination de la teneur initiale en ^{26}Al lors de la formation des CAIs. a- Ensemble des données isochrones dans les CAIs permettant de définir la valeur canonique à $5 \cdot 10^{-5}$ (b-).

Cet élément est donc très abondant et a un pouvoir chauffant élevé. Par conséquent, du fait de sa courte période, si un corps s'accrète tôt, il aura la capacité de chauffer davantage et de connaître des épisodes de fusion partielle alors que s'il s'accrète plus tard, il n'en sera rien car la décroissance radioactive est rappelons le, exponentielle.

Des modèles thermiques ont été réalisés par Marc Monnereau (communication personnelle) qui, en résolvant l'équation de la conduction de la chaleur, pour différents temps d'accrétion et pour un corps de taille donnée, montrent le profil T-t au centre du corps. (Fig.i-14).

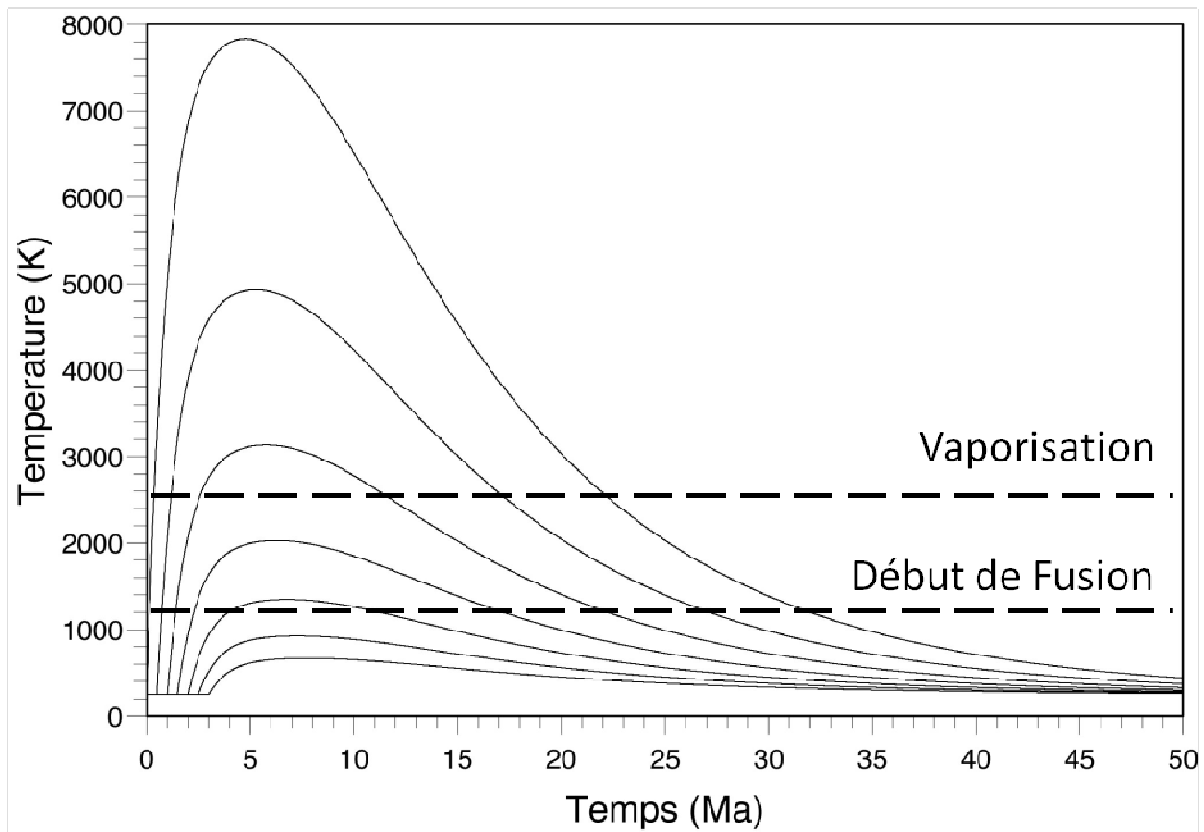


Figure i-14 : Profils température-temps établis pour un corps de la même taille (ici 50 km) mais pour des temps d'accrétion différents. Plus le corps s'accrète tôt, plus il chauffe et inversement. Dans le cas d'une accrétion très rapide, le corps peut même se volatiliser.

Avec ce genre de modèle, on confirme que plus le corps est accrété tôt ($t < 1$ Ma), plus il contient du ^{26}Al et donc plus il chauffe et peut même se volatiliser. Par exemple, les âges mesurés sur certains groupes de météorites métalliques sont indiscernables de l'âge des CAI (Markowski et al., 2006). Par conséquent, la ségrégation-métal-silicate a pu avoir lieu sur des petits corps et très tôt dans l'histoire du système solaire (Fig.i-15). En revanche, si le corps s'accrète trop tard ($t > 3$ Ma), il n'y a plus assez de ^{26}Al disponible pour envisager ne serait ce qu'un métamorphisme (Fig.i-15).

Il y a donc une fenêtre de temps relativement restreinte (entre 2 et 4 Ma) pendant laquelle, grâce à l'aluminium 26, on a une très grande diversité d'histoires thermiques possibles et donc une très grande diversité de météorites illustrant tous les stades d'évolutions (Fig.i-15).

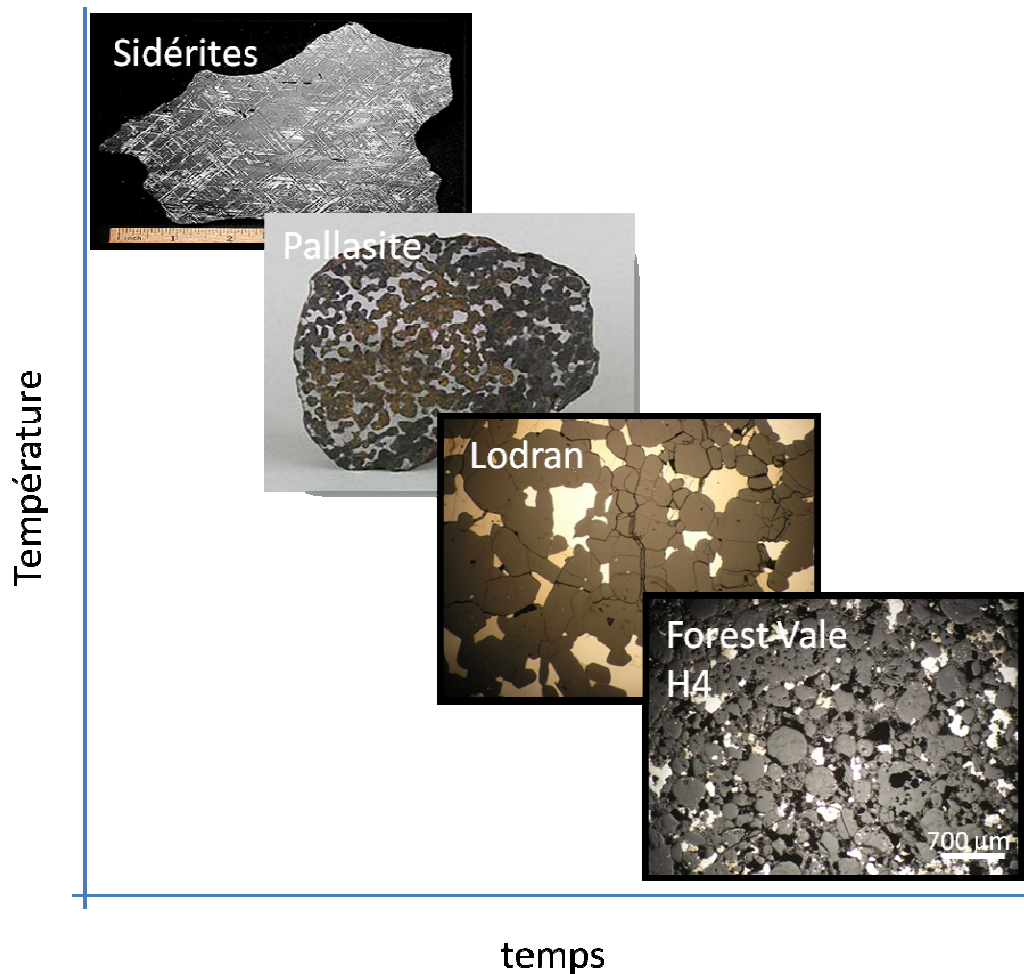


Figure i-15 : Schéma conceptuel des conditions T-t où sont formées certaines météorites.

Finalement, les météorites offrent bien des échantillons précieux quant à la compréhension des processus de différenciation planétaire et la large variété de ces échantillons permet de suivre tous les stades y menant.

III-De l'utilité des expériences en laboratoire.

La multitude de variétés de météorites et de corps parents au début de l'histoire du système a dû être telle que énormément de conditions différentes ont pu exister.

Il est donc compliqué d'identifier clairement les processus liés au changement de textures tels que ceux de la ségrégation métal-silicate.

Cette thèse a donc pour but de quantifier la mobilité relative métal-silicate dans différents analogues de météorites (chondrites et achondrites primitives) et identifier les

mécanismes responsables de cette mobilité. De plus, l'intérêt de ce travail en laboratoire est qu'il permet le contrôle de nombreux paramètres indépendamment (composition, température, fugacité en oxygène, temps, etc...) et de voir l'influence de la variation d'un seul d'entre eux. Cette thèse s'inscrit donc dans une certaine rigueur expérimentale où on s'attachera à respecter cette méthodologie.

Dans cette optique, cette étude va s'articuler autour de quatre grandes parties :

Dans la première partie de ce travail, on se concentrera sur les évolutions texturales des phases riches en fer (FeS et FeNi) dans les chondrites ordinaires de type H (Fig.i-16), météorites qui ont uniquement connu un métamorphisme et qui sont supposées provenir d'un corps parent commun. Par comparaison, la même sera faite sur deux achondrites primitives ayant connu la fusion partielle.

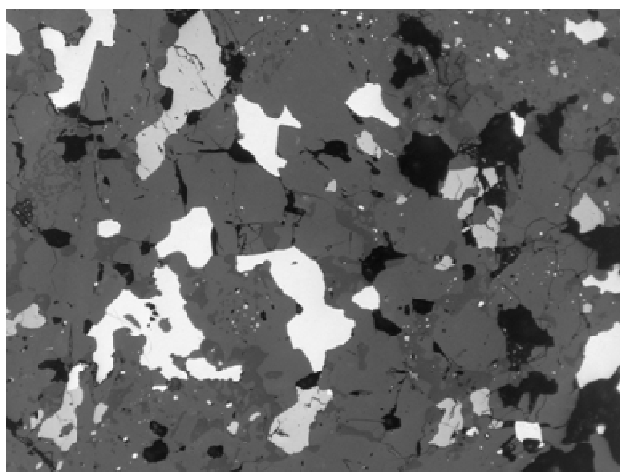


Figure i-16 : Chondrite ordinaire de type H6 (Guareña)

Dans la seconde partie, l'étude prendra un tournant expérimental dans le but de comprendre les processus observés dans le chapitre 1. Pour ce faire, une méthode de synthèse des échantillons mise au point pour obtenir des agrégats polycristallins, polyphasés et denses sera présentée. Cette méthode est très répandue en sciences des matériaux et nous l'avons adaptée pour les silicates. Il s'agit du frittage par Spark Plasma Sintering (Fig.i-17).

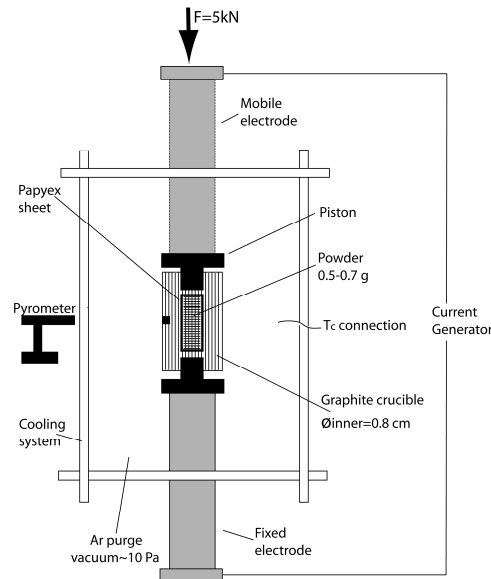


Figure i-17 : Schéma du SPS, méthode permettant la synthèse de nos échantillons

Dans le troisième chapitre, on s'intéressera d'abord à l'identification des mécanismes de croissance des silicates et métaux dans des analogues très simplifiés de chondrites ordinaires : le système forsterite-nickel (Fig.i-18a). Différentes proportions de chaque phase seront considérées. Puis, dans une seconde partie, on caractérisera la dépendance de cette croissance cristalline avec la température et, en les combinant avec des modèles thermiques (Fig.i-18b), nous testerons la robustesse des résultats expérimentaux par rapport aux observations d'échantillons naturels et essaierons d'apporter de nouvelles contraintes sur l'histoire thermique du corps parents des chondrites de type H.

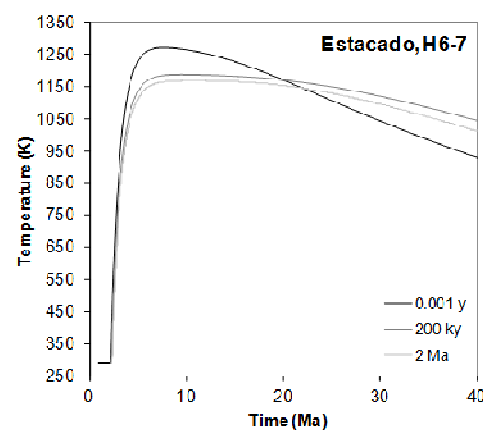
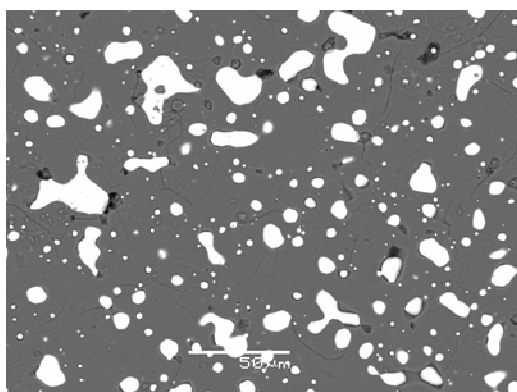


Figure i-18 : a-échantillon silicate métal observé typiquement dans nos échantillons. B-profil thermique à l'intérieur du corps parents des chondrites de types H.

Enfin, dans le dernier chapitre, il sera question d'étudier l'effet de la présence et de la nature d'un silicate fondu sur la croissance cristalline de la forstérite et du nickel (Fig.i-19). On simulera de ce fait un objet qui connaît la fusion partielle, autrement dit qui a chauffé d'avantage dans son corps parent.

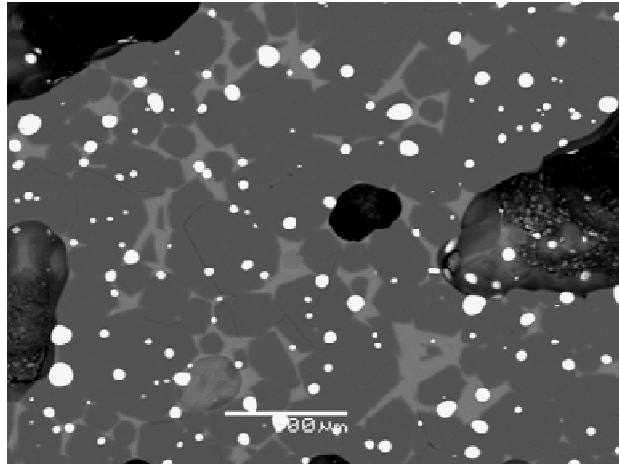


Figure i-19 : échantillon Forstérite-Nickel-silicate fondu simulant du matériel chondritique en cours de fusion partielle (20 % ici).

Chapitre 1 :

Caractérisation texturale
d'échantillons naturels :

Chondrites ordinaires de type H
& achondrites primitives.

I-Introduction.

Toute l'étude expérimentale qui sera décrite dans les chapitres suivants est née de cette étude naturaliste. Elle a permis de cibler les problèmes principaux et soulever des questions quant la compréhension des histoires thermiques des planétésimaux ; ces petits objets accrétés tôt dans l'histoire du système solaire, et qui ont connu des évolutions différentes, allant d'un simple métamorphisme thermique à une différenciation complète. On s'intéresse ici aux stades « précoces », là où la ségrégation de phases n'a pas encore eu lieu, mais où les variations texturales sont néanmoins très actives, notamment la forme et la taille des grains.

II-Caractérisation des phases riches en fer (métal + sulfures) dans les échantillons naturels : chondrites de types H et achondrites primitives

II-1Résumé

Caractérisation texturale des phases riches en Fer dans les chondrites ordinaires de type H : une mesure quantitative du métamorphisme thermique.

Les chondrites ordinaires (H-L-LL) sont les météorites les plus abondantes (85% du total) recensées sur Terre (chutes + trouvailles). Les variations isotopiques et chimiques montrent que ces objets proviennent de trois corps parents différents (un pour chaque type, LL, L et H). Schématiquement, elles présentent des pétrologies assez semblables et sont composées, de chondres (60-80 vol%) et d'une matrice (10-15 vol%) et de métaux (FeNi) et sulfures (FeS) en proportions variables. Ces météorites sont également classées en type pétrologique, de 3 à 6-7 selon le degré de métamorphisme atteint. Un consensus existe autour de la température maximum atteinte par ces objets. Elle n'excède jamais 1000°C, la température où la fusion partielle commence. Les études sur les chondrites ordinaires sont nombreuses mais peu d'entre elles s'intéressent aux évolutions texturales, en particulier des

les métaux et sulfures. Nous avons donc caractérisé l'évolution texturale des métaux et sulfures dans différentes chondrites ordinaires de type H ayant connu des degrés de métamorphisme différents dans le but de relier quantitativement les variations texturales à l'histoire thermique du corps parent. Les chondrites ordinaires de type H ont l'avantage d'avoir été étudiées en détail (modélisation de l'histoire thermique du corps parent et âges de refroidissement, voir manuscrit Monnereau et al en annexe), et on connaît désormais la structure globale du corps parent ainsi que la localisation de certaines météorites à l'intérieur de ce dernier. Nous avons donc sélectionné 9 échantillons de météorites, selon les températures qu'elles avaient atteintes, et quantifié une série de paramètres texturaux dans les métaux et sulfures.

Dans cette étude, le choix des échantillons est primordial. Il s'agit de 7 chondrites ordinaires de type H (une H4, trois H5 et trois H6) et deux achondrites primitives (Acapulco et Lodran). Ces échantillons étant principalement des chûtes, elles sont peu altérées et le degré de choc est restreint. Le plus important est que la plupart des chondrites (sauf Misshof et Forest City) ont été datées par différents systèmes isotopiques avec des températures de clôture différentes, ce qui apporte des informations sur l'histoire thermique de ces objets. Par exemple, Estacado vient de plus profond dans le corps parent que Kernouvé et Forest Vale provient de la sub-surface. Finalement, par simple analyse d'images prise au microscope optique en lumière réfléchie, nous avons quantifié la proportion de chacune des phases, le contact entre métal et sulfures, la valeur de l'angle diédral métal-silicate (respectivement sulfure-silicate), la forme et la taille des grains.

Les résultats montrent que la proportion de chacune des phases est déterminée grâce aux histogrammes de niveaux de gris de chaque image. Dans tous nos échantillons, il y a toujours plus de métal (Kamacite-Taenite) que sulfures (Troilite), selon un rapport 2/3. Les proportions absolues de chacune de ces phases varient respectivement entre 4,5 et 7,0% et 2,2

et 4,0%. Ces variations ne sont pas corrélées avec le type pétrologique des échantillons, ce qui suggère qu'il n'y a pas de ségrégation de phases au cours du métamorphisme thermique. En revanche, les deux achondrites primitives ont des proportions de sulfures et métal différentes des chondrites de types H, respectivement 5 % et entre 12 et 20%.

La longueur des contacts métal-sulfures a été quantifiée et normalisée à la surface de mesure (=métal+sulfures). Il apparaît que ces contacts sont de plus en plus rares lorsque le métamorphisme thermique augmente. Acapulco et Lodran suivent cette tendance et entre Forest Vale (H4) et Lodran, cette longueur de contact normalisée diminue d'un ordre de grandeurs. Richardton est la seule exception à cette tendance.

Concernant les angles diédraux métal-silicates et sulfure-silicates, leur distribution s'étend entre 50 et 160° autour d'une moyenne de 120-130°, caractéristique de textures équilibrées. Aucune distinction ne peut être faite selon le type pétrologique et/ou entre les échantillons d'un même type.

La forme des grains et notamment la circularité montre davantage de variations. En effet, pour les métaux ou les sulfures, les grains deviennent de plus en plus sphériques quand le métamorphisme augmente et on distingue très bien les trois types pétrologiques. Pour distinguer les échantillons appartenant à un même type, on peut utiliser la taille maximum des grains les plus circulaires, grâce à laquelle on peut classer les échantillons dans un même ordre quelque soit la phase riche en Fer considérée, à savoir : Forest Vale (H4), Richardton (H5), Forest City (H5), Misshof (H5), Kernouvé (H6), Guareña (H6) et Estacado (H6). Les 2 achondrites primitives suivent cette tendance avec dans l'ordre Acapulco puis Lodran.

Les distributions de la taille des grains (CSD) ont aussi été caractérisées. Ici, les CSD s'alignent sur une droite dans une représentation log-log. Ainsi, chaque échantillon possède sa propre CSD caractérisée par sa pente et son ordonnée à l'origine. Il y a une rotation de ces CSD avec l'augmentation du métamorphisme, autrement dit, une augmentation continue de la

pente (respectivement diminution de l'ordonnée à l'origine) entre Forest Vale H4 et Estacado H6 et ce, dans le même ordre que précédemment. Acapulco et Lodran suivent également cette tendance. Enfin, l'évolution de la taille moyenne des grains de métal et sulfures montre une corrélation parfaitement linéaire avec l'augmentation du degré de métamorphisme. La taille des grains de silicates a été déduite de l'espacement moyen des grains de métal. Cette taille nous sera utile par la suite mais montre déjà une augmentation linéaire avec le métamorphisme thermique.

De plus, l'évolution des textures des grains de métal et sulfure sont corrélés linéairement entre eux et avec une pente de 1, ce qui suggère que les processus d'évolution texturales au cours du métamorphisme thermique sont communs pour ces deux phases. Ces corrélations s'étendent aussi aux deux achondrites primitives.

Un aspect intéressant de ce travail est que les paramètres mesurés sont caractéristiques d'échelles de longueurs particulières. Par exemple, les angles diédraux correspondent à des échelles de transports de l'ordre du micron alors que l'évolution de la taille moyenne des grains dispersés dans une matrice agit à des échelles de plusieurs centaines de microns. Par conséquent le fait de ne pas voir d'évolution de la valeur de l'angle diédral entre les types 4, 5 et 6 est le résultat d'un équilibre textural local. D'un autre côté, la longueur des contacts évoluent surtout dans les types 4, 5 et les distinctions sont difficiles dans les types 6. Pour distinguer deux H6, il faut plutôt étudier l'évolution des CSD, qui en revanche montrent peu de variations dans les H4/5. Pour résumer, des processus différents sont activés selon le degré de métamorphisme et ces processus sont directement en lien avec des longueurs caractéristiques sur lesquelles ils agissent. L'évolution de la taille moyenne des grains est importante pour comprendre ces processus d'évolution texturale et fera l'objet du reste de la thèse.

Les données présentées dans cette étude montrent ainsi que les phases riches en métal ont des évolutions texturales significatives pouvant être reliées au degré de métamorphisme. Pour la plupart des paramètres mesurés, les échantillons peuvent être classés dans un ordre bien précis : Forest Vale (H4), Richardton (H5), Forest City (H5), Misshof (H5), Kernouvé (H6), Guareña (H6), Estacado (H6) et Acapulco, Lodran. Ainsi, les phases opaques offrent l'opportunité d'affiner l'échelle de métamorphisme pour les types 4, 5 et 6.

Finalement, ces paramètres texturaux peuvent être reliés directement à l'histoire thermique du corps parents. Par exemple, pour les cinq chondrites pouvant être modélisées, on constate une corrélation linéaire entre la taille des grains de métal ou l'espacement moyen entre les grains avec la profondeur de l'objet dans le corps. Nous avons envisagé deux scénarii pour évaluer les conséquences de ce métamorphisme thermique sur les textures : d'un côté un calcul de distance caractéristique de l'inter-diffusion Fe-Mg dans les olivines et de l'autre le calcul de l'évolution de la taille de grains des ces mêmes olivines. Quelque soit le calcul utilisé, on voit qu'il y a une corrélation linéaire pour la majorité du corps parent. Ceci montre que les textures ont une réelle dépendance à la température. Ainsi, nous avons corrélié la distance caractéristique de diffusion (d_{metam}) avec l'espacement moyen entre les grains de métal dans le but d'affiner la classification. Nous proposons ainsi de subdiviser l'échelle métamorphique en ajoutant cette donnée d_{metam} au type pétrologique. Par exemple, Misshof pourrait être renommée H5 :25 et Estacado H6 :60.

II-2-Article 1 : Textural properties of iron-rich phases in H ordinary chondrites as a quantitative measurement of the thermal metamorphism

Textural properties of iron-rich phases in H ordinary chondrites as a quantitative measurement of the thermal metamorphism

Guignard. J^{1,2}., Toplis. M.J^{1,2}.

¹ CNRS; IRAP; 14, avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

² Université de Toulouse; UPS - OMP; IRAP; Toulouse, France

Corresponding author: guignard@ntp.obs-mip.fr

Abstract

The textural characteristics of opaque iron rich phases (Kamacite-Taenite and Troilite) have been quantified in 7 H-chondrites (one H4, three H5 and three H6) and 2 primitive achondrites (Acapulco & Lodran). These characteristics include: i) phase proportions, ii) the length of metal-sulphide contact, iii) dihedral angle at contacts with silicate grains, iv) grain shape and circularity, v) grain size and size distributions. The absolute and relative proportions of metals and sulphides are found to be approximately constant in all studied H chondrites; consistent with evolution in a chemically closed system, but this is not the case for Acapulco and Lodran. With increasing degree of thermal metamorphism, H-chondrites are found to show evidence for separation of metal and sulphide phases, increasing grain circularity, increasing grain size, and modification of size distributions characterized by the elimination of small grains. Variations of these parameters are found to be almost identical for sulphides and metals. Furthermore, between samples, trends are consistently in the same order: Forest Vale (H4), Richardton (H5), Forest City (H5), Misshof (H5), Kernouvé (H6),

Guareña (H6), Estacado (H6), Acapulco, and Lodran. In general terms it is found that characteristics requiring material transport over shorter length scales (i.e. within grains) show greater variation for low petrographic type (H4/H5) and reach textural equilibrium earlier in the sequence than characteristics which require transport over larger distances (i.e. between grains). In the latter case (e.g. slopes of crystal size distribution), variations are most marked for H6 samples, trends that are significantly extended by Acapulco and Lodran, highlighting the role of the presence of silicate melt on textural properties. Crystal size distributions imply normal grain growth (NGG) for both metals and sulphides, possibly controlled by grain boundary migration of olivine. Comparison of these results with geochemically constrained thermal models of the H-chondrite parent body shows an excellent correlation between average crystal sizes, and inferred depths in the original parent body. These correlations open the possibility to use grain size to refine scales of thermal metamorphism, in particular for H5/H6 samples.

Key words: Ordinary chondrites, troilite, kamacite-taenite, iron-rich phases, textural evolution, thermal metamorphism, parent body constraints.

Introduction

Ordinary chondrites are the most common meteorites found on Earth, representing over 85% of the total falls and finds (e.g. <http://curator.jsc.nasa.gov/antmet/statistics.cfm>). Detailed chemical and isotopic variations have been used to suggest that these samples come from three distinct undifferentiated parent bodies of varying iron content and oxidation state (H, L, LL; e.g. *Brearly et al.*, 1998). However, despite these differences, all samples have a simple and common petrology (e.g. *Weisberg et al.*, 2006) dominated by chondrules (60-80 vol%), matrix (10-15 vol%), and variable proportions of opaque iron-rich phases (metallic

FeNi, and FeS). These samples also share the common characteristic that they have been heated to variable extent, as shown by clear variations in petrographic and chemical features such as the magnitude of chemical zoning in olivine, presence of secondary plagioclase, and textural elimination of chondrules. Such variations have been used to define a petrographically based classification scheme which runs from type 3 to type 7, corresponding to increasing degree of thermal metamorphism (e.g. *Van Schmus and Wood, 1967; Huss et al. 2006*). While significant uncertainty surrounds the characteristic peak temperatures of each petrological type (e.g. *Dodd, 1981; Wlotzka et al., 2005*), it is commonly accepted that maximum extents of heating approached, but did not exceed the onset of partial melting (~1250K; e.g. *Dodd, 1981; Slater-Reynolds and McSween, 2005*). On the other hand, samples do exist that show evidence for partial melting, but these are isotopically distinct from the ordinary chondrites, suggesting that they came from different parent bodies. Of these, the Acapulcoite-Lodranite clan is of particular interest as these samples would appear to be the solid residues of a body similar in composition to the H-chondrites, that experienced degrees of partial melting from ~1 to ~20% (Mittlefehldt et al., 1998; McCoy et al., 1997).

While the ordinary chondrites have been the subject of extensive study, the focus of attention in terms of degree of metamorphism has typically been on the mineralogy of silicate phases and/or chemical variations within and between silicate and metallic phases (e.g. see summary of *Brearly et al., 1998*). On the other hand, textural properties, in particular of the opaque phases, have been largely ignored (see *Kong, 1997; Kuebler & McSween., 1999; Benoit et al., 1998; Bourot-Denise et al, 1997; Rubin et al., 2001* for some exceptions). This is despite the fact that opaque phases occur in significant proportion, and that even a simple polished section observed in reflected light is sufficient to observe them. With this in mind, we have set out to quantify how the textural characteristics of Fe-rich phases vary as a function of thermal metamorphism (and partial melting), with the ultimate aim of

quantitatively linking changes in textural properties to the thermal history of the relevant parent body.

In this latter respect, the H-chondrites would appear as ideal candidates for study, as a highly self-consistent picture for their thermal history is emerging (see Monnereau et al., annexe). In summary, age and cooling rate constraints for these samples (e.g. Göpel et al., 1994) can be quantitatively accounted for by rapid accretion of a body ~200km in diameter, internally heated by Al^{26} , then subsequently cooled by conduction to the surface (Miyamoto et al., 1981; Tielof et al. 2003; Harrison and Grimm, 2010; Monnereau et al., in prep). In this case an 'onion-shell' structure is obtained, with samples of the lowest metamorphic grade (i.e. type 3) originally coming from closest to the surface, and samples of increasing grade from increasing depth. Geochemically constrained numerical models which describe local temperature-time paths (e.g. Monnereau et al., in prep) can therefore be used as a quantitative framework, within which the variations in textural properties can be interpreted. For example, comparison of the two may offer the possibility to provide a unified and refined scale of thermal metamorphism, as will be discussed below.

Overall, given that the thermal history of the H-chondrite parent body is the best constrained of the ordinary chondrite groups, that these samples contain the highest abundance of opaque iron-rich phases, and that there are chemical similarities between the H-chondrites and the Acapulcoite-Lodranite clan, we have selected 9 samples from this group covering a wide range of peak temperature (from H4's to Lodran), and quantified a series of textural parameters (e.g. grain shape, dihedral angle, crystal size distributions) for both metals and sulphides.

Samples and analysis methods

Sample selection

The samples selected for this study are Acapulco, Lodran, and seven equilibrated H-chondrites, (Fig.1.1), the latter consisting of one H4 (Forest Vale), three H5's (Richardton, Forest City and Misshof) and three H6's (Kernouvé, Guareña and Estacado).

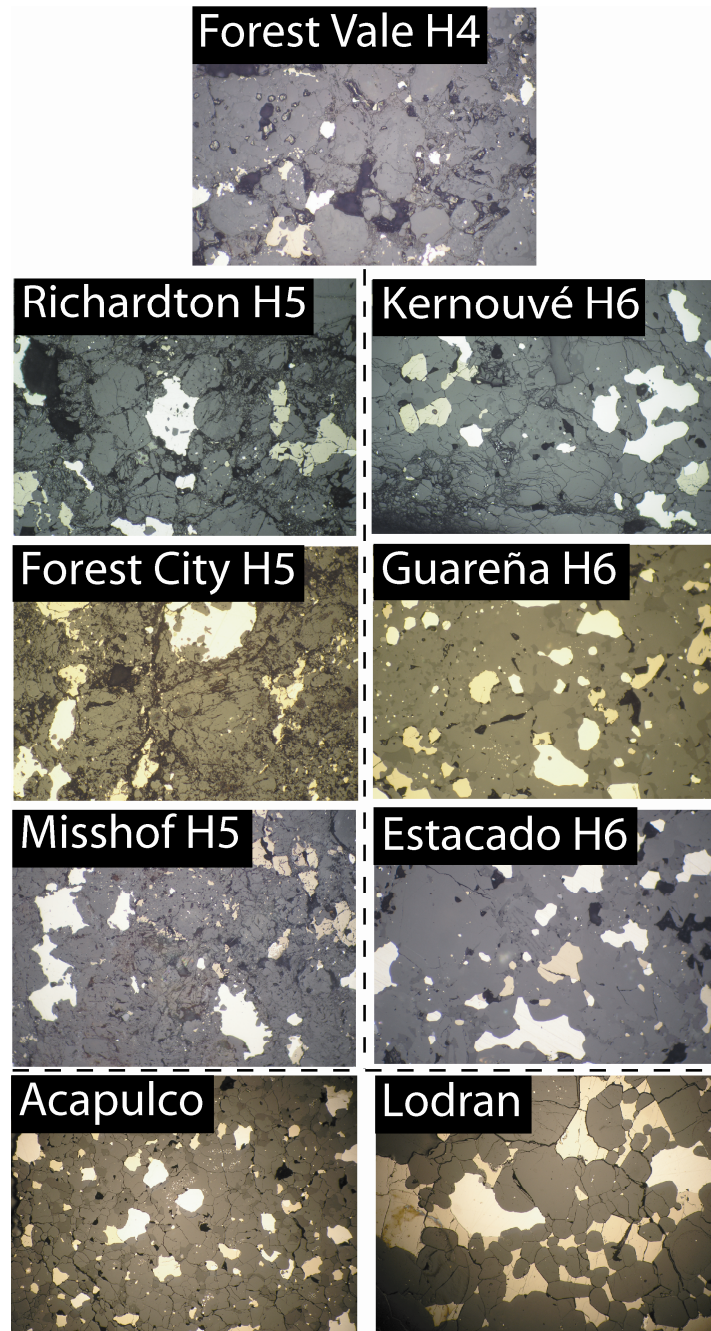


Figure 1.1: Reflected optical microscope pictures of each sample studied. Width of images measures 3 mm. Note the classic evolution of texture with metamorphism as the “disappearance” of chondrules for example. Note also the evolution in shape and size of iron rich phases (metals in white and sulphides in light grey).

These samples were chosen as they are predominately falls, and all show low shock and terrestrial weathering grades necessary for the observation and quantification of original parent-body textures. Most importantly, with the exception of Misshof and Forest City, the selected H-chondrites have been the subject of several geochemical studies that have quantified their cooling path as a function of time (*Bouvier et al, 2006, Amelin et al, 2005, Trieloff et al, 2003, Göpel et al, 1994*). This provides complementary information on the peak-temperatures, times spent at near peak temperature, and original depth in the parent-body of these samples (see Monnereau et al., in prep). For example, thermal modelling shows that Estacado formed in a deeper part of the parent body than Guareña and Kernouvé, and that Forest Vale came from closest to the surface of the original parent body.

Analysis methods

All samples were obtained as polished sections of variable thickness, and had exposed surface area varying from 15 to 65mm². These sections were observed with an optical microscope using reflected light at magnifications of x40 and x100. Iron sulphides, metal grains and silicates can all be readily distinguished in this way. In order to quantify textures, digital photographs were taken with a resolution of 4 Mpixels/frame. Before image treatment, a picture of a clear glass slide was taken under identical lighting conditions to those used for the meteoritic samples (one for each magnification used). That image was then subsequently numerically subtracted from each photo using the *image calculator* tool of the *Image J* software. The resulting images (corrected for lighting conditions) were then converted to grey-scale, and parts of the image not corresponding to sample were discarded (i.e. where a photo overlapped the edge of the sample). In each case the whole sample was covered at a magnification of x40 (typically 40 photos), while images were obtained for ~10 representative areas at a magnification of x100.

A variety of textural parameters were then determined, including: i) the proportion of each iron-rich phase (Kamacite-Taenite and Troilite), ii) the length of metal-sulphide contacts, iii) the shape (circularity), iv) size, and size distribution of grains, and v) the average distance between grains. Individual procedures for each of these measurements are detailed below.

Results

Proportions of iron-rich phases

The proportions of iron-rich phases in each sample were quantified using grey-scale histograms obtained from the treated digital photographs obtained at a magnification of x40 (e.g. Fig.1.2). In the example illustrated in Fig.1.2, it may be seen that there are four dominant regions which contribute to the overall picture, with the most intense region being that in the range of grey-scale 60-100.

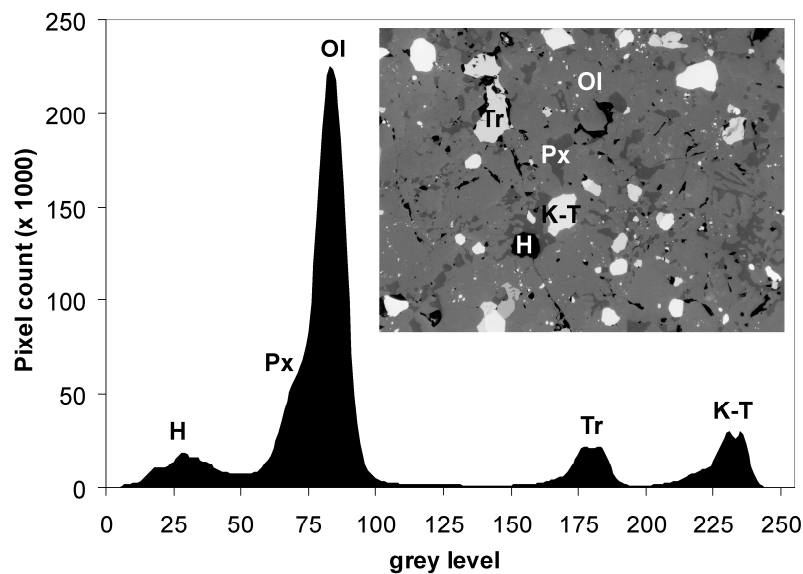


Figure 1.2: Grey levels histogram of a threatened picture of Kernouvé (H6). Level 0 corresponds to the black level and level 255 to the white. This kind of diagram provides all information to distinguish and quantify phases present in our samples. Note that sulphides and metals correspond to the two whiter peaks. K-T: Kamacite-Taenite (FeNi), Tr: Troilite (FeS), Ol: Olivine, Px: Pyroxene, H: Holes due to picking.

In detail, there are clearly two contributions to this peak, with a prominent shoulder at grey-scale levels of 60-75. Comparison with mineralogical observations under the optical

microscope demonstrates that this shoulder is associated with pyroxene, the dominant peak at 75-100 being associated with olivine. The intensity at darker grey-scale (levels 0-40) is associated with holes and fractures in the glass slide (possibly generated during polishing), while the two groups of light peaks at levels in the range 175-195 and 210-240 correspond to Troilite (FeS) and Kamacite-Taenite (FeNi) respectively. Relative and absolute proportions of the latter two groups of peaks have been quantified (discarding holes) and summed for all images of a given sample to provide an estimate of the overall proportions (Table 1.1).

This exercise shows that the abundance of metal is always greater than that of sulphides, with a remarkably constant relative proportion of metal/(metal+sulphide) on the order of 65% (Fig.1.3). In terms of absolute surface proportion there is some degree of variability with metal+sulphide varying from 4.5 to 7%. On the other hand there is no systematic variation with petrological type (Table 1.1, Fig.1.3) indicating that such variations are most probably the result of the relatively modest sample sizes studied, and/or different amounts of preferential loss of soft iron-rich phases during sample preparation.

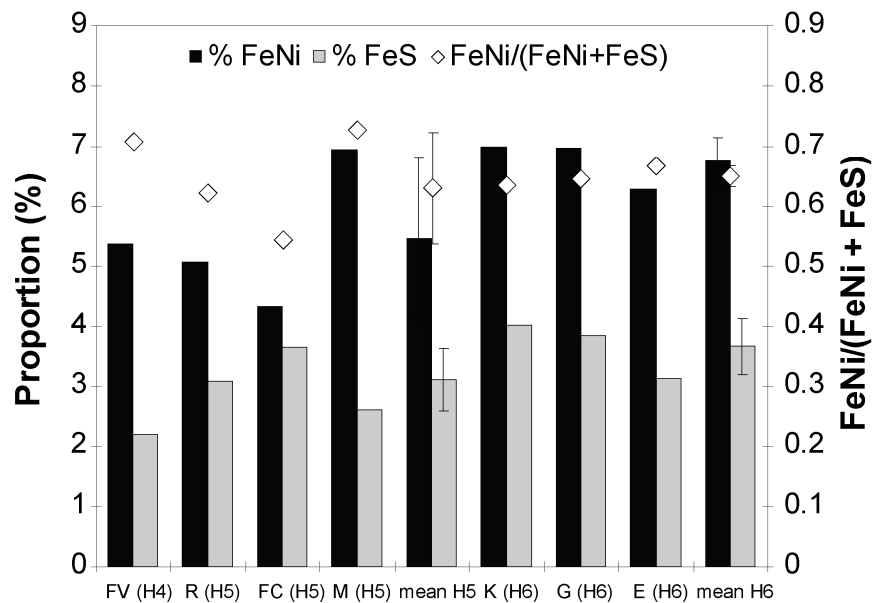


Figure 1.3: Proportion of iron-rich phases in each H-chondrites and corresponding ratio metal/sulphide (open diamonds). Note that the mean values do not evolved with metamorphism suggesting a non-segregation of phases. FV, R, FC, M, K, G, E correspond respectively to Forest Vale, Richardton, Forest City, Misshof, Kernouvé, Guareña and Estacado.

Given that we see no evidence for systematic loss or gain of iron-rich phases as a function of petrographic type, nor any evidence for differential loss of metal and/or sulphide, it will be assumed that each sample studied has a similar bulk composition and that all have behaved as closed systems during thermal metamorphism. As such, textural changes at the grain scale described below will be interpreted in terms of the differences in local temperature-time path. These grain-scale characteristics were defined on the higher resolution images obtained at x100, but in each case it was checked that the absolute and relative proportions of metals/sulphides were comparable to the bulk average of that sample derived from the x40 images. Finally, for Acapulco and Lodran, we obtain ~5% troilite for both, and 12% and 20% of metals respectively (Table 1.1).

Length of metal/troilite contact

One of the most obvious and striking features of the iron-rich phases is that they are intimately related in low petrographic types, but seemingly more independent at higher metamorphic grade. For this reason we have quantified the length of metal-FeS contacts per sample, defining the interfaces as a series of straight lines and measuring the sum of these lengths. To make a meaningful comparison between different samples, this length was then normalized to the surface area of (metal+sulphide) in the sample of interest.

When represented in this way, a significant trend of decreasing normalized contact length is observed with increasing metamorphism grade (Table 1.1, Fig.1.4). Furthermore, the primitive achondrites extend this trend, Acapulco having a lower contact length than the H6 samples, and Lodran the lowest normalized contact length of all samples studied. From the H4 Forest Vale to Lodran, normalized contact length decreases by an order of magnitude (Fig.1.4; Table 1.1).

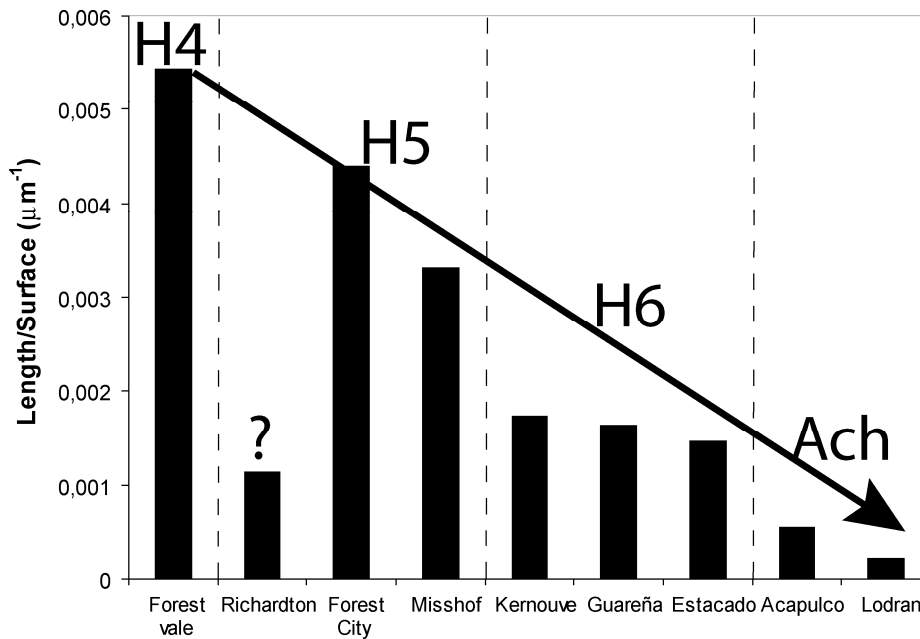


Figure 1.4: Evolution of the length of the metal/sulphide contacts with metamorphism. This length is normalized to the metal plus sulphide area. Note the large decrease of this parameter with metamorphism and when partial melting occurs. Note to the lower value for Richardton which is supposed to be a H5.

In detail, Richardton is an exception to the general trend with a low value of normalized contact length, despite being a H5 (Fig.1.4). It is also of note that variations within the H6 group are much smaller than those observed within the groups H4 + H5.

Dihedral angle

A textural parameter of interest when considering the connectivity of intergranular phases, such as metal or sulphide grains in an olivine matrix, is the dihedral angle. In the present context, this parameter is defined as the angle made by a metal or sulphide grain where it intersects a silicate-silicate grain boundary. For this exercise no difference was made between olivine and pyroxene (because they are difficult to unambiguously distinguish on grey-scale images), but the majority of angles measured concern metal-rich phases which intersect olivine-olivine contacts. On the other hand, distinction was made between sulphide and metal, with separate series of measurements made for each.

One problem encountered is that for samples of low metamorphic grade, close association of metal and sulphide makes it difficult to determine dihedral angle for a single Fe-rich phase, reducing the number of data points for these samples. For example, the number of measurable dihedral angles (per unit surface area) is almost four times higher for metal grains in H6 samples than in the H4 Forest Vale. The situation is less marked for sulphides, but there are nevertheless twice as many measurements per unit area for the H6 than the H4. Furthermore, data for individual samples of a given petrological type show no significant differences and have thus been summed to give an average for each metamorphic grade. Measured angles for both FeNi and FeS show a wide distribution, from 50 to 160°, with a broad maximum in the number of measurements for angles in the range 110 to 140° (e.g. Fig.1.5a-b).

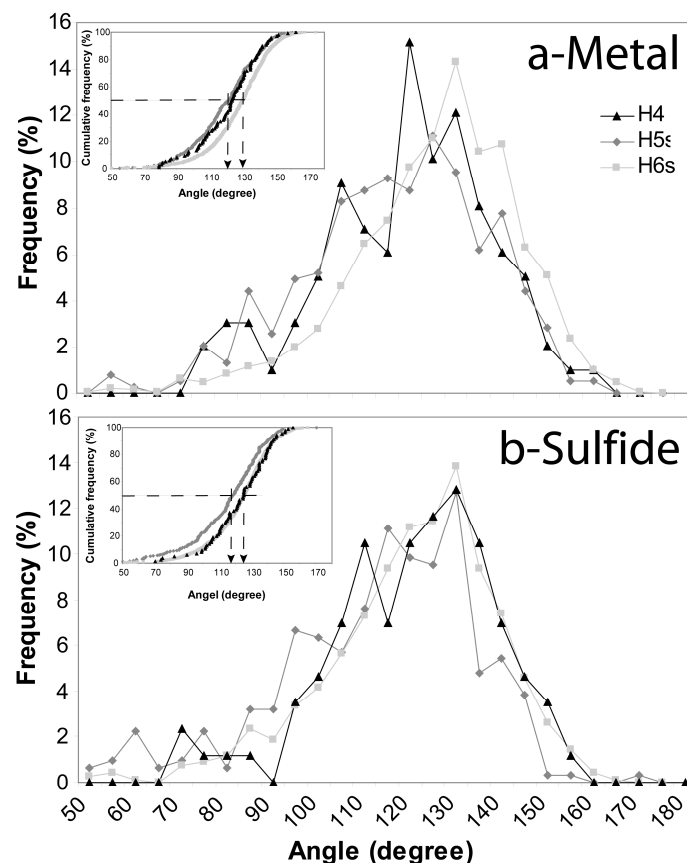


Figure 1.5: Evolution of dihedral angle distributions for (a) metal and (b) sulphides. Note that the distributions become more uni-modal for H6s, for both phases. And inset determination of true dihedral angle as the median of the set of data. These values are consistent with solid-solid dihedral angle and all are in a range of 125-135°. Note that there is no obvious evolution of this value between petrologic types.

For H4 and H5 samples, distributions are quite erratic, but significantly smoother for the H6 samples. However, there is no obvious evolution in this distribution between petrologic types. This is confirmed by consideration of the median value of the cumulative frequency (Fig.1.5a-b, inset), a parameter which should represent the true dihedral angle. For all petrographic types and for both metals and sulphides, this parameter has a value between 120° and 130° (Fig.1.5).

Grain shape and circularity

Minimization of free energy leads to a general tendency for minerals to reduce their surface to volume ratio, either at the scale of individual grains (leading to more rounded shapes, for example), or through longer length scale processes such as Ostwald ripening. With this in mind, the degree of non-circularity of individual grains has been quantified. For this purpose, the area (A_m) and the perimeter (P_m) of each grain of metal and sulphide have been

measured. Values of A_m were used to calculate $R_{eff} = \sqrt{\frac{A_m}{\pi}}$, where R_{eff} is the radius of the circle corresponding to the measured area A_m (in μm^2). The degree of non-circularity was

then calculated according to the equation: $\Delta C(\%) = \frac{(P_m - 2\pi R_{eff})}{P_m} \times 100$. A value for $\Delta C(\%)$ of

zero implies a perfect circle, increasing values implying grains that are less and less circular.

As for dihedral angle, results were combined for samples of each metamorphic grade.

Approximately one thousand grains of each phase in each petrologic type were measured, and a histogram of frequency versus ΔC plotted (Fig.1.6a and 1.6b for metal and sulphide respectively).

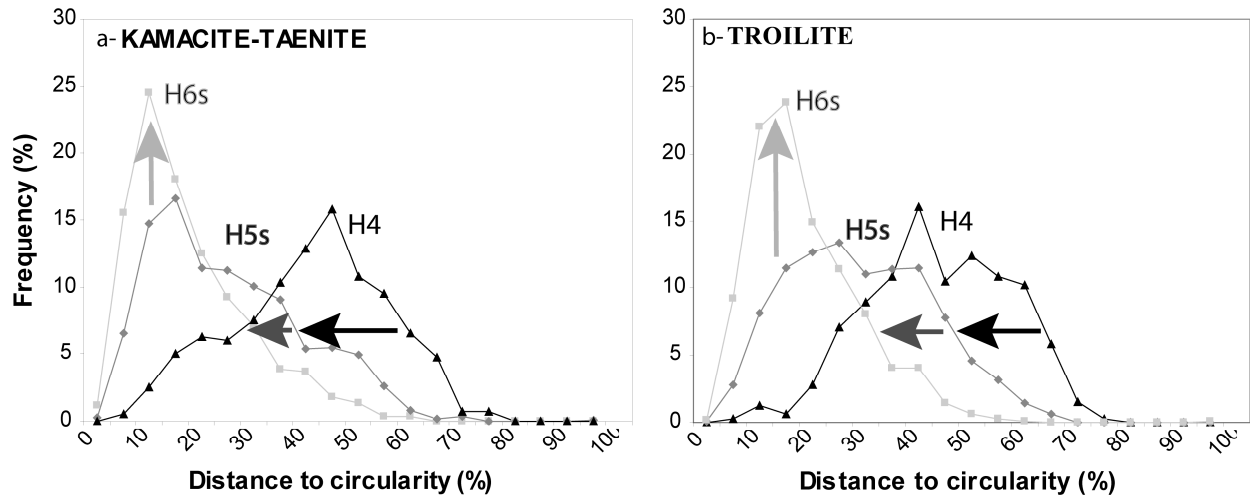


Figure 1.6: Evolution of circularity of metals (a) and sulphides (b) between each petrologic type. About 500 grains per sample have been measured. Note that in first time (H4-H5s) distributions move toward more circular grains (from $\delta C=50\%$ to $\delta C=20-30\%$) and then (H5s-H6s) the peak frequency appears. Equilibrium tends thus to be reached.

These diagrams show that both metal and sulphide evolve considerably in shape with the extent of metamorphism (Fig.1.6a-b). In detail, a wide range of values for ΔC is observed for the H4 Forest Vale, with a peak in abundance for grains having an ΔC of $\sim 40-50\%$ for both metal and sulphide. For H5 samples, metal grains show a much narrower distribution, with a well defined peak for shapes corresponding to a ΔC of $10-20\%$ (Fig.1.6a). On the other hand, grains of troilite have a wider spread in shape, but are nevertheless more circular than FeS grains in Forest Vale (Fig.1.6b). H6s chondrites contain grains that are even more circular than those of H5, approximately 60% of all metal and sulphide grains having a value for $\Delta C \leq 20\%$. Maxima in abundance are observed at values of ΔC of $10-15\%$ for metals (Fig.1.6a) and $15-20\%$ for sulphides (Fig.1.6b).

Grain size, and Crystal Size Distribution (CSD)

Large circular grains

Grain size is also expected to be sensitive to the degree of thermal metamorphism and this parameter has been considered in different ways. First of all, to extend the analysis

presented in the previous section, we have quantified the size of the largest grains that are approximately circular in shape ($\Delta C \leq 20\%$; Fig.1.7a-b, Table 1.1).

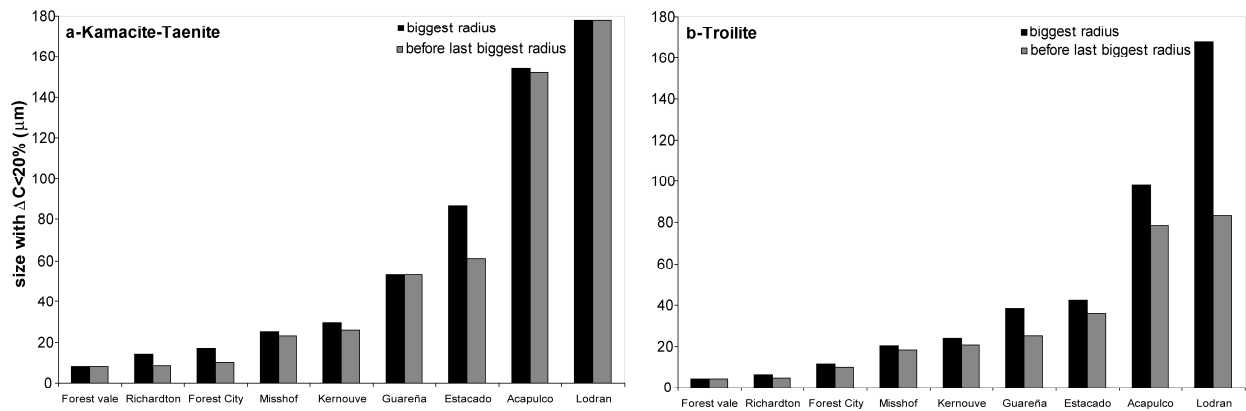


Figure 1.7: Evolution of the maximum radius of grains with a $\delta C \leq 20\%$ for metals (a) and sulphides (b). Both biggest and before last biggest grains are represented here in order to confirm trends observed. Note the linear trend for H-chondrites whereas grain size increase drastically for the primitive achondrites.

Although not a parameter which can be directly related to theories of crystal growth (see below) this parameter provides a quantitative measure of textural changes and it can be well defined for each of the nine individual samples studied. When considered in this way it is found that the largest approximately circular grains of metal are always bigger than corresponding grains of sulphide in the same sample, by a factor that is typically ~ 1.5 to 2. However, for the H-chondrites and for both metal and sulphide, the size of the largest (and second largest) grains increases with increasing degree of metamorphism, from 10 μm to 180 μm for metal (Fig.1.7a) and from 5 to 100 μm for sulphide (Fig.1.7b). Changes are particularly marked for the H6 samples, for which maximum circular grain size clearly increases in the order Kernouvé-Guareña-Estacado, while for the H4 and H5's size increases in the order Forest Vale, Richardton, Forest City, Misshof (Fig.1.7). The primitive achondrites are found to extend the trends defined by the H-chondrites, with Lodran having the largest circular grains of all the samples studied here (Fig.1.7; Table 1.1).

Crystal size distribution

Previous studies of the distribution of metal and sulphide grains in chondrites have been limited to the matrix of samples of relatively low metamorphic grade (*Kuebler and McSween, 1999, Benoit et al, 1998*), whereas the aim here is to highlight changes that occur with increasing metamorphism. At least 500 individual measurements were made on each sample, covering the widest possible range in size, from the largest grain in each section, down to grains with an R_{eff} of $\sim 1 \mu\text{m}$ (the limit of resolution of our digital photographs). Although crystal size distributions (CSD) can be presented in different ways (e.g. *Marsh, 1988*), we began by considering the log-normal distribution of crystal size, the most common representation for crystal-bearing terrestrial rocks. In these diagrams, the logarithm of the number of grains per unit of volume (n_v) is represented as a linear function of the grain size (R_{eff}). Grain-size was binned according to the method of *Saltikov (1967)* in which each decade of grain size is divided into 10 parts, each bin covering a range of size $10^{0.1}$ greater than the preceding one. As such, the range of size for each bin becomes larger as grain size increases, ensuring that each size class has a statistically significant number of measurements. The number of grains per unit volume (n_v) was calculated with the three-dimensional correction developed by *Higgins (1994)*, $n_v = \frac{n_s}{(0.64 \times R_{\text{eff}})}$ which consists of correcting measured two-dimensional distribution (n_s). In this representation, the number of grains per size interval of our samples is found to be a continuous function of grain size, smaller grains being more abundant than larger grains (Fig.1.8). This is true even down to the smallest sizes measured in this study ($\sim 1\mu\text{m}$). On the other hand, CSDs in this representation are clearly non-linear, being concave up for both Kamacite-Taenite (Fig.1.8a), and Troilite (Fig1.8b).

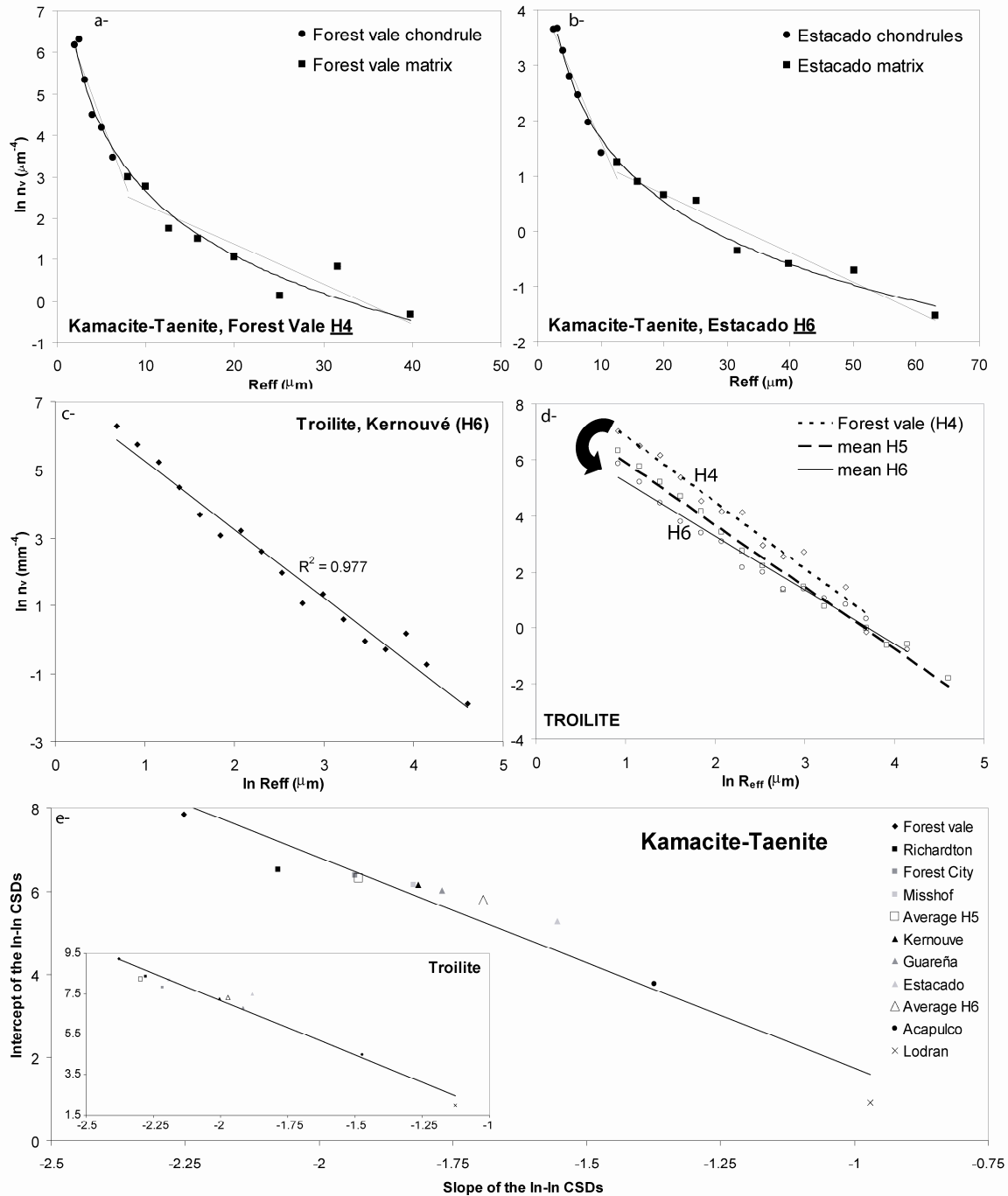


Figure 1.8: Crystal Size Distribution (CSD) in each sample studied. (a & b) represent Semi-logarithm diagrams of data for Kamacite-Taenite in Forest Vale (H4) and Estacado (H6) respectively. Note the presence of two straight lines suggesting the mixing of two populations: one from chondrules and the other from the matrix. Same observation is made for Troilite's grains. (c) represents a set of data of troilite's grains in Kernouvé (H6) in a Bi-logarithm graphic where data line up along a straight line. (d) evolution of the Bi-logarithm CSDs of Troilite with metamorphism. Note the rotation of CSD suggesting an Ostwald ripening mechanism. (e) evolution of slope and intercept of the Bi-logarithm CSDs for all samples for Kamacite-Taenite and troilite (inset). These diagrams show in fact the rotation of CSDs even within a same petrologic type and evolution is the same as described before, from Forest Vale (H4) to Lodran (Primitive achondrite) for metals and sulphides.

For this reason, we have also tested a log-log representation, in which CSDs are found to be straight lines (Fig.1.8c-d). This is the case for both iron-rich phases, not only for the H-chondrites, but also the primitive achondrites. These linear CSD's have the advantage that they may be simply described by a slope and intercept, providing a convenient basis for comparing different samples. In detail, systematic changes in the slope and intercept of these log-log CSD's are observed (e.g. Fig.18d for troilite), with rotation and flattening of the CSD with increasing degree of metamorphism, that is to say elimination of smaller grains at the expense of larger ones. This is true even at the scale of individual samples, for which the values of slope and intercept of log-log CSD's are found to be inversely correlated (Fig.1.8e; Table 1.1). Furthermore, the slope of the log-log CSD's decreases systematically in the order Forest Vale (H4), Richardton (H5), Forest City (H5), Misshof (H5), Kernouve (H6), Guareña (H6), Estacado (H6), Acapulco, Lodran (e.g. Fig.1.8e), exactly the same sequence observed based on largest circular grain size (Fig.1.7) and (with the exception of Richardton) that observed for the length of metal-sulphide contacts (Fig.1.4).

Average grain size and normalized grain size distribution

The measurements described in the previous section can be used to calculate average grain size, a parameter that (in contrast to the size of the largest circular grains) can be compared with theoretical calculations of grain-growth (see below). This exercise demonstrates that both metal and sulphide have significant and linearly correlated increases in average grain size that are a systematic function of metamorphic grade (Table 1.1; Fig.1.9). In detail, metal grains range in average size from ~8 μm in Forest Vale (H4) to ~50 μm in Estacado (H6), sulphide grains being typically a factor of 1.3 smaller (Fig.1.9a). In addition to consideration of the size of iron-rich phases, we have also used the number of individual iron-rich grains to calculate an average spacing of these phases (d_{spac}). This parameter is of interest as it may be considered a proxy for the average size of silicate grains (that we cannot measure because of a

lack of contrast of phase boundaries in reflected light), assuming that metal-rich phases occur at silicate grain boundaries. The parameter d_{spac} is also found to increase systematically with metamorphic grade, and to be linearly correlated with average metal/sulphide grain size in individual samples (Fig.1.9b), although these linear correlations do not pass through the origin (Fig.1.9).

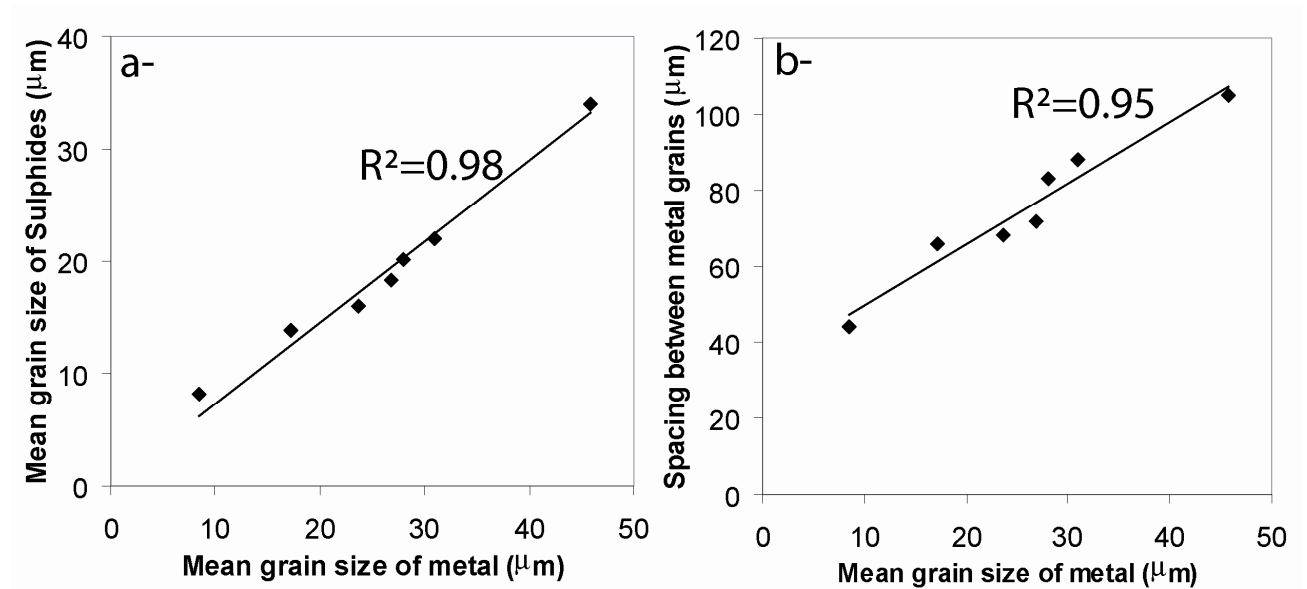


Figure 1.9: a-mean grain size of metal vs. mean grain size of sulphide and b-mean grain size of metal vs. spacing between metal grains (~size of olivine). Note for a-slope is near one suggesting a common mechanisms of grain growth, maybe due to the grain growth of olivines (b-).

To provide further insight into crystal growth in these samples, we have also plotted the normalized frequency (in area) as a function of the ratio d/d_{mean} , both on a logarithmic scale (Fig.1.10a), and a linear scale (Fig.1.10b).

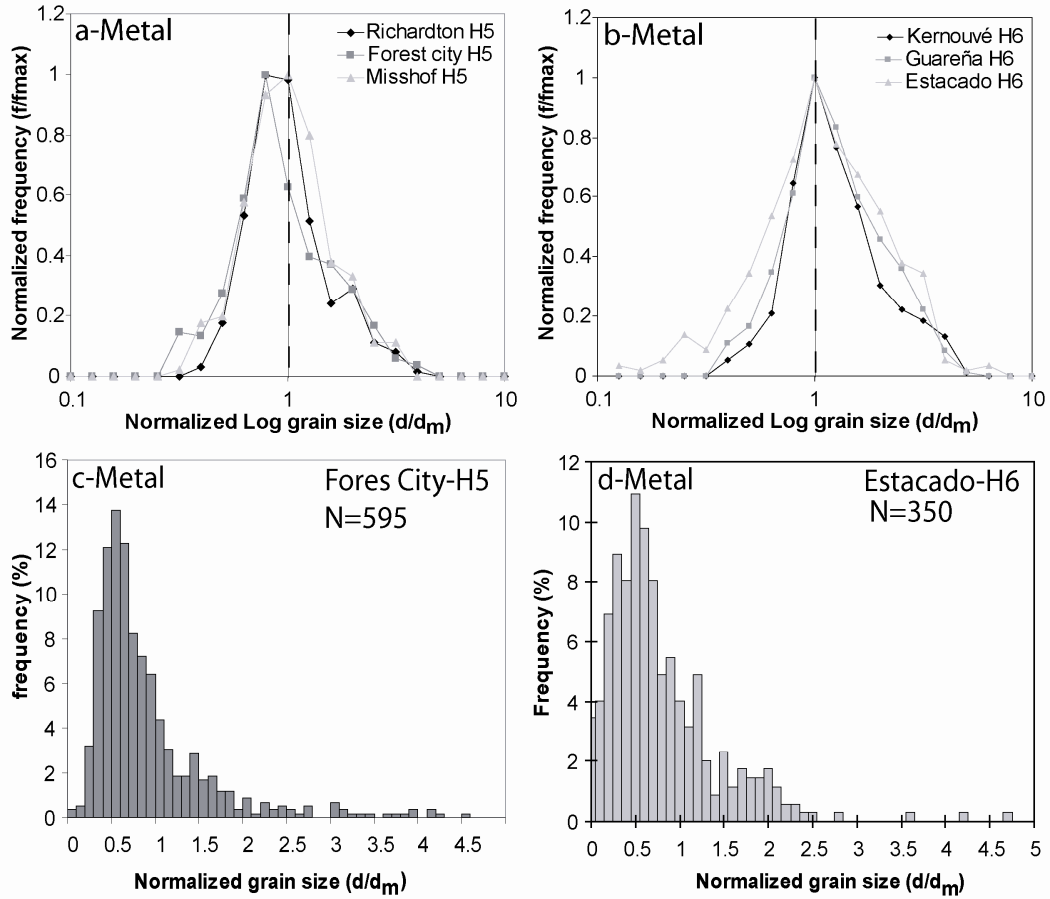


Figure 1.10: Grains size distributions of metal in H5 and H6. a-b-show that distributions are time independent in a logarithm representation. c-d-shapes of these distribution represented in a linear x-scale could provide information on the mechanism of grain growth of metal.

These figures show that in all individual samples, iron-rich phases have a log-normal distribution centred near 1, and that this distribution does not evolve from one sample to another, despite the fact that mean grain size is variable. On the linear x-axis scale (Fig.1.10b), data for individual samples show that for both H5 and H6 samples, there is a maximum in frequency for sizes in the range $0.5-0.6 d/d_{mean}$, and that the largest grains have sizes that extend up to values $3.5-4.5$ times d/d_{mean} . The implications of these results will be discussed below.

Chapitre 1 : Textures des phases opaques dans les météorites

Name	Proportion (vol%)		Normalised length of FeNi-FeS contact (μm^{-1})	Maximum grain size with $\delta\text{C}\% < 20\%$		slope of CSDs		Intercept of CSDs		Distance between grains of metal (μm)	grain size of metal (FeNi) (μm)	Mean grain size of FeS (μm)
	Kamacite-Taenite (FeNi)	Troilite (FeS)		Kamacite-Taenite (FeNi)	Troilite (FeS)	Kamacite-Taenite (FeNi)	Troilite (FeS)	Kamacite-Taenite (FeNi)	Troilite (FeS)			
H4												
Forest Vale	5.37	2.2	0.0054	8.12	4.47	-2.252	-2.377	7.834	9.236	44	8,5	8,1
H5	5.45±1.35	3.12±0.52	0.0029±0.0017	18.75±5.59	12.72±7.20	-1.944±0.127	-2.229±0.045	6.349±0.186	8.141±0.267	69±3	22,6	16,1
Richardton	5.07	3.09	0.0011	14.17	6.20	-2.077	-2.28	6.511	8.367	66	17,2	13,9
Forest City	4.33	3.65	0.0044	17.11	11.50	-1.933	-2.216	6.391	7.847	68	23,7	16
Misshof	6.95	2.61	0.0033	24.98	20.45	-1.823	-2.192	6.146	8.209	72	26,8	18,3
H6	6.75±0.40	3.66±0.47	0.0016±0.0001	56.58±28.85	34.93±9.54	-1.714±0.138	-1.934±0.063	5.823±0.475	7.185±0.348	92±11	34,9	25,4
Kernouvé	6.99	4.01	0.0017	29.57	24.11	-1.814	-2.004	6.163	7.251	83	28	20,1
Guareña	6.97	3.84	0.0016	53.20	38.46	-1.771	-1.916	6.025	6.809	88	31	22
Estacado	6.29	3.13	0.0015	86.97	42.18	-1.556	-1.882	5.28	7.495	105	45,8	34
Primitive Achondrites												
Acapulco	12	5	0.0006	154.28	97.85	-1.374	-1.473	3.772	4.468			
Lodran	20	5	0.0002	178.16	167.92	-0.97	-1.127	0.916	1.992			

Table 1.1: Textural parameters data determined in this study

Discussion

Correlations between textural parameters and the length scale of textural evolution.

Comparison of metals and sulphides.

Figures 1.5, 1.6, 1.7, 1.8 & 1.9, all point to the fact that metal and sulphide grains show similar variations in textural characteristics in response to thermal metamorphism. Furthermore, Figure 1.9 would suggest that not only is there a positive correlation between the average size increase of metals and sulphides, but that the relative size increase is identical in both cases (i.e. regression of the data of Figure 1.9a passes through the origin). To extend this comparison we have also compared the size increase of the largest circular grains (Fig.1.11a) and the slopes and intercepts of log-log CSD's (Fig.1.11b) for metals and sulphides.

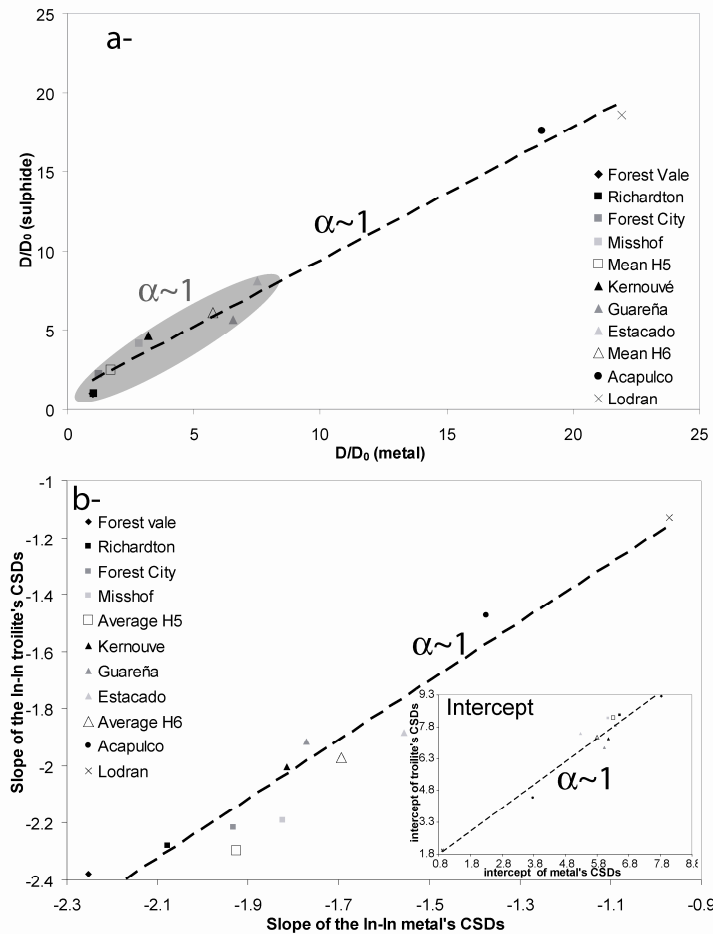


Figure 1.11: Correlation between phases of the textural parameters. (a) biggest and most spherical grains ($\delta C \% < 20\%$) of metal as a function of those sulphides. Here we used the representation of D/D_0 where D_0 is the maximum size of Forest Vale (H4). Note the straight line defined by the data with a slope of one. (b) slope of the CSDs of troilite vs. slope of the CSDs of metal for all samples and inset the intercept of the CSDs of troilite vs. intercept of the CSDs of metal. Here again slopes are near to one even if for the intercept it is less defined (due to the number of grains counted). These slopes of one suggest a common and similar mechanism for the textural evolution of the iron-rich phases.

In all cases, not only is there a linear correlation between the data for sulphides and metals, but the slope is 1 implying identical modifications as a variation of thermal history. Interestingly, these correlations also extend to the primitive achondrites Acapulco and Lodran, consistent with a parent body sharing chemical and textural characteristics to the H-chondrite parent body.

Textural parameters and their characteristic length scales.

In very general terms approach to textural equilibrium depends on the length scale over which material transport is required. In light of this concept, it is of interest to note that the

textural parameters measured here can be divided into four groups of different characteristic length scale. From the shortest to the longest we have: Dihedral angle (length scale of transport = ~microns), grain circularity (length scale of transport on the order of tens of microns), elimination of metal-sulphide contacts and separation of these grains (length scale of transport up to hundreds of microns) and variations of grain size in a population of dispersed grains (length scale of transport greater than hundreds of microns). With this in mind, the fact that there is no discernable difference in dihedral angle between H4, H5 and H6 (Fig.1.5) may be simply interpreted to be the result of local textural equilibrium, even for the H4 sample. On the other hand, circularity shows a significant change between type 4 and type 5, but less change between types 5 and 6 (Fig.1.6). The situation is similar for the length of metal-sulphide contacts (Fig.1.4) except that there is a more significant variation between H5 and H6, but no discernable variation between individual H6 samples. Comparison of circularity and metal-sulphide contact data would therefore suggest that the approach to equilibrium is more difficult for the case of metal-sulphide segregation, but that equilibrium is nevertheless reached for H6 samples. This conclusion is consistent with the relative characteristic length scales mentioned above.

Finally, crystal growth and variations of CSD show somewhat contrasting behaviour to the previous parameters, with little variation for H4/5, but significant variations among samples of the H6 group and/or primitive achondrites. This contrast may be conveniently illustrated by the covariation of metal-sulphide contact length and the size of largest circular grains or slope of the log-log CSD (e.g. Fig.1.12).

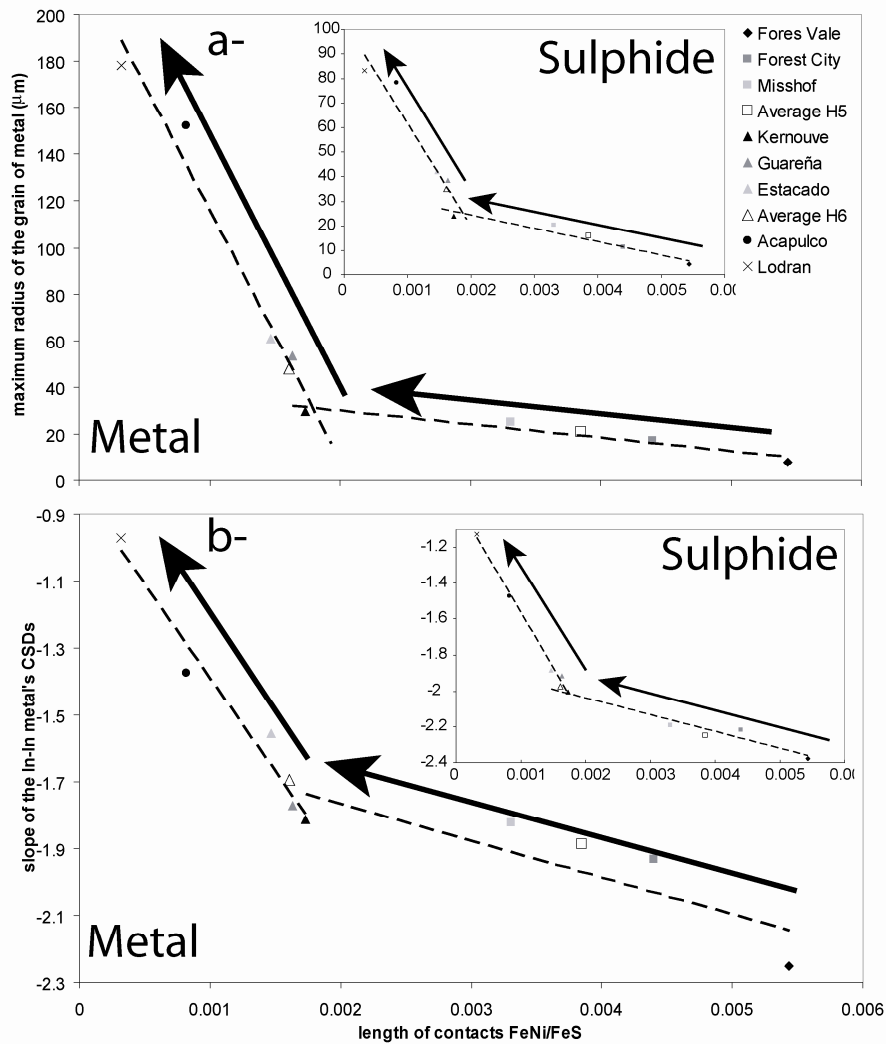


Figure 1.12: Correlation between textural parameters. (a) biggest most spherical grains ($\delta C\% < 20\%$) of metals as a function of the length of contact FeNi-FeS and inset, same representation for sulphide. (b) slope of the CSDs of metal vs. the length of contact FeNi-FeS and inset, same representation for sulphide. Note that for both cases, there is a change of slope for the H6s and the two primitive achondrites suggesting that textural parameter are more or less active according the temperature. Note also that data of Richardton are not represented because its value for the length of contact is not consistent with the others.

These observations are consistent with the idea that variations in crystal size distribution are not activated by the metamorphic conditions corresponding to H4/5, that the process begins to be active for H6 samples, but that equilibrium is never reached. Indeed, the fact that Acapulco and Lodran extend the trends (e.g. Figs.1.7, 1.8, 1.11) (despite different proportions of metals and sulphides) highlights the fact that inter-grain textural changes continue to take place at temperatures well above those experienced by the H-chondrites.

Overall, first order changes in textural parameters of different length-scale can therefore be rationalized in terms of thermal history, assuming that samples of increasing metamorphic grade experienced increasing temperatures and/or time at maximum temperature. This point will be treated in more detail below, in light of the fact that quantitative estimates of temperature-time path are available (e.g. Monnereau et al., see annexe).

Implications of grain-size distributions

Initial grain size distributions

One striking feature of our results is that all crystal-size distributions show strongly concave variations on a log-linear representation (Fig.1.8a, 1.8b). This is in strong contrast to typical size distribution of silicates in crystal-bearing rocks, which are generally linear, with or without a down-turn for the smallest measured sizes (e.g. Marsh, 2008; Higgins, 1996). Log-linear CSD's have also been observed in experimental studies under conditions of continuous cooling (e.g. Pupier et al., 2008), confirming that such behaviour is typical during crystallization, and consistent with a simple control by the competing effects of nucleation and growth. Non-linear log-normal CSD's have been described in certain rocks, and have been discussed in terms of mixing of two or more populations of distinct grains (*Higgins, 1996*). Given that the non-linear shape is common to all samples studied here, the origin of this behaviour is to be found in the least metamorphosed samples (i.e. H4). Close inspection of Forest Vale is consistent with the idea of two populations of grains as it is found that smaller grains of metal and sulphide are systematically associated with chondrules, while larger metal-rich grains occur in the matrix (see Fig.1.1). In this case, it is possible that the apparent concave CSD is in fact a combination of two linear segments, as illustrated qualitatively in Fig.1.8a-b. On the other hand, the fact that these two segments line-up so well in a log-log plot (Fig.1.8c-d) may imply that there is some other fundamental control on the

size distribution of metal-rich grains in unmetamorphosed ordinary chondrites, for example, associated with nebular sorting processes (e.g. *Kuebler & McSween., 1999; Benoit et al., 1998*). In any case, irrespective of the origin of the initial CSD, metamorphism clearly leads to changes in the grain-size population, and we will now consider the details of how those changes occur.

Grain growth mechanisms

Grain growth has clearly taken place during thermal metamorphism of the H-chondrite parent body, as illustrated in Figures 1.7, 1.8, 1.9 and 1.11. Understanding the quantitative details of these variations is outside the scope of the current paper, but nevertheless, some insight into growth mechanisms can be provided by the details of grain-size distributions. For example, the fact that (for both metals and sulphides) the variation of normalized frequency (in area) as a function of the logarithm of the ratio d/d_{mean} (Fig.1.10a-b) has a peak near 1 and a shape that is more or less identical for all individual samples, clearly points to what is known as Normal Grain Growth (e.g. Hillert, 1965; Atkinson, 1987). In this case, grain size may be described by the equation:

$$d^n - d_0^n = kt, \quad (\text{Eqn 1})$$

where d is the grain size at time t , d_0 is the initial grain size, k is a temperature dependent constant ($k = k_0 \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$, where Q is an activation energy, and R the gas constant), and n is a constant known as the growth exponent. Different values of n may be related to different growth mechanisms, although more than one mechanism can give rise to the same n (Brook, 1976). In the absence of time constraints or experimental data directly relevant to the H-chondrites, it is not possible to predict the value of n , although we note that Yoshino and Watson (2005) described growth exponents between 3 and 6 for iron-sulphide growing in melt-poor spinel lherzolite.

Despite this lack of knowledge, constraints on growth mechanism can nevertheless be provided by consideration of frequency-size distributions (i.e. Fig.1.10c-d). Comparison with models of the literature (described in detail in chapters 3 & 4), shows that a maximum frequency for d/d_{mean} of 0.7-0.9 and values of $(d/d_{\text{mean}})_{\text{max}}$ in the range 3.5-4.5 are most consistent with either: i) growth of metals/sulphides by diffusion along silicate grain boundaries (of Fe, Ni or S) or, ii) growth due to grain boundary migration of silicates which push interstitial metal-rich grains to move closer and eventually coalesce (e.g. *Yoshino & Watson, 2005; Ohuchi 2007*). The fact that sulphide and metals show such remarkable correlations in their textural changes (e.g. Fig.1.9, Fig.1.11) would argue for a control on growth that is independent of phase chemistry, leading us to prefer the idea of coalescence limited by the migration of olivine grain boundaries. Furthermore, this latter mechanism is associated with a value of n greater than 4 (Takajo, 1984), typical of the growth described by Yoshino and Watson (2005) for melt-poor samples, in contrast to the diffusion-related mechanism which should have an n of 2 (Lifshitz et Slyozov, 1961 and Wagner, 1961). Experimental exploration of this issue is the subject of the following chapter.

Refinement of scales of metamorphism, and quantitative links to thermal models

Metamorphic scale and thermal history

The petrographic classification of ordinary chondrites is based upon first order changes in mineralogy, such as the appearance and growth of plagioclase (*Van Schmus and Wood, 1967*), diopside, phosphate (*Van Schmus and Ribbe, 1969, Grossman and Brearly, 2005*) and chromite (*Rubin, 2003*). More progressive features such as the number of identifiable chondrules have also been discussed (e.g. *Rubin, 2000; Rubin et al. 2001*), but are difficult to quantify. On the other hand, the data presented here point to the fact that the textural characteristics of metal-rich phases show large variations that would appear to correlate with metamorphic grade. Furthermore, for a number of different textural parameters (e.g. Fig.1.4,

Fig.1.7, Fig.1.8), samples are consistently ordered from Forest Vale (H4), through Richardton (H5), Forest City (H5), Misshof (H5), Kernouve (H6), Guareña (H6), Estacado (H6), to Acapulco and Lodran.

From a practical point of view, the opaque phases therefore offer an opportunity to empirically refine the scale of thermal metamorphism for metamorphic grades 4-6 (at least for the H-chondrite parent body), in a similar way to the use of bulk thermo-luminescence, cathodoluminescence, Co in metal, or homogeneity of olivine that are used to subdivide the unequilibrated type 3 class into type 3.0 to 3.9 (e.g. *Sears et al., 1980; Sears et al., 1990; Affatalab and Wasson, 1980; Huss et al., 1978; more details in Huss et al., 2006*). For example, the variation of metal-sulphide contact length provides a potentially sensitive marker of the degree of metamorphism for H4-H5 samples (e.g. Fig.1.4). However, the fact that Richardton does not follow the general trend would imply that caution should be taken, and metal-sulphide contact lengths not considered in isolation. At the other extreme, the size of the largest circular grains would appear to be a sensitive function of degree of metamorphism for the H6 samples (Fig.1.7), although use of this parameter may be potentially compromised by small sample size and/or local representativity.

Thus, while our data point to various ways to quantify fine-scale variations in metamorphic grade, care must be taken to select textural features that are relatively simple to measure, reproducible, and insensitive to small degrees of shock and/or alteration. In light of these constraints, and the variations observed in our study, mean grain size will be the focus of attention in the following discussion. Furthermore, although empirical correlations are of interest, the H-chondrites offer a unique opportunity to explore the links between grain size and thermal history, as described below.

Parent-body thermal structure and the case of the H-chondrites

As alluded to in the introduction, rapid accretion of rocky bodies in the early solar system can lead to thermal metamorphism and/or partial melting if there are sufficient concentrations of short-lived radioactive elements such as Al^{26} or Fe^{60} . In this case, local temperature-time paths are controlled by the competing effects of internal heating (by radioactivity), and conductive cooling to the surface (e.g. Miyamoto et al., 1981). In the absence of partial melting, the body will have an onion-shell structure, with samples of lower metamorphic grade coming from closer to the surface. In detail, external regions are characterised by variable maximum temperature (T_{max}), but the time spent near T_{max} is approximately constant. In contrast, the central fraction of the body experiences a constant maximum temperature, but is held at that temperature for an increasingly long period of time as the centre of the body is approached (see discussion in Monnereau et al., annexe). Interestingly, the transition between these two regimes (variable T_{max} and constant duration vs. constant T_{max} and variable duration) would appear to correspond almost perfectly to the limit between type 5 and type 6 (Monnereau et al., in prep).

Within the framework of this idea, the depth within the parent body appears as a simple single parameter which should be correlated to integrated thermal history. In this respect, the fact that thermochronological constraints are available for five of the samples studied here: Forest Vale (H4), Richardton (H5), Kernouvé (H6), Guareña (H6) and Estacado (H6), allows us to make quantitative comparisons between crystal size and inferred depth within the original parent body. Values of depth (normalised to the total radius of ~130km) are taken from Monnereau et al. (in prep), and compared with the average size of metal grains and the average spacing of metal grains (a proxy for the size of average silicates) measured in this study. This comparison shows remarkable linear correlations in both cases (Fig.1.13a and b respectively).

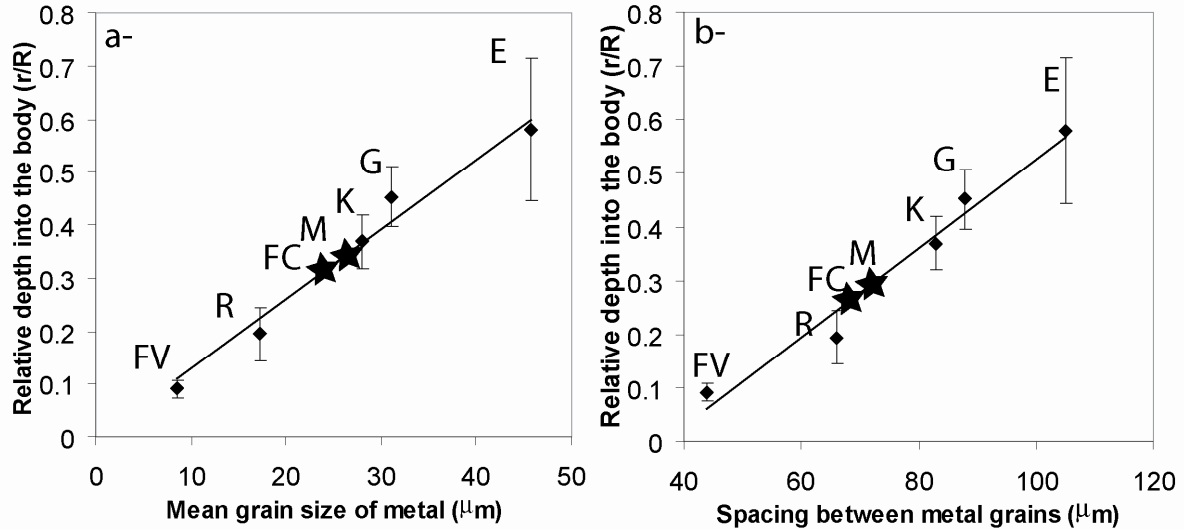


Figure 1.13: Correlation between textural parameters and the depth (r/R) of each sample in a hypothetical parent body. a-case of the mean grain size of metal grains. b-case of the average distance between grains of metal. In both cases, there is good linear trend suggesting that textural evolutions are strongly dependent of the thermal history of the parent body. For the two samples which are not dated, it is possible to estimate where they are coming from.

In light of these simple correlations, it is worth assessing to what extent such behaviour is to be expected. For this purpose, an optimised thermal model of Monnereau et al. (in prep) has been used (see caption to Fig.1.14), and two end-member scenarios have been considered to assess the consequences of local heating. In the first, we calculate the variation of an integrated characteristic diffusion length (along local temperature-time paths) as a function of depth. If an equation describing the temperature dependence of diffusion coefficient is assumed, then increments of the product $D_{(T)} \cdot t$ can be calculated for discrete time steps, then summed over the whole temperature-time path. The square root of this sum is thus a measure of diffusion length. To provide an example, the equation describing Mg-Fe interdiffusion in olivine has been used (Dohmen et al., 2007), but any Arrhenian equation with an activation energy of several hundred kJ/mol will provide a similar result if normalised to the diffusion length calculated for the centre of the body. The results of this calculation are illustrated in Fig.1.14a, where it may be seen that, for the depth range over which samples are

implied to come from, there is indeed a linear correlation between integrated local diffusion length and depth within the body.

As a second example, we have considered an equation for normal grain growth (equation 1), but with a growth exponent of 5. Once again, to provide a real context, we have used the equation (with $n=5$) proposed by *Nichols et al. (1991)* to describe olivine grain growth in porous aggregates. If a small initial grain size is assumed ($1\mu\text{m}$), then predicted size with depth does not follow a linear trend (Fig.1.14b). On the other hand, in this case, alternative assumptions concerning the initial grain size can lead to approximately linear variations in size over the depth range concerned by the samples Forest Vale to Estacado (Fig.1.14b).

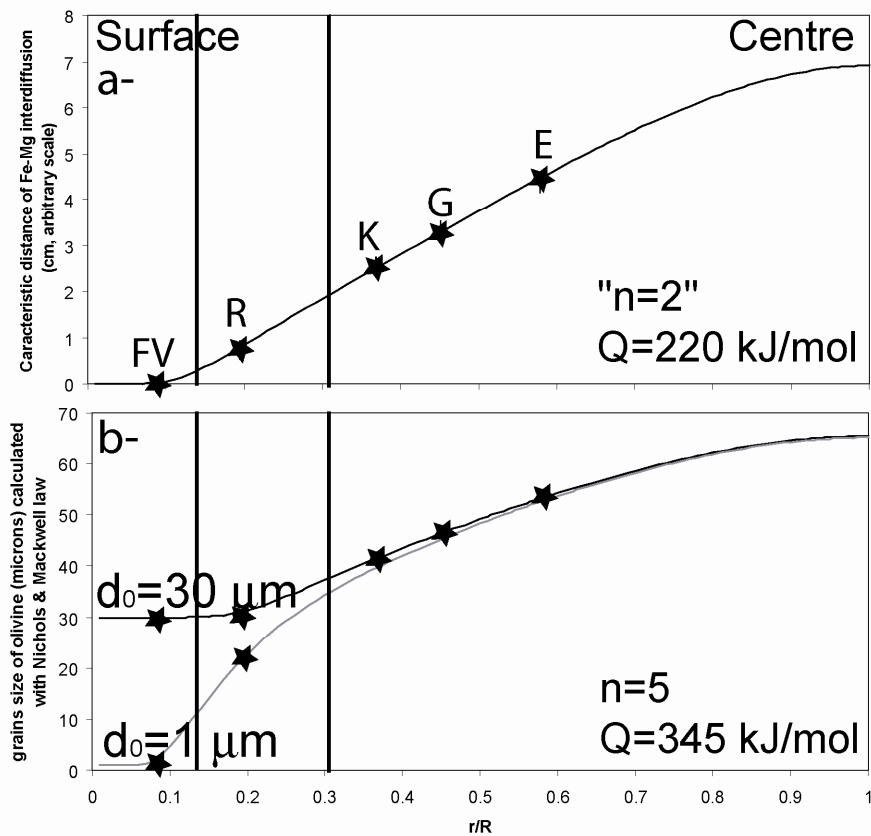


Figure 1.14 : a-calculation of characteristic distance of Fe-Mg interdiffusion in olivine, inside the parent body of H-ordinary chondrites. b-calculation of evolution of mean grain size of olivine inside the body. In the range of our samples, linear trend can be considered.

These two examples therefore illustrate that textural properties with typical temperature-time dependencies (i.e. Arrhenian temperature dependence and time dependencies with exponents in the range 2 to 5) are perfectly capable of showing variations that correlate linearly with depth within the parent body, at least for the depth range sampled by our H-chondrites. In detail, outside of this range, some non-linearity may be possible. Indeed, in light of these figures, it is apparent that textural properties should be considered as a function of the y-axis of Figures 1.14a-b, rather than depth. However, use of equation 1 has the disadvantage that some assumption must be made concerning initial grain size. On the other hand, use of a generic diffusion length is both physically based and produces the observed linear correlation with measured grain sizes. Furthermore, an upper limit to the diffusion length can be defined (i.e. that in the centre of the parent body), such that normalisation to that value results in a scale running from 0 to 100. This normalised scale of characteristic diffusion length (d_{metam}) is of considerable interest as it represents a quantitative and continuous measure of the degree of thermal metamorphism, extending to the centre of the body. Furthermore, the limits between H4/5 and H5/6 on this scale can be derived from the thermal models of Monnereau et al. (in prep), giving values of 5 and 30 respectively (Fig.1.15).

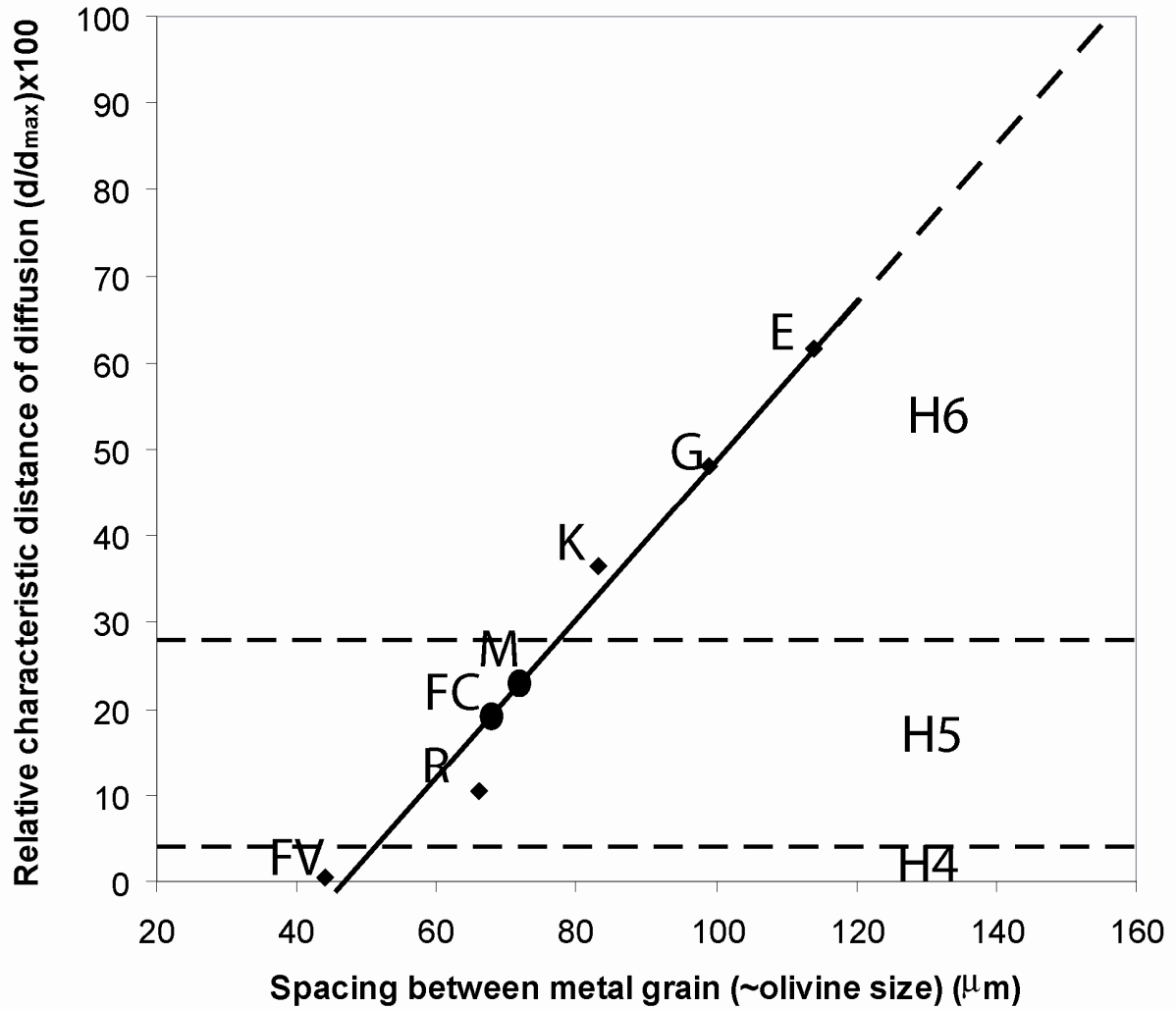


Figure 1.15: Relative characteristic distance of diffusion as a function of spacing distance between metal grains. With this, refinement of the metamorphic scale is possible. With the value the spacing distance, we can find a value of characteristic distance of diffusion. This value reveals the new degree of metamorphism. For example, Estacado (H6:60).

Correlation of d_{metam} with measured parameters such as the spacing of metal grains (e.g. Fig.1.15), therefore provides a means to determine d_{metam} from petrographic observations alone. Although of no use for type 3 samples, and probably of limited use for H4, this method provides a way to refine the metamorphic scale for H5 and H6 samples, allowing not only interpolation between known data points, but also extrapolation to the centre of the parent body (Fig.1.15). For example, two samples studied here have not been the object of

thermochronological studies (Forest City and Misshof), but they can be inferred to be slightly more metamorphosed than Richardton, approaching the limit between H5 and H6.

From a practical point of view, we suggest adding the value of d_{metam} to determinations of petrographic type (at least for types 5 and 6) to provide a finer scale indication of the degree of metamorphism. For example, the six H5 and H6 samples studied here could be referred to as: Richardton (H5:15), Forest City (H5:20), Misshof (H5:25), Kernouvé (H6:35), Guareña (H6:50), and Estacado (H6:60).

In any case, this method provides the possibility to build up a statistical data base for the distributions of samples from within the original parent body, task that would be impossible based upon time-consuming thermochronological studies. Finally, this approach can also be potentially extended to the case of the other ordinary chondrite groups (i.e. L and LL). This is of interest as those groups do not show thermochronological constraints consistent with an onion-shell model. However, isotopic age constraints are frozen in upon cooling, and the lack of a consistent story may simply reflect that the original parent bodies were disrupted before cooling was complete. On the other hand, textural properties of opaque phases are more or less frozen at the highest temperatures reached, and a study such as this may shed light on the range of thermal histories experienced by samples of the L or LL suites.

Conclusion

Textural characterisation of iron-rich phases in seven H-chondrites and two primitive achondrites shows the following features:

1. The length of contacts between metals and sulphides decreases with increasing degree of metamorphism, from Forest Vale (H4) to Estacado (H6) to Lodran (achondrite).
2. The value of dihedral angle is approximately constant for all petrologic types (~120-130°), this value taken to be representative of equilibrated solid-solid textures.

3. Grains of Kamacite-Taenite and Troilite become more spherical with increasing metamorphism, reaching a state that would appear to represent equilibrium for the H6 samples.
4. The size of the largest ~spherical grains (non-circularity $\delta C < 20\%$) increases strongly with metamorphic grade, variations being particularly strong within the H6 sub-group. Furthermore, the primitive achondrites Acapulco and Lodran extend these trends.
5. Grain size distributions represented in a log-log plot are linear, but slopes and intercepts of these CSD's are found to show systematic variations as a function of the degree of metamorphism. Samples may be classified in the order: Forest Vale (H4), Richardton (H5), Forest City (H5), Misshof (H5), Kernouvé (H6), Guareña (H6), Estacado (H6), Acapulco and Lodran (achondrites), an order that is identical to that observed for grain sizes.
6. Data for metals and sulphides show identical behaviour as a function of thermal metamorphism pointing to common mechanisms controlling their growth.
7. The variable behaviour of different textural parameters can be rationalized in terms of the different characteristic length-scales of material transport. For example, dihedral angle requires transport over the shortest distances and is thus rapidly at equilibrium. On the other extreme, properties such as CSD's which require transport over much longer length scales never reach equilibrium, even for H6 samples. These notions open the possibility to use different textural features to constrain fine-scale variations in the degree of metamorphism.
8. Independent thermal modelling may be used to constrain the depth of each sample in the original parent body. Comparison of this parameter with average grain size shows linear trends for both metal, sulphide and olivine (the latter inferred from the average spacing of iron-rich grains).

9. Based upon the notion of a characteristic diffusion length integrated along the local temperature-time path, a quantitative and continuous scale of thermal metamorphism is proposed.

Overall, the results presented here highlight the important consequences of thermal metamorphism on the textural properties of opaque phases, and the practical application of these variations. On the other hand, further work is required to constrain mechanisms of crystal growth, and to describe their temperature dependence. This will be treated in the subsequent chapters of this thesis, with the aim of quantitatively reproducing changes in grain size.

Acknowledgments

We want to thank B. Zanda, M. Denise from the Museum National d'Histoire Naturelle of Paris (MNHM) and S. Russell from the Natural History Museum (NHM) of London for the different samples we used for these analyses.

III-Conclusion

Dans cette étude, on a donc mis en évidence l'importance de l'évolution des textures des métaux et sulfures liés au métamorphisme thermique. Celles-ci évoluent progressivement quand le métamorphisme thermique augmente et permettent d'établir une classification plus précise des chondrites de types de H. En revanche, les mécanismes de ces évolutions ne peuvent pas être déterminés car le système est très complexe et les paramètres de température et de temps sont plus ou moins bien contraints. C'est dans cette optique que s'inscrit l'étude expérimentale décrite dans le reste du manuscrit. En particulier, on s'attachera à caractériser la croissance cristalline de métaux et silicate.

Chapitre 2 :

Vers une étude expérimentale :
Synthèse d'échantillons denses
polycristallins et polyphasés ; le
frittage.

I-Introduction

En sciences de la Terre, tout comme en science des matériaux (céramiques ou métaux), que ce soit pour des expériences de déformation, de croissance cristalline, de conductivité thermique ou électrique, d'ondes acoustiques, etc., il est indispensable d'avoir des échantillons les plus denses et les plus homogènes possibles. Cette étape primordiale pour tout expérimentateur rentrant dans l'une ou l'autre de ces catégories est connue sous le nom de FRITTAGE. Différentes techniques existent mais le principe général peut être appréhendé de la manière suivante.

I-1-Qu'est ce que le frittage

On ne s'intéresse ici qu'au frittage en phase solide, c'est-à-dire en dessous du point de fusion des matériaux.

Sous ce terme relativement simple de « frittage » se cache en réalité une multitude de processus physiques permettant d'obtenir un matériau cohérent à partir d'une poudre par l'action de la température $\pm$ la pression. L'application de conditions T et P appropriées permettent une densification progressive du matériau en fonction du temps passé sous ces conditions (*Fig.2.1*).

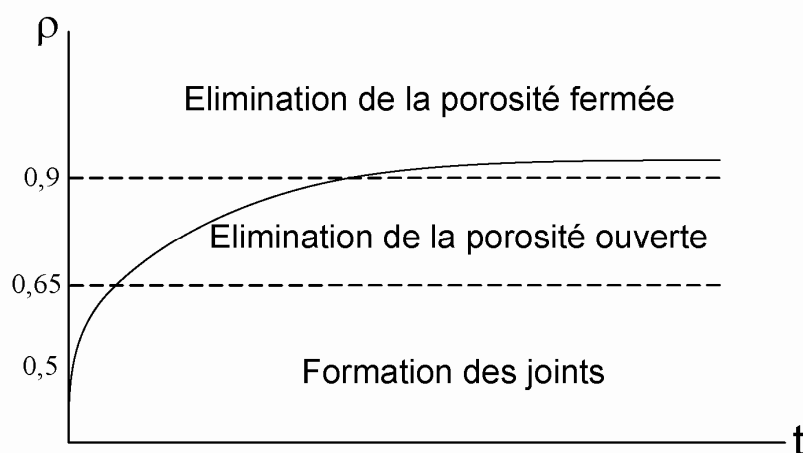


Figure 2.1 : Schéma très simplifié de l'évolution de la densité relative (ρ) d'un matériau à partir d'une poudre, à une température donnée et en fonction du temps (t).

Schématiquement, trois stades différents de frittage peuvent être distingués (*Fig.2.1*) :

i-entre 0.5 et 0.65 de densité relative, il y a élaboration de ponts entre les grains et formation de joints de grains, ii- entre 0.65 et 0.9, le squelette ainsi formé possède une porosité qui communique avec le milieu extérieur (porosité ouverte) et qui tend à diminuer jusqu'à ce que les pores se scindent et soient isolés et iii- enfin, entre 0.9 et 1 de densité relative, il y a élimination de cette porosité fermée. Ce processus est logarithmique avec le temps. La formation des ponts ou joints de grains se fait parce que le système tend à minimiser son énergie de surface. Il y a formation de joints quand il y a équilibre entre la tension superficielle du solide et du gaz environnant (~les pores). Cette étape s'accompagne d'un transport de matière vers les joints de grains qui peut être de natures variées (diffusion en surface superficielle ou en volume par exemple). Un mode de transport peut être privilégié selon la granulométrie, la température ou le temps considéré. L'élimination de la porosité, qu'elle soit ouverte ou fermée, dépend des mêmes paramètres que ceux cités ci-dessus. Cependant, elle est aussi en forte compétition avec la croissance des grains, qui est elle-même dépendante des mêmes paramètres. En d'autres termes, l'activation du frittage pour obtenir des échantillons denses passe par l'augmentation de la vitesse de densification par rapport à la vitesse de croissance des grains. Schématiquement, une température haute et une granulométrie faible favorisent la densification. En contrepartie, des grains trop fins vont croître trop vite et pouvoir piéger des pores qui ne pourront plus être éliminés. Il s'agit en réalité de trouver, pour un matériau considéré, le bon compromis entre tous ces paramètres (température, granulométrie, temps, vitesse de chauffage, présence d'autres phases, mise sous pression de l'échantillon, influence de l'atmosphère, etc.).

Finalement, le frittage n'est pas anodin dans une telle étude et nécessite la mise en place d'un protocole complexe, décrit ci-dessous, afin d'obtenir des échantillons utilisables pour la suite de l'expérimentation.

I-2-Le choix des matériaux de départ

Comme toujours, une étude expérimentale est utile surtout si tous les paramètres en jeu peuvent être contrôlés indépendamment les uns des autres. Il en découle naturellement que pour comprendre et quantifier les observations faites au *chapitre 1* sur des échantillons naturels et donc par définition complexes, il paraît indispensable d'étudier un système simplifié.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les météorites telles que les chondrites et certaines achondrites (Acapulcoites, Lodranites et Pallasites par exemple) sont le plus souvent des assemblages olivine ($\text{Mg}_x\text{Fe}_{(2-x)}\text{SiO}_4$ avec $x \geq 1.8$) + kamacite-taenite ($\text{Fe}_y\text{Ni}_{(1-y)}$ avec $0.3 \leq y \leq 0.9$) $\pm$ troilite (FeS) $\pm$ liquide silicaté lorsqu'il y a eu fusion partielle du matériau (par définition, uniquement pour les achondrites). Il y a ensuite tout un panel de phases accessoires telles que des phosphates, des plagioclases, des pyroxènes, des oxydes, des CAIs, du graphite, etc.

Dans cette étude, le choix s'est porté dans un premier temps sur les deux constituants majeurs de ces objets, olivine et métal. Par la suite, l'ajout d'un silicate fondu a été effectué. Finalement, on simplifie le système initial à n composants par un système bi- voir triphasé.

Dans cette optique, nous avons sélectionné les poudres commerciales suivantes :

- ✓ de la Forsterite Mg_2SiO_4 , Neyco S.A. (-325 mesh, 99% pure, $d \sim 3.22 \text{ g/cm}^3$).
- ✓ du Nickel Ni , Goodfellow (99.8% pure, $d \sim 8.9 \text{ g/cm}^3$).
- ✓ du Fer Fe , Goodfellow (99.0% pure, $d \sim 7.8 \text{ g/cm}^3$).

Les vérifications d'usage ont été réalisées sur ces poudres (*Fig.2.2*). Les diffractogrammes de chaque poudre ont été obtenus par un diffractomètre rayons X (G3000 INEL $\theta/2\theta$) émettant à une longueur d'onde λ égale à $1.78897 \text{ \AA}$. Ils montrent des pics fins témoignant de poudres bien cristallisées, et aucun pic « pollueur » n'apparaît pour les métaux (*Fig.2.2b-c*). En revanche, la forsterite (*Fig.2.2a*) montre un pic de MgO à $2\theta = 50.46^\circ$ (pic

principal du MgO) d'une intensité très faible (~3%). La granulométrie des poudres (*Fig.2.2d-f*) a été mesurée grâce au granulomètre laser *LS COULTER 100Q*, qui permet de quantifier la taille des grains entre 0.4 et 1000 μm de diamètre. Cette mesure est basée sur la diffraction de Fraunhofer. On constate que ces poudres commerciales ont des distributions de tailles de grains souvent très hétérogènes (jusqu'à 3 ordres de grandeur), polymodales et centrées sur des valeurs moyennes élevées, entre 10 (forsterite et fer) et 20 μm (nickel) de diamètre. Tout ceci n'est pas favorable au frittage des échantillons (*cf section I-2*) et nécessite donc un broyage des poudres (*cf section II-1-b*).

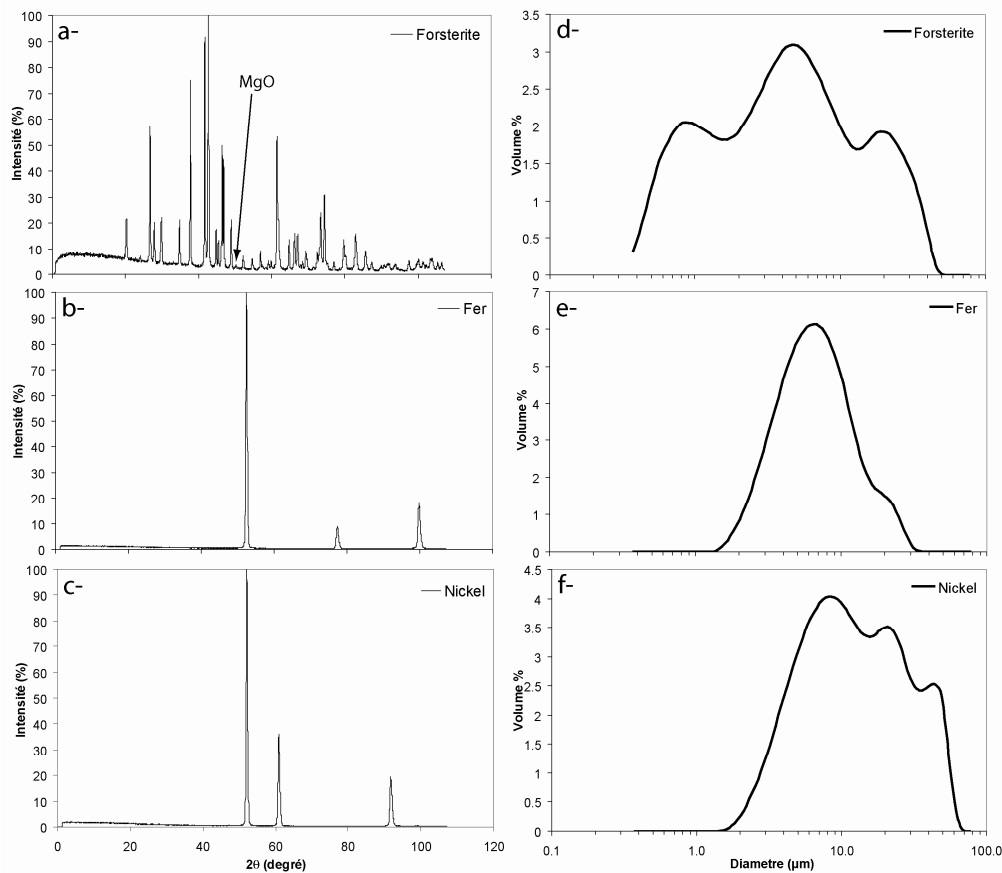


Figure 2.2 : Caractéristiques des poudres commerciales utilisées pour la synthèse des échantillons. a-c, Diffractogrammes des poudres de forsterite, fer et nickel. Noter la présence d'un petit pic de MgO dans la forsterite. d-f, Distribution de la taille des grains de chaque poudre. Les distributions sont polymodales et les moyennes plutôt élevées ($\geq 10 \mu\text{m}$). Un broyage des poudres est donc nécessaire afin de les homogénéiser.

Dans le cas de l'étude des systèmes avec silicate fondu, nous avons dû synthétiser nos basaltes synthétiques (haplobasalte), en équilibre avec la forsterite, et de compositions

Chapitre 2 : Frittage d'échantillons denses polyphasés et polycristallins

variables dans le système CAMS, ou CaO, Al₂O₃, MgO et SiO₂ (plus de détails dans le chapitre 4).

Finalement, les mélanges suivants (en volume %) ont été synthétisés soit en four à atmosphère contrôlée, soit par frittage flash (SPS) :

- Pour les systèmes biphasés :

-Fo:Ni (95:5) (SPS)

-Fo:Fe (95:5) (SPS)

-Fo:Ni (80:20) (SPS)

-Fo:Fe (80:20) (SPS)

-Fo:Ni (30:70) (1-atm)

-Fo:Fe (30:70) (1-atm)

-Fo:Ni (10:90) (1-atm)

-Fo:Fe (10:90) (1-atm)

- Pour les systèmes triphasés :

-Fo:Ni :Silicate Fondu (90:5:5) (SPS)

-Fo:Fe:Silicate Fondu (90:5:5) (SPS)

-Fo:Ni :Silicate Fondu (76:4:20) (SPS)

-Fo:Fe:Silicate Fondu (76:4:20) (SPS)

-Fo:Ni :Silicate Fondu (64:14:20) (SPS)

II-Les Techniques utilisées

Deux techniques de frittage ont été utilisées au cours de ces trois années, selon la proportion de métal présent dans les échantillons. Les échantillons les plus riches en silicates ont été frittés par Spark Plasma Sintering (SPS). Il s'agit de chauffer un échantillon très rapidement par effet Joule grâce à l'injection d'un fort courant dans un creuset en graphite, contenant la poudre, le tout sous pression de confinement. Pour les échantillons les plus métalliques, le SPS n'est pas envisageable car le métal conduirait trop le courant à travers la poudre. Dans ce cas là, le frittage s'est donc fait dans un four à une atmosphère à chauffage classique par des résistances.

II-1-Les synthèses en four à 1 bar

II-1-a : le principe

Ce mode de frittage concerne uniquement les échantillons à dominante métallique, à savoir respectivement Fo+Ni (30:70) et (10:90), Fo+Fe (30:70) et (10:90). Le frittage à 1 bar consiste à densifier des poudres uniquement par l'action de la température. Le four (*Fig.2.3a*) est constitué de 4 éléments chauffants. Au travers de l'isolant passent deux tubes d'alumine servant de support aux échantillons. La circulation des gaz se fait de haut en bas et de façon continue. Enfin, un thermocouple de type S (Pt,Pt-Rh10%) permet un contrôle précis de la température ($\pm 1^\circ\text{C}$) au cours de l'expérience. A l'intérieur de cette enceinte, la poudre est placée dans un creuset de même nature que la phase métallique présente dans le mélange de poudre préalablement tassé. Ce creuset est ensuite placé dans un tube d'alumine et fermé par le haut par une pastille de même nature (*Fig.2.3b*). De telles précautions évitent une pollution en métal au niveau du thermocouple, ce qui aurait pour conséquence de changer ses propriétés et donc d'induire un biais dans la mesure de la température.

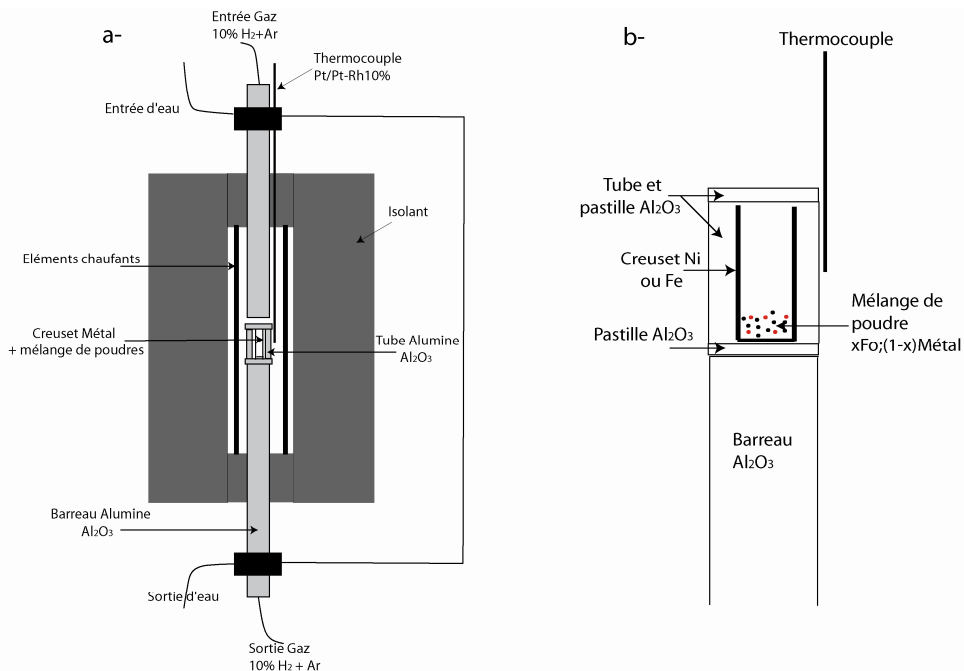


Figure 2.3 : a-Schéma du four à une atmosphère utilisé pour les synthèses d'échantillons à matrice métallique. b-Assemblage poudre + creuset à l'intérieur de l'enceinte du four.

Dans notre cas, la fugacité en oxygène (f_{O_2}) dans le four doit être contrôlée afin de maintenir des conditions suffisamment réductrices pour ne pas oxyder le métal. Un mélange de gaz Ar-H₂10% bullant dans de l'eau permet ce contrôle. Connaissant la pression du gaz bullant dans l'eau (1.4 bar en moyenne) et la pression de vapeur d'eau saturante (28 hPa) à la température de la pièce (23°C en moyenne), il est alors facile de déterminer la fugacité en oxygène régnant dans notre four. En effet, le rapport p_{H_2O}/p_{H_2} étant égal à 0.2 (soit $\log(p_{H_2O}/p_{H_2}) = -0.70$) et les températures des expériences étant de 1400°C et 1500°C, la fugacité en oxygène varie respectivement entre 10^{-11} et 10^{-10} atmosphère (Fig.2.4a).

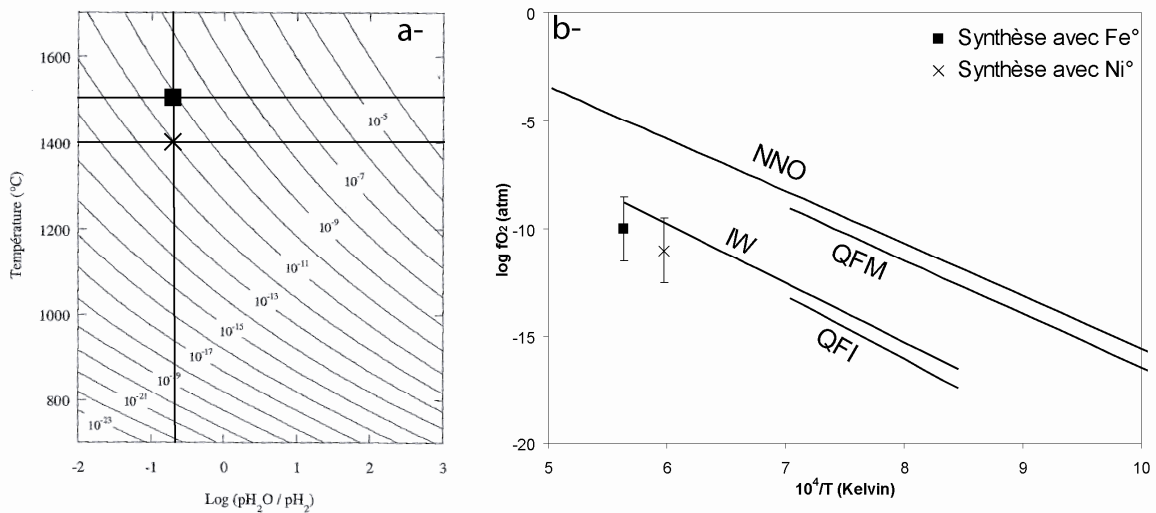


Figure 2.4 : a-Fugacité en oxygène (en atmosphère) fixée par le tampon H₂/H₂O lors des synthèses à 1400 et 1500°C. b-Fugacité en oxygène dans le four lors des synthèses par rapport aux divers tampons. Remarquer que pour la synthèse d'échantillons avec du fer (1500°C), on se trouve quasiment sur le tampon.

Pour ces conditions de température et de fugacité en oxygène, on se trouve dans les domaines de stabilité de Ni° et Fe° (Fig.2.4b). On constate qu'à 1400°C, température de synthèse pour les échantillons contenant du nickel, on se trouve environ 5 ordres de grandeur en dessous du tampon Ni-NiO. Pour les synthèses faites à 1500°C sur les échantillons contenant du fer, la fugacité en oxygène dans le four, égale à 10^{-10} atm, est très proche du tampon Fe-FeO.

Chaque synthèse se déroule de la manière suivante : la circulation du mélange gazeux débute environ 12 heures avant le début de la montée en température qui se fait de façon régulière, à 400 °C/h pendant environ 3 heures (*Fig.2.5*). Pour permettre une densification rapide et efficace, la température est augmentée plus rapidement à partir 1200°C. En effet, on passe de 6-7°C/min à 18-20°C/min (*Fig.2.5*), et ce jusqu'à la température souhaitée qui est environ 30-40°C en dessous du point de fusion de la phase métallique présente. On laisse l'échantillon à cette température pendant 4 heures pour que la densification soit la plus aboutie possible. Enfin, le refroidissement se fait selon une exponentielle décroissante, autrement dit rapidement au début pour figer la texture de la synthèse, et lentement à la fin. Cette dernière phase prend environ 2 heures, au bout desquelles l'échantillon est sorti et prêt à être analysé.

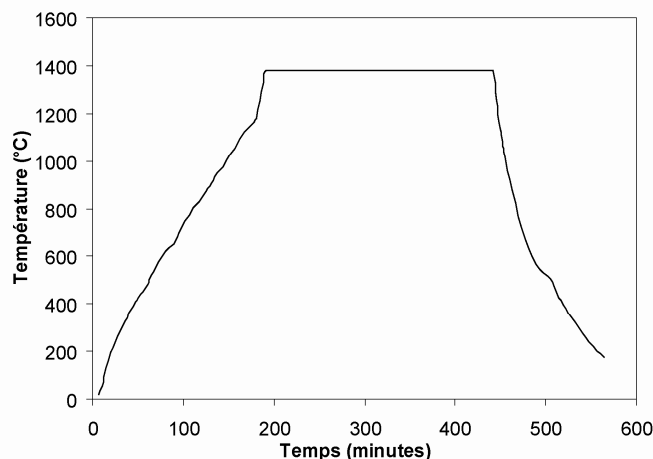


Figure 2.5 : parcours Température(T)-temps(t) typique lors du frittage à une atmosphère. Le maximum de température est fixée à 1400°C ou 1500°C selon la nature du métal présent dans l'échantillon, respectivement Ni ou Fe.

II-1-b : observations des frittés

Plusieurs séries de tests ont été effectuées afin d'obtenir des échantillons denses et non pollués. Voici deux exemples de ce qu'il faut vérifier avant de pouvoir passer à des expériences de croissance cristalline comme nous l'avons envisagé.

Dans un premier temps, des synthèses ont été réalisées avec les poudres commerciales brutes. Ces poudres ont des granulométries très variables ($<1\text{ }\mu\text{m}$ à quelques dizaines de microns, cf. I-1) avec des tailles de grains moyennes $\geq 10\text{ }\mu\text{m}$. Il s'avère que lorsque ces poudres sont frittées à 1400°C pendant 4h, il y a forte porosité résiduelle (*Fig.2.6a*). Pour palier à ce problème, un temps de frittage plus long ou à plus haute température pourrait être envisagé mais cela provoquerait la croissance des grains, ce que nous voulons éviter en vu des expériences futures. En revanche, le frittage de ces poudres après broyage (60 minutes dans de l'alcool dans un broyeur à bille), permet d'obtenir des agrégats avec une distribution de taille de grains plus homogène et de taille moyenne plus petite (*Fig.2.2* vs 2.8, $\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ pour Fo et $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ pour Ni) et une porosité résiduelle très faible (*Fig.2.6b*) : l'échantillon est dense (*Table 2.1*). Ce protocole sera utilisé pour toute la suite de l'étude.

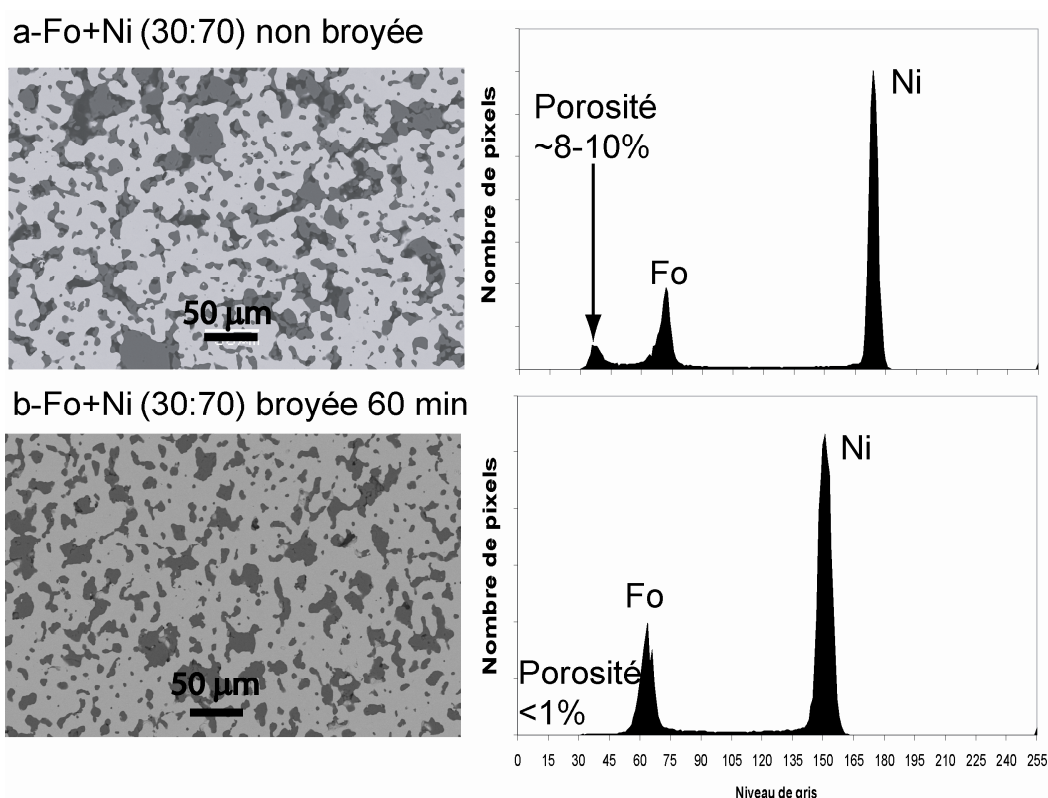


Figure 2.6 : Effet de la taille des grains de départ sur la porosité d'échantillons forsterite + nickel frittés avec un cycle identique. Images MEB-BSE, 20 kV, spotsize 50, x300 a- Echantillon fritté avec les poudres commerciales ayant des distributions de taille de grains polymodales et grossières. La porosité apparaît en noir sur l'image et se traduit par un pic dans les faibles niveaux de gris dans l'histogramme. b-Le même mélange synthétisé avec des poudres finement broyées (3-4 μm).

Comme mentionné précédemment, il est plus difficile de maintenir des conditions réductrices ($fO_2 < \text{tampon}$) pour fritter des poudres contenant du fer. En effet, dans ces échantillons, une troisième phase se développe en proportion non négligeable : l'oxyde de Fer (Fig.2.7a-d). De plus, du fer est incorporé dans la structure de l'olivine $(Mg,Fe)_2SiO_4$ (Fig.2.7b), ce qui n'est pas le cas avec le Nickel pour les échantillons forsterite + nickel. Ainsi, c'est une des raisons principales pour lesquelles nous nous sommes concentrés sur l'étude des échantillons avec le Nickel comme phase métallique.

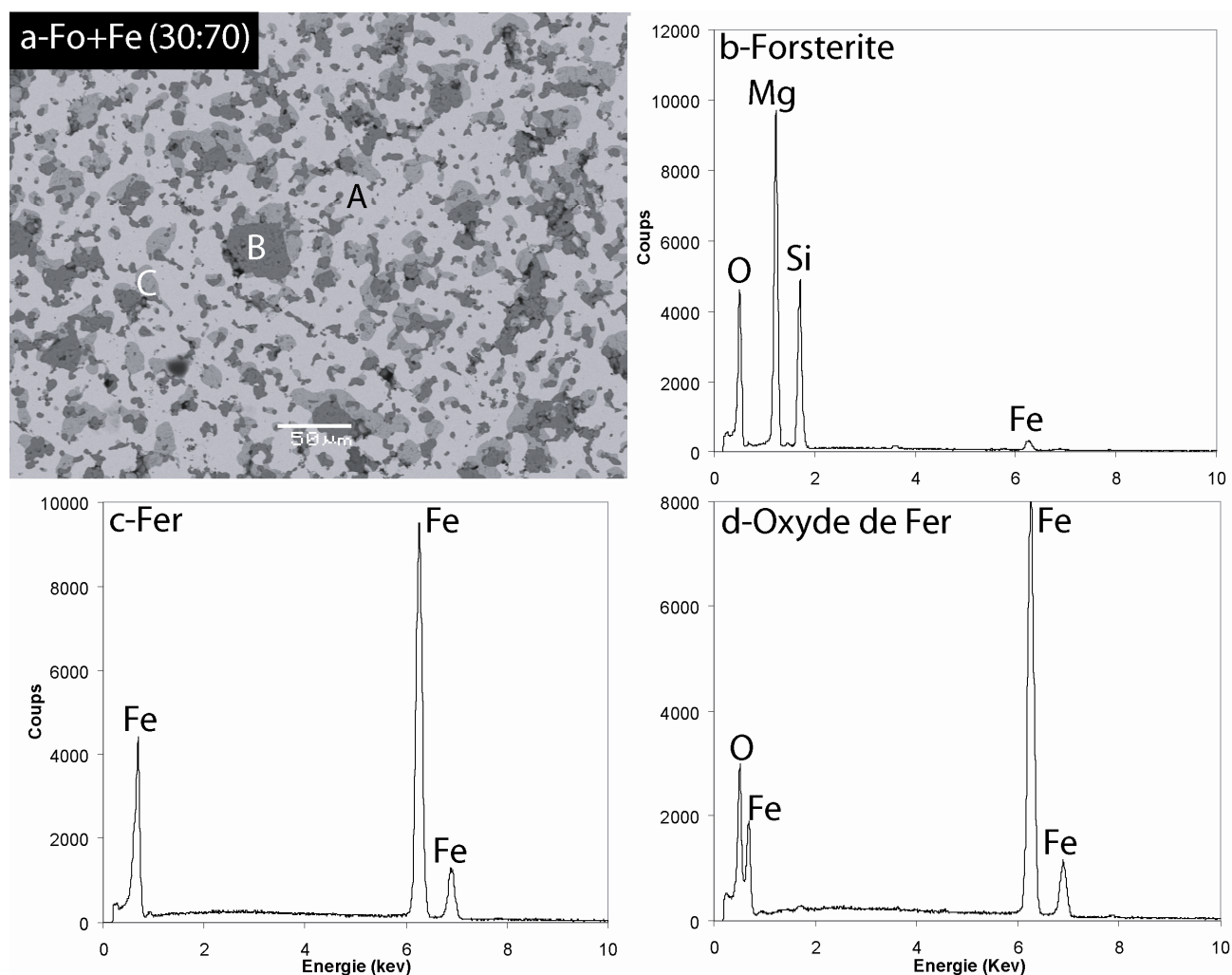


Figure 2.7 : Formation de FeO lors d'une synthèse $Fo_{30}+Fe_{70}$ pendant laquelle la fugacité en oxygène n'a pas été assez bien contrainte. a-image MEB-BSE où les trois phases apparaissent (A=Fo, B=Fe et C=FeO). L'oxyde de fer se développe au contact Fo-Fe. b-d-spectre EDS de chacune des phases. Noter la diffusion de fer dans la forsterite, ce qui apparaît moins avec le Ni.

Finalement, bien qu'assez simple à mettre en œuvre, le frittage à une atmosphère nécessite de prendre les précautions d'usage afin d'obtenir des échantillons suffisamment denses. En plus de ce qui a été évoqué précédemment, la nature du creuset peut jouer un rôle sur la densification (*Table 2.1*). En effet, un creuset en graphite peut réagir avec le métal et changer la nature même de l'échantillon, et donc ses propriétés physiques telles qu'un abaissement de la température de fusion. Malgré tout, lorsque tout est bien contrôlé, on peut atteindre des porosités <1% (*Table 2.1*), ce qui est tout à fait adapté pour les futures expériences de croissance cristalline

Nom de l'échantillon	Proportions	Broyage	Nature du creuset	Température max (°C)	Temps de chauffe (min)	Temps à Tmax (min)	Densité mesurée (g/cm ³)	Densité théorique (g/cm ³)	Porosité (%)	Observations
GMF9	Fo ₃₀ +Ni ₇₀	non broyée	Graphite	1400	210	320	6.35	7.20	11.74	Réaction C-Ni gros pores présence de FeO
GMF12	Fo ₃₀ +Ni ₇₀	non broyée	Nickel	1400	210	320	6.95	7.20	3.42	
GMF17	Fo ₃₀ +Fe ₇₀	60 min + alcool	Fer	1500	210	320	6.42	6.43	0.17	
GMF23	Fo ₁₀ +Ni ₉₀	60 min + alcool	Nickel	1400	210	320	8.32	8.33	0.18	
GMF24	Fo ₃₀ +Ni ₇₀	60 min + alcool	Nickel	1400	210	320	7.17	7.20	0.42	

Table 2.1 : Tableau des différents tests effectués sur les échantillons à matrice métallique.

II-2-Les synthèses par Spark Plasma Sintering (SPS)

II-2-a-Résumé

Synthèse d'agrégats polycristallins denses à grains fins (Forsterite ± Métal ± Silicate Fondu) par Spark Plasma Sintering (SPS) : une technique originale en pétrologie expérimentale.

L'expérimentation en sciences de la Terre nécessite souvent l'utilisation d'analogues simplifiés mais suffisamment représentatifs d'échantillons naturels. Deux des contraintes les plus fortes au cours de synthèses d'analogues à partir de poudres sont sans aucun doute *i*) l'élimination de la porosité, qu'elle soit ouverte ou fermée, et *ii*) la conservation d'une distribution des tailles de grains étroite et de taille moyenne relativement petite (environ la

même que celles des poudres de départ). En effet, même un faible pourcentage de porosité résiduelle dans l'échantillon final change les propriétés du matériau étudié (Nichols & Mackwell, 1991, pour l'olivine par exemple).

C'est dans cette optique que nous avons décidé d'utiliser le Spark Plasma Sintering (SPS) ou Frittage Flash. Cette technique bien connue en science des matériaux (Wang, 2000 ; Chaim, 2004 ; Bernard-Granger, 2010) depuis une dizaine d'années commence à apparaître dans notre discipline des Sciences de la Terre (Bèjina & Bystricky, 2009 ; Guignard et al, 2011). Plutôt mystérieux à ses débuts, le SPS s'apparente fortement au « hot pressing sintering », à ceci près qu'elle est beaucoup plus rapide (quelques minutes) et moins onéreuse. Le principe d'une expérience de frittage est relativement simple et se déroule de la manière suivante. Quelques centaines de milligrammes (~500-700 mg) d'un mélange de poudres (Forsterite $\pm$ Métal $\pm$ Silicate Fondu) préalablement broyées sont placées dans un creuset en graphite fermé aux deux extrémités par deux pistons en graphite. L'assemblage est placé ensuite dans l'enceinte de frittage, entre deux électrodes dont l'une est mobile. L'enceinte est ensuite fermée hermétiquement et le vide est fait. Dans notre cas, une pré purge à l'Argon (Ar) est nécessaire afin de limiter la présence d'oxygène et donc de ne pas oxyder le métal. La phase de frittage peut alors débuter : *i*) en 3 minutes, une force uni axiale de 5 kN (~100 MPa de pression de confinement) est appliquée à froid (~600°C mesuré au pyromètre) sur l'assemblage poudre + creuset ; *ii*) l'augmentation de température se fait également en 3 minutes jusqu'à 1200-1300°C (selon les échantillons) via l'injection d'un fort courant au travers du creuset, qui chauffe la poudre par effet Joule ; *iii*) ces conditions de pression et température sont maintenues pendant 5 minutes afin de « finir » la densification.

L'échantillon solide obtenu est une pastille de 8 mm de diamètre, recouverte d'une fine pellicule de graphite que l'on nettoie par polissage. La pastille est ensuite passée au four à ~1000°C pendant 1 heure afin de brûler tout graphite résiduel. La densité de chaque

échantillon est mesurée par la méthode d'Archimède et révèle généralement des porosités $<1\%$. Comme le déplacement des pistons est mesuré et enregistré en continu lors du frittage, il est possible de déterminer que la densification a lieu en deux ou trois étapes selon les échantillons. Dans tous les cas, il y a densification pendant la montée en pression puis pendant la fin de montée en température (vers 1100°C). Lors du frittage de poudres contenant du verre silicaté, une troisième étape apparaît à des températures voisines de la température de transition vitreuse T_g ($\sim 800\text{-}900^{\circ}\text{C}$ selon la composition du verre). Une analyse microstructurale faite au microscope électronique à balayage (MEB) montre que ces échantillons sont très peu poreux ($\leq 0.5\%$) et la taille des pores est largement inférieure à $1\text{ }\mu\text{m}$. Une expérience de recuit à haute température et pendant plusieurs jours sur un échantillon fritté montre que les pores ne se développent pas ultérieurement. De plus, on observe que la distribution de chaque phase est homogène, avec des textures équilibrées (joint de grain $\sim 120^{\circ}$) et des tailles de grains petites, comparables à celles des poudres de départ ($3\text{-}4\text{ }\mu\text{m}$ pour Fo et $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ pour Ni par exemple). Enfin, l'orientation préférentielle de forme (SPO) des grains a été mesurée et il apparaît qu'une légère orientation des grains de Forsterite et de Nickel est acquise, sûrement pendant la montée en pression à froid.

Ces résultats montrent qu'il est donc possible d'appliquer cette technique de SPS pour obtenir des agrégats polycristallins denses (porosité $<1\%$) et à grains fins, analogues d'échantillons terrestres. S'il s'avère quasiment indispensable d'avoir des grains fins et de trouver la bonne température de frittage pour densifier pleinement des échantillons, des questions restent cependant en suspens. En effet, quelques études traitent des mécanismes de densifications, et l'effet de l'incorporation de graphite pendant le frittage et son éventuel piégeage aux joints de grains peut devenir problématique si la fugacité en oxygène doit être bien contrôlée. Le développement de cette technique permettra sûrement de répondre en partie à ces questions.

*II-2-b : Article 2 : Dense fine-grained aggregates prepared by Spark Plasma Sintering (SPS),
an original technique in experimental petrology.*

In European Journal of Mineralogy, volume 23, Page 323-331, March 2011.

**Dense fine-grained aggregates prepared by Spark Plasma Sintering (SPS),
an original technique in experimental petrology**

Jérémy Guignard^{1,2,3}, Misha Bystricky^{1,2,4}, Frédéric Bějina^{1,2,4}

¹ Université de Toulouse; UPS - OMP; IRAP; Toulouse, France

² CNRS; IRAP; 14, avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

³ DTP - CNRS, Université de Toulouse, OMP, Toulouse, France

⁴ LMTG - CNRS, Université de Toulouse, OMP, Toulouse, France

Corresponding author: guignard@ntp.obs-mip.fr

Abstract

We have fabricated dense polyphase mixtures (silicate and oxide minerals, metal, and silicate melt) by Spark Plasma Sintering (SPS), a technique that has only recently been applied to silicates. We describe the SPS method and some of the characteristics of sintered specimens of forsterite, forsterite + MgO, forsterite + metal (Ni or Fe) and forsterite + metal + silicate melt. We show that SPS is a very efficient method to quickly prepare dense (>99%) polyphase aggregates with homogeneous microstructures (well distributed phases, narrow grain size distributions, polygonal grain boundaries...) and small grain sizes with little or no grain growth during sintering. We observe the development of slight Shape Preferred Orientations (SPO), especially for the metal phases, due to the very simple setup we used

here. Overall, SPS offers substantial advantages over traditional sintering techniques, making it particularly suitable for experimental studies in Earth sciences, in particular those involving kinetic processes.

Keywords: spark plasma sintering, hot-pressing, aggregates, polycrystal, earth-related materials, silicate, forsterite.

Introduction

Experimental studies in Earth sciences often require dense polycrystalline samples with precise compositions and controlled grain sizes. As studies increasingly focus on assemblages that are more representative of natural rocks, the need for polyphase aggregates with specific phase volume ratios and homogeneous phase distributions becomes more pressing. This growing need is particularly obvious in high pressure research which has been thriving in the past two decades, for instance in efforts to synthesize high-pressure phases.

Additionally, producing polycrystalline aggregates with a small average grain size, below a few micrometers, is essential when investigating grain growth and kinetic processes. For materials that are not refractory, such samples can be obtained from micrometer-size starting powders using conventional hot-pressing techniques. However, when it comes to silicates the sintering temperature is often too high to maintain a small grain size during densification. A possible approach is to synthesize fine-grained mineral aggregates from nano-size oxide powders by vacuum sintering (Koizumi *et al.*, 2010). When the phases are difficult to synthesize from nanopowders, one has to find a technique that allows sintering at high temperature but for short durations to avoid grain growth. Two such techniques have been developed in the past few years in material sciences, spark plasma sintering (SPS, e.g. Munir

et al., 2006; Grasso *et al.*, 2009; Hungría *et al.*, 2009) and more recently high frequency induction heated sintering (Kim *et al.*, 2007).

SPS is a powerful method for obtaining dense ceramics with controlled sub-micrometer grain sizes (e.g., Nygren, 2007). Important advantages over conventional sintering techniques include a low sintering temperature, a short soaking time, a short total preparation and run time in producing dense pellets, and the possibility to produce samples with large sizes and/or specific geometries. The technique is increasingly applied to form dense nano-materials, but has rarely been used in Earth sciences (Béjina and Bystricky, 2009).

The purpose of the present paper was to test the applicability of the SPS technique to Earth-related materials. We have chosen to work with micrometer-size powders of different types of phases: silicates, oxides, metals, silicate melt. We have tested the SPS technique with different assemblages, and have decided to focus on our results on forsterite-bearing polyphase assemblages as representative examples of what can be accomplished with this technique. After describing the starting powders, we detail the SPS method and present results of SPS experiments designed to produce dense polyphase aggregates. Finally, we critically discuss this sintering method and assess its potential as a new technique to produce good quality samples for experimentation in Earth sciences.

Experimental procedure

In order to test the ability of the SPS technique to sinter Earth-related polyphase aggregates, we prepared several powder mixtures containing various phases: forsterite (Fo) already described in Béjina & Bystricky (2009), Fo + MgO, Fo + metal (iron or nickel) and Fo + silicate melt + iron (labeled FSI in the remaining text). The powders were ground in a ball mill (Retsch MM200) using steel, WC or ZrO₂ jars (20-50 ml in size) and balls (8-12mm diameter), with a powder to container volume ratio of about 1:4 to 1:3. The milling process typically consisted of three 10-minute periods at a frequency of 30 Hz, with manual mixing

between each step. Grain size distributions were measured with a laser diffraction particle size analyzer (LS coulter 100Q, size detection range from 0.4 to 1000 μm). The preparation was slightly different depending on the mixtures, and each is described in details below.

Forsterite + MgO

Commercial forsterite (CERAC, Inc., 325 mesh, 99% pure; grain size 0.4-40 μm with a mean value of 8 μm) and MgO (Merck, pro analysi; grain size 0.4-80 μm , mean value around 50 μm) powders were used as starting materials. The two components were ground separately in WC containers. One ball was placed in each 10 ml jar together with about 2.4 g of Fo or 1.6 g of MgO. A few drops of isopropyl-alcohol were added to forsterite to improve the milling process. Grinding resulted in powders with grain size distributions of about 0.4 to 10 μm (average 4.3 μm) and 0.4 to 8 μm (average 3 μm) for forsterite and MgO, respectively. The ground powders were dried in air at 1000°C for 12h. They were then weighed in various proportions (100:0, 80:20, ..., 0:100 vol.%) and stirred in alcohol in a glass beaker using an ultrasonic stirrer to insure proper mixing of the two components, and stored in an oven at 120°C.

Forsterite + Metal

We used the same starting Fo powder as described above, and commercial powders for Ni and Fe (GoodFellow, 99.8% pure for Ni and >99% pure for Fe). The grain size distributions for these metal powders were found to be multimodal for Ni with a mean value of 17 μm (1-70 μm range) and unimodal for Fe with a mean value of 8 μm (1-30 μm range).

The starting powders were first stored in an oven at around 100°C for a few hours, a short enough time to avoid oxidation of the metallic phase. They were then weighed in the right proportions to obtain Fo + metal mixtures of 95:5 and 80:20 vol.%. To reduce the grain size and to homogeneously mix the phases, the mixtures were ground dry in batches of 1.5 g in steel jars and using steel balls (12 mm diameter) following the same procedure as for Fo and

MgO powders. The grain size distribution of this ground Fo + metal powder was found to be bimodal with peaks around 0.8 μm and 5 μm (Fig.2.8).

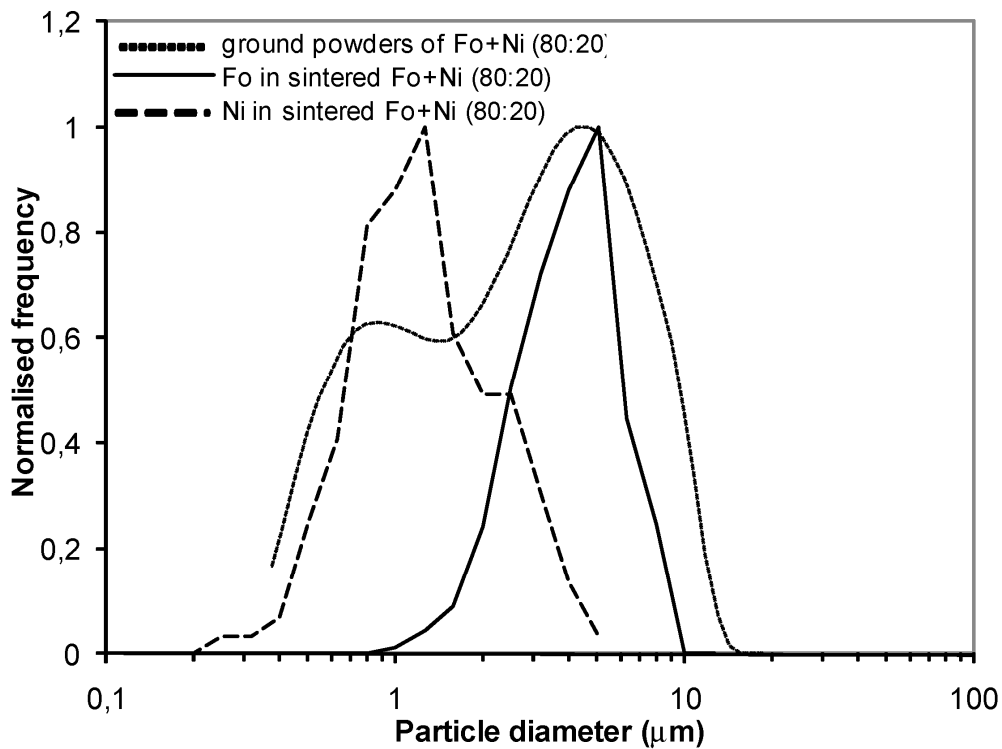


Figure 2.8: Grain size distributions of ground powder of a mixture Fo+Ni (80:20) and of Fo and Ni in a sintered sample of the same composition. If each peak of the grain size distribution of the mixture is attributed to one phase (Ni and Fo), one can say that there is no substantial grain growth during SPS.

Forsterite + Silicate Melt + Fe (FSI)

We synthesized five compositions of silicate melts in equilibrium with forsterite along the 1400°C isotherm in the Diopside (Di) - Anorthite (An) - Fo phase diagram: $\text{An}_{64}\text{Fo}_{36}\text{Di}_0$, $\text{An}_{51}\text{Fo}_{28}\text{Di}_{20}$, $\text{An}_{39}\text{Fo}_{21}\text{Di}_{40}$, $\text{An}_{24}\text{Fo}_{16}\text{Di}_{60}$ and $\text{An}_0\text{Fo}_{13}\text{Di}_{87}$. The melt was prepared from primary oxides (CaO , MgO , Al_2O_3 and SiO_2) with CaO and MgO obtained after calcination of, respectively, CaCO_3 and $4\text{MgCO}_3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ between 800 and 1000°C. The oxides were weighed in the right proportions and placed in a Pt crucible in a 1-atm furnace. Temperature was increased to 1450°C as fast as possible and kept for 2 h. The silicate melt was then quenched by dropping the crucible in water, and the resulting glass was ground in an agate mortar. The procedure was repeated to insure chemical homogeneity of the glass.

Two types of FSI mixtures were prepared from the starting forsterite, the synthesized silicate glass and iron with volume proportions of 90:5:5 and 76:4:20 vol.%. These three-phase mixtures were then milled in ZrO₂ jars and balls (8 mm diameter) under dry conditions.

Sintering procedure

The general principle of SPS is similar to that of conventional hot-pressing techniques, the main difference being the way the starting material is heated. One typically starts with a powdered sample that is placed in a graphite die and is then pressed by two graphite pistons (WC can also be used for die and pistons for low temperature runs). Typically, cylindrical dies with an inner diameter of 8 mm are used, but almost any geometry is possible. The powder is first compacted manually in the die to avoid unnecessary displacement of the pistons during the SPS run. With the SPS system we used (SPS 2080 Sumitomo Coal Mining equipment -- photos and details can be found in Galy *et al.*, 2008), the assembly is then placed on the sintering stage inside the water-cooled chamber in between two electrode punches. An illustration of the set-up is shown in *Figure 2.9*. The atmosphere in the chamber can be either vacuum (~10 Pa), air, argon or nitrogen. Die and pistons used for the sintering are therefore under the chosen atmosphere. A confining pressure of 50-200 MPa (depending on die size and SPS system) is then applied to the powder. To raise temperature, a pulsed high DC current up to 8000 A is discharged between the two electrodes. The temperature can almost instantly rise to 1000-2500°C by Joule effect; a fast ramp in temperature (typically between 1 and 5 minutes) is monitored by a Chino controller (Chino KP 1000), and temperature is measured by either a thermocouple or a pyrometer. As described by the manufacturer (<http://www.scm-sps.com>), the sintering mechanism starts with the creation of a plasma (hence, the name of the technique) in the gap between grains enhancing the formation of “neck” bridging neighboring grains, followed by more conventional sintering processes. It is unclear whether a plasma indeed forms in between grains (Nygren, 2007), and the densification mechanisms usually

proposed are the same as those described in more traditional hot-pressing techniques, i.e. grain boundary sliding accommodated by grain boundary diffusion and/or dislocation creep (e.g., Bernard-Granger & Guizard, 2009; Bernard-Granger *et al.* 2009; Gendre *et al.*, 2010).

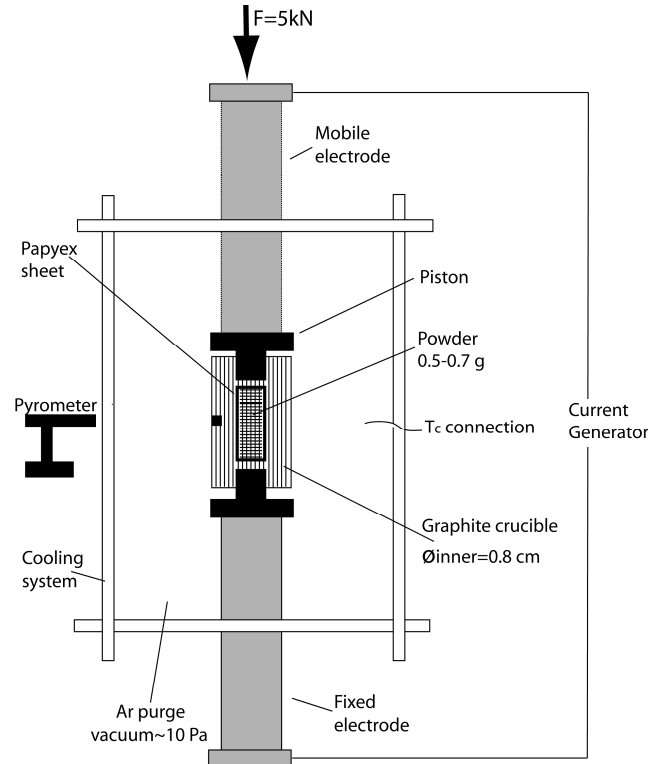


Figure 2.9: Illustration of the SPS chamber. The whole chamber can be under vacuum, in air, or in an Ar or N atmosphere. The complete assembly includes two electrodes, two pistons and a die. The connection for a thermocouple is shown on the right side of the chamber, but none was used in our runs. Instead, temperature was monitored using a pyrometer which measured temperature in a small 2.5 mm hole in the graphite die.

The preparation of our SPS runs was identical for all samples. Approximately 0.5-0.7 g of Fo, Fo + MgO, Fo + metal or FSI powder was placed in a graphite die enclosed by two graphite pistons (Le Carbone Lorraine 2333). The inner (respectively outer) diameter of the die was 8 mm (respectively 25 mm). Before placing the powder and inserting the pistons, a graphite sheet (Papyex) was rolled inside the die to ensure perfect electrical contact between the pistons and the die.

The assembly was manually compacted and then placed in the chamber of the SPS machine. All of our runs were performed under a vacuum of about 10 Pa. When a metal phase was present in our powders, the chamber was flushed with argon prior to putting the whole

assembly under vacuum, making the pumping process more efficient and helping prevent oxidation of the metal.

Sintering conditions were slightly different depending on the nature of the mixture and are reported in *Table 2.2* (see also *Fig.2.10*).

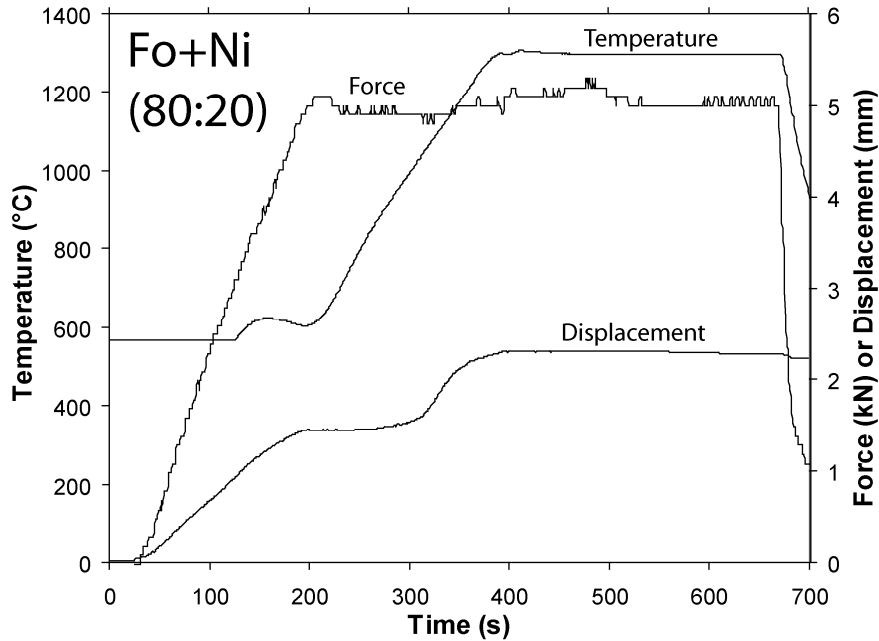


Figure 2.10: Typical conditions of temperature (°C), force (kN) and displacement (mm) in our SPS runs (here for a two-phase specimen Fo+Fe (80:20)). The force is first increased in three minutes to 5 kN, and then temperature is raised from 600°C to 1300°C in about three minutes. Soaking lasts for five minutes before temperature and force are lowered to room conditions. Displacement, hence compaction, is monitored during the run.

During the sintering cycle, temperature was controlled by a high- T optical pyrometer, focused on a small 2.5 mm deep hole in the surface of the die. This implied that temperature was not measurable below 600°C and also that it was likely a few tens of degrees higher in the center of the assembly than measured at the soaking temperature. Typically, force was first raised in 3-5 minutes to its target value of 5 kN (corresponding to 100 MPa for our 8 mm diameter samples) while temperature was maintained $\leq 600^\circ\text{C}$. Then, temperature was increased to the sintering temperature (1200-1400°C) in 1-3 minutes, and soaking was done for an additional 5-15 min. The force was maintained constant by a force actuator, allowing

densification to be monitored by measuring piston displacement. After soaking, both P and T were slowly lowered to avoid fracturing in the aggregates. It is worth noting that an abrupt decrease of P and T to room conditions did not result in any visible microcracking in aggregates containing metal, probably because this latter phase is very soft.

Description of the SPS aggregates and preparation for microstructural observations

Our SPS end-products were pellets of about 8 mm in diameter and 3-4 mm in thickness. Pollution from the graphite assembly was clearly present after sintering and was first removed by sanding the samples down with SiC grinding paper (grade 800). The remaining graphite, presumably present in the grain boundaries, was burned by heating the pellets at 1000°C for a few hours in air for metal-free samples or in a CO/CO₂ controlled atmosphere under oxygen fugacities about 3 log units below the IW (respectively NNO) buffer, with samples placed on Fe (respectively Ni) foil for Fe-rich (respectively Ni-rich) samples. Except for metal + silicate aggregates, samples came out white from the furnace, suggesting that graphite was indeed burned.

Density of the graphite-free aggregates was measured using the Archimedes method in distilled water, and is typically above 99% (*see Table 2.2*).

In order to observe the samples using light microscopy and scanning electron microscopy (SEM, model Jeol JSM 6360LV, and SEM-FEG, model Jeol JSM 6700F), we cut longitudinal slices through their cylinder axis. The sections were polished with alumina powders down to 0.3 µm for a total duration of 3 h (2 h at 0.3 µm). Finally, in order to reveal the grain boundaries, samples were thermally etched at high temperature (typically 100-150°C below the sintering temperature) for 1 h either in air or under the same pO₂ conditions as above. Thermal etching has the advantage over acid-based etching that it does not fracture the grains nor create etch pits in the polished sections (Wegner and Christie, 1976, 1985). No thermal etching was performed on FSI samples in order to preserve the glass/melt texture in these samples.

run number	Aggregates composition	T (°C), t* (min)	Relative density (%)	Comments	
AE109	Fo	1500, 9	99.69	starting powders, vacuum	
AE110		1300, 7	99.63		
AE111		1300, 3	99.75	ground powder, vacuum	
AE112			99.91		
AE113	Fo+Fe (95:5)	1300, 3	99.86	ground powder, vacuum	
AF188				ground powder, Ar purge + vacuum	
AG301			99.93		ground powder, vacuum
AE114	ground powder, Ar purge + vacuum				
AF189				99.67	ground powder, vacuum
AG303	99.91		ground powder, vacuum		
AE115		Fo+Ni (95:5)		1300, 3	99.67
AF187	Fo+Ni (80:20)		99.91		
AE116		Fo+Ni (80:20)		1300, 3	99.30
AF186	Fo+Ni (80:20)		1300, 3		
AH111		FS ¹ I (90:5:5)		99.40	
AG601	FS ² I (90:5:5)		99.44		
AG602		FS ³ I (90:5:5)		89.24	
AH065	FS ⁴ I (90:5:5)		99.78		
AH066		FS ⁵ I (90:5:5)		1300, 3	99.13
AG603	FS ¹ I (76:20:4)		1200, 3		
AG605		FS ² I (76:20:4)		1200, 3	99.91
AG302	FS ³ I (76:20:4)		1250, 3		
AG604		FS ⁴ I (76:20:4)		1200, 3	99.71
AH112	FS ⁵ I (76:20:4)		1200, 3		
AH661		FS ¹ I (76:20:4)		1200, 3	99.78
AH113	FS ² I (76:20:4)		1200, 3		
AH659		FS ³ I (76:20:4)		1200, 3	99.78
AH114	FS ⁴ I (76:20:4)		1200, 3		
AH660		FS ⁵ I (76:20:4)		1200, 3	99.78
AH657	FS ¹ I (76:20:4)		1200, 3		
AH656		FS ² I (76:20:4)		1200, 3	99.78

T: soaking temperature, t*: soaking duration.

¹ melt composition: An₆₄Fo₃₆Di₀

² melt composition: An₅₁Fo₂₈Di₂₀

³ melt composition: An₃₉Fo₂₁Di₄₀

⁴ melt composition: An₂₄Fo₁₆Di₆₀

⁵ melt composition: An₀Fo₁₃Di₈₇

Table 2.2: Experimental conditions and characteristics of our sintered samples.

Observations and results

Densities of sintered aggregates were found to be higher than 99% of their theoretical values (*Table 2.2*), showing that all samples are fully or nearly fully dense. Such high

densities demonstrate the capabilities of SPS, but also show that we found the proper sintering conditions for our samples (*Fig.2.10*). During the SPS runs, compaction was monitored by recording the piston displacement and its derivative with time. As one can see in *Fig.2.11*, compaction happens in two steps (cold pressing + hot pressing) for our two-phase samples and in three steps when melt is present in the aggregate. As discussed in more details below, this additional step is probably due to glass (melt) migration when T increases.

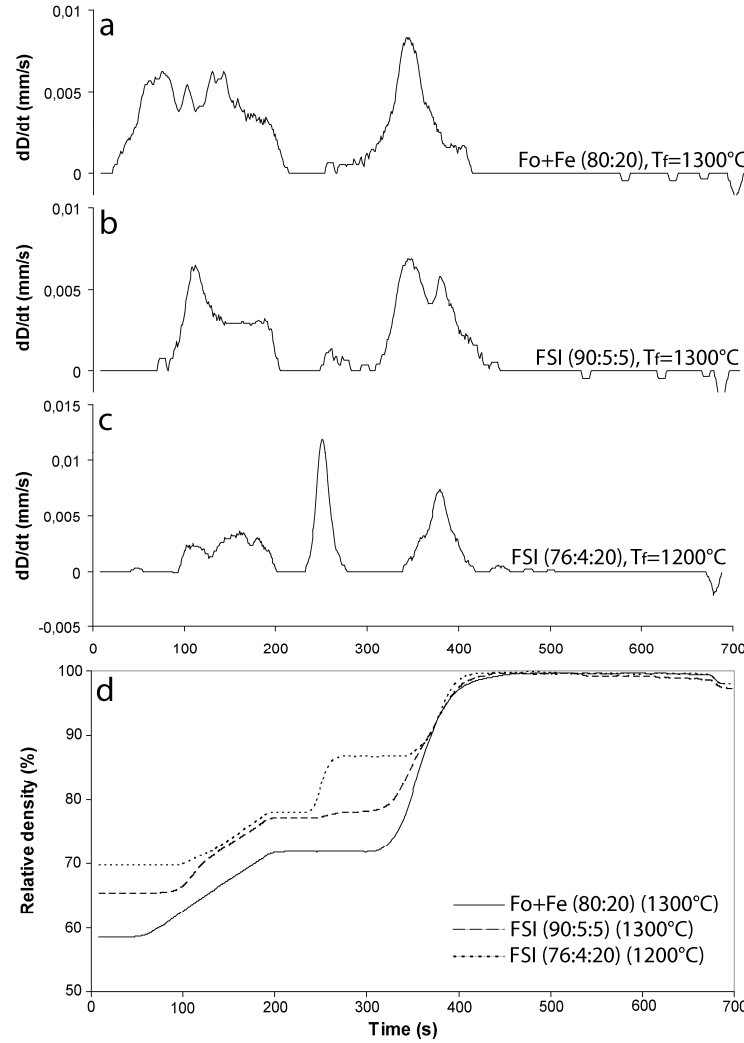


Figure 2.11: Evolution of dD/dt , the time derivative of displacement, as a function of time for a two-phase (a) and two three-phase (b, c) specimens and their respective density variation (d) obtained using $\frac{\rho_t}{\rho_{Th}}(\%) = \frac{\rho_f}{\rho_{Th}} \times \frac{H_f}{Ht} \times 100$ (Eq. 1). T_F is the soaking temperature. Compression occurs in two steps for our two-phase samples (no melt present), but a third step appears when a melt fraction is added (FSI), probably because of melt migration during sintering.

Microstructural analysis (*Fig.2.12*) shows that only a few pores are observable at the SEM scale. They appear as tiny black holes ($\ll 1 \mu\text{m}$) and correspond to a proportion $\leq 0.5\%$. A few other holes, usually bigger, are also visible on the images and are due to grain plucking during polishing of polyphase aggregates. In polyphase specimens, phases are homogeneously distributed and their respective proportions are the same as in the starting material.

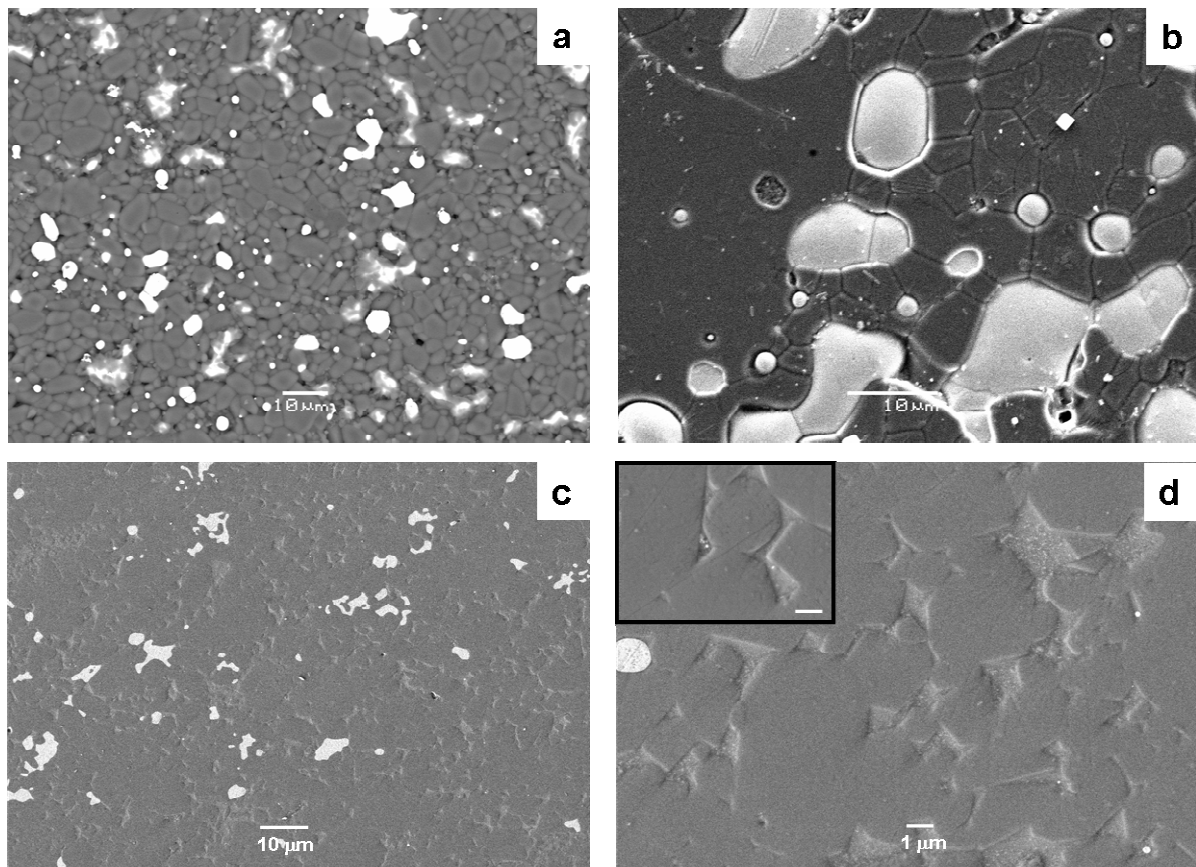


Figure 2.12: SEM images of samples sintered by SPS. (a) Backscattered electron image of sintered Fo+Ni (80:20); (b) secondary electron image of sintered Fo+Ni (80:20) after an anneal of 21 days at 1440°C; (c,d) light electron induced images of sintered FSI (76:20:4). The textural evolution of both Fo and Ni between (a) and (b) suggests grain growth during high-temperature annealing without any pore development. In (c) and (d), the phase distribution is homogeneous and one can see (e.g. inset) that some but not all forsterite grain boundaries are underlined by the silicate melt.

Textures appear well equilibrated, with equant grains and many 120° triple junctions (*Fig.2.12*). In FSI samples, silicate melt does not seem to wet all Fo-Fo grain boundaries (*Fig.2.12d, inset*) and does not wet many Fo-Fe or Fe-Fe grain boundaries (*Fig.2.12c*). Well-

equilibrated textures were also observed by Béjina and Bystricky (2009) in Fo and Fo+MgO samples. One Fo+Ni (80:20) sample sintered by SPS was subsequently annealed at 1440°C under reduced condition ($\log(fO_2)_{NNO} - 3$) for 21 days in order to induce grain growth (*Fig.2.12b*). Grain growth was indeed observed for both phases, without any development of pores. In addition, density remained the same as prior to the annealing.

We compared the grain size distributions in the milled powders and in our sintered aggregates (*Fig.2.8*). The grain size distribution of ground powders of Fo + Ni (80:20) (both phases were measured at once) is bimodal, with a range of 0.5 to 10 micrometers. In the sintered aggregate Fo+Ni (80:20), the grain size distributions of Fo and Ni obtained from SEM images are both unimodal, with a mean grain size of 3 μm and 1 μm for Fo and Ni respectively. Note that the grain size estimates for Ni in the aggregate are more rugged because fewer grains could be measured. If each peak of the grain size distribution of the ground mixture is attributed to one of the two phases, comparison of powder and aggregate data shows that no grain growth occurs during the sintering. The same conclusion was made by Béjina and Bystricky (2009) for pure forsterite, implying that SPS is indeed a very efficient technique to sinter aggregates with small grain sizes.

Shape preferred orientations (SPO) in Fo + metal samples were measured for each phase from SEM images. *Figure 2.13* presents these results for sample Fo + Ni (95:5). One can see that the distribution of the ratio between the long (M) and the short grain axes (m) is unimodal for both forsterite and nickel (*Fig.2.13a-b*). Both distributions approximately spread over the same range, with Ni presenting a mean value slightly smaller than that of Fo (about 1.4 compared to 1.6 M/m mean ratio). SPO can be detected by measuring the orientation of the long axis of each grain with respect to the compression direction. For both Fo and Ni we found fewer grains aligned along the compression direction. Indeed, the maximum frequency, respectively 17 and 26% for Fo and Ni, is reached for orientations between 0 and 10° (more

or less perpendicular to compression) and the minimum (3 and 1%) for orientations close to 90° (parallel to compression). This can also be seen by reporting orientation as a function of M/m for both Fo (*Fig.2.13c*) and Ni (*Fig.2.13d*), where the population of grains having an orientation of 60° or more is scarce, especially for Ni. These observations suggest that a slight SPO has been acquired for Fo and for Ni, perhaps during the initial low-temperature pressing phase.

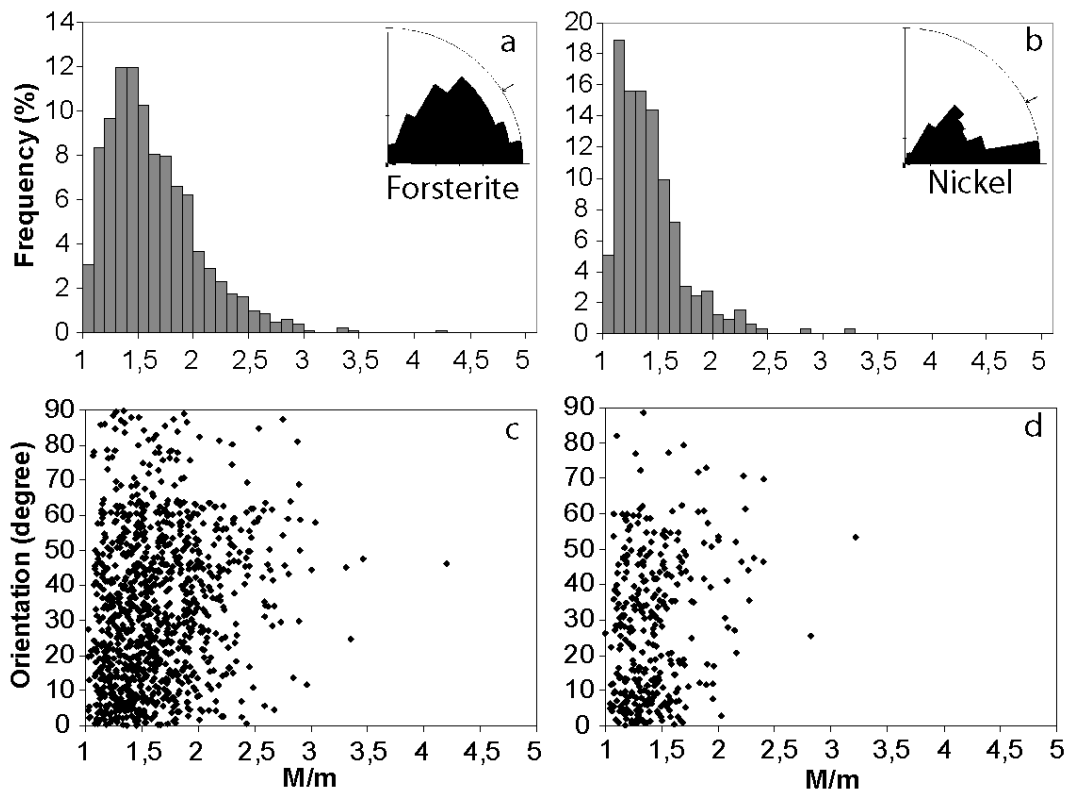


Figure 2.13: (a-b) Distributions of the ratio of long (M) over short (m) grain axes for (a) forsterite and (b) nickel, with, in inset, the orientations of their long axes with respect to the compression direction ($= 90^\circ$). Note that nickel grains have a rounder shape (M/m closer to 1) than forsterite and are preferentially orientated perpendicular to the compression direction. (c-d) Long axis orientation versus M/m for (c) forsterite and (d) nickel.

Discussion

Our results show that it is possible to sinter dense (>99%) polycrystalline aggregates (*Table 2.2*) of mantle and meteorite analogs (Fo, Fo + MgO, Fo + metal and FSI) using the spark plasma sintering technique. Measurement of the axial piston displacement and of its

time derivative dD/dt as a function of heating duration (*Fig.2.10 & 2.11a-c*) provides information on the evolution of densification during sintering. Noticeable differences are observed between different types of samples. In all cases, we observe large variations in dD/dt in the initial low-temperature pressing step (*Fig.2.11a*, $0 < t < 220$ s, corresponding to conditions of 100 MPa and $T \leq 600^\circ\text{C}$) as well as at sintering conditions (*Fig.2.11a*, $250 \text{ s} < t < 450$ s, at 100 MPa and soaking temperature). When silicate glass is added to the mixture, a third intermediate step appears during heating (*Fig.2.11b-c*, $220 \text{ s} < t < 300$ s, 100 MPa, $T \sim 800\text{-}900^\circ\text{C}$). The magnitude of this step seems to be dependent on the proportion of silicate glass in the mixture: the higher the glass content, the more important the piston displacement.

Compaction and/or densification rate can be derived from these measurements by assuming a constant diameter of the specimen (8 mm) and using the equation for relative density:

$$\frac{\rho_t}{\rho_{Th}} (\%) = \frac{\rho_f}{\rho_{Th}} \times \frac{H_f}{Ht} \times 100 \quad (1),$$

where ρ_t is the calculated sample density at time t , ρ_{Th} and ρ_f are the theoretical and the measured (final) sample densities, H_t is sample height at time t , and H_f is final sample height. The evolution of relative density is shown in *Figure 2.11d* for three types of samples (Fo + metal, FSI with 5% melt, FSI with 20% melt). Starting relative densities of about 60-70% are those obtained after pressing the starting powders manually (~ 10 MPa), the presence of silicate glass resulting in green pellets that are more compact. During the low-temperature pressing stage (up to ~ 100 MPa), the relative density increases by about 5-10%. For aggregates with a glass phase, high-temperature densification initiates during heating at around $800\text{-}900^\circ\text{C}$. This temperature range is close to the glass transition temperature T_g (Mysen & Richet, 2005). For our compositions of silicate melt, T_g is typically in the range $880\text{-}910^\circ\text{C}$ (Chen, 2007). In Chen's study, T_g increases with the amount of MgO and decreases with the amount of CaO (see also Toplis & Dingwell, 2004). In our case, it is more

difficult to distinguish a different T_g for each of the five compositions. Once T_g is reached, viscosity of the silicate glass decreases drastically below 10^{12} Pa s. As a result, the glass easily flows along grain boundaries (*Fig.2.11*) and the porosity of such glass-bearing samples decreases by several %. This intermediate sintering step is not observed for samples that do not contain a glass phase. Finally, for all compositions, the main sintering step occurs at temperatures of 1000-1300°C (depending on starting powders and sintering conditions) with the relative density reaching values of more than 99% within 100 to 150s.

Grain sizes of the initial powders and soaking temperature are key parameters that control the final density of samples sintered by SPS. Clearly, the finer the starting grain sizes the more efficient the densification. Thus, starting with finer grain sizes is a possible path towards a lower soaking temperature (*Table 2.2*) in order to further impede grain growth during the sintering process while still obtaining dense aggregates with equilibrated microstructures (*Fig.2.11 and 2.12*). By contrast, it is difficult to avoid grain growth when sintering very fine-grained powders by conventional hot-pressing techniques in gas-medium or solid-medium apparatus. It is unclear whether this difference can be attributed to specific densification mechanisms (Bernard-Granger *et al.*, 2010) or whether it is simply due to much shorter heating durations in SPS runs. Indeed, bringing very fine-grained powders rapidly to the sintering temperature (180 s for the samples presented here, but soaking temperature can be reached in less than 60 s) likely facilitates densification in the early stages of the process by avoiding grain growth, which often occurs during the long heating times typically used in classical hot-pressing runs.

It is important to note that the sintered Fo+Ni aggregate that was subsequently annealed at 1 atm and 1440°C for 21 days remained fully dense. Additionally, SEM observations showed microstructures suggesting the absence of sub-micrometer pore development in this sample (*Fig.2.12b*). This is in stark contrast to high-temperature 1 atm

experiments performed on aggregates hot-pressed in a gas-medium apparatus (e.g. Nichols & Mackwell, 1991) or in a piston-cylinder (e.g. Nermond, 1994), where significant pore development occurred, affecting grain growth processes. A possible explanation was the presence of sub-micrometer high pressure pores in the hot-pressed aggregates that may have expanded to pores several micrometers in size during the subsequent 1 atm anneals. Further annealing tests on samples sintered by SPS may help verify whether or not this problem can be entirely avoided by using SPS samples for grain growth experiments.

As mentioned in the previous section, our aggregates present a minor SPO for the metal phase and for forsterite. One has to keep in mind that SPO analyses (*Fig.2.13*) have been made from large scale SEM images (magnitude $\times 1000$) in order to measure hundreds of grains and have consistent statistics. Therefore, measurements on the smallest objects (a few pixels in size) are subject to larger errors. On the other hand, these small grains only represent a fraction of the entire grain population, meaning that the slight SPO measured in our aggregates is a real feature. It is possible that metal grains (Fe or Ni) orient more easily around 0° (perpendicular to the compression direction) because they are more ductile than silicate grains (*Fig.2.13*).

Finally, the presence of carbon in the SPS assembly raises questions on its possible effect on oxygen fugacity during sintering. We performed several SPS experiments under vacuum with either San Carlos olivine (10% Fe) or magnesiowüstite (with FeO content ranging from 10 to 40 %). In the runs where the chamber was not purged with argon before creating a vacuum, these phases were oxidized. Therefore, the system was not buffered by C/CO which is below the IW buffer. By contrast, flushing the chamber with argon before creating a vacuum yielded samples with stable phases without any precipitates of metal or SiO₂. These observations were confirmed by X-ray diffraction and by SEM imaging. More experiments are in progress in order to check the SPS technique on samples composed of

silicates or oxides with higher Fe contents. A second aspect is the pollution caused by the incorporation of graphite in the grain boundaries during sintering. Heating metal-free sintered pellets at 1000°C for a few hours caused the samples to turn white, suggesting that most of the graphite had been burnt. Thus the presence of graphite in grain boundaries is arguably a relatively minor issue. However, it is difficult to verify that no carbon was incorporated within the structure of minerals or metal alloys. Incorporating a few percent of carbon into the metallic phase (iron or nickel) would greatly decrease the melting point of the resulting alloy. For instance, the melting point of Ni_{99}C_1 is about 70-80°C lower than pure nickel (Ohtani *et al.*, 1984). Neither melt nor metal droplets were observed in our sample Fo + Ni annealed for 21 days at 1440°C (*Fig.2.12b*), i.e. ~15°C below the melting point of pure Ni, suggesting that very little to no carbon was incorporated into the metal phase. Nevertheless, although the incorporation of graphite into the grain boundaries during the SPS process is likely a minor issue, it remains undesirable as it may ultimately introduce a (very) small amount of porosity in the aggregates. Different experimental paths in order to limit carbon diffusion throughout the SPS assembly are possible such as enclosing the powders in a thick jacket or using nano-size powders to lower the sintering temperature to a few hundred degrees (Grossin *et al.*, 2010).

Conclusion

Béjina and Bystricky (2009) first showed that silicates can be sintered by SPS. Here, we went further to demonstrate that complex silicate-bearing materials, containing several phases of various compositions and nature, can also be successfully sintered into dense aggregates. Starting from micrometer-size powders, we obtained polycrystalline aggregates, with well equilibrated textures and showing little grain growth. This latter aspect, very important for studies involving grain growth kinetics, is one of the prime advantages of SPS.

Despite the high sintering temperatures necessary for refractory materials such as forsterite, our aggregates maintained a grain size of only a few micrometers. This leads us to think that dense aggregates can be sintered at lower temperatures using nano size powders, yielding aggregates with even smaller grain sizes. Other advantages of SPS include the possibility to obtain large samples, the ease with which one can set up an experiment and its rapidity so that several samples can be prepared in a day. This makes SPS a very cost-effective technique. One of the main difficulties in this technique is the control of the temperature and the gradient of temperature across the assembly and/or powder. It appears that the temperature profile across the compact is strongly sensitive to both power input and thermal conductivity of the die and powder (Tiwari *et al.*, 2009). In order to better constrain this temperature, tests need to be performed with a thermocouple close to the centre of the cell assembly.

Introduced in Europe in 1998 (Shen and Nygren, 2005), the SPS method and our understanding of it are still improving. For example, the densification mechanisms are not fully understood (e.g., Bernard-Granger and Guizard, 2009; Bernard-Granger *et al.*, 2009; Gendre *et al.*, 2010), few experiments have been made with dies other than graphite or using capsules to isolate the starting powder, etc. However, the fact that so many different types of materials have been successfully sintered, with average grain sizes varying from nanometers to tens of micrometers, shows how promising this technique is for the field of experimental Earth sciences and how much potential there is to unravel.

Acknowledgements

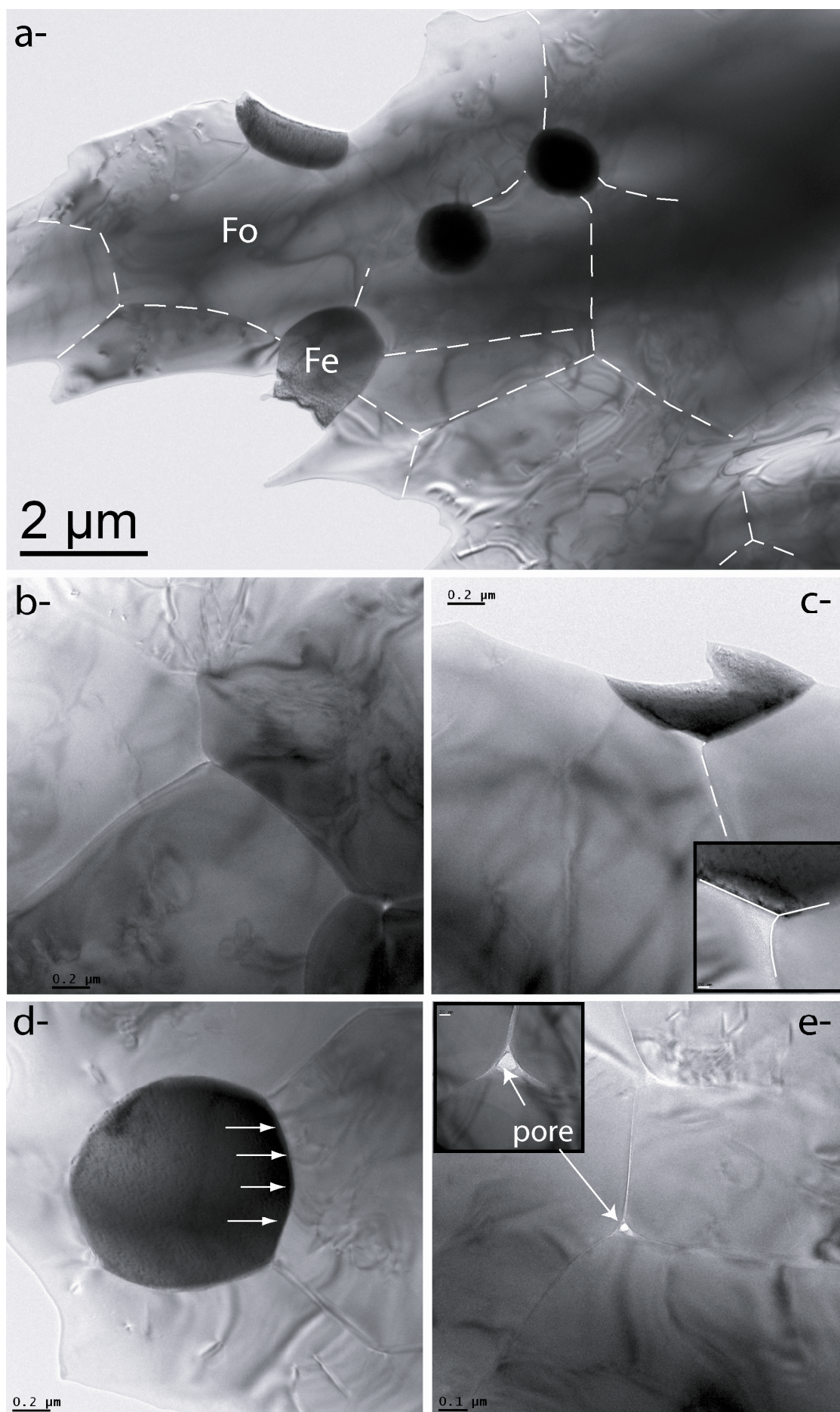
This research was supported by grants “SEdit 2008” and “ST 2009” from the Centre National de la Recherche Scientifique CNRS/INSU. The authors wish to thank C. Estournès, G. Rimbeaux and G. Chevalier of the Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF²) of the CIRIMAT laboratory (Univ. Paul Sabatier, Toulouse, France) where we performed our SPS

experiments.

II-2-c : Qualité des échantillons : observation au Microscope Electronique à Transmission (MET)

La technique de Spark Plasma Sintering (SPS) fait apparaître le mot « Plasma » en tant qu'acteur dans la densification. Même si certains auteurs affirment en fait que cette technique s'apparente à du hot pressing en terme de mécanismes (*Bernard-Granger et al, 2010*) et ne fait pas intervenir de plasma (*Hulbert et al, 2009*), une observation des échantillons forsterite + nickel $\pm$ silicate fondu au microscope électronique à transmission (MET, modèle Jeol JEM 2100F) a été réalisée pour voir la qualité de ces synthèses (*Fig.2.14*).

Pour les biphasés forsterite + métal à matrice de Fo, il apparaît que les grains de forsterite et ceux de métal ont des morphologies très différentes, avec respectivement des polygones et des quasi-sphères (*Fig.2.14a*). De plus, les joints de grains sont toujours extrêmement fins ce qui montre que le frittage a été très efficace. Pour la forsterite, on trouve à la fois des joints de grains Fo-Fo rectilignes formant des joints triples à 120° typique de microstructures équilibrées, mais aussi quelques joints Fo-Fo très courbes et des joints triples avec des angles plus variables lorsqu'un grain de métal est au contact (*Fig.2.14a-b*). Concernant les joints Fo-Fo-Métal, on observe quasiment systématiquement une très forte courbure du joint de grain Fo-Fo en approche de la phase métallique (*Fig.2.14a-c*). Une autre observation est que les joints Fo-Métal semblent être déformés, « pincés » lorsqu'ils sont encadrés par des joints Fo-Fo (*Fig.2.14a-d*). Tous ces aspects montrent en réalité que la microstructure va évoluer lors des expériences de croissance cristalline. Enfin, dans de très rares cas, on observe aux joints triples Fo-Fo-Fo (jamais dans les autres cas) de très petits pores de tailles ≤ 50 nm de diamètre.



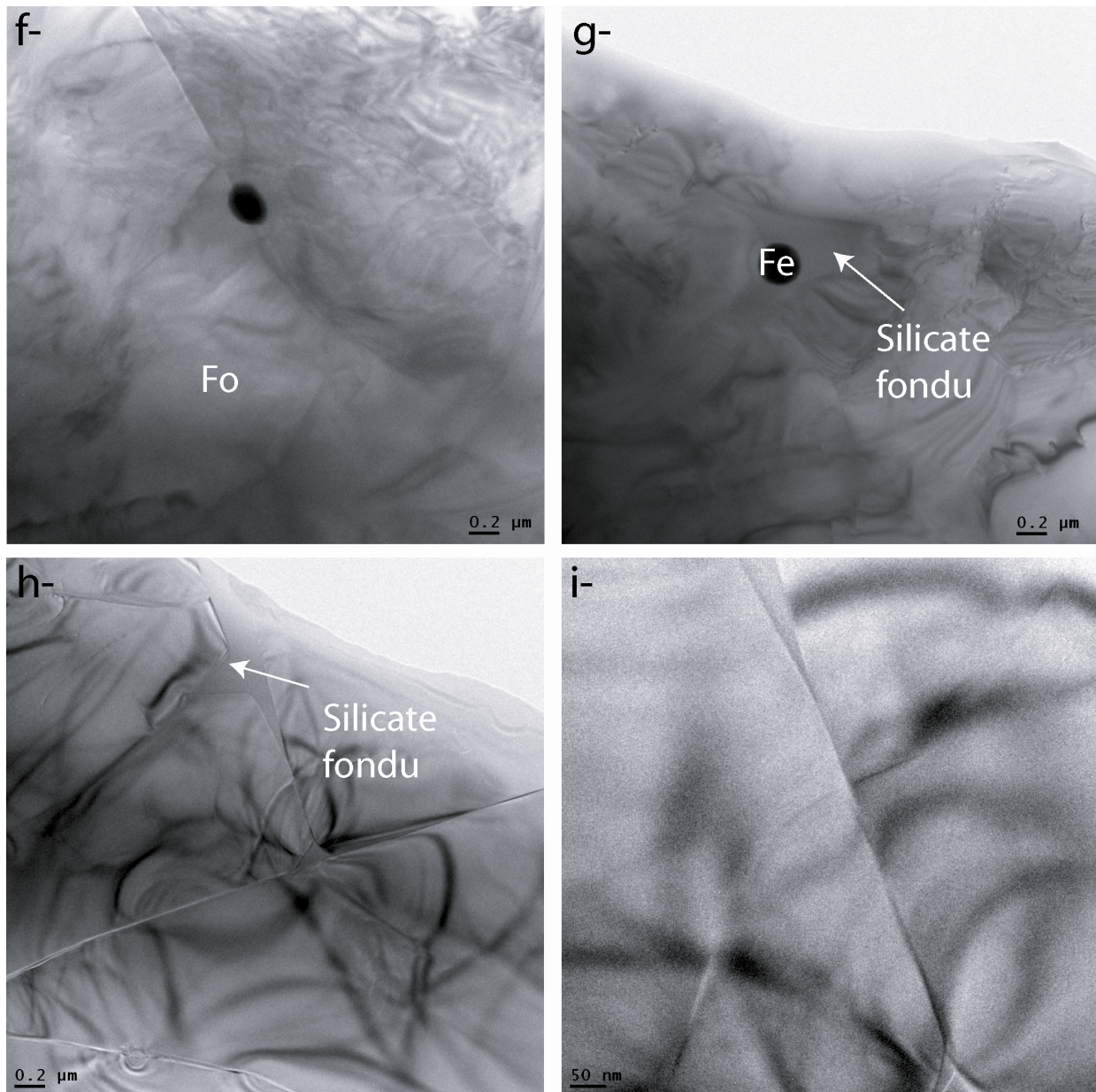


Figure 2.14: Image MET Jeol JSM 2100F sur des échantillons forsterite (95%) + métal (5%) (a-e) et forsterite (90%) + métal (5%) +silicate fondu (5%) (f-k) synthétisés par Spark Plasma Sintering (SPS). a-« vue d'ensemble » de l'échantillon Fo+Ni (95:5), x2000, le métal semble sphérique alors que la forsterite est plus polygonale, avec des joints bien droits et d'autres plus courbes. b-image x10000 montrant la qualité des joints Fo-Fo (très fins). Dans ce cas les joints triples visibles sont environ à 120°. c-image x10000 montrant la courbure du joint de grains Fo-Fo à l'approche du métal. d-« pincement du joint Fo-Métal lorsque celui-ci est entouré de deux joints Fo-Fo, image x10000. e-Zoom (x15000) sur un pore piégé à un joint triple Fo-Fo-Fo. Noter la taille du pore (~50 nm). f-g-Images x6000 illustrant les différentes localisations du métal, soit en contact unique avec de la forsterite (f), soit avec de la forsterite et du silicate fondu (g). h-les différentes formes et tailles des poches de silicate fondu, x6000. i-zoom sur le silicate fondu qui ne mouille pas tous les joints de grains Fo-Fo, image x30000.

Concernant les échantillons avec présence de silicate fondu (*Fig.2.14f-i*), outre les caractéristiques similaires avec les échantillons biphasés, on observe aussi que le métal peut être soit en contact uniquement avec de la forsterite (*Fig.2.14f*) soit avec de la forsterite et du silicate fondu (*Fig.2.14g*). Un autre aspect est la morphologie et la taille des poches de silicate fondu. Dans cet échantillon où il y a à la base peu de silicate fondu (5%), les poches de silicate fondu sont de tailles variables, de quelques dizaines de nanomètres à $\sim 1\mu\text{m}$ (*Fig.2.14h-i*). De plus, avec de telles images, il est possible de quantifier la valeur de l'angle diédral, autour de 30° . Ces poches de silicate fondu se mettent aux joints triples Fo-Fo-Fo et apparemment ne mouillent pas tous les joints de grains Fo-Fo (*Fig.2.14h-i*). Ainsi, si le silicate fondu est interconnecté, il le serait par des tubules qui passent par les joints triples Fo-Fo-Fo.

III-Conclusion

Essentiel pour le bon déroulement des expériences de croissance cristalline, le frittage d'échantillons denses polyphasés et polycristallins n'en reste pas moins difficile à mettre en place et à contrôler. Il s'agit de trouver les bons compromis température-temps-granulométrie et d'utiliser les techniques adaptées à chacune des compositions afin d'obtenir des porosités $<1\%$ comme nous en avons été capable ici.

Ainsi, l'étude prend un réel tournant expérimental autour de la croissance cristalline de la forsterite et du nickel avec ou sans silicate fondu dans le but de comprendre et contraindre l'histoire thermique des corps accrétés tôt dans l'histoire du système solaire.

Chapitre 3 :

Croissance cristalline dans le
système biphasé forstérite-nickel :

Un analogue des chondrites
ordinaires.

I-Introduction

Dans ce chapitre, on se propose de déterminer expérimentalement, par des expériences de recuits, les processus liés aux variations texturales des phases riches en métal dans les météorites mises en évidence dans le chapitre 1. On s'intéressera ici à la mobilité relative de chacune des phases et à leur croissance dans des échantillons entièrement solides Fo-Ni, analogues simplifiés de météorites telles que les chondrites ordinaires de type H.

Dans un premier temps, les mécanismes de croissance cristalline de chaque phase dans des agrégats Fo :Ni, en proportions différentes, seront identifiés à haute température (1440°C) afin d'accélérer au maximum les cinétiques des processus.

Une fois ces processus identifiés clairement, des expériences à des températures inférieures seront menées sur les systèmes les plus proches des chondrites de type H dans le but de déterminer la dépendance à la température de tous ces mécanismes et ainsi obtenir une loi de croissance « complète » qui traduit l'évolution de la taille des grains en fonction du temps et de la température. Associé à des modèles thermiques (profils T, t) de corps parents de ces chondrites, la robustesse de ces lois sera testée en comparant taille de grain calculée et taille de grain observée dans les objets naturels.

II-Les expériences à haute température

II-1-Résumé

Croissance cristalline dans le système Forstérite-Nickel : Analogues des petits corps parents accrétés tôt dans l'histoire du système solaire.

La plupart des météorites proviennent le plus souvent de corps parents accrétés tôt dans l'histoire du système solaire, faisant d'elles de formidables témoins des processus physico-chimiques qui étaient susceptibles de se produire à cette époque. Parmi ces météorites, certaines sont indifférenciées et sont composées d'un mélange homogène de

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

silicate et de métal (+ quelques phases mineures) sans quelconque trace de fusion partielle. Malgré cette caractéristique, ces météorites dites « primitives » (ou chondrites) ont une histoire thermique propre. En effet, selon la taille du corps parent (jusqu'à quelques centaines de km de diamètre), sa date d'accrétion mais aussi selon la profondeur de l'échantillon, celui-ci sera chauffé plus ou moins par les éléments radioactifs de courtes périodes de l'époque tels que Al^{26} et/ou Fe^{60} (respectivement $T_{1/2}=700$ ky and 1.5 Ma). Les chondrites sont ainsi classées en type pétrologique, de 3 à 6-7, selon le degré de métamorphisme (~la température maximum) qu'elles ont connu. Ainsi, en se référant à un modèle de corps parent en « pelure d'oignon », les types 3, plus froids, proviennent de la surface alors que les types 6, plus chauds, viennent de plus profond dans le corps. Aujourd'hui, cette distinction en type pétrologique est principalement basée sur la chimie, minéralogie et pétrologie des silicates, alors que les textures (silicates et métaux) ont reçu moins d'attention. En conséquence de quoi, cette échelle est devenue très précise pour les types 3 (3.0 à 3.9) alors que les autres types pétrologiques, là où la température et le temps passé à haute température augmentent significativement, ne connaissent aucune distinction au sein d'un même type. Seules les datations sur l'âge de fermeture de certains minéraux peuvent jusqu'alors discerner deux échantillons d'un même type (pour les 4, 5 et 6). Pourtant, il a été montré dans le chapitre 1 que les textures (forme et taille des grains) des métaux et sulfures dans des chondrites de types H évoluaient à la fois entre le type pétrologique mais aussi au sein d'un même type. Ces données sont en accord avec les âges de fermeture de ces mêmes échantillons.

L'évolution de la taille des grains notamment est un paramètre clé pour comprendre et préciser les processus physiques qui peuvent avoir lieu dans ces petits corps. Elle dépend de la nature même du système, de la température, du temps, de l'environnement chimique, de la pression... Ainsi, nous avons réalisé une étude expérimentale de croissance cristalline sur 4 systèmes Forstérite : Nickel différents, analogues très simplifiés de météorites,

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

(respectivement en vol%, 95:5, 80:20, 30:70 et 10:90), de grains isolés (Fo ou Ni) à l'évolution de grains interconnectés entre eux formant une matrice (Fo ou Ni).

D'un point de vue théorique, deux types de croissance cristalline peuvent être observées : la croissance normale (NGG) et la croissance anormale (AGG). La croissance normale se caractérise par une augmentation uniforme de la taille des grains avec le temps, dans le but de réduire l'énergie interne du système par la migration des joints de grains. Ce type de croissance (NGG) se caractérise aussi par une distribution de taille de grain normalisée à la taille moyenne à la fois étroite et indépendante du temps. Dans ce cas là, la croissance est décrite par l'équation suivante $d^n - d_0^n = kt$ où d_0 est la taille de grain initial, d est la taille au temps t , n est l'exposant de croissance et k est le taux de croissance décrit tel que : $k = k_0 \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$ où R est la constante des gaz parfait, T est la température en Kelvin, Q est l'énergie d'activation et k_0 est une constante. La croissance anormale, quant à elle, se caractérise par une augmentation brutale de la taille de quelques grains telle que la distribution normalisée évolue avec le temps et atteint de valeur maximum $(d/d_{\text{moyen}})_{\text{max}} > 5$. Dans ce cas là (AGG), il n'existe pas de loi pour quantifier et préciser la croissance. Ainsi, le but de l'étude est de déterminer les paramètres n et k et de les comparer à des modèles théoriques afin d'identifier les mécanismes de croissance. Cependant, un problème de taille existe : une même valeur de n peut renvoyer à plusieurs mécanismes. Dans cas là, la distribution de taille de grain normalisée (NGSD) à la taille moyenne (d/d_m) peut aider à déterminer les mécanismes de croissance.

D'un point de vu expérimental, ces agrégats polyphasés et polycristallins sont synthétisés à partir de poudres (cf Chapitre 2). Les expériences de recuit sont conduites dans un four verticale 1-bar sous atmosphère contrôlée CO/CO₂ telle que $f(\text{O}_2) = 10^{-8.8}$ atm soit 3.5 unités log en dessous du tampon Ni-NiO, entre 2 heures et 21 jours. Les échantillons sont

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

ensuite observés en microscopie électronique à balayage (MEB) après reconstruction de la surface polie. La taille des grains est calculée telle que le diamètre du disque ayant la même aire que les grains. Entre 500 et 1000 grains sont mesurés pour avoir une statistique robuste et les distributions de taille des grains sont à la fois « brutes » (2D) et corrigées de l'effet de coupe (3D).

Les textures montrent une distribution homogène de chacune des phases quelque soit le temps de recuit. Quand une phase a ces grains isolés, ceux-ci sont sphériques alors qu'ils ont des formes polygonales quand la phase est interconnectée. Les textures montrent clairement des évidences de croissance cristalline, notamment via les variations des rayons de courbure des joints de grains. En effet, la taille moyenne relative des grains (d/d_0) augmente uniformément avec le temps pour trois des quatre échantillons, à savoir Fo :Ni (95:5, 80:20 et 30:70) et atteint des valeurs entre 1.5 et 3 selon la phase considérée, et sa proportion dans l'échantillon. Dans le dernier mélange, Fo :Ni (10:90), il n'y a pas de croissance de la forsterite alors que celle du nickel semble très irrégulière. En analysant la distribution de taille de grain normalisée pour cet échantillon, celle-ci évolue dans le temps et atteint même des valeurs de $(d/d_m) \sim 10$, caractéristique d'une croissance anormale (AGG). En revanche, pour les trois autres échantillons Fo+Ni (95:5, 80:20 et 30:70), les distributions de taille de grains de chaque phase ont les caractéristiques d'une croissance normale (NGG), ce qui permet d'utiliser la loi classique décrivant la croissance cristalline : $d^n - d_0^n = kt$. L'exposant de croissance n varie entre 3.56 et 5.6 et il n'y a pas de corrélation entre n et la proportion en Fo, respectivement Ni dans l'échantillon. Ces valeurs sont typiques d'échantillons biphasés et on ne peut raisonnablement distinguer un exposant 4 d'un exposant 5. Concernant le taux de croissance k , celui-ci dépend de la proportion de la phase concerné dans l'échantillon : il augmente de 3 ordres de grandeur quand la proportion de Ni passe de 5 à 70 % par exemple.

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

L'identification des mécanismes de croissance passe par l'analyse de la distribution de taille des grains normalisée à la taille moyenne (NGSD). Ces distributions sont en générales mieux représentées par une distribution log-normale que par une distribution de type Rayleigh. De manière générale, les NGSD présentent des pics de fréquence pour des valeurs $d/d_m=0.4-1.2$ et des valeurs $(d/d_m)_{\min}$ et $(d/d_m)_{\max}$ respectives de 0.1-0.2 et 2-4.5. La forme de ces distributions varie assez fortement selon les phases et même pour une même phase en fonction de sa proportion dans l'échantillon. Pour la forsterite dans tous les échantillons et pour le nickel dans Fo :Ni (30:70), les NGSD montrent une croissance par migration des joints de grains alors que les NGSD du nickel dans Fo :Ni (95:5 et 80:20) ont des caractéristiques typiques d'une croissance par coalescence. Enfin, vu que les exposants de croissance sont sensiblement les mêmes entre Fo et Ni dans un même échantillon, on peut supposer raisonnablement que la croissance de chaque phase est limitée par celle de l'autre.

Ces données expérimentales ont été comparées à d'autres lois de croissances de l'olivine et du nickel en les extrapolant dans le temps. Pour la forsterite, il s'avère que nos données sont les plus proches de celles de *Nichols et Mackwell (1991)* faites sur le système olivine + pores. Dans les autres cas, la croissance est très rapide, notamment pour *Karato (1986)* et ces expériences sur olivine pure avec $n=2-3$. Pour le Nickel, aucune loi préexistante sur le système pure ne coïncide avec nos données et notamment l'exposant n qui varie respectivement de 2 à 4-5 (*Yoshino et Watson, 2005*).

Des évolutions texturales ont été observées pour les phases riches en fer des chondrites ordinaires de type H. Les résultats du chapitre 1 montrent des caractéristiques semblables à celles observées dans les échantillons synthétiques : les distributions de tailles de grains montrent des évidences de croissance normale et les NGSD ont des formes typiques de croissance par coalescence.

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

Finalement, la caractérisation de la croissance cristalline dans les systèmes Forsterite + Nickel montrent des mécanismes différents selon les phases, mais aussi un lien étroit entre elles, puisqu'elle limite la croissance de l'une envers l'autre. De plus, plus une phase est présente plus elle croît rapidement. D'autres expériences à d'autres températures permettraient de contraindre mieux l'histoire thermique du corps parents des chondrites de type H (voir deuxième partie du chapitre, III-3).

II-2-Article 3 : Grain growth in forsterite-nickel mixtures: analogs of small parent bodies during early accretion.

Submitted in Physics of the Earth and Planetary Interiors

GRAIN GROWTH IN FORSTERITE-NICKEL MIXTURES: ANALOGS OF SMALL PARENT BODIES DURING EARLY ACCRETION.

^{*,1,2}Guignard J., ^{1,2}Bystricky M., ^{1,2}Toplis M.J.

¹Université de Toulouse; UPS-OMP; IRAP; Toulouse, France.

²CNRS, IRAP, 14, avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France.

*Corresponding author: guignard@ntp.obs-mip.fr

Abstract

We report an experimental study on the grain growth kinetics and microstructural evolution of olivine-metal systems. 32 experiments have been performed on four different mixtures of forsterite (Fo) + nickel (Ni) (respectively in vol%, 95:5, 80:20, 30:70 and 10:90). All experiments were carried out at high temperature (1440°C), at oxygen fugacity (f_{O_2}) ~ 3 log units below the Ni-NiO buffer and for durations between 2 hours to 21 days. In aggregates containing isolated forsterite grains in a nickel matrix (Fo + Ni (10:90)) forsterite did not

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

grow, and grain growth of nickel was abnormal. In all other cases, features of normal grain growth were observed and the data were fit to the classic grain growth law $d^n - d_0^n = kt$. For all these aggregates, grain growth exponents are in the range $4.0 < n < 5.7$ and are not correlated with the phase proportion in the mixture. On the other hand, grain growth of forsterite is slower and that of nickel faster, as the proportion of nickel increases. Details of the Normalised Grain Size Distributions (NGSD) are used to infer that grain growth of forsterite occurred by grain boundary migration rate-limited by the nickel grains. For nickel, two types of behaviour were observed. In aggregates containing 5 or 20 vol% nickel, grain growth occurred by coalescence strongly rate-limited by grain boundary migration of forsterite. In nickel-rich aggregates (Fo + Ni (70:30)), grain growth occurred by grain boundary migration. Comparison with studies from the literature shows that our experimental data are similar to those of Nichols and Mackwell (1991) for porous olivine aggregates, both Ni and pores apparently behaving as mobile minor phases. Extrapolation to time-scales relevant to the formation of ordinary chondrite parent bodies shows that reached mean grain sizes (Fo and Ni) are of the same order of magnitude (100 μm to 1mm) as those observed in several types of meteorites. Iron rich phases (kamacite-taenite and/or troilite) in several H-chondrites are shown to present normal grain growth features and NGSD shapes similar to those in our experimental samples where nickel grains are not interconnected, i.e, Fo:Ni (95:5) and (80:20). The grain growth mechanism for the iron-rich phases in these meteorites may thus also occur by coalescence rate-limited by grain boundary migration of olivine.

Key Words: Grain growth, forsterite, nickel, meteorite analogs, parent body, thermal history.

Introduction

Most meteorites come from relatively small parent bodies (~100 km in radius) that accreted early in the history of the solar system, providing insight into processes which occurred at that time. Of these, many are undifferentiated mixtures of silicate and metal (and other accessory phases), showing no evidence of partial melting. This implies that the parent bodies from which they originated did not experience sufficient heating by short-lived radioactive elements such as ^{26}Al or ^{60}Fe (respectively $T_{1/2} = 700$ ky and 1.5 Ma, Lee et al., 1976) to segregate metal and silicate. The most common meteorites with these features are the ordinary chondrites (OC), comprising three subgroups (LL, L and H), defined based on their metal content (from 2 to 10 vol%, Van Schmus and Wood, 1967; Weisberg et al., 2006). These meteorites are also classified in petrologic types (from 3 to 7), based on their assumed thermal history within the parent body. In this classification, the most un-equilibrated samples (type 3) are thought to come from close to the surface of the body, whereas equilibrated samples (type 6-7) are assumed to have originated from greater depths. This classification is mainly based on silicate and metal chemistry, while textures have received less attention. However, recent quantification of textural properties of iron-rich phases in H-ordinary chondrites has shown that significant and systematic variations occur as a function of petrological type and that these variations are correlated with thermal history (Guignard and Toplis, in preparation). On the other hand, quantitative interpretation of these data is not currently possible.

In general terms, variations in grain size and texture may result from differences in phase assemblage, temperature and chemical environment (e.g. oxygen fugacity) (Evans and Renner, 2001). The determination of experimental grain growth laws is therefore necessary to quantitatively link textural characteristics and thermal history of these bodies. Several experimental studies have investigated grain growth in monophase silicate (e.g. Karato, 1989)

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

and metallic aggregates (Randle et al., 1994). As real geological systems usually contain several phases, grain growth experiments have also been conducted on two-phase assemblages. It has been shown that the presence of a second phase decreases the grain growth rate of the volumetrically dominant one (Ohuchi et al., 2007). However no correlation has been found between the amount of minor phase and the grain growth law (e.g., value of the grain growth exponent).

These previous studies were all performed on crustal or mantle analogs, (i.e. with silicate minerals or oxides) and there are few investigations on silicate and metal mixtures relevant to meteorite parent bodies. Saiki et al. (2003) studied the shapes of olivine in a metallic matrix in order to explain the different groups of pallasites and their origin, whereas Yoshino and Watson (2005) studied the growth of sulphide melt (FeS) in a partially molten peridotite in order to constrain core formation in small planetesimals. As such, additional experimental studies on the microstructural evolution of both silicate and metal mixtures are required to interpret the variations observed in different petrologic types of ordinary chondrites and to gain insight into metal-silicate segregation in general.

With this in mind, we have performed a series of annealing experiments at high temperature and low oxygen fugacity on forsterite (Fo) + nickel (Ni) aggregates with different volume proportions of the two phases (respectively in vol.% Fo + Ni: 95:5, 80:20, 30:70 and 10:90), resulting in samples with specific microstructures where both phases are present either as isolated grains or as an interconnected matrix. For each type of aggregate we have focused on the determination of grain growth laws and the identification of grain growth mechanisms and rate-limiting processes for each phase.

Theoretical background

Normal and abnormal grain growth (NGG & AGG)

Normal grain growth occurs upon annealing polycrystalline aggregates after a primary recrystallization. It is driven by a reduction of interfacial energies by grain boundary migration, and can be rate limited by a wide range of processes. NGG is characterized by a narrow grain size distribution, with a maximum grain size smaller than 2-3 times the mean grain size and a time independence of the normalized grain size distribution (Hillert, 1965). On the contrary, abnormal grain growth (AGG) is defined by a rapid increase in the size of a few grains such that the normalised grain size distribution is not time independent and the $d_{\max}/d_{\text{mean}}$ ratio reaches values higher than 5.

The kinetics of normal grain growth can be described by the equation:

$$d^n - d_0^n = kt \quad (1)$$

where d is the average grain size at time t , d_0 is the average grain size at $t=0$, n is the growth exponent indicative of the growth mechanism and k the growth rate constant whose expression is:

$$k = k_0 \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2)$$

where R is the perfect gas constant, T is the temperature, Q the activation energy for the process that controls the growth rate, and k_0 is a constant. Note that in Eq. (1) the values of n and k are very sensitive to the initial grain size d_0 . In experimental studies, the grain growth mechanism is typically estimated by comparing the experimentally derived value of n with values predicted by theoretical models. However, grain growth models often predict the same n -values for a variety of different mechanisms. For example, a value for n of 3 can be assigned either to diffusion through a continuous second phase (Brook, 1976) or to coalescence rate-limited by lattice diffusion (Brook, 1976). Moreover, models always predict

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

grain growth exponents $n \leq 5$, whereas n -values higher than 5 are often observed in experiments ($n=6-7$ in Quartz + silicic melt, Cabane et al., 2001 and $n=11$ in perovskite-magnesiowüstite, Yamazaki et al., 1996). Therefore, it is sometimes difficult to unambiguously identify an experimental grain growth mechanism.

Grain size distribution

As mentioned above, a given grain growth exponent is not necessarily representative of a unique growth mechanism, and other additional parameters must be considered. In this respect, normalised grain size distribution (NGSD) is a commonly used tool to refine assignment mechanisms. In this representation, the distribution of grain sizes is normalized by the mean grain size (d/d_m , where d_m is the mean grain size), the peak value and the maximum d/d_m being key values that help to determine the grain growth mechanism.

Several such models (Hillert, 1965; Louat, 1974 and Srolovitz et al., 1984) predict NGSD with a range of peak frequency at $d/d_m=0.9-1.1$ and $d_{max}=2-2.5$ times larger than d_m , although these models are not based on the same assumptions. For instance, Hillert performed his modelling assuming that grain boundary motion is a function of the pressure gradient due to the curvature of grain boundaries (as also described by Brook, 1976), whereas Louat (1974) considered a random motion of grain boundaries which could be modelled by a Rayleigh distribution. Such NGSDs are interpreted as the result of grain growth by grain boundary migration.

Grain growth can also occur by coalescence, i.e. when two or more grains (not necessarily the smallest ones) combine to form a single one. First described for grains in a liquid matrix (Takajo et al., 1984), this process can also be considered in solid aggregates. In this case, coalescence is due to grain boundary migration of the second phase which drags two grains of the first phase. When these two grains encounter each other, if the migration of the grain boundary between them is significantly faster than the velocity of the drag, they will

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

rapidly appear as a single grain. The shapes of the NGSD shapes have been calculated by Takajo et al. (1984) for different cases of coalescence, assuming small or large grains. An n -value of 3 was typically assumed for this mechanism. In all cases, the NGSDs obtained have a peak frequency at $d/d_m \leq 1.0$ and a $d_{\max} = 2.0-3.0 d_m$. The peak frequency d/d_m decreases and the $d_{\max}$ value increases when coalescence occurs for the biggest grains.

Ostwald ripening, the transport of matter from small thermodynamically unstable grains with a large radius of curvature to more equilibrated bigger grains with a smaller curvature, is another coarsening mechanism that may occur in polyphase mixtures. In general, transport distances are of the same order of magnitude as the mean grain diameter. Models predict that Ostwald ripening can be rate-limited either by diffusion, $n=3$ (Lifshitz and Slyozov, 1959, Brailsford and Wynbatt, 1979), or by different order of reaction (depending on the nature of the material) of dissolution/growth at the surface of the grain, i.e., interface controlled with $n=2$, (Lifshitz and Slyozov, 1959, Sugimoto, 1978). In diffusion controlled processes, NGSDs are expected to have peak frequency values around $d/d_m = 1.0-1.2$ and maximum $d/d_m = 1.4-1.6$ times the mean grain size. In the other case, NGSDs have theoretical peak frequency at $d/d_m = 0.8-1.0$ and a maximum at $d/d_m = 1.7-2.7$.

Another approach consists of considering NGSD as a log-normal function (Feltham, 1957). In his study, this kind of distribution is observed for a grain growth exponent of two, but natural and experimental observations show that log-normal distributions are actually common and not necessarily attributed to a unique grain growth mechanism with $n=2$ (Atkinson, 1988, Yoshino and Watson, 2005, Renner et al., 2002).

Zener pinning

When the aggregate is composed of several solid phases, grains of the minor phase(s) can inhibit grain growth of the major phase by slowing the motion of grain boundaries. This process, known as Zener pinning (Smith, 1948; Nes et al., 1985), is based on the balance

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

between grain boundary migration forces of the major phase and grain boundary pinning forces of the minor one. If Zener pinning occurs, the grain growth rates of the major and the minor phases are related. In this case, the ratio of their grain sizes is time independent and

depends on the volume fraction of the secondary phase (f_d) as:
$$\frac{D}{d} = \frac{\beta}{f_d^m} \quad (3)$$

where D and d are the average grain sizes of the major and minor phase, respectively, and β and m are empirical constants.

Experimental procedure

Synthesis of dense polycrystalline aggregates

Commercial powders of forsterite (Neyco CERAC, Inc., 325 mesh, 99% pure; grain size 0-40 μm) and nickel (Goodfellow, 99.8% pure, grain size 1-70 μm), were mixed in the relevant proportions to prepare four Fo:Ni assemblages with the following volume abundances: 95:5, 80:20, 30:70 and 10:90. Each composition was ground in steel jars with steel balls and a few ml of alcohol (isopropanol) during 60 minutes in order to obtain smaller grains (about 3-4 μm for Fo and 1-2 μm for Nickel) and a uni-modal grain size distribution. Two sintering processes were used. Metal-rich samples (Fo:Ni 30:70 and 10:90) were sintered at high temperature and 1 bar under controlled oxygen fugacity, while samples with a high proportion of forsterite (Fo:Ni 95:5 and 80:20) were made by Spark Plasma Sintering (SPS).

Spark Plasma Sintering (SPS)

The general principle of SPS is similar to that of conventional hot-pressing techniques, the principal difference being the way the starting material is heated, i.e, by a high current through two electrodes (Joule effect). However, densification mechanisms are similar to those of classical hot-pressing techniques, i.e. grain boundary sliding, solid state diffusion and dislocation creep (e.g.; Bernard-Granger et al., 2010; Gendre et al., 2010).

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

Approximately 0.7 g of powder was introduced in a graphite die of 8 mm internal diameter. The die was closed with two graphite pistons and placed in the SPS chamber between two electrodes, the upper one being mobile. Before sintering, the chamber was flushed with argon gas to decrease the oxygen fugacity and was placed under vacuum (≤ 10 Pa). Sintering occurred in two steps: i) a uni-axial force of 5 kN, corresponding to a confining pressure of 100 MPa for this sample size, was applied on the sample (3 minutes to reach this value) and then, ii) temperature was increased from 600°C to 1300°C in 5 minutes. Samples were subsequently sintered 5 minutes at these conditions, before slowly decreasing the pressure and temperature. The short sintering time limits grain growth and results in dense aggregates ($<1\%$ of porosity) with narrow grain size distributions, small average grain sizes and equilibrated microstructures (i.e. well distributed phases, polygonal grain boundaries...). More details on the sintering techniques and on the starting microstructures obtained for these types of materials (meteoritical and/or terrestrial) are available in Bějina and Bystricky (2009) and in Guignard et al. (2011).

One atmosphere sintering

Powder mixtures (~0.7-0.8g) were placed in a nickel crucible (~10 mm in diameter) surrounded by an alumina tube and covered by a slice of alumina. These protections were needed to avoid metal evaporation and contamination of the nearby type S thermocouple. Sintering was performed in a one-atmosphere vertical furnace under oxygen fugacity conditions controlled by Ar-10% H_2 and H_2O vapor mixtures. Temperature was increased to 1400°C with a ramp of 300°C/hour. The powder was maintained at 1400°C and an oxygen fugacity of approximately 10^{-10} atm (about 4 orders of magnitude less than the Ni-NiO buffer) for 4 hours, before decreasing temperature with a ramp of 300°C/hour. Resulting samples had a porosity $\leq 1\%$.

Annealing experiments

Annealing experiments were performed in a vertical controlled atmosphere furnace (Fig.3.1). The dense polycrystalline aggregates were cut into small pieces of a few mm³ each. Four samples, one of each Fo:Ni mixture, were placed on a nickel sheet lying on an alumina spacer. The spacer was held by a Pt wire in the hot zone of the furnace. Temperature was controlled by a type S thermocouple placed one or two millimetres above the samples. Oxygen fugacity was controlled by CO/CO₂ mixtures.

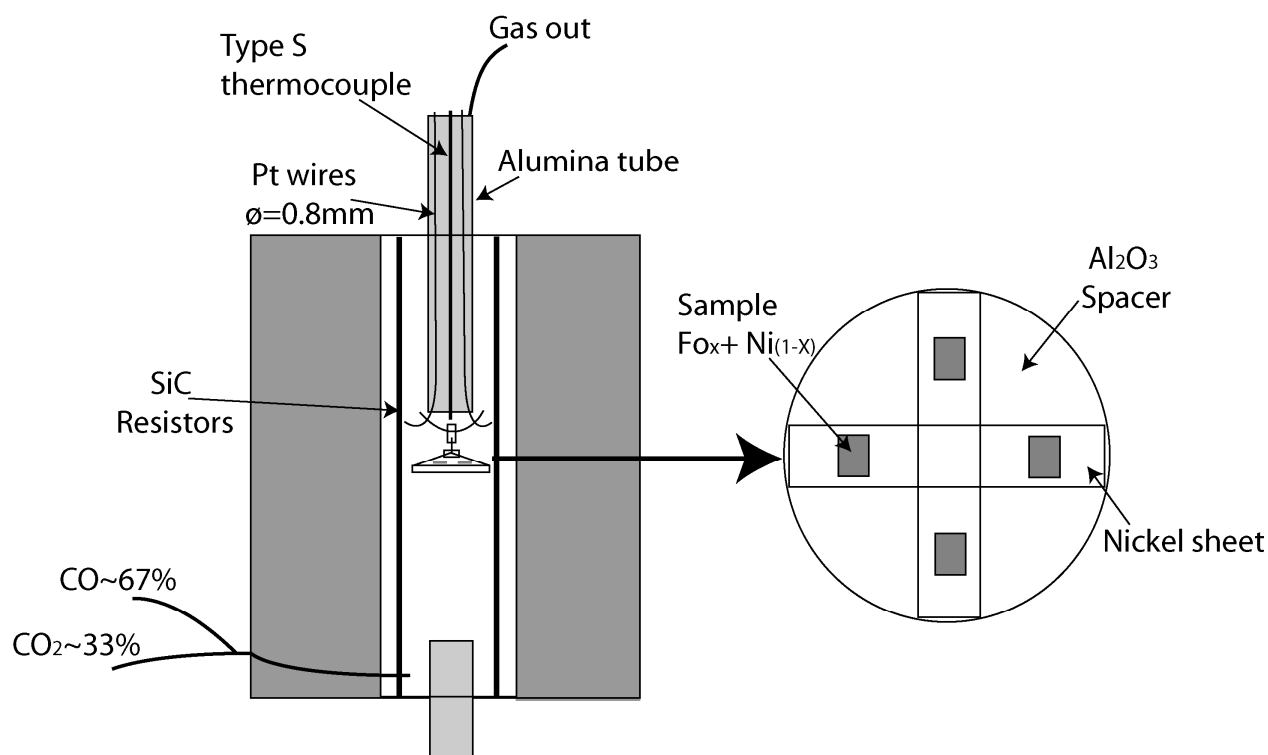


Figure 3.1: Illustration of the 1-atmosphere vertical furnace used for the annealing experiments. The oxygen fugacity is controlled using mixed CO/CO₂ gases. The furnace is heated by four SiC resistors and temperature is measured by a type S thermocouple placed two millimetres above the samples. Samples (one of each composition) are placed on Ni-sheets on an alumina spacer. The assembly is held in the hot zone of the furnace by two Pt-wires.

The experiments were performed at 1440°C, i.e. about 15°C under the melting point of nickel, at an oxygen fugacity of 10^{-8.8} atm corresponding to ~3 log units below the Ni-NiO buffer. This oxygen fugacity was chosen to limit the diffusion of Ni into forsterite. Indeed, if

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

chemical equilibrium is reached, the oxygen fugacity and the NiO content of olivine should be related through the equation:

$$2\log(a_{\text{NiO}}) = \log(fO_{2_x}) - \log(fO_{2_{\text{NNO}}}) \quad (4)$$

where a_{NiO} is the activity of NiO in olivine (or forsterite), fO_{2_x} is the oxygen fugacity during the experiment and $fO_{2_{\text{NNO}}}$ is the oxygen fugacity of the Ni-NiO buffer at the experimental temperature (1440°C in our case). Given that, the Ni-NiO buffer at 1440°C is at $fO_2 = 10^{-5.4}$ atm, and that our experiments were performed at $10^{-8.8}$ atm (i.e. 3.4 orders of magnitude below Ni-NiO), incorporation of Ni into forsterite during the course of the experiments should be on the order of $a_{\text{NiO}} \sim [\text{NiO}]_{\text{Fo}} = 0.018$ mol, corresponding to less than 1 wt% NiO.

Analytical technique

After the annealing experiments, samples were mounted in epoxy, ground and polished down to 0.3 μm with alumina suspensions. Samples were then removed from the epoxy and heated in a controlled one-atmosphere furnace for 1 hour in order to thermally etch the polished surface and reveal grain boundaries. This step was performed at low oxygen fugacity ($10^{-8.8}$ atm, as for the annealing experiments) to avoid oxidation of the metallic phase. Given this constraint, thermal etching had to be performed at 1400°C, a much higher temperature than typically used for iron-free silicates in air (1100-1200°C: Bejina and Bystricky, 2009; Hiraga et al., 2010). Thermal etching has the advantage over acid-based etching that it does not fracture the grains nor create etch pits in the polished sections (Wegner and Christie, 1976, 1985).

Compositions of the different samples were determined with a Cameca SX50 electron microprobe. For microstructural analysis, backscattered electron (BSE) and secondary electron (SEI) images of the thermally etched polished surfaces were acquired using a Jeol JSM 6360LV scanning electron microscope. Magnification was chosen between $\times 200$ and $\times 1000$

depending on sample grain size. On average, between 500 and 1000 grain sections of each phase were measured for each sample. “2-D grain sizes” were calculated as equivalent 2D-diameters of the grain surfaces in the images. Mean grain size was calculated in number, i.e., the average radius of all data, and in surface, defined as,

$$d_{m(s)} = 2 \times \sqrt{\frac{\sum area}{N_{data} \times \pi}} \quad (5),$$

where Σ_{area} is the sum of all measured areas and N_{data} the number of measurements. Therefore, it was possible to compare the grain growth laws obtained using the two approaches. We also investigated the shape of the normalised grain size distribution (2D-NGSD) and we applied 3-D corrections based on the Schwartz-Saltikov (1967) method (Underwood, 1970; Sahagian and Proussevitch, 1998) in order to calculate 3D-NGSDs from 2D ones. Such a correction was necessary because of the presence of a cross-section effect. Indeed, the circular section obtained from random sectioning of a sphere is not always equal to the diameter of the sphere. Therefore, the shapes of the 2D-NGSDs underestimate the peak value of d/d_m and overestimate the maximum d/d_m , complicating the determination of grain growth mechanisms. These corrections are based on the probability of observing a given size for a 3D object of known diameter. In our case, we consider a population of spherical grains with different sizes, or polydispersed system. The probability (P) to cut a sphere of radius R, between two radii r_1 and r_2 is defined as:

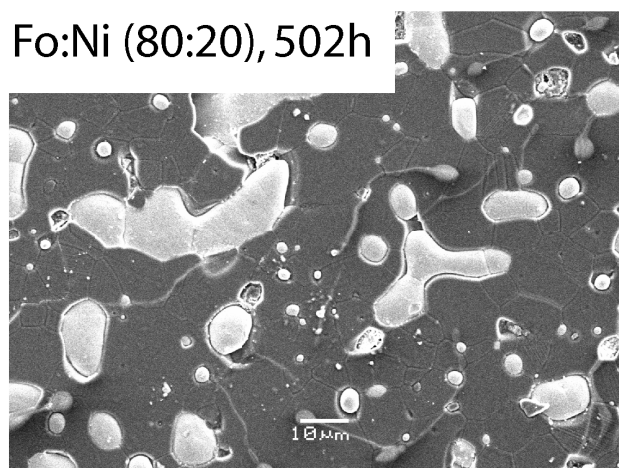
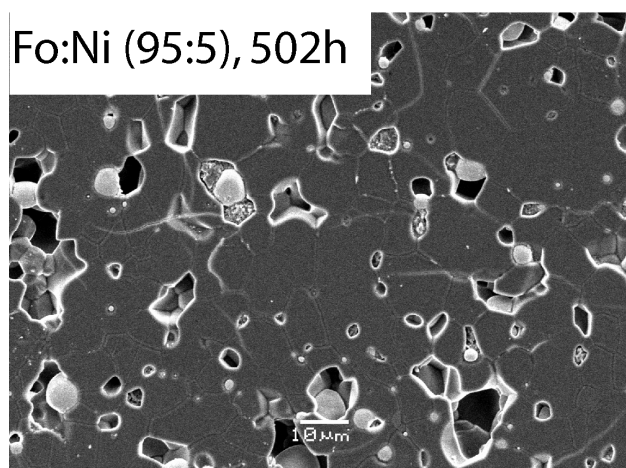
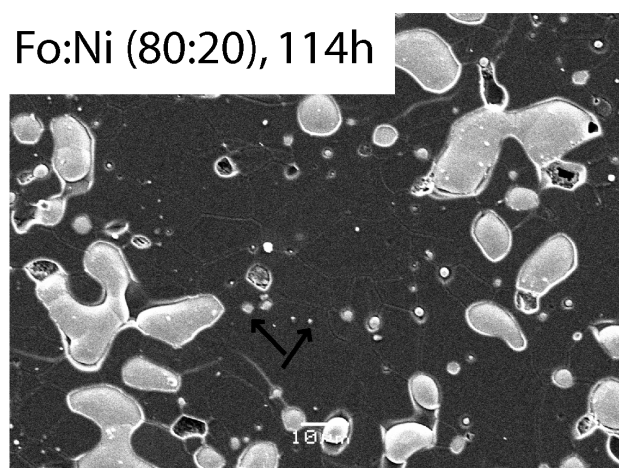
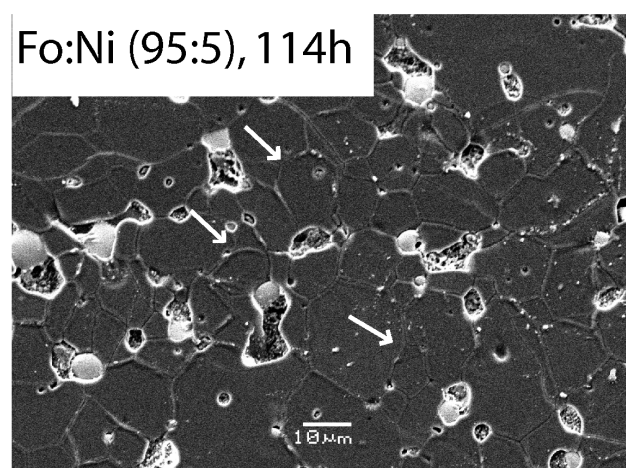
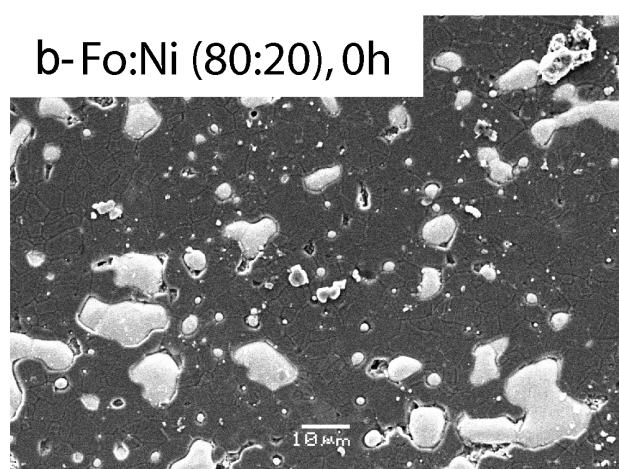
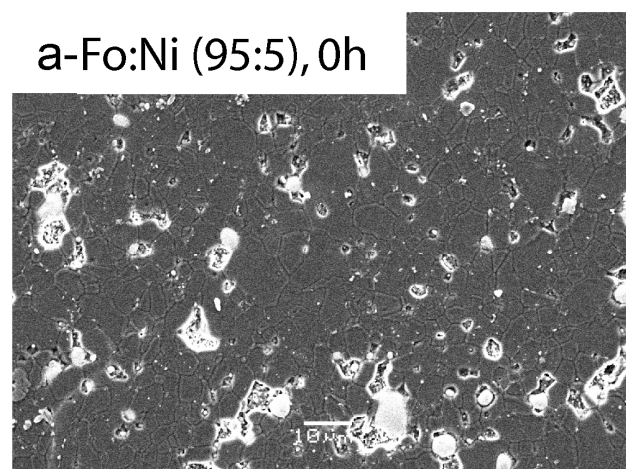
$$P(r_1 < r < r_2) = \frac{1}{R} \left(\sqrt{R^2 - r_1^2} - \sqrt{R^2 - r_2^2} \right) \quad (6).$$

Probabilities also depend on the way that size classes are defined, typically either logarithm (for log-normal distribution) or linear (for NGSDs). In both cases, relevant probabilities can be used to transform a number of grains per unit of area (2D) into a number per unit of volume (3D).

Results

Description of the textures and mean grain size evolution

Typical examples of secondary electron (SEI) and backscattered electron (BSE) images of annealed samples are shown in Figure 3.2. Grain boundaries of both phases are visible, allowing textural analysis and measurement of grains sizes and shapes. Pores do not develop with annealing time and porosity remains below 1% in all samples. However, in forsterite-rich samples (95:5 and 80:20) grain plucking of forsterite during polishing increases with an increase in annealing time (Fig.3.2a). Both phases are homogeneously distributed whatever the annealing time. Textures are equigranular, with straight or slightly curved Fo-Fo grain boundaries, more irregular or curved Fo-Ni boundaries, and many triple junctions approaching $\sim 120^\circ$. When a phase is interconnected, grains are faceted whereas they have a more spherical shape when they are isolated (for example nickel in Fo:Ni (95:5), Fig.3.2a; and forsterite in Fo:Ni (10:90), Fig.3.2d). With the increase in annealing time, many grains of the minor phase become entrapped within grains of the dominant phase, rather than being present at grain boundaries (e.g. nickel in Fo:Ni (95:5) and (80:20), Fig.3.2a-b; and forsterite in Fo:Ni (10:90), Fig.3.2d). The large number of entrapped grains implies that this is not simply a cross-section effect. Moreover, at all annealing times some Fo grain boundaries are curved (Fig.3.2a, white arrows in 114h for example), which is consistent with the occurrence of grain growth. Finally, with increasing annealing time, the number of curved grain boundaries tends to decrease and boundaries become straighter.



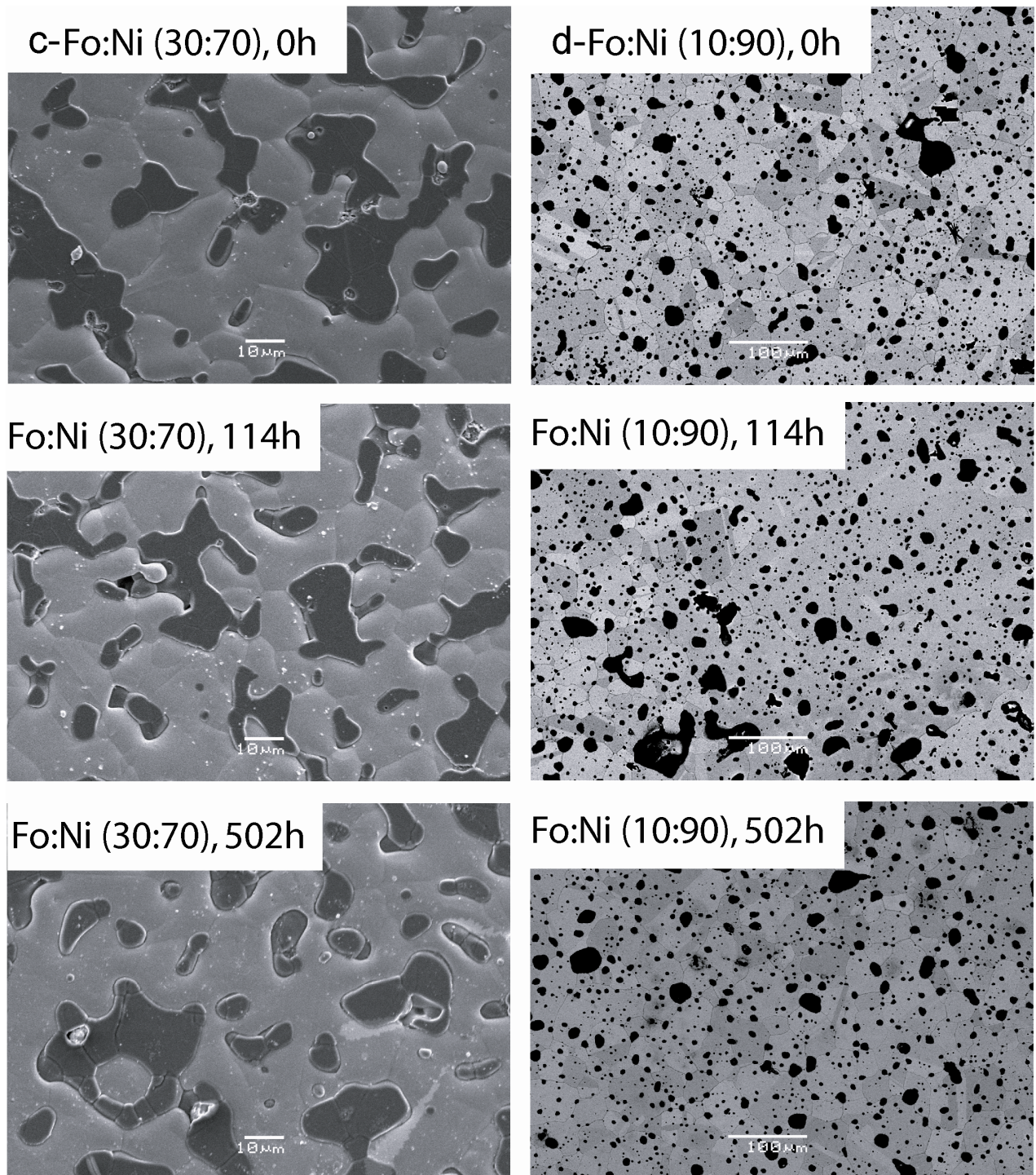


Figure 3.2: Selection of secondary electron images (SEI, 10 kV, spotsize 20, x1000) of the four types of Fo:Ni mixtures annealed at 1440°C for 0, 114 and 502 h (top, middle, and bottom images respectively). a-Fo:Ni (95:5). b-Fo:Ni (80:20). c-Fo:Ni (30:70). d-Fo:Ni (10:90).

Mean grain size (d) was calculated for each phase and each annealing time and normalised to the initial mean grain size (d_0) in order to study the evolution of grain size in each mixture (Fig.3.3 and Table 3.1).

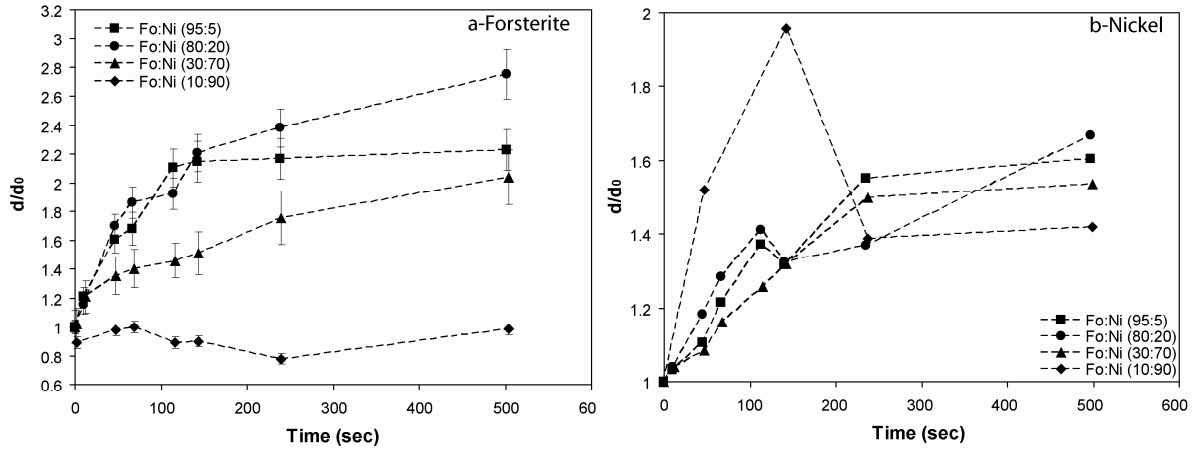


Figure 3.3: Evolution of the grain size over starting grain size ratio (d/d_0) with time for forsterite (a-) and nickel (b-) in the four mixtures. Note that grain growth of forsterite depends on its own proportion in the mixture whereas nickel grows in all cases, e.g. there is no grain growth of Fo in Fo:Ni (10:90) whereas grain growth of Ni even occurs in Fo:Ni (95:5).

For forsterite (Fig.3.3a), the ratio d/d_0 increases progressively with the increase in annealing time except in the mixture Fo:Ni (10:90) where this ratio is time independent, i.e. grain growth of forsterite does not occur. For the three other mixtures, the ratio d/d_0 (where d is the mean grain size at time t) reaches values of 1.9-2.8, this increase in size occurring more rapidly in the two forsterite-rich compositions than in the nickel-rich ones. For nickel (Fig.3.3b), grain growth occurs whatever its proportion in the mixture. However, the increase in d/d_0 is not as great as that observed for connected forsterite, nickel growth typically reaching d/d_0 of 1.4 to 1.9 for the longest annealing times. Furthermore, it is difficult to conclude whether grain growth of nickel is more efficient in nickel-rich samples or in forsterite-rich ones, although in the Fo:Ni (10:90) mixture, evolution of Ni grain size clearly seems to be more irregular, i.e. not monotonic with the increase in annealing time.

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

Samples	annealing time (hours)	Grain size (μm)	
		d_{Fo}^*	d_{Ni}^*
Fo:Ni (95 :5)	0	4.05±0.10	2.18±0.14
	10	4.90±0.14	2.25±0.23
	46	6.50±0.23	2.41±0.12
	67	6.81±0.30	2.65±0.15
	114	8.52±0.33	2.99±0.15
	142	8.69±0.36	2.87±0.15
	238	8.78±0.35	3.38±0.27
	502	9.02±0.35	3.50±0.25
Fo:Ni (80 :20)	0	3.59±0.09	3.42±0.22
	10	4.15±0.13	3.56±0.22
	46	6.1±0.15	4.05±0.25
	67	6.68±0.22	4.39±0.58
	114	6.91±0.21	4.83±0.25
	142	7.93±0.26	4.53±0.31
	238	8.56±0.26	4.68±0.32
	502	9.89±0.38	5.71±0.30
Fo:Ni (30 :70)	0	3.17±0.18	10.65±0.32
	2	3.23±0.17	10.59±0.35
	12	3.83±0.14	11.08±0.42
	48	4.29±0.17	11.56±0.36
	69	4.45±0.17	12.38±0.51
	116	4.62±0.12	13.39±0.56
	144	4.79±0.20	14.05±0.57
	240	5.57±0.28	15.95±0.72
	504	6.47±0.24	16.34±0.57
Fo:Ni (10 :90)	0	4.90±0.20	23.90±0.90
	2	4.37±0.18	
	48	4.79±0.21	42.54±2.08
	69	4.91±0.25	
	116	4.37±0.17	
	144	4.42±0.20	54.73±3.34
	240	3.82±0.14	38.76±1.91
	504	4.82±0.24	39.68±2.15

Table 3.1: Evolution of mean grain size with time and sample composition. *standard deviation is calculated as: $\sigma' = \frac{2 \times \sigma}{\sqrt{N}}$, where N is the number of measurements. Note that for Fo:Ni (10:90), there is no data for three annealing times because the grains are very big and their number is too low. For the other annealing times, we focused only on the smallest grains but mean grain size is not consistent.

Type of grain growth: NGG vs. AGG

If grain growth is normal (NGG), the normalised grain size distribution is time independent. Therefore, we have investigated these distributions for each phase in each sample. 3-D distributions were obtained from 2-D ones using the Sahaghian and Proussevitch

method (based on Schwarz-Saltikov, 1967 and Underwood, 1970), as described above. For both forsterite and nickel in Fo:Ni (95:5, 80:20 and 30:70) (Fig.3.4), grain size distributions are nearly log-normal.

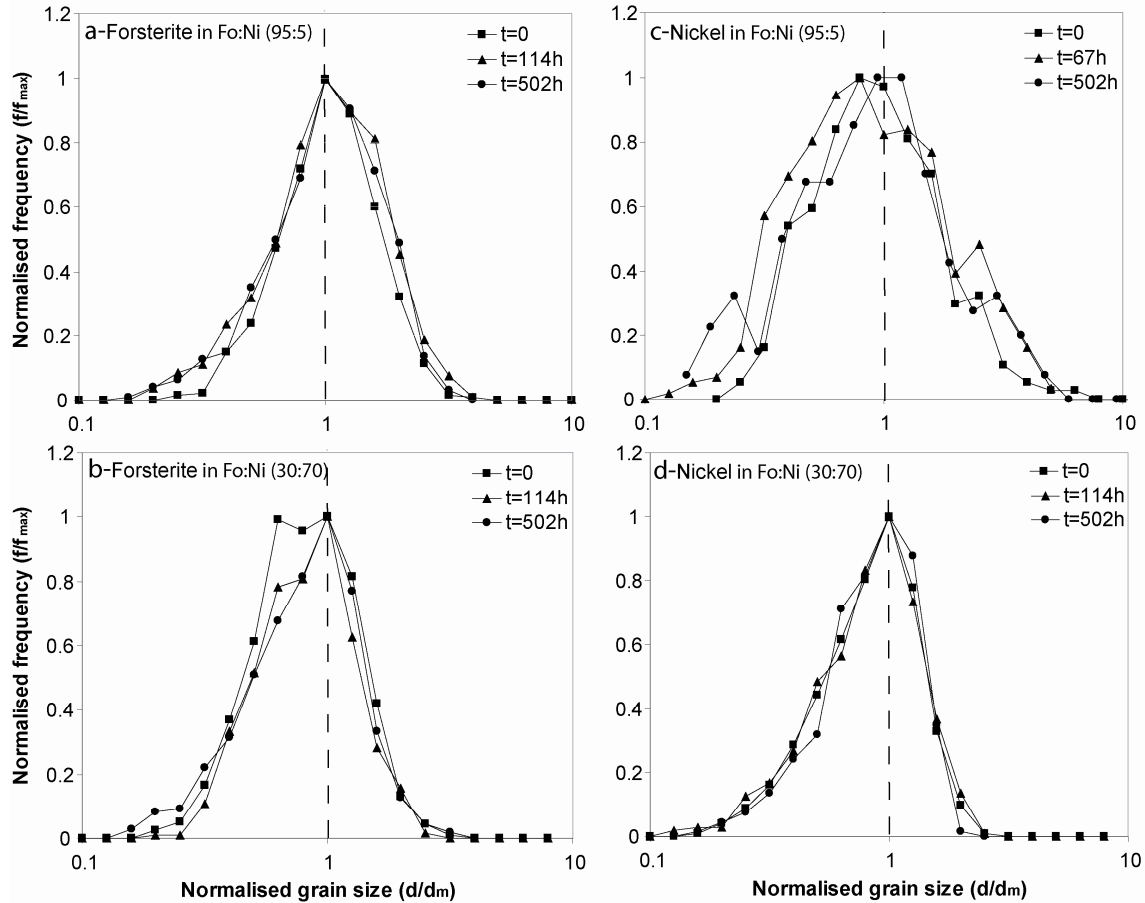


Figure 3.4: Normalised grain size distributions for forsterite and nickel for different sample compositions and annealing times. For forsterite (a & b), grain size distributions are similar to log-normal distributions and are not affected by the annealing time. Slightly different distributions are observed for nickel (c & d). In Fo:Ni (95:5) (c), grain size distributions of nickel are nearly log-normal but peak frequencies move toward bigger sizes with annealing time. In Fo:Ni (30:70) (d), grain size distributions of nickel present an asymmetric shape but do not evolve with annealing time. Nevertheless, for all these cases, normal grain growth is observed.

In all mixtures (Fig.3.4a-c), NGSD for forsterite are symmetric, centred on 1 and reach a steady state, characteristic of NGG. When nickel is isolated in the mixture (Fig.3.4b and also observed in Fo:Ni (80:20)), grain size distributions are almost, but not completely time independent. Peak frequency moves progressively towards larger sizes as annealing time increases, even reaching values above the mean grain size. On the contrary, when nickel is the

fully interconnected phase (Fo:Ni (30:70)), distributions remain time independent (Fig.3.4d). However, in this case, distributions are slightly asymmetric with a cut off at $d/d_m \sim 2.0$. Nevertheless grain growth of nickel can be approximated as NGG in these mixtures.

In the last type of aggregate (Fo:Ni (10:90)), grain growth of forsterite is inexistent, while nickel undergoes clear abnormal grain growth (AGG). Distributions are not log-normal for intermediate times (46h for example), with a few grains acquiring sizes 10 times bigger than the mean grain size (Fig.3.5). In this case, grain growth does not conform to equation (1). With the increase in annealing time, the number of very large grains increases until there are no more small grains. Thus, for longer times, normalised grain size (d/d_m) distributions become progressively log-normal and reach more or less steady state distributions (e.g. after 238 and 502 hours).

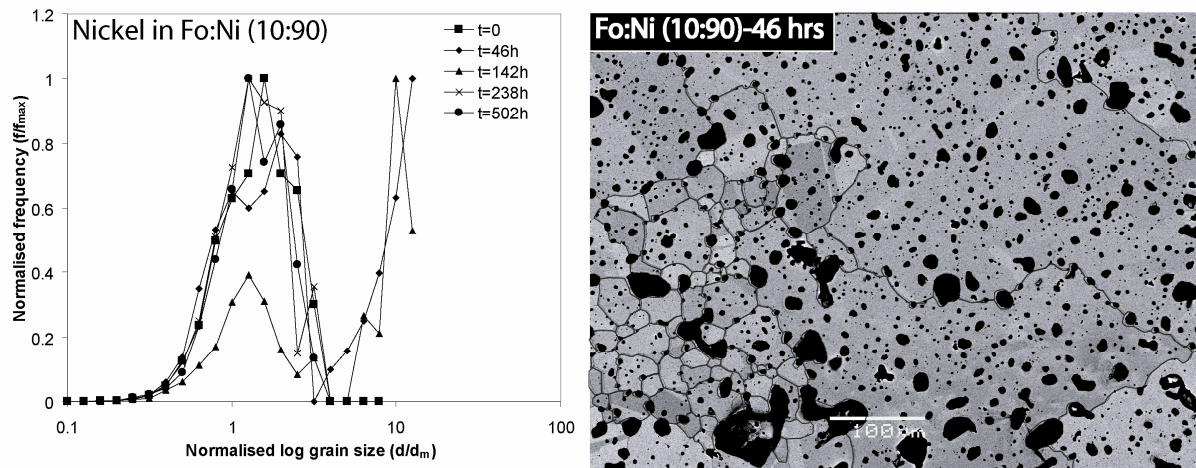


Figure 3.5: Normalised grain size distributions of nickel in the mixture Fo:Ni (10:90). Distributions are neither log-normal nor time independent and have a large peak towards the biggest size ($d/d_m \sim 10$), all characteristic of the occurrence of abnormal grain growth. The right picture is a SEM image (SEI, 20 kV, spotsize 50) of the sample after 46 hours of annealing time. Note that abnormally large grains are not entirely visible at this magnification. (x200).

Grain growth laws

Grain growth laws (Equation 1) have been established for each phase in each sample where normal grain growth occurred, i.e. Fo:Ni (95:5, 80:20 and 30:70). In order to determine grain growth exponents n and grain growth rates k , the grain growth law has been written:

$$\log(d^n - d_0^n) = \log k + \log t \quad (7).$$

and n and k are determined by plotting data on a diagram of $\log(d^n - d_0^n)$ vs. $\log t$, then varying n until the slope of a linear regression of the data is one (Fig.3.6, Table 3.2). In this representation, the determinations of n and k are very sensitive to the value of the starting grain size d_0 . In the case of forsterite-rich samples (Fo:Ni (95:5) and (80:20)), the microstructures after “hot-pressing” may not have been totally equilibrated, because syntheses were made at lower temperature (1300°C) and for short durations. For this reason, d_0 was chosen as the mean grain size after 2 hours of annealing at 1440°C. For the nickel-rich composition (Fo:Ni (30:70)), d_0 was taken as the mean grain size in the sintered samples, because these were made at nearly at the same conditions as the subsequent annealing runs (1400°C): see *section 3.1*. Thus, initial mean grain sizes (d_0) are smaller in forsterite-rich samples (e.g. ~3.6-3.7 μm for forsterite; ~2.2-3.4 μm for nickel) than in nickel-rich aggregates (e.g. ~6.2 μm for Fo and ~17.5 μm for Ni in Fo:Ni (30:70)).

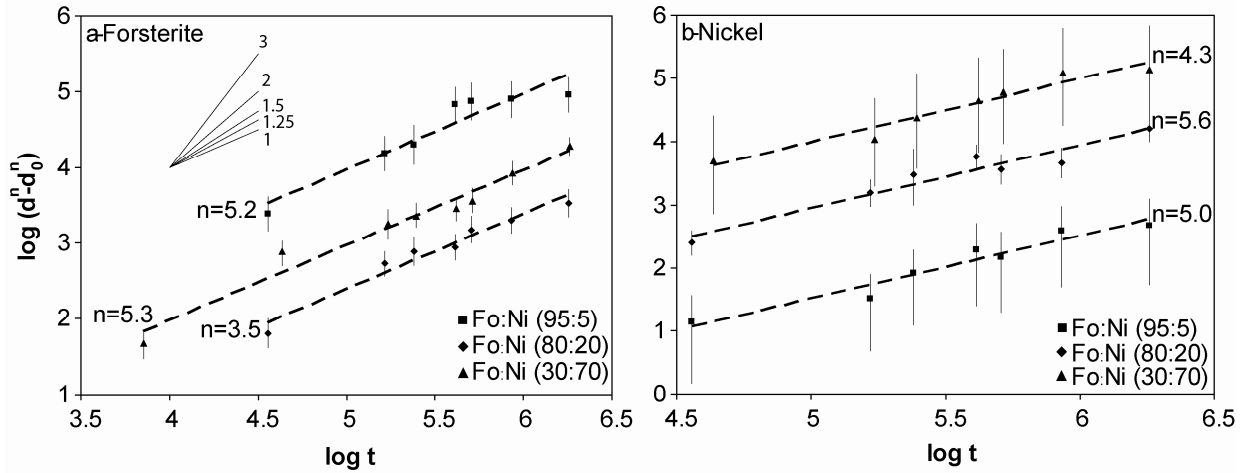


Figure 3.6: Determination of the grain growth exponent of both phases (a-forsterite and b-nickel) in samples where normal grain growth occurs. The n -values are determined when data are fitted by a straight line with a slope equal to one in a representation $\log(d^n - d_0^n)$ vs. $\log t$. No obvious correlations have been observed between n -values and the proportion of each phase.

For all samples, optimized grain growth exponents n range from 3.5 to 5.3 for forsterite (Fig.3.6a) and from 4.3 to 5.6 for nickel (Fig.3.6b). These ranges of values are typical of what

has been measured in other two-phase aggregates (for example Hiraga et al., 2010; Ohuchi et al., 2007). No correlation between n -values and phase proportions is observed. In fact, uncertainties in some of the n -values are large enough that there may be little actual variation in the grain growth exponent for each phase as a function of composition (Fig.3.7).

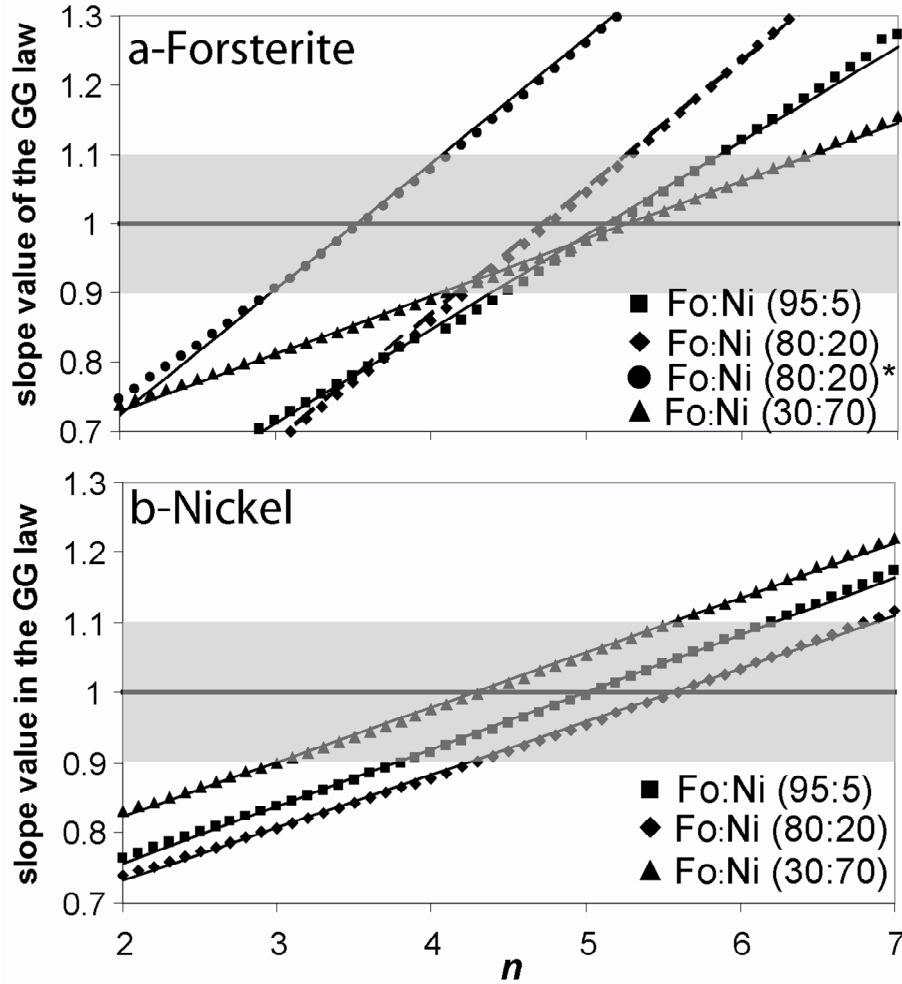


Figure 3.7: Evaluation of the uncertainties on the determination of the n -values in our experiments for both Fo (a-) and Ni (b-). n -values are obtained when slope is one in a representation $\log(d^n - d_0^n)$ vs. $\log t$. Around this value of one (0.9-1.1), values of the grain growth exponent n cover at least two units, and around values of 4 or 5, all data can be fitted (grey area). Note that for forsterite (a-) two plots have been represented for Fo:Ni (80:20), with and without (Fo:Ni (80:20)*) the value of the mean grain size at the shortest annealing time.

Indeed, each grain growth exponent is determined based on only 4 to 6 experiments, and is particularly dependent on the data obtained during short anneals. For instance, the evolution of the mean grain size with time for forsterite in Fo:Ni (95:5) and (80:20) appears to be

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

similar (Fig.3.3a) but yields different values of n (respectively $n=5.2$ and $n=3.5$, Fig.6a). However, if the first value of the mean grain size (for an annealing time of 2 hours) is discarded in the Fo:Ni 80:20 dataset, the fit to the remaining data yields a grain growth exponent $n=4.8$, very close to that for Fo:Ni 95:5 mixtures. Considering an estimated error of ~10% in the determination of the slope on figure 6a, we obtain a range of n -values between 4.0 and 5.2 (Fig.3.7a). For nickel, the range is between 4.3 and 5.7 (Fig.3.7b). Thus, since it is difficult to discriminate one n -value from another and since models of grain growth mechanisms typically yield integer values for n , both $n=4$ and 5 are considered in this study.

Samples Fo:Ni	Grain growth law Fo						Grain growth law Ni					
	n	$\log k$ ($\mu\text{m}^n/\text{s}$)	$\log k_4$ ($\mu\text{m}^4/\text{s}$)	$\log k_5$ ($\mu\text{m}^5/\text{s}$)	NGSD peak frequency	NGSD (d/d_m) _{max}	n	$\log k$ ($\mu\text{m}^n/\text{s}$)	$\log k_4$ ($\mu\text{m}^4/\text{s}$)	$\log k_5$ ($\mu\text{m}^5/\text{s}$)	NGSD peak frequency	NGSD (d/d_m) _{max}
95 :5	5.2	-1.04	-2.11	-1.21	1.1	2.5-3	5.0	-3.47	-3.99	-3.47	0.5	3-4
80 :20	3.5 or 4.8	-2.61 or -1.52	-2.23 or -1.39	-1.37 or -1.56	0.9	2.5-3	5.6	-2.07	-3.18	-2.47	0.4	3-4
30 :70	5.3	-2.03	-2.94	-2.24	1.1	2-3	4.3	-1.00	-1.36	-0.18	1.2	2-2.5

Table 3.2: Parameters of the grain growth laws and of the NGSD for Ni and Fo in all samples where NGG occurs.

In order to compare the grain growth rate k of a given phase (Fo or Ni) between different mixtures, this constant should be recalculated with the assumption of a single value of n for all samples. This correction is necessary because k has a dimension, $\mu\text{m}^n/\text{s}$, dependent on n . Calculations are made for $n=4$ and $n=5$ and results of k_4 and k_5 are reported in Table 3.2 and Figure 3.8. Although the series is not continuous from Fo:Ni 100:0 to 0:100, several trends are apparent. For forsterite, recalculated grain growth rates decrease, while those of nickel increase, from Fo:Ni (95:5) to (30:70). For Fo, k_4 (and k_5) decrease by about 1 order of magnitude whereas for Ni, grain growth rates increase by 3.5-4 orders of magnitude between Fo:Ni (95:5) and (30:70). Nickel grain growth rates become higher than those of forsterite as soon as the proportion of nickel in the mixture reaches about 35-40 vol%.

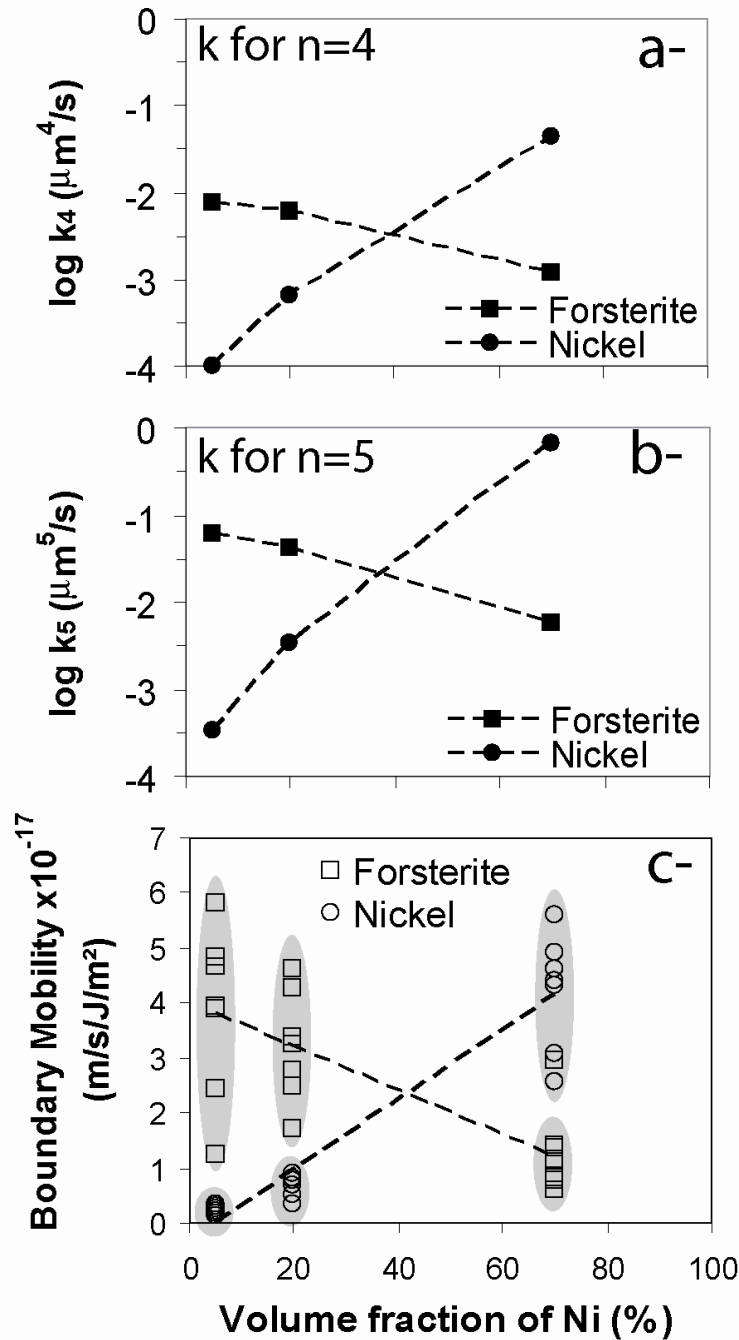


Figure 3.8: Evolution of the grain growth rate k , recalculated with $n=4$ (a-) and $n=5$ (b-), in all samples. Note that grain growth of Fo, respectively Ni, is faster when Fo, respectively Ni, is present in larger proportions in the mixture. Moreover, grain growth of nickel becomes faster than that of forsterite when its proportion is above ~30-40 vol.%. Similar conclusions have been made when recalculating average grain boundary mobility (c-) with the following formula: $M_{ave} = \frac{g dg}{2\gamma_{ave} dt}$, taken from Evans and Renner (2001).

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

Similar observations may be made using the average grain boundary mobility (M_{ave} in $m/s/J/m^2$) calculated from the formula of Evans & Renner (2001) (Fig.3.8c):

$$M_{ave} = \frac{g dg}{2\gamma_{ave} dt} \quad (8),$$

where g is mean grain size at annealing time t , and γ_{ave} is the mean specific interfacial energy taken to be equal to 1 J/m². Therefore, average grain boundary mobility of forsterite and nickel can be calculated directly from our experimental data. Values of grain boundary mobility are between 10⁻¹⁸ and 10⁻¹⁷ m/s/J/m² whatever the phase and the sample considered. Finally, this mobility decreases for Fo and increases for Ni when the amount of Ni increases in the aggregates and the mobility of Ni become greater than that of Fo when its proportion is higher than 35-40 vol%, as previously suggested by the grain growth rate values, k .

Normalized Grain Size Distributions (NGSD)

Normalised grain size distributions (NGSD) were determined to identify the dominant grain growth mechanisms in our samples (Fig.3.9, 3.10 and Table 3.2). As shown in Figure 3.9, both phases in each sample have a unimodal distribution. Therefore distributions have been fitted by log-normal (f_{L-N}) and Rayleigh (f_R) equations (Fig.3.9), respectively:

$$f_{L-N} = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \times \exp\left(-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (9),$$

where x is normalised grain size, σ is the logarithm of the standard deviation, i.e., the width of the distribution, and μ is the logarithm of the mean of the distribution, and,

$$f_R = \frac{x \times \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma^2}\right)}{\sigma^2} \quad (10),$$

where σ is an adjustable parameter for the width of the distribution.

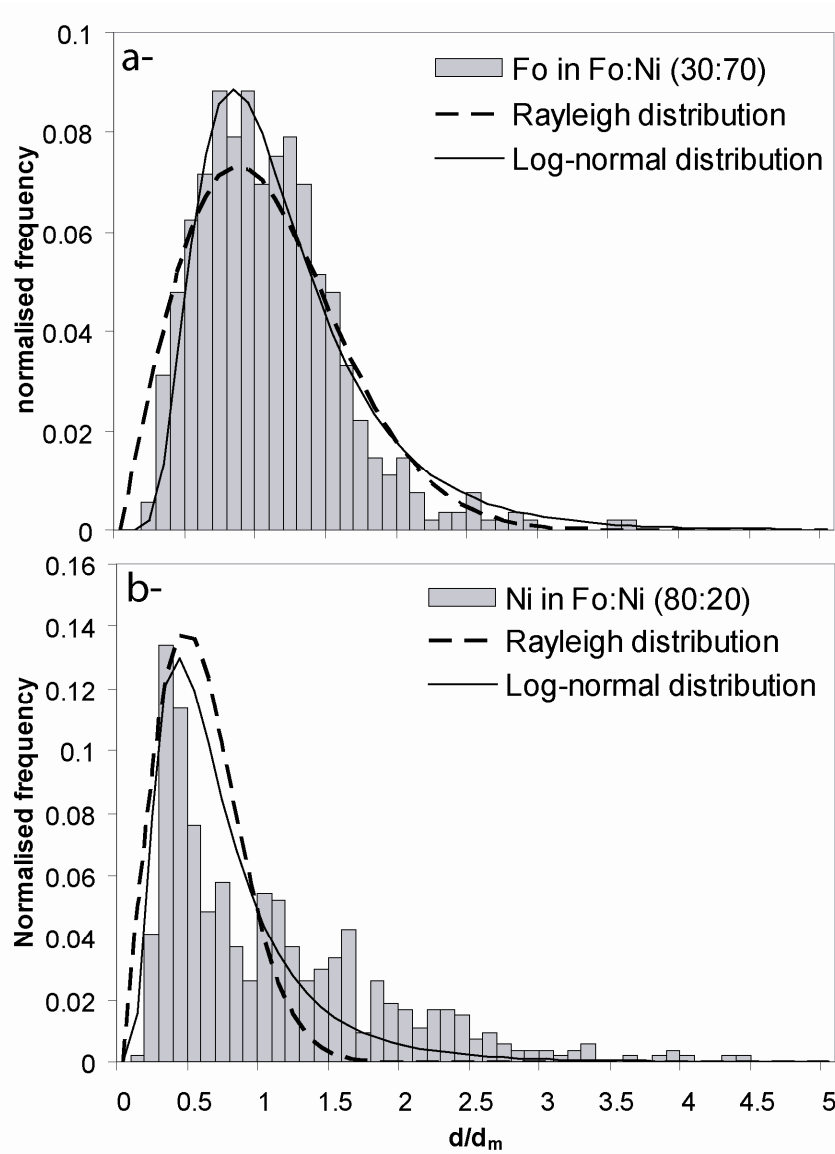


Figure 3.9: Fits to the normalised grain size distributions of forsterite (a) and nickel (b) by log-normal and Rayleigh theoretical distributions. In both cases, log-normal distribution seems to fit the peak frequency and the tail toward bigger size more adequately.

It is difficult to discriminate one type of distribution from the other, especially for the different forsterite distributions (Fig.3.9a), even though the log-normal equation provides a better fit of the peak frequency than the Rayleigh equation. When nickel is present as isolated grains in the sample (Fig.3.9b), the log-normal distribution is a better representation of the experimental data because of the cut-off in the smallest grain size and the presence of a large tail towards bigger grains.

Only NGSDs at the longest annealing time are shown and both 2D and 3D-NGSD are represented in Figure 3.10.

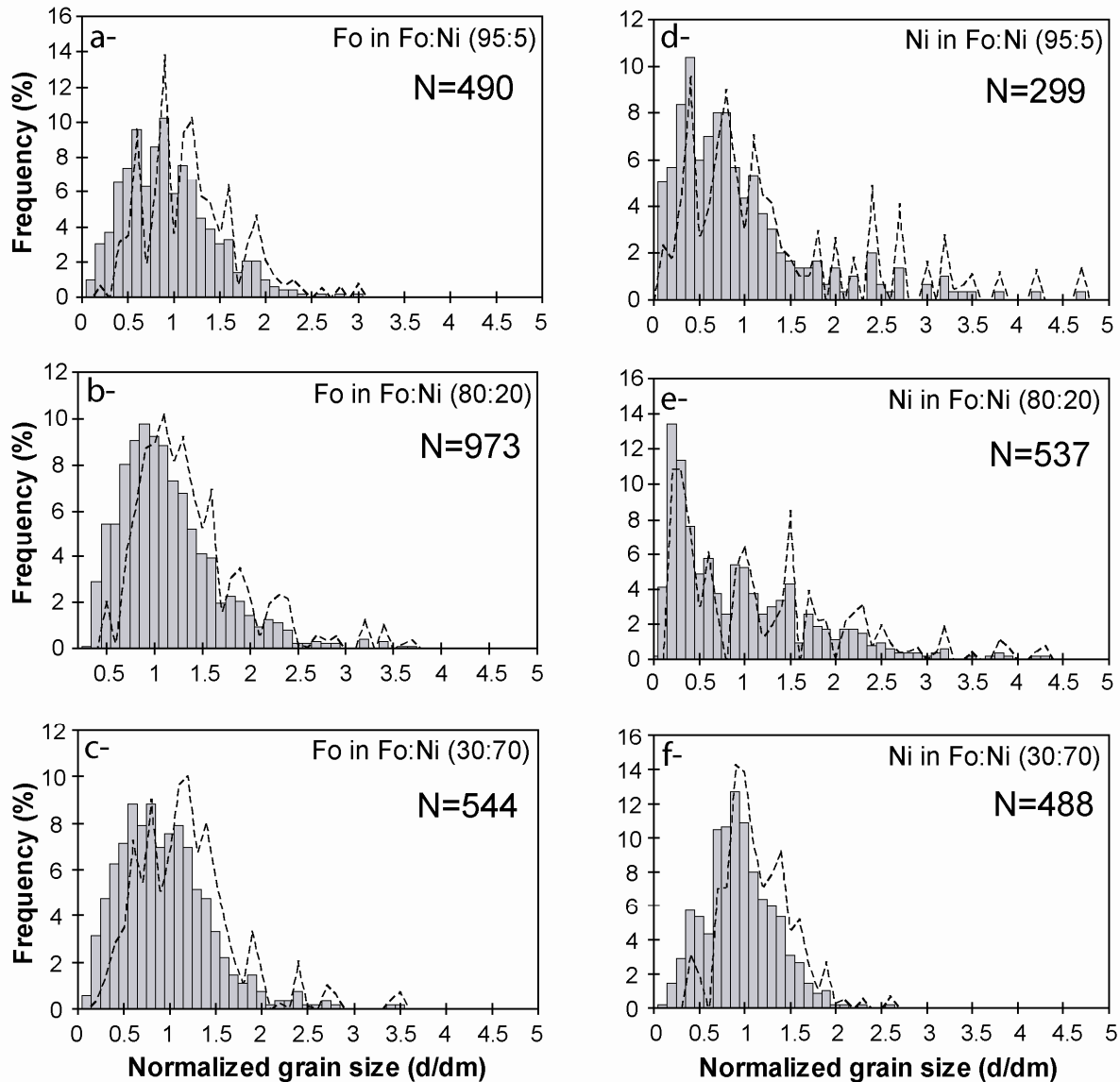


Figure 3.10: Normalized grain size distributions (NGSD) of forsterite and nickel in the different types of aggregates obtained after annealing times of 502 hours. Histograms and dashed lines represent 2-D and 3-D NGSD, respectively. N is the number of measured grains. Note that for Fo (a-b-c-), distributions are similar in all cases whereas for Ni (d-e-f-), the shapes of the NGSD differ depending on the type of aggregate (from isolated nickel grains to interconnected nickel matrix).

3D-NGSDs slightly shift the peak frequency towards higher values of (d/d_m) and decrease the value of (d/d_m)_{max} compared with the 2D ones. Therefore, for 2D and 3D-NGSD (Fig.3.10), peak frequencies are in range of $d/d_m=0.4-1.2$, and minimum and maximum values of d/d_m are respectively 0.1-0.2 and 2-4.5. Shapes of NGSDs differ largely between the two phases. For

forsterite (Fig.3.10a-b-c), NGSDs have nearly the same shapes with peak frequency around 1.0 and $(d/d_m)_{\max} \sim 2-3$ whatever its proportion in the mixture. For nickel, two NGSD shapes can be identified. In nickel-poor mixtures Fo:Ni (95:5) and (80:20), peak frequencies are < 1.0 ($\sim 0.4-0.6$) and $(d/d_m)_{\max}$ are around 4.0-4.5 (Fig.3.10d-e). For Ni in Fo:Ni (30:70), NGSD have shapes similar to those of forsterite (Fig.3.10f).

Zener pinning

Examination of the possibility of Zener pinning was made on samples where NGG occurred, i.e. in Fo:Ni (95:5) to (30:70) (Fig.3.11). The ratio of mean grain size of the first phase to mean grain size of the second (d_{Fo}/d_{Ni} or d_{Ni}/d_{Fo}) is in the range 1.2-3.0. Evolution of this ratio with annealing time shows slopes with values between -0.1 for Fo:Ni (30:70) (Fig.3.11b) to +0.3-0.4 for the two forsterite-rich samples (Fig.3.11a). It is therefore not totally time independent (Zener relation is not verified). However, if the first value of the ratio is not represented (i.e. for the shortest annealing time), then the Zener relation is verified. This would imply that conditions of Zener pinning were not fully satisfied at low annealing times ($d_{Ni} \ll d_{Fo}$ or $d_{Fo} \ll d_{Ni}$ and second phase proportion not necessary largely below 10 vol.%), that microstructures were not totally equilibrated during the shortest times, or that the grain growth mechanism changed with time, possibly after a few hours of annealing.

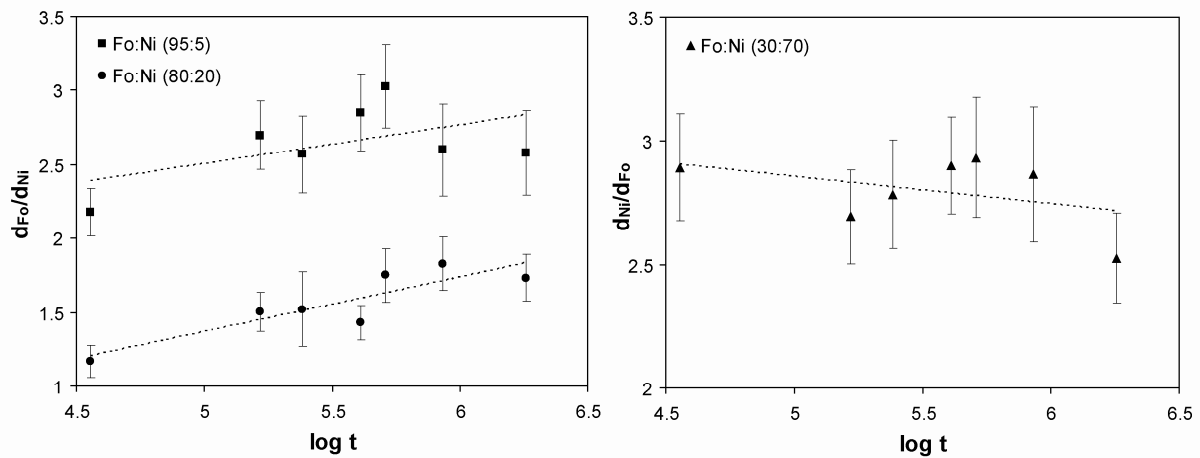


Figure 3.11: Examination of the Zener pinning relation. Ratio of mean grain sizes of major and minor phases (a- d_{Fo}/d_{Ni} and b- d_{Ni}/d_{Fo}) vs. the logarithm of annealing time ($\log t$). Dashed lines represent the best linear fit to these data. If Zener relation is observed, the ratio of the mean grain size between the two phases should be time independent.

Discussion

Identification of the grain growth mechanisms and rate-limiting processes in NGG samples and comparison with other studies

Forsterite

Knowledge of both the grain growth exponent n and the shape of the NGSD are needed to determine the dominant grain growth mechanism for a given phase. In the case of forsterite, NGSD have similar shapes whatever the aggregate composition (Fig.3.10a-b-c), suggesting that grain growth of forsterite is simply a result of grain boundary migration driven by reduction of its own curvature (Louat, 1974; Hillert, 1965). However, our measured grain growth exponents for forsterite vary between 3.5 and 5, while this type of mechanism has a theoretical grain growth exponent of 2, at least when the system is a pure single phase (Brook, 1976). In the literature on olivine grain growth kinetics, a grain growth exponent of 2 has only been measured for monocrystalline olivine aggregates synthesized with San Carlos olivine crystals (Karato, 1989). Studies on forsterite-bearing systems observe NGSD with shapes typical of grain boundary migration and a grain growth exponent of 5-9 even for their pure forsterite end-member compositions (Ohuchi et al., 2007 and Hiraga et al., 2010). One possibility to explain these high n -values is that the studied systems are not pure forsterite. Indeed, in two-phase aggregates, even with a low proportion of the second phase such as olivine + ~2-4 vol% melt (Faul and Scott, 2006) or olivine + 10-15 vol% pores (Nichols and Mackwell, 1991), an exponent $n \sim 4-5$ is observed and grain growth of the major phase (olivine) is rate-limited by the presence of the second phase pinning grain boundaries or decreasing their velocities. Similarly, we believe that grain growth of forsterite in all of our mixtures occurs by grain boundary migration driven by curvature reduction and rate-limited by the presence of the nickel phase. Other rate-limiting processes could be invoked. In theory, grain growth of the dominant phase is rate-limited by grain boundary diffusion of the

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

secondary one for $n=4$ (Ardell, 1972) and by diffusion via one-dimensional paths for $n=5$ (Johnson et al., 1999). These two processes remain difficult to observe in our samples

A comparison of the grain growth rates of olivine (San Carlos or forsterite) in the different systems mentioned above is shown in Figure 3.12a by extrapolation in time and temperature (1440°C when possible). Not surprisingly, grain growth in pure olivine (Karato, 1989) is considerably faster than that in two-phase aggregates (Nichols and Mackwell, 1991). The presence of a second phase decreases grain boundary mobility and is likely the main reason for the large variation in measured grain growth rates, although compositional differences (i.e. Fo90 in the monocrystalline olivine aggregates vs. pure forsterite in the two-phase systems) may also have a second-order effect. In the grain growth laws, these differences in behaviour are illustrated by the grain growth exponents ($n=2$ for pure olivine, $3 < n < 9$ for two-phase systems), since as a first approximation grain size depends on time to the power of $1/n$. For example, annealing pure olivine aggregates for 100 years at 1440°C would yield microstructures with an average grain size of 1 mm, while 10 Ma would be required to reach the same grain size in our samples (Table 3.3). Direct comparison of our results with those on forsterite-diopside and forsterite-enstatite aggregates (Hiraga et al., 2010; Ohuchi et al., 2007) is difficult because of differences in experimental conditions (temperature and pressure). Therefore, we have focused on comparing our results with studies on two-phase aggregates made under similar conditions to ours, and where grain growth laws are well constrained (Ol + melt (2-4%): Faul et Scott, 2006; Ol + pores: Nichols and Mackwell, 1991). Both of the latter studies yielded grain size exponents similar to ours (4-5) but grain growth rates differ. Therefore, grain growth of olivine in polyphase aggregates depends also on the nature of the second phase, and is faster when the second phase is a liquid (ol + melt) compared to vapour (ol + pores) and solid metal (Fo:Ni) (Fig.3.12a).

Finally, in a study focused on quantifying rounding of olivine in a Ni-Fe alloy matrix (Saiki and Laporte, 2003) the mean grain size of olivine in samples containing ~15 vol% of olivine increased by a factor of 3 in seven days at both 1400°C and 1200°C. In Fo:Ni (30:70), our most similar sample, grain size of forsterite increased only by a factor 2 (Fig. 3 and Table 1) in 21 days at 1440°C. This difference may be explained by the iron content in both olivine and in the metal phase, as the presence of iron likely promotes diffusion processes in this system.

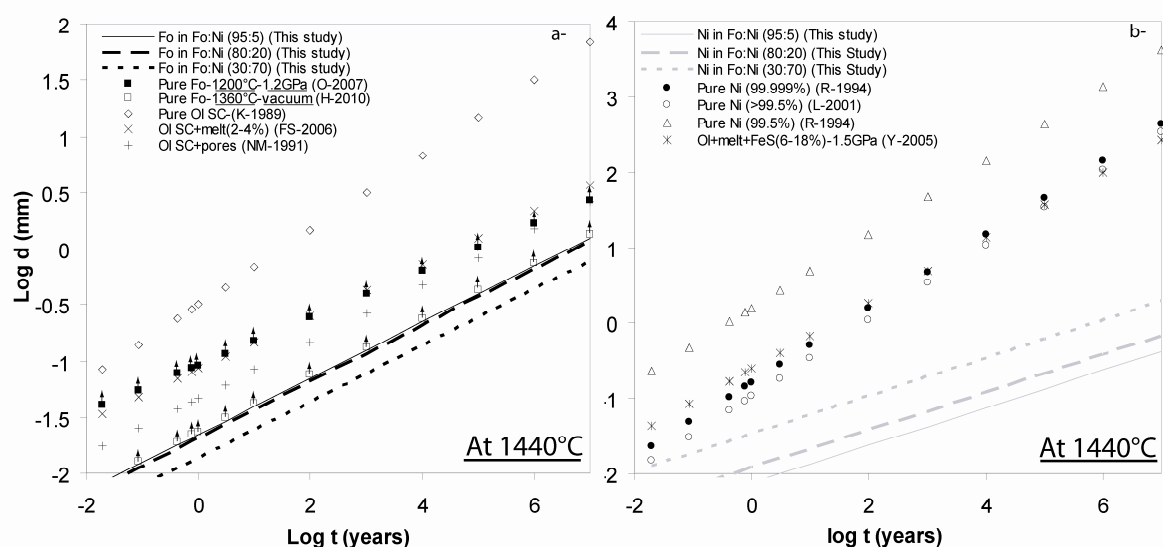


Figure 3.12: Extrapolation in time of the grain size of Fo (a-) and Ni (b-) and comparison with other studies in nearly the same conditions. F: Faul and Scott, 2006, H: Hiraga et al., 2010, K: Karato, 1989, L: Lee et al., 2001, N: Nichols and Mackwell, 1991 O: Ohuchi et al., 2007, R: Randle and Horton, 1994, Y: Yoshino and Watson, 2005 Note that the data from Hiraga et al. (*open square*) and from Ohuchi et al. (*solid square*) were obtained at different temperatures and arrows indicate the probable evolution of these data at 1440°C. Data on a two-phase system composed of olivine and pores from Nichols and Mackwell (+) are the closest to ours. For nickel (b-), none of other studies based on pure Ni fit with our data, suggesting different mechanisms of grain growth.

Nickel

For Nickel, NGSD shapes differ depending on the proportion of nickel in the mixture (Fig.3.11d-e-f). In samples where Ni is present in low proportions, i.e. Fo + Ni (95:5) and (80:20) (Fig.3.10d-e), NGSD have shapes rarely accounted in models. Nevertheless, two mechanisms have been proposed to generate this type of distribution: Ostwald ripening

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

(Sugimoto, 1978) or coalescence of the second phase (Takajo, 1984). Both mechanisms are consistent with a grain growth exponent $n=4-5$. If coalescence takes place, the normalized grain size distributions are not totally time independent. If Ostwald ripening occurs, NGSD are narrower, with higher peak frequency (i.e, proportion of $(d/d_m)_{\text{mean}}$ is bigger) than those produced by coalescence. Therefore, the probable grain growth mechanism in these two samples is coalescence of nickel in a solid matrix (see section 2.2). For the last case, Fo + Ni (30:70), the NGSD have shapes characteristic of grain growth by grain boundary migration, in the same way as forsterite (Fig.3.10f).

Comparison of our data on nickel with previous studies on pure nickel is not straightforward (Fig.3.12b), as metals typically have different mechanisms of grain growth depending on temperature and purity of the material. In general, when temperature increases, grain growth exponents tend towards a value of 2 and grain growth occurs by grain boundary migration (Randle et al, 1994 and Lee et al, 2001), far from the values of 4-5 observed in our experiments. Once again, a mean grain size of 1 mm would be reached between 1 and 10^2 years in pure systems whereas it would take more than 10^6-10^7 years in our systems (Table 3.3). Yoshino and Watson (2005) performed grain growth experiments on molten peridotite + molten FeS (between 6 and 18 vol%) and only quantified the grain growth of FeS. In the presence of significant silicate melt, grain growth evolution of FeS has an average n of 2.3, probably due to the effect of both peridotite melt and FeS melt which accelerate grain growth, resulting in Ostwald ripening, i.e, with transport of matter in the melt phases, in these systems.

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

time (years)	Size of Forsterite (μm)						Size of Nickel (μm)					
	95 :5		80 :20		30 :70		95 :5		80 :20		30 :70	
	n=4	n=5	n=4	n=5	n=4	n=5	n=4	n=5	n=4	n=5	n=4	n=5
0.08	12	11	11	10	7	7	4	4	7	6	18	18
1	22	18	21	17	14	11	8	6	12	10	34	29
10^3	125	72	117	67	78	45	42	26	68	40	193	116
10^6	703	287	656	267	436	179	238	101	380	161	1083	461

Table 3.3: Mean grain size of each phase in each type of sample extrapolated to geological timescales using a value of the grain growth exponent n of either 4 or 5.

Consideration of the whole system

All of these features show that grain growth mechanisms of one phase can differ according to its own proportion in the aggregate, and this despite similar grain growth exponents. Moreover, the grain growth exponent n can provide information on the rate limiting-mechanism. In our systems, n has typical values around 4-5 as frequently observed in two-phase aggregates but poorly modelled. If grain growth of the dominant phase is rate-limited by that of the second, grain growth exponents should be equal. In the present study, this may be the case for all samples (Fig.3.6-7 and Table 3.2). Therefore, our interpretation for mechanisms of microstructural evolution in Fo + Ni (95:5) and (80:20) samples is that grain growth of forsterite occurs by grain boundary migration rate-limited by the presence of nickel at grain boundaries (Fig.3.13a), which greatly decreases grain boundary velocities. Active grain boundary migration is observed in our samples (Fig.3.13b), as evidenced by numerous curved forsterite-forsterite boundaries. Nickel grains are dragged by moving forsterite grain boundaries and 'coalesce' when they encounter (Fig.3.13a-b). Thus, coalescence of nickel is also rate-limited by the migration of forsterite grain boundaries. Finally, in the case of Fo + Ni (30:70) where the two phases are interconnected, grain boundary migration of each phase occurs but is limited by the presence of the other.

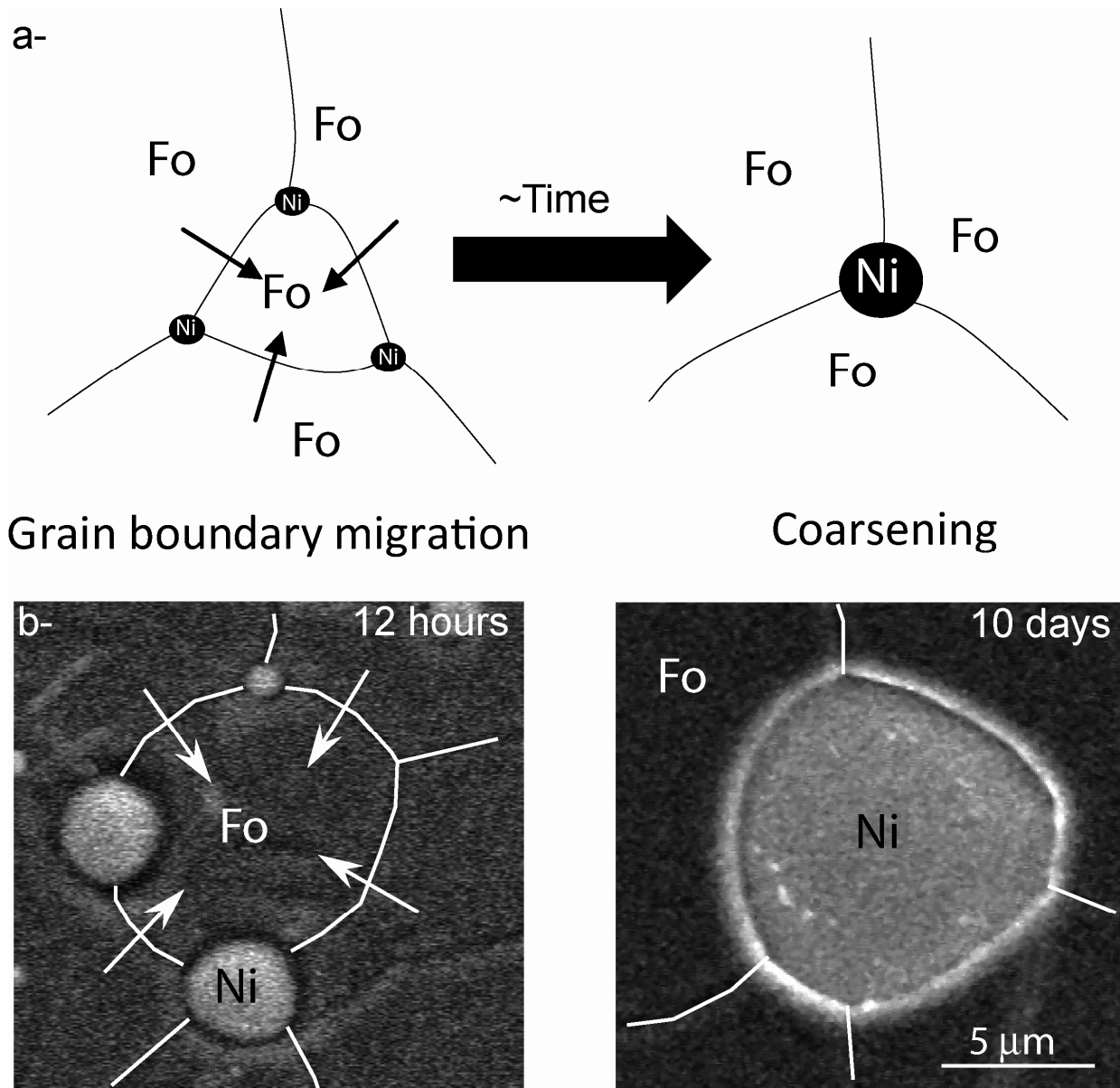


Figure 3.13: a- Schematic of grain growth mechanisms in Fo:Ni assemblages when nickel is present as isolated grains. Grain growth of forsterite occurs by grain boundary migration driven by grain curvature reduction and rate-limited by the presence of nickel grains at grain boundaries. When forsterite boundaries migrate, they drag nickel grains which can encounter and coalesce. b-Illustration of these mechanisms in experimental sample Fo:Ni (80+20) annealing 12 hours and 10 days.

Mechanism of abnormal grain growth (AGG) of Ni in Fo:Ni (10:90)

As observed above, in the Fo:Ni (10:90) mixture, forsterite did not grow whereas nickel experienced abnormal grain growth. In their simulations, Srolovitz et al. (1985) show that AGG could appear when a boundary of a grain of the dominant phase (nickel in this case) is free of the second (forsterite in this case) but pinned by a grain of the second phase in another

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

place. We note that abnormal grain growth usually occurs when impurities are present in the sample, inhibiting normal grain growth. Therefore, the decrease of the interfacial energy is accommodated by AGG. These impurities can take several forms, such as the presence of a second phase, or small pockets of melts or pores at the grain boundaries. This kind of grain growth is a well known process in material sciences and especially in metallurgy. For nickel, several studies show that the type of grain growth may depend on the temperature of annealing (Randle et al., 2008), the purity of the metal (Randle et al., 1994) and even of the surrounding atmosphere during annealing (Lee et al., 2000). Finally, AGG of Ni has already been studied by Hibbard et al. (2008) who show that abnormal grain growth occurs in steps followed by stagnation periods.

Relevance of experimental data to meteoritic samples.

Meteorites come from parent bodies which have experienced different thermal histories, from thermal metamorphism (in chondrites) to partial and/or total melting (achondrites) depending on the time of accretion and body size (e.g. Hevey and Sanders, 2006; Monnereau et al., in preparation). From a general perspective, variable thermal histories will lead to different textures and grain size distributions. This is confirmed in ordinary chondrite materials (without partial melting), where variations in textural characteristics which correlate with petrographic or metamorphic grade have been described (e.g. Rubin, 1984, Rubin, 1999, Guignard and Toplis, in preparation). Indeed, for the H-chondrite clan, the mean grain size of iron-rich phases increases between type 3 and type 6 and considerable variation occurs within samples of type 6 that correlate with thermal metamorphism. Furthermore, this trend may be extended to the primitive achondrites such as Acapulco + Lodran, for which metal-rich phases may reach 500-700 μm in size compared to 10-100 μm in H-chondrites (Guignard and Toplis, in preparation). However, before attempting to quantitatively relate grain size variations and thermal history it is important to assess if our experimentally derived grain-growth

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

mechanisms are relevant to meteoritic objects that have been annealed at much lower temperature (~ 1200 K for H6) for much longer times (tens of Ma).

In these H-ordinary chondrites, the proportion of metal phases is about 6-8 vol% of iron-nickel alloy and 3-5 vol% of other iron-rich phases such as troilite or FeS, adding up to a total of nearly 10-12 vol%, i.e. close to the Fo:Ni (95:5) and (80:20) systems studied experimentally. To assess the relevance of our experimentally constrained growth mechanisms, we have extended the analysis of Guignard and Toplis, and quantified the distribution of metal rich phases for three H6 samples (Kernouvé, Guareña and Estacado). These samples were chosen as they have all reached approximately the same temperature but have been annealed at that temperature for variable amounts of time. As illustrated in Figure 3.14a, microstructures bear many similarities to those of our experimental samples (especially Fo:Ni (95:5) and (80:20)), with homogeneous distributions of phases, despite the difference in mean grain size (~ 40 - 50 μm in H6 chondrites and ~ 5 - 7 μm in experiments). In detail, the grain size distributions of metal in the three H6 clearly show normal grain growth features, i.e. with Gaussian distributions which are time independent (Fig.3.14b). Finally, NGSD of metal in these natural samples (Fig.3.14c) also have the same shapes as the experimental ones (Ni in Fo:Ni (95:5) and (80:20)), with a peak frequency at $d/d_m \sim 0.5$ - 0.6 and $(d/d_m)_{\text{max}} \sim 3.5$ - 4.5 . All of these similarities demonstrate that grain growth of the metallic phases in natural meteorites likely occurred by coalescence limited by grain boundary migration of silicates in an identical way to our experimental products (Fig.3.13). These observations therefore constitute an encouraging starting point for the modelling of grain-size distributions during parent-body thermal metamorphism. However, quantitative application to natural samples requires measurement of the temperature dependence of grain growth laws, a subject which is the object of work in progress.

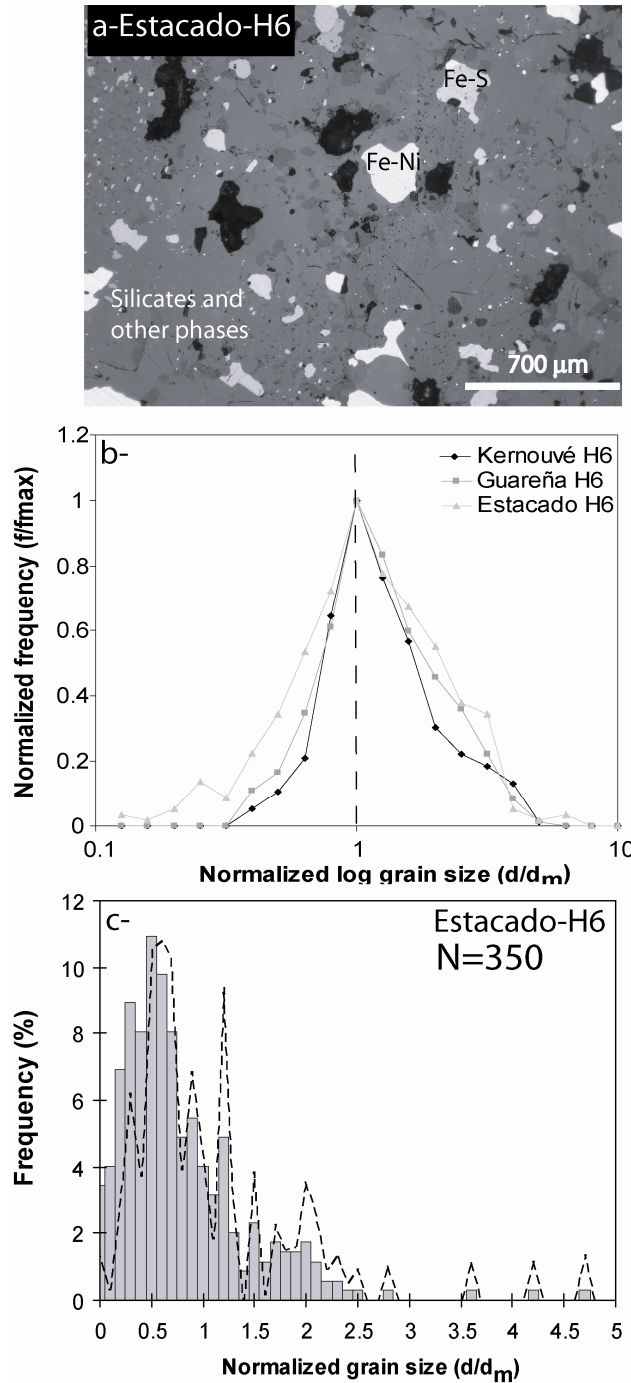


Figure 3.14: Textural parameters measured in several H ordinary chondrites. a- Microstructure of H6-7 Estacado (optical view, reflected light). Phases are homogeneously distributed, and individual grains have spherical shapes (at least for the smallest) as observed in our experimental products. Only the grain size differs largely. b- Comparison of normalized grain size distributions (NGSD) of metal (logarithmic scale) in three H6, which are thought to have experienced nearly the same temperature for different times. Note that the NGSD are nearly log-normal and do not evolve with time, a characteristic of normal grain growth. c- NGSD of metal (FeNi) in H6-7 Estacado (linear scale). Features of the peak frequency and $(d/d_m)_{\text{max}}$ are those characteristic of grain growth by coalescence, a mechanism interpreted as active in the Fo:Ni mixtures with a large amount of forsterite.

Conclusion

Grain growth experiments in silicate-metal systems at high temperature and under reducing conditions show that kinetics differ largely in the two phases. Grain growth of forsterite is very dependent on its proportion in the mixture whereas nickel always grows, and grows faster when its proportion increases. Under these conditions, NGG occurs in three of the four types of samples investigated (Fo:Ni (95:5), (80:20) and (30:70)) and grain growth exponents n range from 3.5 to 5.6 without any clear correlation with phase proportions. Analysis of NGSD in the annealed samples indicates that Fo in all samples and Ni in Fo:Ni (30:70) grow by grain boundary migration limited by the presence of the second phase. In the two meteorite analogs (95:5 and 80:20), grain growth of nickel occurs by coalescence controlled by grain growth of forsterite. Textural evolution of metallic phases observed in several H-ordinary chondrites show clear similarities with our annealed samples, strongly suggesting common mechanisms of grain growth. Additional experiments at different temperatures are needed to obtain a complete grain growth law that will help constrain the thermal history of small bodies accreted early in the solar system. Experimental studies on the microstructural evolution of silicate-metal systems such as this one may open new windows in the understanding of the evolution of these small bodies and provide useful data to model the precursor stages of metal-silicate differentiation.

Acknowledgements

We thank to C.Estournés, G.Chevallier and G.Raimbeaux for their help for the SPS synthesis at the PNF² (CIRIMAT). We also thank T.Agouy (LMTG) for his participation in the SEM analysis.

III-Dépendance à la température : application à l'histoire thermique des petits corps non différenciés.

III-1 : Résumé

Application des lois de croissance cristalline dans le Forsterite + nickel aux chondrites ordinaires de type H et à l'évolution thermique de leurs corps parents.

Des expériences de croissance cristalline complémentaire ont été menées dans les systèmes Fo :Ni (95 :5) et (80 :20) à des températures inférieures à celles où les mécanismes ont été identifiés, respectivement à 1390°C et 1340°C, sous atmosphère réductrice et pendant 114 et 238 heures.

L'analyse texturale de ces échantillons montre des caractéristiques similaires à celles observée à plus haute température (cf ci-dessus) mais aussi dans les chondrites ordinaires de type H (chapitre 1). Les mécanismes de croissance ne varient donc pas en fonction de la température. Par conséquent, nous avons déterminé l'énergie d'activation de la croissance de chaque phase. On trouve respectivement 400 kJ/mol pour la forstérite et 230 kJ/mol pour le nickel lorsque les calculs sont faits pour une seule et unique valeur de l'exposant de croissance $n=5$. Ce résultat est incompatible avec le fait que la croissance de chaque phase contrôle l'autre comme il avait été déterminé précédemment. Pour répondre à ce paradoxe, nous avons utilisé les données de tailles de grains du métal des météorites (Chapitre 1) ainsi que le temps estimés de recuits pour ces échantillons grâce aux modèles thermiques de corps parent des chondrites de type H. En effet, les chondrites de type H6 sont des analogues d'expériences de recuit à ~900°C sur plusieurs millions d'années. En combinant ces données aux données expérimentales, on montre que l'évolution de la taille moyenne des métaux dans les chondrites de type H est aussi représentée par une loi de croissance en $t^{1/5}$. De plus, le taux de croissance obtenue est compatible avec une énergie d'activation de 230 kJ/mol.

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

Avec ces lois de croissance complètes (dépendance en T et t déterminées), pour différentes énergies d'activation envisagées et pour différents modèles thermiques de corps parent des chondrites ordinaires de type H, basés notamment sur des différences de durée d'accrétion, nous avons calculé l'évolution de la taille des grains de métal et olivine dans cinq chondrites étudiées aux chapitre 1. En règle générale, la taille calculée augmente lorsque la durée d'accrétion augmente. De plus, la croissance est beaucoup plus difficile pour les deux phases lorsque les calculs sont réalisés avec une énergie d'activation élevée.

Quoiqu'il en soit, la comparaison entre taille calculée et taille mesurée montre que les lois de croissance de Fo et Ni dans le système Fo :Ni (95 :5) modélisent mieux les tailles réelles de métaux et olivines dans les chondrites de type H, si l'on suppose une énergie d'activation commune de 230 kJ/mol. Dans ce cas là, les données de tailles réelles sont le mieux représentées pour des modèles avec des temps d'accrétion court (<1Ma).

III-2 : Article 4 : Temperature dependent grain growth of Forsterite-nickel mixtures and applications to the H-chondrites and to the thermal history of their parent body.

Temperature dependent grain growth of forsterite-nickel mixtures and applications to the H-chondrites and to thermal history of their parent body

^{1,2}Guignard J., ^{1,2}Toplis M.J., ^{1,2}Bystricky M., ^{1,2}Monnereau M.

¹Université de Toulouse; UPS-OMP; IRAP; Toulouse, France.

²CNRS, IRAP, 14, avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France.

Corresponding author: guignard@ntp.obs-mip.fr

Abstract

Grain growth experiments in the system Forsterite + Nickel have been performed on two analog mixtures of ordinary chondrites with vol% of Fo:Ni (95:5) and (80:20). These two mixtures have been studied at temperatures of 1390°C and 1340°C under reducing atmosphere (fO_2 three orders of magnitude below the Ni-NiO buffer) and for durations between 2 hours and 10 days. These experiments complement previous work at 1440°C. Textural evolution and grain size distributions show that grain growth is normal, and can be described by the equation $d^n - d_0^n = k_0 \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \times t$. Comparison of normalized grain size distribution (NGSD) with the results at 1440°C shows no evidence for changes of growth mechanisms with temperature, which are therefore inferred to be grain boundary migration for Fo, and coalescence in response to olivine growth for Ni. Assuming a common value for the growth exponent n of 5 for both phases (justified by the extensive results at 1440°C) and at all temperatures, values of activation energy Q and pre-exponential term k_0 can be determined. Values of Q derived from simple regression of experimental data are found to be ~400 kJ/mol for Fo and ~230 kJ/mol for Ni. On the other hand, this result is incompatible with the idea that growth of Ni is controlled by the growth of Fo. Grain size data from H-chondrites has been used to shed light on this paradox, using self-consistent thermal models of the H-chondrite parent body. First of all it is shown that using H6 samples as a natural annealing experiment at ~900°C, and combining these data with those of experiments, a value for Q of metal growth on the order of 230 kJ/mol is derived, perfectly consistent with experiments alone. Further tests of the experimentally derived growth laws have been performed for both metal and olivine using the five natural samples for which thermal history is constrained and for which textural data are available. Comparison of calculated grain sizes and measurements made on these samples shows that grain growth laws derived for the Fo:Ni (95:5) mixture would appear most relevant to the H-chondrites, that a common activation energy for both olivine

and metal on the order of 230 kJ/mol can best account for observed grain sizes, and that grain size provides no evidence to support the idea of extended accretion times.

Key Words: Grain growth laws, Experiments, Modelling, H ordinary chondrites, Thermal history, Parent Body, Accretion,

Introduction

Ordinary chondrites (OC) represent the most common meteorite class comprising ~80% of all meteorites found on Earth. Among them, the H-chondrites represent 34%. These meteorites are thought to come from a unique and undifferentiated parent body. Accreted early in the history of the solar system, i.e. a few million years after CAI condensation (Göpel et al., 1993; Amelin et al., 2005; Bouvier et al., 2007), this parent body has been heated by radioactive decay of short lived elements such as ^{26}Al ($T_{1/2}=700$ ky) (Lee et al., 1976, MacPherson et al., 1995) and/or ^{60}Fe ($T_{1/2}=1.5$ Ma). This heating leads to different degrees of metamorphism within the body. Therefore, a classification in petrologic types has been established, from type 3 the least metamorphosed, to type 6 the most (VanSchmuss, 1967). This classification is mainly based on chemistry, mineralogy and textures of silicates, e.g. the homogenisation of olivine composition between type 3 and 4, the appearance and growth of plagioclase and pyroxene, and the disappearance of chondrules between types 4 to 6 (Rubin, 1999). These different petrologic types have thus been used in order to estimate peak metamorphic temperatures (e.g. Dodd, 1981), estimated between 400-600°C for H3 and 750-950°C for H6. This relationship between temperature and petrologic type is consistent with a parent body that has an onion-shell structure. In this case, closer to centre sample experience a higher maximum temperature, and cooling times are longer. Such cooling times have been determined by methods based on closure temperature of different radiochronologic systems in different minerals (Göpel et al., 1993; Tieloff et al., 2003; Amelin et al., 2005).

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

Other studies have attempted to estimate the duration of metamorphism (Humayun, 2002) but none deal with the phase near the maximum temperature reached where the majority of changes occur. Access to this heating period is not always easy, but significant advances have been made on the modelling of the thermal history of meteorites parent bodies in recent times (Bennett and McSween, 1996; Ghosh et al., 2003; Kleine et al., 2008, 2009, Harrison and Grimm, 2010; Monnereau et al., in prep).

Moreover, it has been shown that a lot of textural changes (metal-sulphide separation, shape and size of grains) occur in iron-rich phases (Kamacite-Taenite FeNi and Troilite FeS) of several H chondrites (Chapter 1). Textural evolution always takes place in the same order (from H4 to H6 and subdivision in each petrologic type) which is in good agreement with dating made on some of them (Chapter 1).

Among these textural parameters, grain growth is a thermally activated process, described by the equation: $d^n - d_0^n = k_0 \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \times t$, where d is the mean grain size at time t , d_0 is the initial grain size, n is the grain growth exponent, k_0 is a constant, Q is the activation energy, R is the perfect gas constant and T is the temperature. Grain growth is observed in natural rocks and can be constrained by experiments. Experiments have the advantage that all parameters (temperature, pressure, time, initial grain size, nature of phase, chemical environment...) can be controlled. As such, many experimental studies have been performed on terrestrial rocks or their analogs (e.g. Karato, 1989, Nichols and Mackwell, 1991, Faul and Scott, 2006) but few studies have dealt with the evolution of meteorite parent bodies. In this respect two studies are of note, that of Yoshino and Watson (2005), concerning the grain growth of molten FeS in natural spinel lherzolite over a range of temperature and in the presence of silicate melt, and that of Guignard et al. (Chapter 3) concerning growth of solid Ni in a pure forsterite matrix at 1440°C. Although the experiments of Guignard et al. (Chapter 3) are the most relevant to the

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

case of the H-chondrites, they cannot be directly applied to the natural samples as there is at present no constraint on the temperature dependence of crystal growth.

Therefore, the aim of this study is to provide experimental constraints on the temperature dependence of crystal growth with a view to quantitatively understanding processes which occurred on the H-chondrite parent body during heating. A series of 8 experiments which complement those of Guignard et al., (Chapter 3) has been performed at 1390 and 1340°C for mixtures of Fo + Ni (95:5) and (80:20). Combining experimental results, thermal models of the H-chondrite parent body, and measured grain sizes in a selection of natural samples, leads to identification of self consistent scenarios that can account for the textural and thermochronological observations.

Experimental Procedure and analytical techniques

Experimental procedure

Commercial powders of forsterite and nickel were ground together in relevant proportions to obtain mixtures with volumetric fractions Fo:Ni (95:5) and (80:20). Phases are homogeneously distributed and grain sizes have small mean values (~a couple of microns) and narrow size distributions. About 0.5 g of these mixtures were sintered using the Spark Plasma Sintering (SPS) technique (see Chapter 2). This sample was placed in a graphite crucible enclosed by two graphite pistons positioned in the SPS chamber. With this technique, the sample is heated to 1300°C, pressed at 100 MPa and sintering is performed in only a few minutes. The aggregates obtained in this way are dense, with porosity generally below 1%. More details can be found in Béjina & Bystricky (2009) and Chapter 2 (Guignard et al., 2011).

Annealing experiments are then performed in a vertical controlled atmosphere furnace. Samples are placed on a Ni sheet, in the hot-zone of the furnace. Temperature is measured by

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

a type S thermocouple in the immediate vicinity of the sample, providing an indication of temperature with a precision of $\pm 1^\circ\text{C}$. Oxygen fugacity is controlled by mixing appropriate proportions of CO/CO_2 to obtain an $f\text{O}_2$ ~ 3.5 orders of magnitude below the Ni-NiO buffer. Experiments have been performed at 1440°C , 1390°C and 1340°C with $f\text{O}_2$ of $10^{-8.9}$, $10^{-9.4}$ and $10^{-9.8}$ atm respectively. Run durations were from 2 hours to 21 days. The first annealing time (2 hours) is considered as the starting point for textural analysis.

Analytical techniques

Annealed samples are mounted in epoxy and polished to $0.3\ \mu\text{m}$ using aluminum oxide suspension for 2 hours. Polished surfaces are thermally etched for 1 hour under the same conditions as those of the annealing experiments in order to reveal grain boundaries. Images have been taken by a Jeol JSM 6360LV scanning electron microscope (SEM). Both Backscattered (BSE) and secondary electron images (SEI) of the thermally etched polished surface have been taken at magnification $\times 200$ and $\times 1000$. Between 500 and 1000 grains of each phase have been measured for a given annealing time. Grains sizes are calculated as the diameter of the sphere of equivalent area. Mean grain size is calculated in terms of surface, defined as $d_{m(s)} = 2 \times \sqrt{\frac{\sum \text{area}}{N_{\text{data}} \times \pi}}$ where $\sum_{\text{area}}$ is the sum of all measured area and N_{data} the number of measured data.

Results

Experimental data

Typical SEM images of Fo+Ni (95:5) and (80:20) at different annealing temperatures (1440 , 1390 and 1340°C) for 114 hours are shown in Figure 3.15.

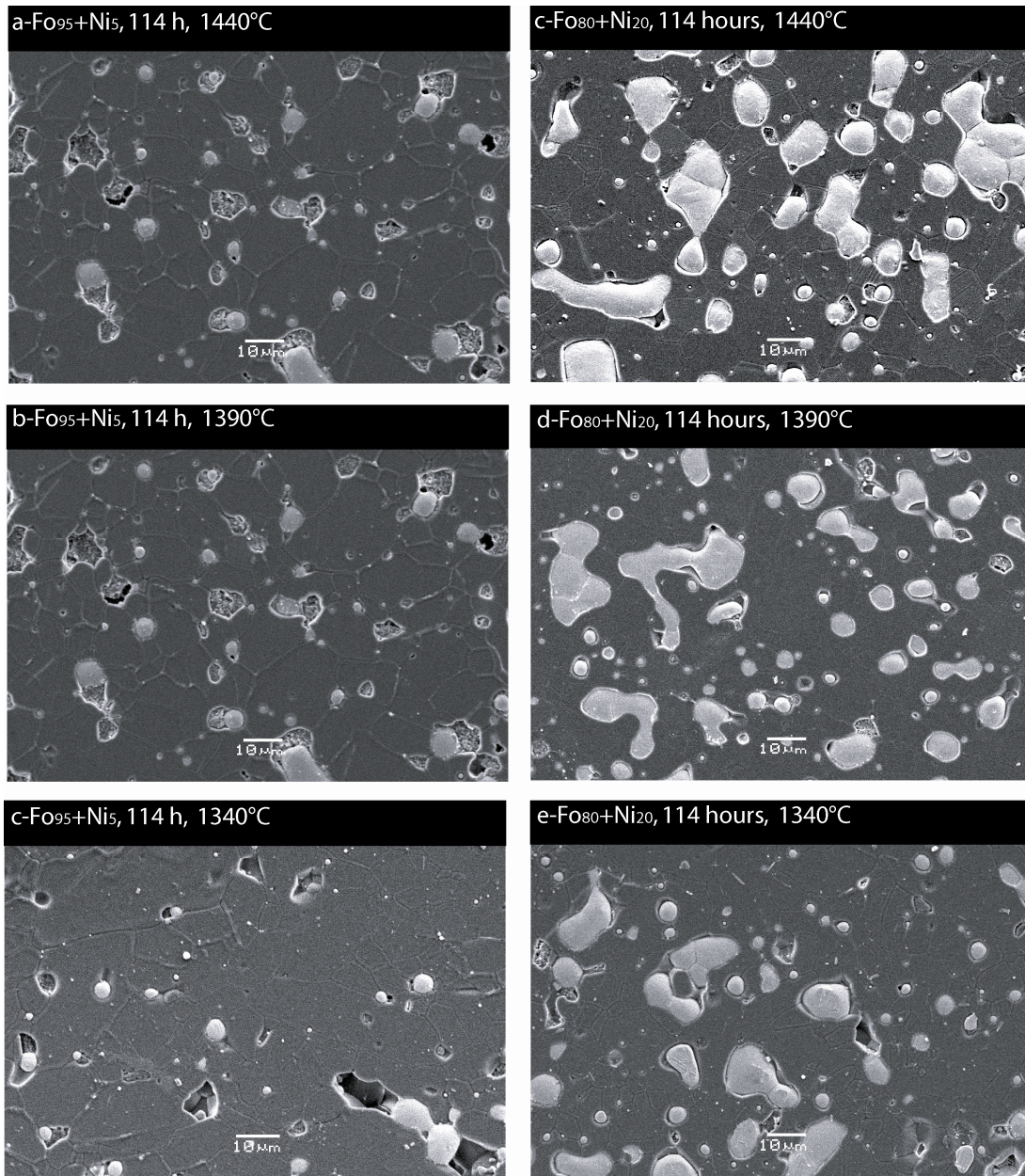


Figure 3.15: Thermal profile of a-Forest Vale (H4) and b-Estacado (H6) calculated in agreement with chronological data, for different duration of accretion (respectively 0.001 ky, 100 ky, 200 ky, 500 ky, 1 Ma and 2 Ma) of the parent body and assuming a conductivity proportional with $1/\sqrt{T}$ (see Monnereau et al, 2011 for more details). Note that for H4, the longest the accretion is, the lowest maximum temperature is reached at latest time, whereas for H6, the longest the accretion is, the highest maximum temperature is reached but the dwell is the shortest.

As already mentioned in Chapter 2, phases are homogeneously distributed and no segregation has been observed with increasing annealing time. However, these pictures reveal that grain growth of both phases is temperature dependent. Indeed, textures are more evolved at higher temperature, *i.e.* Fo-Fo-Fo triple junctions at 120° are more and more frequent, grain

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

boundaries of Fo become straighter and grain size of both Fo and Ni are larger at 1440°C than at 1390°C and 1340°C. At the highest temperature (1440°C), 8 experiments of different duration were performed for each composition, providing good constraints on the growth law. In detail, for Fo+Ni (95:5), the grain size of Fo evolves from 4.05 µm to 9.02 µm in 502 hours and from 2.18 µm to 3.50 µm for Ni (Table 3.4).

Samples	Annealing temperature (°C)	Annealing time (hours)	$d_{Fo} (\mu m)^a$	$(d/d_0)_{Fo}$	$d_{Ni} (\mu m)^a$	$(d/d_0)_{Ni}$
Fo+Ni (95:5)	1440	0	4.05±0.10	1.00	2.18±0.14	1.00
		10	4.90±0.14	1.21	2.25±0.23	1.05
		22	6.50±0.23	1.60	2.41±0.12	1.11
		46	6.81±0.30	1.68	2.65±0.15	1.22
		67	8.52±0.33	2.10	2.99±0.15	1.37
		114	8.69±0.36	2.15	2.87±0.15	1.32
		238	8.78±0.35	2.17	3.38±0.27	1.55
		502	9.02±0.35	2.23	3.50±0.25	1.61
	1390	114	7.27±0.22	1.80	2.65±0.09	1.22
		238	8.30±0.30	2.05	2.84±0.15	1.30
	1340	114	5.21±0.25	1.29	2.51±0.10	1.15
		238	6.38±0.25	1.57	2.66±0.12	1.22
Fo+Ni (80:20)	1440	0	3.59±0.09	1.00	3.42±0.22	1.00
		10	4.15±0.13	1.16	3.56±0.22	1.04
		22	6.1±0.15	1.70	4.05±0.25	1.18
		46	6.68±0.22	1.86	4.39±0.58	1.28
		67	6.91±0.21	1.92	4.83±0.25	1.41
		114	7.93±0.26	2.21	4.53±0.31	1.32
		238	8.56±0.26	2.38	4.68±0.32	1.37
		502	9.89±0.38	2.75	5.71±0.30	1.67
	1390	114	5.90±0.14	1.64	4.18±0.18	1.22
		238	6.81±0.19	1.90	4.61±0.22	1.35
	1340	114	5.25±0.10	1.46	3.97±0.16	1.16
		238	6.01±0.13	1.67	4.33±0.18	1.26

Table 3.4: Evolution of mean grain size of Forsterite and Nickel in Fo+Ni (95:5) and (80:20) as a function of temperature and annealing time. ^a Standard deviation is calculated as $\sigma' = \frac{2 \times \sigma}{\sqrt{N}}$ where σ is the standard deviation calculated on N measures.

For Fo + Ni (80:20) under the same conditions, the evolution of grain size is less marked for Fo but faster for Ni than in the Fo-rich sample, as demonstrated by grain growth rate k values (Table 3.5).

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

At lower temperatures (1390°C and 1340°C) grain growth is slower for both Ni and Fo as illustrated by the evolution of the ratio d/d_0 (Table 3.4). Indeed, for the Fo:Ni (95:5) sample after 240 hours of annealing, d/d_0 is 2.05 for Fo and 1.30 for Ni at 1390°C, and 1.57 for Fo and 1.22 for Ni at 1340°C. These values compare with 2.17 for Fo and 1.55 for Ni at 1440°C (Chapter 2).

Grain size distributions of Fo and Ni have been established for experiments at lower temperature (1390°C, Fig.3.16 and 1340°C, Fig.3.17) and for the two Fo:Ni mixtures, i.e, (95:5) and (80:20).

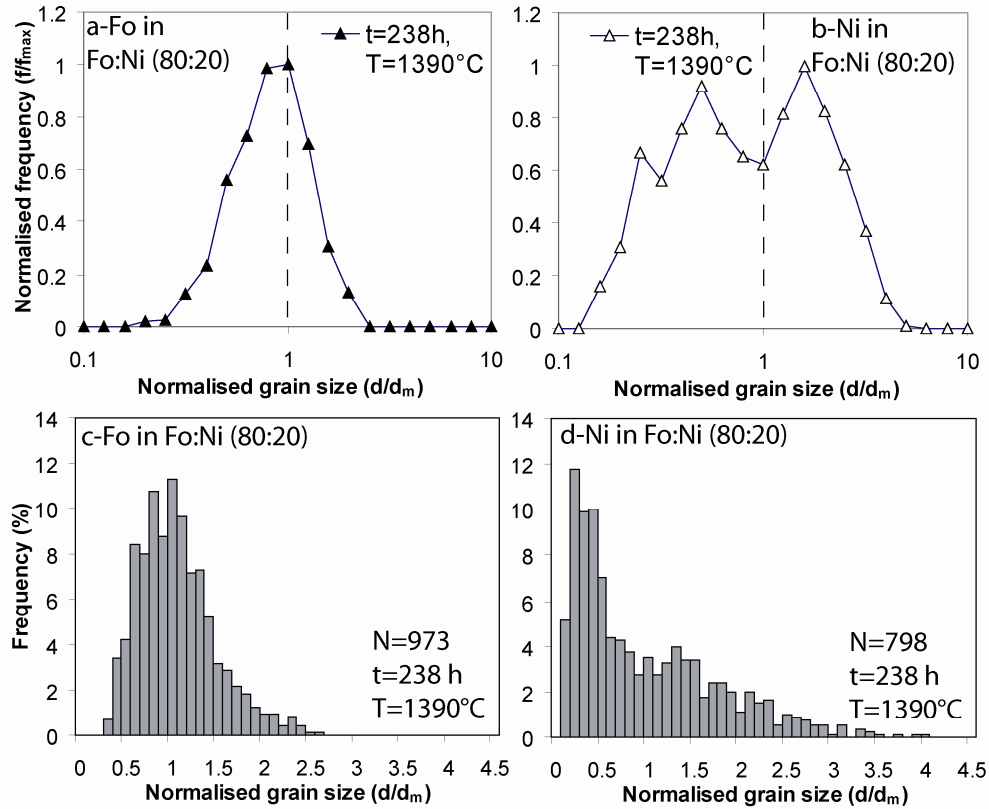


Figure 3.16: Typical SEM images (SEI, 10kV, x1000) of our experimental samples annealed at different temperatures (1440, 1390 and 1340°C) for 114 hours. a-b-c-Fo:Ni (95:5) and c-d-e-Fo:Ni (80:20). Forsterite is grey phase and nickel is the white one. Black holes are due to plucking during polishing. Note that all cases, phases are homogeneously distributed and present evidence of grain growth, especially the grain boundary curvature. Finally, note the difference in grain size between the annealing temperatures.

For forsterite (Fig.3.16a and Fig.3.17a), distributions are centred on $d/d_m \sim 1.0$ and are clearly log-normal at the longest annealing time ($t=238h$), showing that grain growth is normal. For

nickel (Fig.3.16b and Fig.3.17b), distributions are poorly defined, broader than that of Fo and more or less asymmetric. However, by analogy with experiments at high temperature (1440°C) (Chapter 3) where distributions of Ni have nearly the same features, we consider that grain growth is also normal for nickel in these samples.

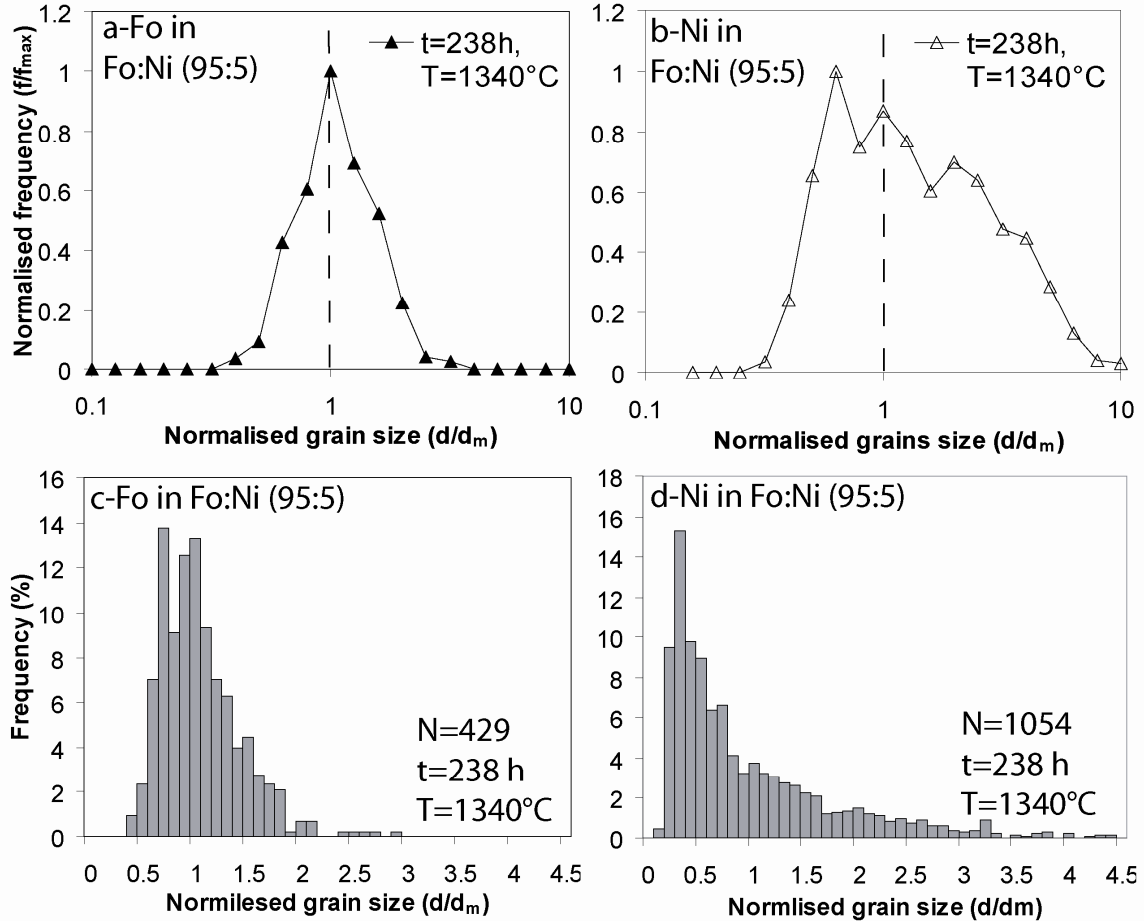


Figure 3.17: Example of textural characteristics of Fo and Ni in Fo:Ni (80:20) sample annealed at lower temperature (1390°C) for 238 hours. a-c-Grain size distribution of Fo in Fo+Ni (80:20) is clearly log normal (a-) with a peak frequency around $d/d_m \sim 1$ and $(d/d_m)_{max} \sim 2$ (c-). This is characteristic of normal grain growth by grain boundary migration. b-d-Similar representation for nickel. If log normal distribution is unclear (b-), normalized grain size distribution (d-) show a peak frequency at $d/d_m \sim 0.4$ and $(d/d_m)_{max} \sim 4$, typical of grain growth by coalescence. These behaviors are the same that those determined at 1440°C.

Moreover, normalised grain size distributions (NGSD) for Fo and Ni have been established in the same samples in order to constrain the grain growth mechanisms of Fo and Ni. For Fo (Fig.3.16c and Fig.3.17c), NGSD obtained after 238 hours of annealing show similar shapes,

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

with a peak frequency for $d/d_m \sim 1.0$ and $(d/d_m)_{\max} \sim 2.5$. For Ni (Fig.3.16d and Fig.3.17d), NGSD's are different than those of Fo but have similar shapes whatever the sample considered (Fo:Ni (95:5) and (80:20)), with $d/d_m \sim 0.3-0.5$ at the peak frequency and $(d/d_m)_{\max} \sim 3.5-4.5$. For both phases, the NGSD are remarkably similar to those measured in experiments at higher temperature and longer annealing time (1440°C, 502 hours: Chapter 2). Therefore the mechanism of grain growth does not appear to evolve over this range of temperature ($\Delta T = 100^\circ\text{C}$). In light of the results of chapter 2, we therefore conclude that grain growth of Fo occurs by grain boundary migration rate-limited by the presence of the Ni, whereas grain growth of Ni occurs by coalescence due to dragging of Ni grains at Fo grain boundaries.

With these considerations, grain growth laws determined at 1440°C, in particular the grain growth exponent n of each phase will be assumed at lower temperatures. In this respect, because high temperature grain growth exponents n cover a small range, typically $4.8 \leq n \leq 5.6$ for both phases, we consider a unique value of 5 in the following. Grain growth rates k are thus obtained for Fo and Ni in Fo + Ni (95:5) and (80:20) at 1390°C and 1340°C (Table 3.5). As observed at 1440°C, grain growth rate k is faster for Fo than for Ni, but the exact values depend on relative phase proportions. For example, when the amount of Fo decreases, k of Fo decreases, while when the amount of Ni increases, k for Ni increases. On the other hand, for both phases, grain growth rate k decreases when temperature decreases (Table 3.5).

As mentioned above, the temperature dependence of grain growth rate k is described by the equation;

$$k = k_0 \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right).$$

By plotting k as a function of inverse temperature, it is possible to determine activation energy Q and k_0 of each phase in both systems (Fig3.18 and Table 3.5).

Samples	n_{Fo}	n_{Ni}	$\log k_{Fo} (\mu m^5/s)$			$\log k_{Ni} (\mu m^5/s)$			$\log k_{0(Fo)} (\mu m^5/s)$	$\log k_{0(Ni)} (\mu m^5/s)$	$Q_{Fo} (kJ/mol)$	$Q_{Ni} (kJ/mol)$
			1440°C	1390°C	1340°C	1440°C	1390°C	1340°C				
Fo+Ni (95:5)	5.0	5.0	-1.21	-1.33	-1.94	-3.47	-3.70	-3.91	5.72/11.23	3.62/8.94	230/400	230/400
Fo+Ni (80:20)	5.0	5.0	-1.56	-1.81	-2.27	-2.47	-2.71	-2.90	5.35/9.88	4.45/9.94	230/400	230/400

Table 3.5: Parameters of the grain growth law $d^n - d_0^n = k_0 \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \times t$ determined experimentally for each phase in both samples.

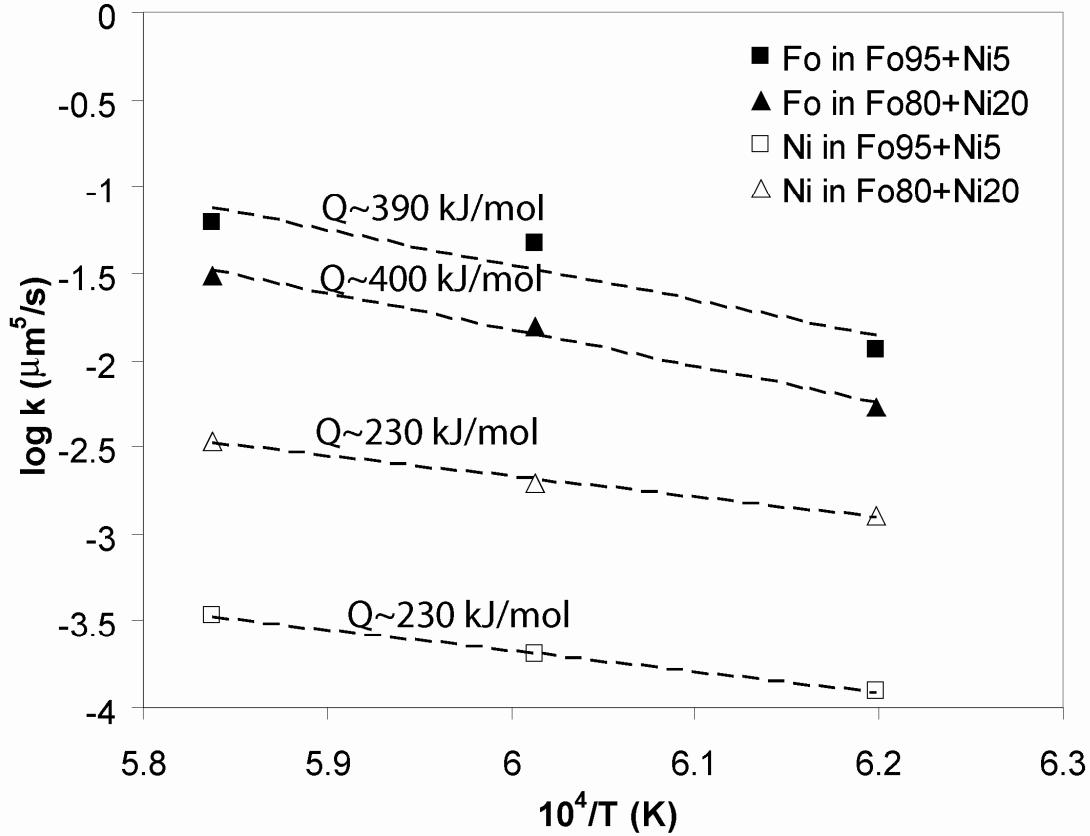


Figure 3.18: Determination of the activation energy of forsterite and nickel in both samples, with the assumption of unique value of grain growth exponent $n=5$. Note that activation energy of Fo, respectively Ni, is nearly the same whatever the proportion of the phase in the mixture, suggesting similar mechanisms of grain growth. Only k_0 differs from one to another. Finally, activation energy of Ni (~230 kJ/mol) is about two times smaller than those of Fo (~390-400 kJ/mol).

In this representation, the slope is related to the activation energy Q and the intercept is k_0 . For each phase, Q is similar in both mixtures, with a value of ~230 kJ/mol for Ni and ~400 kJ/mol for Fo. Grain growth of Ni therefore appears easier to activate than that of Fo, although we note that k_0 is still faster for Fo ($=10^{11.23}$ and $10^{9.88} \mu m^5/s$) than for Ni ($=10^{3.62}$).

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

and $10^{4.45} \mu\text{m}^5/\text{s}$) and that absolute values depend on relative phase proportions (Table 3.5), as observed at fixed temperature.

Finally, assuming a constant value for n of 5, and imposing a common value of activation energy for both Fo:Ni mixtures, complete grain growth laws for Fo and Ni in the systems Fo + Ni (95:5) and (80:20) can be derived:

$$\text{For Fo; } d^5 - d_0^5 = 10^{11.23/9.88} \times \exp\left(\frac{-400000}{RT}\right) \times t$$

$$\text{For Ni; } d^5 - d_0^5 = 10^{3.62/4.45} \times \exp\left(\frac{-230000}{RT}\right) \times t$$

Despite the small range of temperatures explored experimentally ($\Delta T=100^\circ\text{C}$), these equations can be used to model metal and olivine grain sizes along polythermal temperature-time paths (see below).

Discussion

Growth mechanisms and activation energies

Comparison of activation energies in our experiments

As discussed above, there is no evidence for a change in growth mechanism over the temperature range of our experiments. Therefore, if the conclusions of Chapter 2 are correct, growth of Ni grains is rate limited by growth of Fo at all temperatures. However, this conclusion is difficult to reconcile with different activation energies determined for Ni on the one hand and Fo on the other (Fig.3.18). This apparent paradox highlights the difficulty in determining activation energies over small temperature ranges, such as those of our experiments. Indeed, if the changes in grain size of Fo and Ni are compared (*i.e.* $(d/d_0)_{\text{Fo}}$ vs $(d/d_0)_{\text{Ni}}$), no significant difference in behaviour is obvious (Fig.3.19), suggesting that derived activation energies of nickel and forsterite growth may overlap within errors.

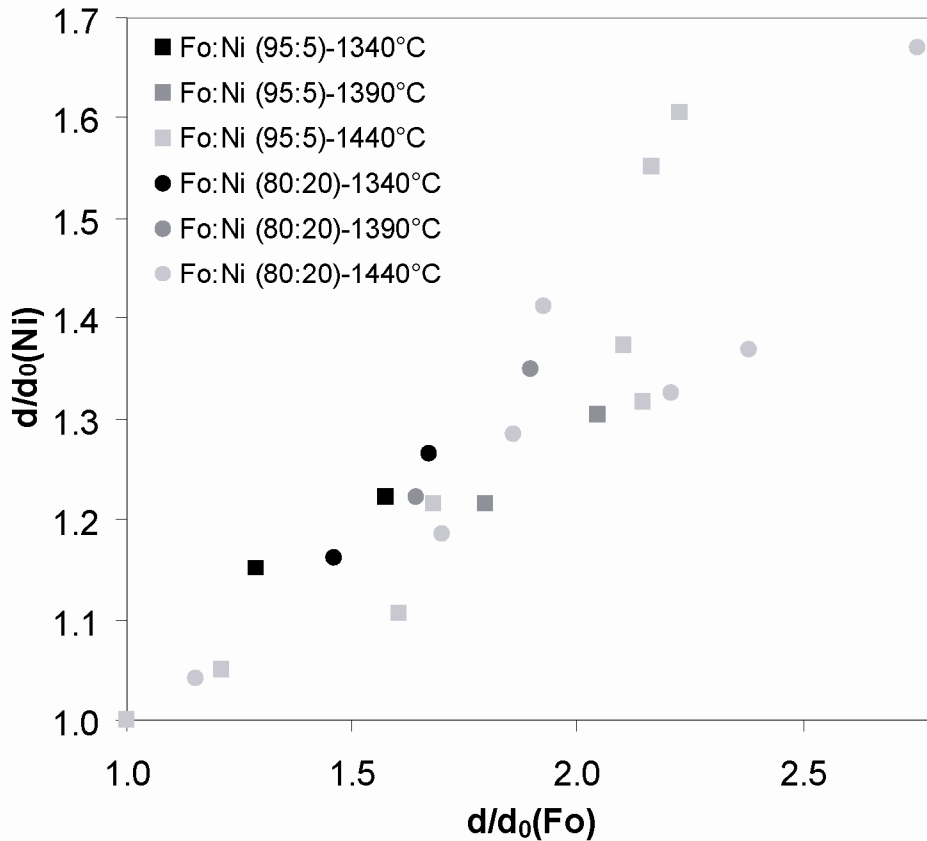


Figure 3.19: $d/d_0(\text{Ni})$ vs $d/d_0(\text{Fo})$ for all annealing temperatures, times and mixtures. Dependency of one phase with the other does not significantly differ from one temperature to another, suggesting that grain growth of each phase depends on that of the other. Therefore, we can consider the same activation energy in order to describe grain growth of both phases.

In light of this situation, it is of interest to consider alternative constraints on the values of Q . In this respect, we note that although several experimental studies of grain growth have been made on olivine or nickel, none of these concern metal-silicate mixtures.

Constraints on the activation energy of olivine growth

Experiments have been described over significant temperature ranges using mixtures of olivine + pores (Nichols and Mackwell, 1991), and olivine + melt (2-4 vol%) (Faul and Scott, 2006). In both cases, the grain growth exponent n is in the range 4-5, consistent with the values determined here and in Chapter 2. Furthermore, in both cases it was proposed that olivine grain growth occurred by grain boundary migration limited by the presence of the second phase, in an identical fashion to the situation of olivine+metal discussed here.

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

Interestingly, the corresponding activation energies are 290-345 and 390 kJ/mol for olivine+pores and olivine+melt respectively. In light of this comparison, our measured activation energy of 375-400 kJ/mol would appear compatible with the value determined for Ol+melt. On the other hand, pores are most probably a more appropriate analog of metal grains, given that both pores and metal represent high dihedral angle "defects" that may limit the surface diffusion of ionic species at pore boundaries necessary for grain boundary mobility of Fo (see Nichols and Mackwell, 2001). This is in contrast to the case of low dihedral angle silicate melt, which will not necessarily hinder ionic diffusion to the same extent. With this comparison in mind, it may be concluded that our derived value of Q for olivine growth may indeed be an overestimate, but it is difficult to be affirmative concerning this point. In our cases, grains of metal can be considered as mobile pores and therefore processes can be similar.

Constraints on the activation energy of nickel growth

Experiments on more or less pure nickel (Peterson, 1984, Randle et al, 1984 and Lee et al, 2001) show that activation energy of grain growth of Ni by grain boundary migration covers a range from 32 to 200kJ/mol depending on the purity of Ni. However, application of these values to our study is probably not relevant given that we infer that Ni increases in size in response to movement of forsterite grain boundaries that leads to coalescence rather than grain-boundary migration of Ni-Ni contacts. A case could be made that local growth in Ni-rich regions consisting of several grains (observed from time to time in Fo:Ni (80:20) samples), may involve migration of Ni-Ni grain boundaries, but this process is unlikely to be dominant.

An alternative and independent constraint on the growth of metal is provided by grain size data from the H6 group of ordinary chondrites. This is possible because consideration of thermal models involving rapid accretion shows that H6 samples have very similar maximum

temperature ($T_{\max}$), but that the time spent at $T_{\max}$ is variable (Monnereau et al., in prep, Appendix). Therefore, the H6 chondrites represent a natural annealing experiment (at a temperature of $\sim 1200\text{K}$) for durations up to thirty million years (see Monnereau et al., Appendix). As shown in Chapter 1, grain growth in the H-chondrites would appear to be normal (Fig. 1.10) and as discussed in Chapter 2, NGSD's of natural samples are consistent with the growth mechanisms inferred from experiments. The time spent near $T_{\max}$ ($\sim 1200\text{K}$) for Guareña, Kernouvé and Estacado has been derived from the thermal model of Monnereau et al., and the initial size of metal grains has been assumed to be the average measured in H5 chondrites (Chapter 1). Making these assumptions, size data for the three H6 samples (Table 3.6) can be represented as a function of annealing time to constrain the growth exponent n (Fig.3.20).

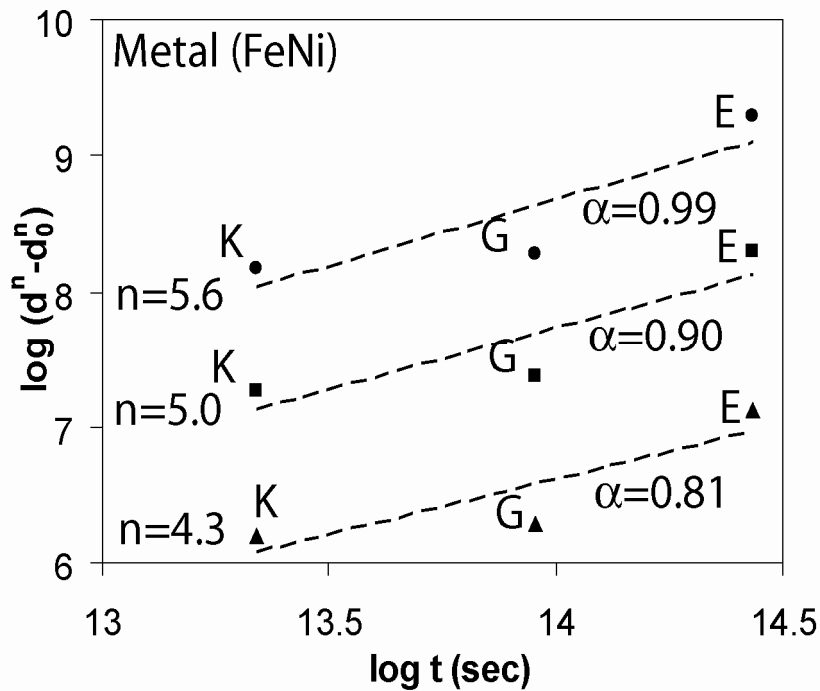


Figure 3.20: Experimental grain growth laws of Ni in the system forsterite + nickel (95:5, 80:20 and 30:70 vol%) used for the same three H6 (Kernouvé, Guareña and Estacado), which have reached the same maximum temperature but for different times. These times of annealing have been determined considering thermal profile of each chondrite for an instantaneous accretion. The best fit ($\alpha=0.99$) is obtained with the experimental law Fo + Ni (80:20) but that with the experimental law Fo + Ni (95:5) ($\alpha=0.90$) can not be excluded.

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

Despite the small number of data points, acceptable values for n are found to be in the range 5 to 6 (in which case the gradient on Fig.3.20 is 1 ± 0.1), perfectly consistent with the assumptions made above. In light of this agreement, the value of k derived from the natural data (for $\sim 1200\text{K}$) can thus be combined with those derived experimentally (at $\sim 1600\text{K}$), to provide a much better constrained estimate of Q . Using experimental grain growth laws of Fo:Ni (95:5) and (80:20) mixtures results in a calculated activation energy of $\sim 200\text{kJ/mol}$ in both cases, extremely close to the values determined based upon the experiments alone. In light of this result, we therefore conclude that $\sim 200\text{kJ/mol}$ is a robust estimate for the activation energy of metal grain growth in metal-olivine systems, and that this value is unlikely to be significantly higher. The case of olivine on the other hand is not so clear.

Calculation and comparison of grain size in H-ordinary chondrites

Thermal models and the influence of duration of accretion

In order to attempt to quantitatively link measured grain size variations in H-chondrites (Chapter 1) and the experimentally derived growth laws measured here, we need to have an idea of temperature-time paths followed by the natural samples. As discussed above, this question has been treated in detail by Monnereau et al. (Annexe), and a brief summary of those results is provided here. The thermal models consist in solving the equation describing heat transport in a spherical body heated internally by ^{26}Al , and cooling by conduction to the surface. Wide ranges of body radius and accretion age were tested, and optimal values of these parameters retained which fitted independent thermochronological constraints provided by isotopic closure of different meteorites, including five samples for which we have grain-size data (Chapter 1). In detail three values of temperature dependent conductivity were modelled, but only the results for a conductivity $\propto 1/\sqrt{T}$ will be considered here, as that is the conductivity behaviour shown by olivine (Hofmeister, 1999). More importantly, different intervals of accretion were tested, from instantaneous accretion to accretion spread out over

2Ma. Short accretion times (<500 ky) are found to provide the best fit to thermochronological data (Monnereau et al., in prep), but it is of interest to consider the consequences of these various temperature-time paths on grain size. The importance of accretion duration on grain growth may be appreciated by comparison of predicted temperature-time paths for Forest Vale (a H4 from the external part of the parent body) and Estacado (a H6 from the internal part of the parent body), as illustrated in Fig.3.21.

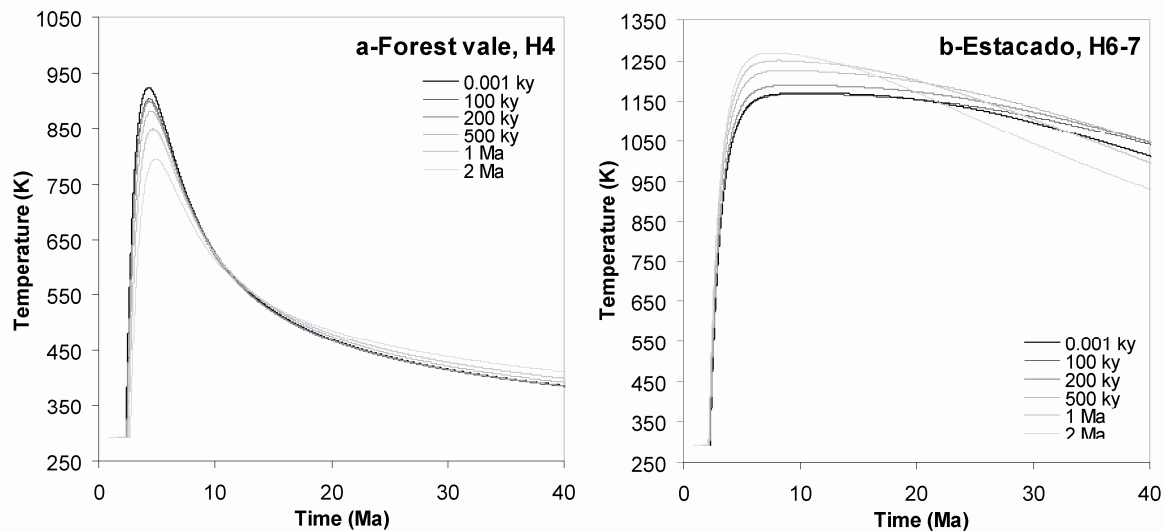


Figure 3.21: Thermal profile of a-Forest Vale (H4) and b-Estacado (H6) calculated in agreement with chronological data, for different duration of accretion (respectively 0.001 ky, 100 ky, 200 ky, 500 ky, 1 Ma and 2 Ma) of the parent body and assuming a conductivity proportional with $1/\sqrt{T}$ (see Monnereau et al, 2011 for more details). Note that for H4, the longest the accretion is, the lowest maximum temperature is reached at latest time, whereas for H6, the longest the accretion is, the highest maximum temperature is reached but the dwell is the shortest.

Here it may be seen that the predicted maximum temperature experienced by Forest Vale decreases as the duration of accretion becomes longer, whereas the maximum temperature experienced by Estacado is predicted to increase, although the time spent at high temperature is predicted to decrease (Fig.3.21).

Prediction of grain size

Thirty temperature-time paths have been calculated from the results of Monnereau et al. (in prep), corresponding to six different durations of accretion (0.001 ky, 100 ky, 200 ky, 500

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

ky, 1 Ma, and 2 Ma) and five different depths in the parent body corresponding to the optimal depths for the five samples Forest Vale H4, Richardton H5, Kernouvé H6, Guareña H6 and Estacado H6.

For each of these paths, grain sizes of olivine and metal have been predicted using experimentally constrained growth laws derived from both Fo:Ni (95:5) and Fo:Ni (80:20) mixtures. Furthermore, in light of the uncertainty surrounding activation energy, we have explored two endmember cases with $Q=230$ and $Q=400\text{kJ/mol}$ for each phase. For all cases, initial grain sizes are those measured in the least heated sample Forest Vale, with values of $8.5\text{ }\mu\text{m}$ and $40\text{-}45\text{ }\mu\text{m}$ for metal and olivine respectively. The results of this exercise are illustrated in Fig.3.22 for the sample Guareña (see Table 3.6 for other samples).

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

samples	Calculated grain size of Fo (μm), d ₀ =30 μm, 400 kJ/mol, different accretion duration												Calculated grain size of Fo (μm), d ₀ =30 μm, 230 kJ/mol, different accretion duration												Spacing between metal grains (μm)	
	0,001 ky		100 ky		200 ky		500 ky		1 Ma		2 Ma		0,001 ky		100 ky		200 ky		500 ky		1 Ma		2 Ma			
	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20		
ForestVale H4	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.2	40.1	40.1	40	40.1	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	44.0
Richardton H5	40.4	40.0	40.2	40.0	40.2	40.0	40.1	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	60.6	52.7	55.8	49.2	55.7	49.2	51.2	46.1	47.8	43.9	44.1	42.0	66.0	
Kernouvé H6	47.2	40.2	44.8	40.1	46.3	40.1	46.3	40.1	46.6	40.1	45.5	40.1	95.3	80.6	90.1	76.3	93.5	79.2	93.3	79.0	93.4	79.1	89.6	75.9	83.0	
Guareña H6	50.4	40.3	48.2	40.2	51.6	40.3	55.5	40.5	61.8	41.0	65.3	41.3	104.2	88.1	101	85.1	106.5	80.0	112.1	94.7	119.5	100.9	121.8	102.9	99.0	
Estacado H6	58.8	40.4	52.6	40.4	59.0	40.7	70.8	42.0	79.0	43.3	83.0	44.2	110.8	93.6	111	94	120.5	101.8	134.5	113.6	141.5	119.4	142.8	120.5	114.0	

samples	Calculated grain size of Ni (μm), d ₀ =8 μm, Q=400 kJ/mol, different accretion duration												Calculated grain size of Ni (μm), d ₀ =8 μm, Q=230 kJ/mol, different accretion duration												measured grain size of metal (μm)
	0,001 ky		100 ky		200 ky		500 ky		1 Ma		2 Ma		0,001 ky		100 ky		200 ky		500 ky		1 Ma		2 Ma		
	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	95:5	80:20	
ForestVale H4	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	9.1	10.9	8.8	10.1	8.8	9.9	8.7	9.4	8.5	8.8	8.5	8.5	9.7
Richardton H5	8.8	10.6	8.6	9.6	8.6	9.6	8.6	9.0	8.5	8.9	8.5	8.5	22.5	25.5	20.4	29.8	20.4	29.8	18.2	26.6	16.5	23.9	14.1	20.4	22.6
Kernouvé H6	12.3	18.9	11.3	17.0	11.9	18.3	12.0	18.3	12.1	18.6	11.6	17.7	36.1	52.9	31.1	50.0	35.5	52.0	35.4	51.8	35.4	51.9	33.9	49.7	28.0
Guareña H6	13.5	21.0	12.7	19.6	13.9	21.7	15.3	24.0	17.3	27.3	18.4	29.1	39.6	58.6	38.2	56.0	40.4	59.2	42.6	62.5	45.4	66.5	46.3	67.8	31.1
Estacado H6	14.3	22.4	14.2	22.3	16.4	27.8	20.0	31.7	22.5	35.6	75.8	31.2	42.1	61.6	42.3	64.0	45.8	67.1	51.2	75.0	53.8	78.8	54.2	79.5	45.8

Table 3.6: Calculated final grain size of Olivine and Metal in H-ordinary chondrites. Calculation have bee made for different duration of accretion and with the two experimental grain growth laws determined on the system Fo + Ni (95:5) and (80:20) and considering two activation energies.

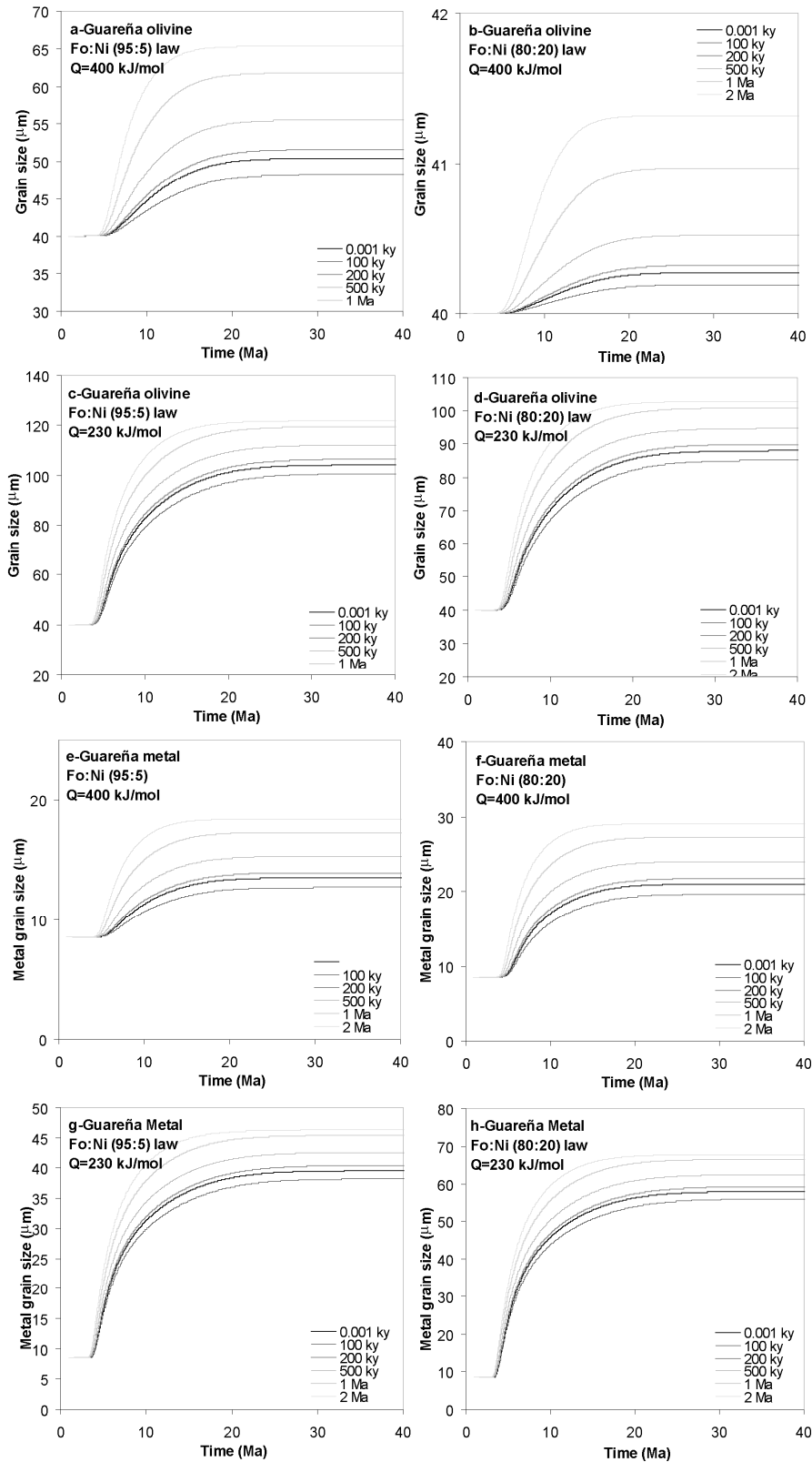


Figure 3.22: Calculation of the evolution of grain size of olivine (a-d) and metal (e-h) in Guareña H6 for each duration of accretion, using grain growth laws of Fo and Ni in the assemblages Fo+Ni (95:5) (a-c-e-g) and (80:20) (b-d-f-h) and considering two different activation energies for grain growth of Fo and Ni, respectively 400 kJ/mol (a-b-e-f) and 230 kJ/mol (c-d-g-h). For a given case, grain size of both Fo and Ni in Guareña increase with the increase of accretion duration.

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

As expected, the evolution of grain size occurs only during heating and dwell near $T_{\max}$, providing information that is focussed on the high temperature part of the thermal history, in contrast to thermochronological constraints which focus on the cooling path. In general, Figure 3.22 demonstrates that whatever the phase and the grain growth law used, final grain size is predicted to be increasingly large as accretion is spread out over time, except between the cases of instantaneous accretion and accretion lasting 100 ky. In detail, for olivine (Fig.3.22a-e), final grain size is very sensitive to the value of Q . For a value of 400 kJ/mol, grain growth is significant when using the grain growth law of Fo in Fo:Ni (95:5) (Fig.3.22a) but nearly inexistent if the grain growth law of Fo in Fo:Ni (80:20) is used (Fig.3.22b). Similar results are obtained for the other meteorites (Table 3.6). Alternatively, if an activation energy of 230 kJ/mol is assumed, behaviour is radically different. In this case, grain growth is very efficient whatever the grain growth law used and in the case of Guareña, mean grain size could reach more than twice the initial grain size (Fig.3.22c-d and Table 3.6). For metal, similar observations can be made. Grain growth is greatest when calculations are performed with the grain growth law of Ni in Fo:Ni (80:20), with an activation energy of 230 kJ/mol and slow accretion (Fig.3.22h). At the other extreme, grain growth is lowest for the growth law for Fo:Ni (95:5), an activation energy of 400kJ/mol and rapid accretion (Fig.3.22e).

Once the range of possible final grain sizes have been calculated in this way (Table 3.6), these values can be compared with observations, with the aim of identifying self-consistent scenarios (i.e. consistent with textures in natural samples, experimentally derived grain growth laws and numerically derived temperature-time paths consistent with geochemical constraints), that in turn may provide indirect insight into appropriate values of Q and/or duration of accretion.

In order to quantify the extent to which predicted and observed grain sizes agree, we have used a classic χ^2 test considering the five H-chondrite samples, either for olivine or metal

(Fig.3.23). These tests have 4 degrees of freedom in each case, and the critical value of χ^2 can be calculated as ~ 9.5 for a significance level of 5%.

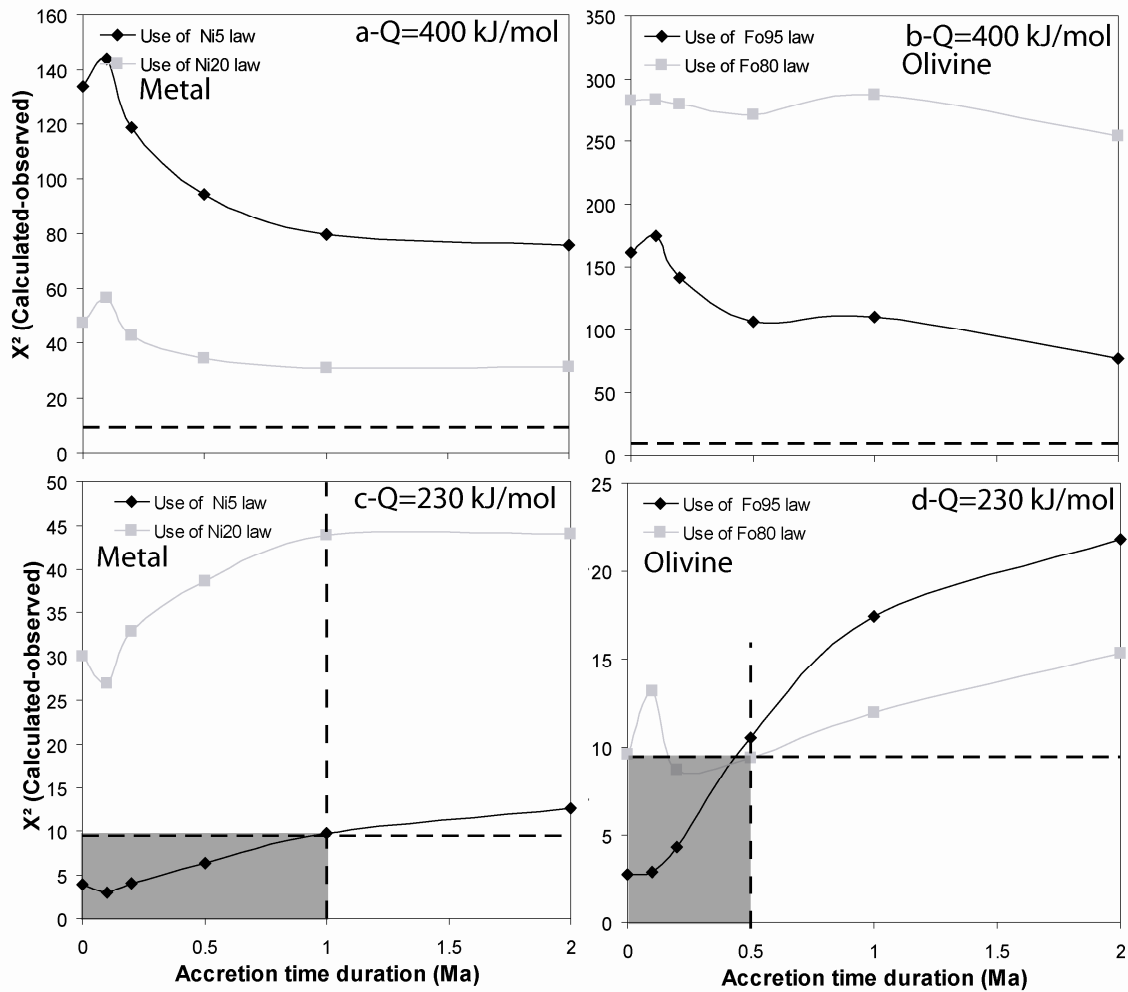


Figure 3.23: Values of χ^2 for each duration of accretion time and for each experimental grain growth law (i.e. Fo (b-d) and Ni (a-c) in Fo+Ni ((95:5) and (80:20)) and for both activation energy considered, a-b- $Q=400$ kJ/mol and c-d- $Q=230$ kJ/mol. The number of degree of freedom is equal to 4. The χ^2 value for rejection of the hypothesis that calculated and observed grain size are the same with $p=0.05$ is 9.49. Best fits are for calculated data with $Q=230$ kJ/mol (c-d) as well as for Fo than Ni. Finally it is possible to discriminate accretion duration above 1Ma.

Figures 3.23a and 3.23b show that if an activation energy of 400kJ/mol is assumed for either olivine or metal, there are no conditions under which χ^2 falls below the critical value of ~ 10 . For an activation energy of 230kJ/mol (Fig. 3.23c-d), the situation is more favourable, although here too, the growth law for Fo:Ni (80:20) mixtures does not provide satisfactory fits to the observations for any of the accretionary scenarios tested. On the other hand, satisfactory

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

results are found, for both metal and olivine, when the growth laws for Fo:Ni (95:5) mixtures are applied and when relatively short accretion times are considered. This result is of great interest as the thermal models of Monnereau et al (in prep) also pointed to accretion times less than 500ky. We note too that the proportion of metallic grains in H-chondrites is typically 7vol%, implying that the Fo:Ni (95:5) is a reasonable analog. Another implication of this modelling is that the activation energy of olivine growth may well be considerably less than that derived from our experimental data over a limited temperature range, consistent too with a common activation energy for both metal and olivine, as may be expected if metal growth is controlled by grain boundary migration of olivine.

Conclusion

Experiments of grain growth on the systems Fo:Ni (95:5) and (80:20) at 1390°C and 1340°C show that grain growth of both phases have the same features as those observed at 1440°C. Normal grain growth still occurs, and NGSD have shapes suggesting that grain growth of Fo occurs by grain boundary migration limited by the presence of metal, while that of Ni occurs by coalescence limited by growth of Fo. At the lower temperatures, grain growth rates are slower than at 1440°C, providing information on the activation energy of Fo and Ni growth. Consideration of our data over a 100°C range leads to calculation of activation energies Q that are different for olivine and Ni (400 kJ/mol and 230 kJ/mol respectively). Using data from H6 chondrites as a natural annealing experiment suggests that the value of 230kJ/mol for metallic grains is not unreasonable, although the case for olivine is less clear. The grain growth laws derived from our experiments are then used to predict grain sizes of olivine and metal in H-chondrites, these latter samples showing evidence for the same growth mechanisms as in our experiments. This exercise has been performed considering six different accretion durations, and for two different activation energies of grain growth (230 and

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

400kJ/mol). Comparison of calculated and observed grain sizes for five samples for which the thermal history is constrained shows that a satisfactory fit is obtained for rapid accretion and the lower value of activation energy for both olivine and metal. These results are therefore perfectly consistent with inferences from thermal modelling concerning the duration of accretion (Monnereau et al., in prep), the more robust determination of activation energy for metal growth and the idea that metal and olivine grain growth should have the activation energy because the growth of one is limited by the growth of the other. Overall, a surprisingly coherent self-consistent story emerges, bringing together geochemically constrained temperature-time paths, textural analyses of natural samples, and experimentally derived grain growth laws. This success therefore shows the potential for this type of integrated approach, and there is hope that such methods may be extended to other primitive bodies of the early solar system that have experienced more complicated histories such as those involving partial melting and/or internal differentiation.

Acknowledgements

We thank C.Estournés, G.Chevallier and G.Raimbeaux for their help for the SPS synthesis at the PNF² (CIRIMAT). We also thank T.Agouy (GET) for his participation to the SEM analysis.

IV-Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude expérimentale a permis d'identifier et comprendre les mécanismes d'évolutions texturales et notamment d'évolutions de taille de grains observées dans les chondrites ordinaires de type H. En effet, la croissance cristalline d'olivine et de métal dans les systèmes où le silicate est dominat montre que la croissance de chacune des phases se limite entre elles. De plus le calcul de ces tailles de grains montre un très bon accord

Chapitre 3 : Croissance cristalline dans le système Forsterite-Nickel

entre expériences et mesures dans les objets naturels, permettant même d'ajouter de nouvelles contraintes sur l'histoire thermique du corps parent.

Désormais, on s'intéressera à l'effet de l'ajout d'un silicate fondu sur la croissance de ces deux phases dans le but de poursuivre notre compréhension des évolutions texturales des planétésimaux et en particulier les processus de ségrégation métal-silicate.

Chapitre 4 :

Influence de la proportion et de la composition des silicates fondus sur la croissance cristalline du système Forstérite + Nickel :
Vers une ségrégation de phases ?

I-Introduction

Comme il a été montré au chapitre précédent, le métal, lorsqu'il est en faible proportion (5 ou 20 vol%), ne s'interconnecte pas lorsque le système est entièrement solide, empêchant par conséquent toute ségrégation métal-silicate. Qu'en est-il si la partie silicatée commence à fondre ? Peut-on atteindre le seuil de connectivité du métal et si oui, à quelle vitesse se déplacera-t-il ?

D'autre part, nous avons aussi caractérisé l'évolution de la taille des grains de silicate et métal dans ces échantillons entièrement solides (Chapitre 3). La question qui se pose dans ce chapitre est de comprendre l'effet de l'ajout de silicate fondu sur la croissance de forstérite et de nickel. Y a-t-il aussi un effet de la composition de ce liquide ?

En effet, d'une manière générale, dans les systèmes en présence de liquide, l'évolution de la taille des grains peut avoir un effet non négligeable sur 2 grandeurs physiques primordiales :

Pour un système dominé par la phase solide,

$$\text{-la perméabilité, } K = \frac{d^2 \times \varphi^n}{C} \quad (\text{Eq.1})$$

où d est la taille des grains, φ est la porosité, n et C sont des constantes dépendant de la géométrie du système.

Pour un système dominé par la phase liquide,

$$\text{-la vitesse de chute (Loi de Stokes), } v = \frac{2gd^2\Delta\rho}{9\eta} \quad (\text{Eq.2})$$

où g est l'accélération de la pesanteur, d est la taille des grains, $\Delta\rho$ est la différence de densité entre le solide et la phase liquide, η est la viscosité.

Par conséquent, le but de cette étude est d'identifier les mécanismes et de quantifier les cinétiques de croissance des silicates (Forstérite) et métaux (Nickel) dans des systèmes en

présence de silicate fondu en proportions variables et de compositions différentes. Ces échantillons représentent ainsi des analogues simplifiés de matériaux météoritiques en cours de fusion partielle tels que les achondrites primitives (Acapulcoïtes et Lodranites par exemple). Nous comparerons ces données avec celles obtenues dans les biphasés solides Forstérite + Nickel, analogues des chondrites n'ayant connu qu'un métamorphisme thermique plus ou moins intense. L'ensemble des données permettra de mieux comprendre et préciser l'histoire thermique des corps parents de ces objets et d'une manière plus générale apportera une meilleure compréhension des processus précurseurs de la différenciation manteau/noyau.

II-Les théories développées

Wilhelm Ostwald est, en 1896, le premier à avoir observé l'évolution texturale qui porte désormais son nom (mûrissement d'Ostwald ou Ostwald ripening), à savoir que dans un système fermé à l'équilibre thermique chimique et en l'absence de toutes contraintes, il y a une augmentation de la taille moyenne de grains en suspension et plus précisément une diminution du nombre de petits grains au profit de plus gros. Cette évolution est spontanée et n'est due qu'à la réduction de l'énergie de surface du système, autrement dit, à la diminution du rapport surface sur volume afin de tendre vers un état plus stable. Très simplement, le processus s'accompagne d'un transfert de matière des petits grains qui se dissolvent jusqu'aux plus gros où il y a précipitation.

Les premières études théoriques expliquant ce phénomène datent de 1961 et sont le fruit des trois scientifiques : Lifshitz, Slyozov et Wagner, d'où l'appellation de théorie LSW. D'une part, Lifshitz et Slyozov développent la théorie selon laquelle le mûrissement est contrôlé par diffusion dans le liquide, alors que Wagner et plus tard deHoff (1984) considèrent le cas où il a lieu par un processus de dissolution/précipitation continue à la surface des grains. Il s'agit en réalité de deux cas extrêmes et les deux processus ont lieu en

même temps. Dans les deux cas, l'évolution de la taille moyenne des grains d suit une loi de croissance du type :

$$d^n - d_0^n = kt \quad (\text{Eq.3})$$

où n est l'exposant de croissance, t le temps et k est le taux de croissance défini tel que :

$$k = k_0 \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{Eq.4})$$

où k_0 est une constante, Q est l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfait et T la température en Kelvin).

L'exposant de croissance vaut 2 pour la théorie de croissance par des processus de surface et 3 dans le cas de la diffusion, mais les deux théories montrent que le système tend vers un régime asymptotique avec des distributions de taille de grains normalisées (NGSD) à la taille moyenne présentant une asymétrie négative et devenant indépendantes du temps. Cependant, ces distributions ont des formes différentes (Fig.4.1b) selon les cas, notamment au niveau des pics de fréquences et des valeurs maximales de taille atteintes (voir aussi le chapitre 3). Ces premiers travaux présentent malgré tout une très forte contrainte : le système possède une fraction infiniment petite de solide, assez peu réaliste dans la plupart des cas géologiques, sauf peut être dans le cas des océans magmatiques.

La théorie LSW a donc été modifiée afin de traiter des cas où la fraction de solide (notée ϕ) est non négligeable. Toutes les études menées, par Ardell (1972), Brailsford & Winblatt (1979), Voorhees & Glicksman (1984), Voorhees (1985), Voorhees (1992), Davies, Nash & Stevens (1980) (pour $0 < \phi < 0,4-0,5$), deHoff (1984) et German & Olevsky (1998) (pour $0,5 < \phi < 1$), traitent des cas où les particules sont entourées de voisins pouvant interagir entre eux. Ces théories montrent que la croissance des grains se fait toujours en $t^{1/3}$, par des processus de diffusion, et que le taux de croissance k , autrement dit la cinétique, augmente plus ou moins fortement avec l'augmentation de fraction solide ϕ . Enfin, le système atteint

toujours un régime asymptotique, les distributions de tailles de grains normalisées restent à asymétrie négative mais deviennent plus larges, et la valeur maximale augmente (mais reste toujours inférieure à deux) quand ϕ augmente. Notons aussi que des théories sur le mûrissement d'Ostwald par des processus aux interfaces ont aussi été développées (Sugimoto, 1978, Ratke et al, 1995). Ces études montrent que les distributions de tailles de grains ont des pics de fréquence plus élevés (pourcentage de grains plus élevé au niveau du pic), des asymétries positives et des valeurs $(d/d_m)_{\max}$ plus grandes (3.0-3.5) (Fig.4.1b). Toujours dans les cas où $\phi > 0,3-0,4$, un dernier processus peut entraîner la croissance des grains. Il s'agit de la coalescence liée au mouvement des grains, soit par l'action de la gravité, soit par mouvement brownien. Ce processus, mis en équation par Takajo et al (1984), est caractérisé par une loi de croissance classique avec des exposants n souvent supérieurs à trois. De plus, les distributions de taille de grain normalisées peuvent être très larges, avec des valeurs maximales de d/d_m largement supérieures à deux (jusqu'à 4-5 typiquement). La forme de cette distribution varie également selon le type de coalescence (homogène vs. inhomogène, des petits grains vs. des plus gros) (Fig.4.1c).

Dans le cas où ϕ est très élevé (0,8-1), on peut également considérer que la croissance se fait par migration des joints de grains (Brook, 1976, Atkinson, 1988) dans un système où la partie fondue est assimilée à des pores. L'exposant de croissance peut ainsi varier de 2 à 5. Dans ce cas, la croissance peut être limitée par la mobilité du liquide (du pore) qui dépend elle-même de la valeur des angles diédraux entre minéral et fluide.

Finalement, pour des systèmes secs ($\phi=1$), l'exposant de croissance peut atteindre des valeurs entre 2 et 5 et les processus de croissance peuvent être liés à la migration des joints de grains (Fig.4.1a) ou à la diffusion le long de ces joints de grains par exemple, chaque mécanisme ayant une NGSD qui lui est propre (voir chapitre 3 pour plus de détails).

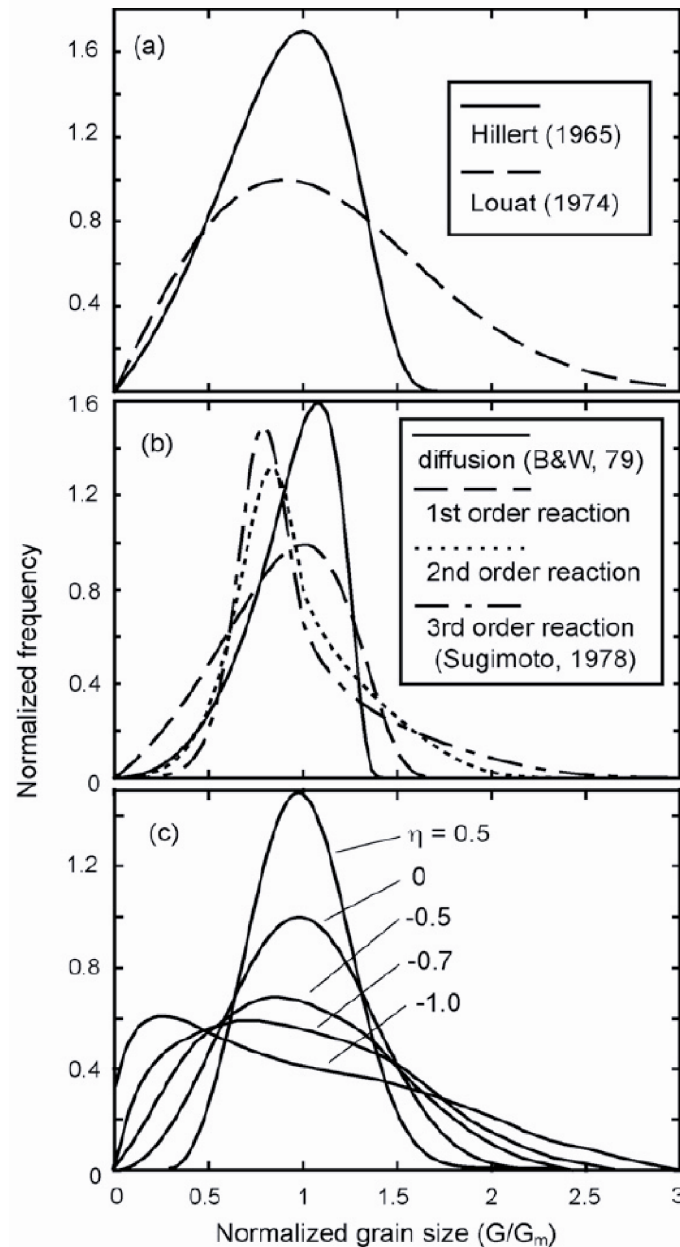


Figure 4.1 : Les différentes formes de NGSD. Compilation tirée de Ohuchi et al., 2007. a- Forme des NGSD dans le cas d'une croissance par migration des joints de grains. b- Forme des NGSD dans le cas de mécanisme de mûrissement d'Ostwald contrôlé soit par la diffusion, soit par de la croissance/dissolution. c-cas d'une croissance par coalescence plus ou moins homogène (Takajo, 1984).

III-Techniques expérimentales et analytiques

Dans cette étude, la préparation des échantillons est plus complexe que dans le cas du système sec (chapitre 3). Dans un premier temps, les verres ont été fabriqués à partir de mélanges dans les bonnes proportions des poudres d'oxydes appropriés (CaCO_3 , Al_2O_3 , $4(\text{MgCO}_3) \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ et SiO_2) tels qu'ils représentent différentes compositions dans le

système ternaire Anorthite-Diopside-Forstérite en équilibre avec la forstérite à 1400°C (Fig.4.2).

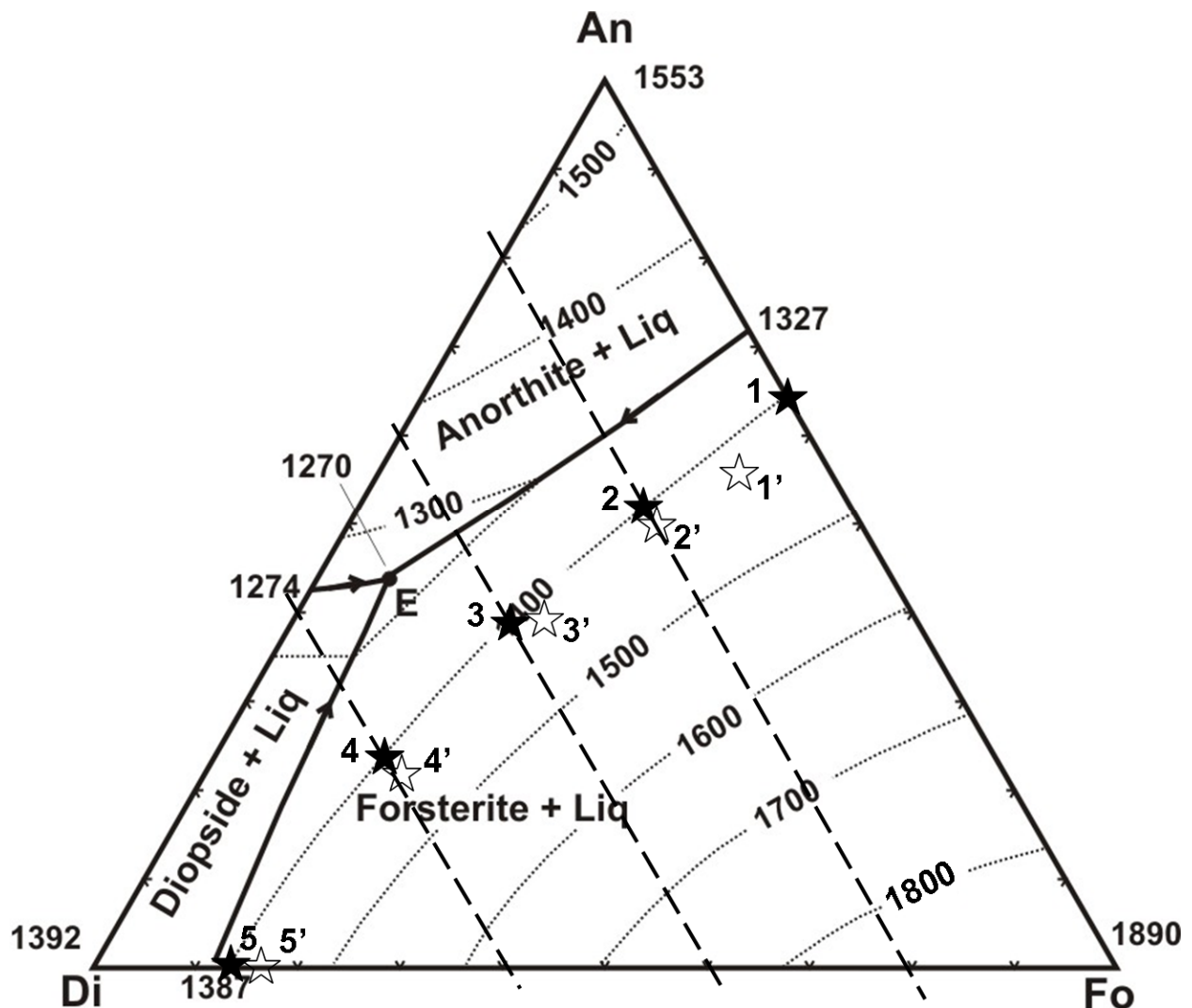


Figure 4.2 : Diagramme ternaire Anorthite-Forstérite-Diopside. Les étoiles pleines (1→5) représentent les compositions théoriques envisagées, en équilibre avec la forstérite à 1400°C. Les étoiles creuses (1'→5'), montrent les compositions réelles après synthèse des différents verres. Toutes sont en équilibre avec la forstérite mais à des températures un peu plus élevées (~1420-1430°C).

Par conséquent, au cours d'une expérience de recuit à 1400°C, le liquide silicaté choisi restera en équilibre avec la forstérite sans qu'il n'y ait la moindre modification de composition, ni de proportion de l'une ou l'autre des phases au cours du temps. En choisissant des liquides silicatés sur l'isotherme 1400°C, on s'autorise de ce fait la plus large gamme de composition possible afin d'étudier son influence sur la croissance cristalline de la forstérite et du nickel à

cette température. Cette stratégie permet en théorie de varier la proportion de liquide sans changer sa composition. Il est donc très simple de quantifier l'effet de la proportion de silicate fondu sur la croissance, en mélangeant chaque phase dans les bonnes proportions. Un maximum de paramètres est donc contrôlé pour chaque expérience, une seule variable à chaque fois (le temps, la composition du silicate fondu et sa proportion par exemple)

Cinq compositions différentes de silicates fondus ont été préparées (Tableau 4.1 et Fig.4.2) et les viscosités correspondantes ont été calculées à 1400 et 1450°C. Ces calculs ont été fait grâce aux modèles de Bottinga et Weill, 1972, tel que :

$$\ln \eta = \sum_{i=1}^n X_i D_i \quad (\text{Eq.5})$$

Où η est la viscosité en Poises (1 Poise=0.1 Pa.s), X_i est la fraction molaire de chaque oxyde et D_i est un coefficient déterminé empiriquement pour chaque oxyde et pour des gammes de SiO₂ bien précises.

Composition théoriques des verres silicatés	Anorthite (mol%)	Diopside (mol%)	Forstérite (mol%)	CaO (poids%)	Al ₂ O ₃ (poids%)	MgO (poids%)	SiO ₂ (poids%)	Viscosité théorique (Pa.s) à 1400°C*	Viscosité théorique (Pa.s) à 1450°C*
n° 1	64.3	0,0	35.7	13.0	23.6	20.5	43.0	3.04	2.05
n° 2	51.9	20,0	28.1	15.6	19.0	19.8	45.5	2.73	1.62
n° 3	38.6	40,0	21.4	18.1	14.1	19.7	48.0	1.80	1.25
n° 4	23.6	60,0	16.4	20.3	8.6	20.6	50.5	1.28	0.92
n° 5	0.0	86,7	13.3	22.5	0.0	23.8	53.8	0.74	0.56

Tableau 4.1 : Compositions théoriques des cinq verres synthétisés, en mol % An-Di-Fo et en équivalent poids % des différents oxydes (système CMAS). Tous sont en équilibres avec la forstérite à 1400°C (cf figure 4.1).*Les viscosités sont calculées grâce aux paramètres de Bottinga et Weill, 1972.

Le processus de synthèse des verres a été fait par double fusion à haute température (1500°C) pendant 2 heures afin d'assurer une bonne homogénéité du verre. Les compositions sont contrôlées par analyse microsonde (Tableau 4.2) et montrent en général un léger écart avec les compositions nominales, souvent plus riches en MgO et plutôt en équilibre avec la forstérite à

1420-1430°C (Fig.4.2). Cet écart engendre des différences non négligeables de viscosité du silicate fondu (Tableau 4.2).

Composition mesurée des verres silicatés	Anorthite (mol%)	Diopside (mol%)	Forstérite (mol%)	CaO (poids%)	Al ₂ O ₃ (poids%)	MgO (poids%)	SiO ₂ (poids%)	Viscosité (Pa.s) à 1400°C*	Viscosité (Pa.s) à 1450°C*
n° 1	55.8	10.3	33.9	13.7	20.2	21.1	45.0	2.48	1.70
n° 2	50.0	21.1	28.9	15.6	18.4	20.5	45.5	2.14	1.48
n° 3	40.0	36.8	23.2	17.8	14.8	20.3	47.1	1.73	1.21
n° 4	22.9	59.7	17.4	20.4	8.5	21.5	49.5	1.13	0.82
n° 5	0.0	85.2	14.8	22.4	0.0	24.7	52.9	0.67	0.51

Tableau 4.2 : Compositions mesurées des cinq verres synthétisés, en mol % An-Di-Fo et en équivalent poids % des différents oxydes (système CMAS). Tous sont en équilibres avec la forstérite à 1420-1430°C (cf figure 4.1). *Les viscosités sont calculées grâce aux paramètres de *Bottinga et Weill, 1972*.

Une fois synthétisés, les verres sont mélangés avec de la forstérite et du nickel de manière à obtenir les mélanges (en vol%) suivants : Fo :M :Ni (90:5:5 et 76:20:4) où M représente la fraction de verre (« Melt »). Le tout est broyé 3x10 minutes à 30 Hz dans un broyeur à bille en ZrO₂ afin de bien mélanger le système et d'obtenir une taille de grain petite et homogène pour chaque phase.

Enfin le frittage de poudres en agrégats denses se fait par SPS pendant 3 minutes à 1200°C et 100 MPa. Les densités obtenues sont supérieures à 99%. Plus de détails sur la technique de frittage sont disponibles dans le *chapitre 2*.

Les expériences de recuits ont été réalisées dans un four vertical à atmosphère contrôlée, à 1440°C, $f_{O_2}=10^{-8.8}$ atm (NiNiO-3.5) entre 2 heures et 10 jours. Les échantillons sont ensuite montés dans des plots en époxy, puis polis jusqu'à de l'alumine 0,3 microns pendant 2 heures. La composition des silicates fondus a été vérifiée pour plusieurs temps de recuits par microsonde électronique. Les photos ont été prises par un MEB-FEG (model Jeol JSM 6700F) et un MEB classique (model Jeol JSM 6360LV) en mode BSE, grossissement x250 et x750. Les différents paramètres texturaux ont été acquis par analyse d'images et selon les mêmes hypothèses et corrections que celles décrites au *chapitre 3*.

IV-Résultats

IV-1-Caractéristiques du silicate fondu et implications pour les différentes analyses.

Après chaque expérience de recuit, les compositions des différents silicates fondus ont été contrôlées par analyse microsonde (Fig.4.3 et Tableau 4.3).

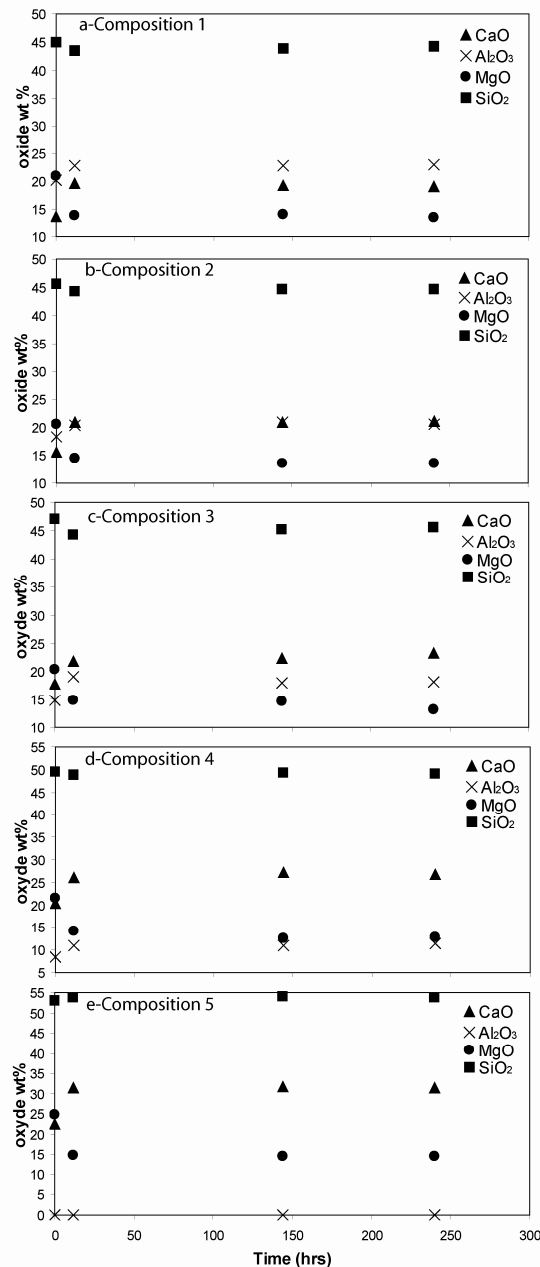


Figure 4.3 : Evolution de la composition du silicate fondu au cours du temps de recuit. Les compositions ont évolué entre $t=0$ et les autres temps de recuits. En effet, quelque soit la composition, on observe une diminution de la teneur en MgO et SiO₂ et une augmentation de CaO et Al₂O₃, caractéristiques d'une cristallisation de forsterite. En revanche, quelque soit le temps de recuit, la composition n'évolue pas. Le système est à l'équilibre chimique.

En fonction du temps, les compositions du silicate fondu n'évoluent pas, ce qui signifie que la forsterite et le silicate fondu sont en équilibre à la température de recuit, soit 1440°C. En revanche, les compositions ont un peu évolué par rapport au temps initial, autrement dit au verre initial. Dans tous les cas (Fig.4.3a-e, Tableau 4.2 et Tableau 4.3), on observe une diminution de la concentration en MgO et SiO₂ et une augmentation de la concentration en CaO et Al₂O₃. Ceci est caractéristique d'une cristallisation de forstérite, faisant diminuer la teneur en silicate fondu de 2-3%. Un tel comportement n'était pas attendu car les expériences ont eu lieu 10-20°C (à 1440°C) au dessus la température d'équilibre (1420-1430°C) entre les différents liquide et la forstérite, autrement dit, il y aurait du y avoir fusion plutôt que cristallisation. Cet écart de comportement peut s'expliquer par la présence de Ni dans le verre ou par le fait que les différentes compositions n'appartiennent pas totalement au plan An-Di-Fo du diagramme CMAS.

Pour ce qui est de la proportion de Ni dans le silicate fondu, notons que malgré la très faible fO_2 régnant lors des expériences ($fO_2=10^{-8.8}$ atm, soit 3.5 unités log en dessous le tampon Ni-NiO), une certaine quantité de NiO est incorporée dans la composition du silicate fondu ; à hauteur de 0.6-0.7 wt% (mesure microsonde) quelque soit la composition et le temps de recuit considérés.

Quoiqu'il en soit, les systèmes étudiés contiennent plutôt 2-3 vol% et 17-18 vol% de silicate fondu. La caractérisation de la forstérite dans les systèmes avec très peu de silicate fondu est rendue très difficile malgré les efforts mis en œuvre pour révéler les joints de grains. En effet, peu de joints de grains Fo-Fo sont mis en évidence par le « mouillage du silicate ». De plus, la reconstruction de surface, qui est un processus « lent » (pas de trempe possible) et à plus basse température que celle du recuit, n'est pas envisageable car elle engendrerait la cristallisation du silicate fondu.

Finalement, nous présenterons dans cette partie des résultats complets (grains de Fo + Ni) sur le système avec 17-18% de silicate fondu et partiels sur l'autre système (2-3% de silicate fondu, grains de Ni uniquement) en attendant de faire du MEB-EBSD pour la caractérisation de la forstérite.

Cette évolution de la composition des différents silicates fondus engendre aussi une évolution de la viscosité de ces derniers par rapport à ceux calculés initialement (*Tableau 4.3*).

Composition mesurée des verres silicatés	CaO (poids%)			Al ₂ O ₃ (poids%)			MgO (poids%)			SiO ₂ (poids%)			Viscosité (Pa.s) à 1440°C*
	12h	144h	240h	12h	144h	240h	12h	144h	240h	12h	144h	240h	
n° 1	19.7	19.3	19.2	22.9	22.8	23.0	13.8	14.0	13.5	43.6	43.9	44.3	2.68
n° 2	20.9	20.9	21.1	20.4	20.9	20.6	14.4	13.6	13.5	44.3	44.6	44.8	2.11
n° 3	21.8	22.3	23.3	19.0	17.9	18.1	14.8	14.6	13.1	44.4	45.1	45.5	1.74
n° 4	26.2	27.2	26.7	11.0	10.9	11.3	14.1	12.5	12.9	48.7	49.3	49.0	1.21
n° 5	31.4	31.6	31.5	0.00	0.00	0.00	14.9	14.5	14.7	53.7	53.9	53.8	0.65

Tableau 4.3 : Composition des différents liquides silicatés au cours du temps de recuit et calcul de la viscosité « moyenne » de ces liquides à la température de recuits.

Ainsi, les viscosités des 5 silicates fondus en équilibre avec la forstérite à 1440°C (= température de recuit) sont respectivement égales à, de la composition 1 à la composition 5 : 2.68, 2.11, 1.74, 1.21 et 0.65 Pa.s, soit un facteur 4 entre les deux extrêmes. Ces viscosités sont directement dépendantes de la composition du silicate fondu, dépendance qui est exponentielle, (Fig.4.4a) comme le suggère l'équation de Bottinga et Weill (1972). Enfin, l'ajout de NiO dans ces verres à pour effet de diminuer la viscosité du silicate fondu mais les données de Bottinga et Weill ne permettent pas de recalculer ces viscosités et de plus, la teneur en NiO est tellement faible que l'on peut négliger son influence sur la viscosité.

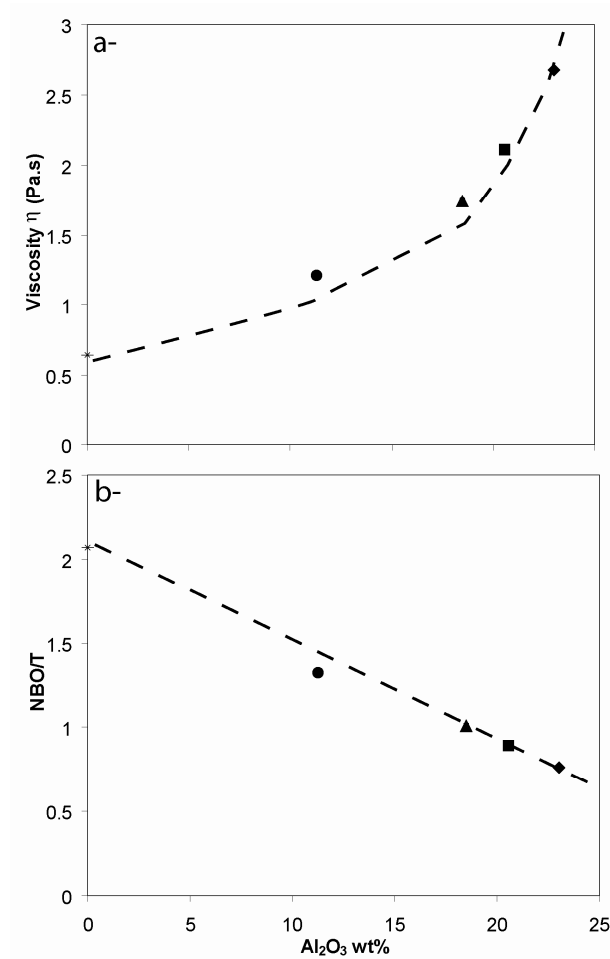


Figure 4.4 : Influence de la composition (ici Al_2O_3 wt%) du silicate fondu sur différentes propriétés physiques de celui-ci, a-sur la viscosité et b-sur le NBO/T. Dans le premier cas, la dépendance est plutôt exponentielle, alors qu'elle linéaire dans le second.

D'autres paramètres que la viscosité dépendent de la composition du silicate fondu, comme par exemple le NBO/T qui mesure la polymérisation du réseau (Fig.4.4b) et se calcule de la façon suivante (Mysen et Richet, 2005) :

$NBO = \text{nombre d'oxygène non pontant} = 2 \times (nMgO + nCaO - nAl_2O_3)$ (où n =nombre de mol),

$T = \text{nombre de tétraèdre} = nSiO_2 + 2nAl_2O_3$.

Ce paramètre varie entre 0 et 4, respectivement d'un réseau totalement polymérisé à un réseau totalement dépolymérisé. Pour les compositions choisies, le NBO/T varie entre 0.78 et 2.1 et dépend linéairement de la teneur en Al_2O_3 du silicate fondu.

Dernier paramètre important lié à la composition du liquide silicaté : l'angle diédral (Φ) qui est indispensable, au même titre que la proportion de liquide, pour déterminer si la partie

fondu est interconnectée ou non. Sa détermination a été faite par une analyse statistique de plusieurs centaines d'angles (environ 500-600) pour chaque composition. La distribution des angles diédraux montre les premières différences entre les différentes compositions, notamment selon la teneur en Al_2O_3 (Fig.4.5a).

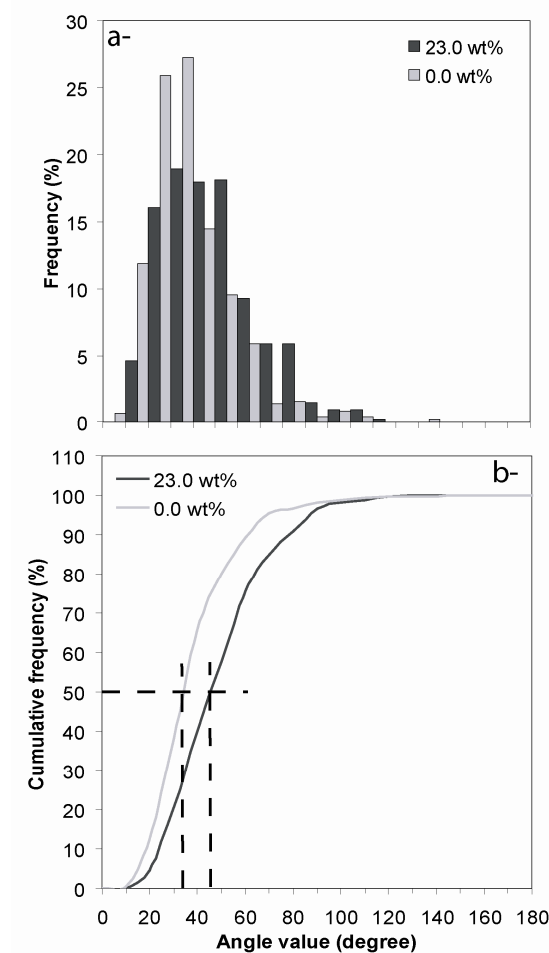


Figure 4.5 : a-Distributions des angles diédraux du silicate fondu pour les compositions 1 et 5, respectivement les plus et moins riches en Al_2O_3 . b-Détermination de l'angle diédral pour ces deux mêmes compositions. Plus le liquide est riche en Al_2O_3 , plus son angle diédral augmente.

En effet, même si la gamme d'angles est la même pour les deux compositions (0 à 120°), la distribution tend à se resserrer pour les compositions les moins visqueuses, autrement dit la valeur moyenne tend à diminuer. Cependant, la détermination de l'angle diédral réel passe plutôt par la détermination de la médiane (Fig.4.5b). Sur ces deux courbes de fréquences cumulées, on observe toujours la même tendance : la valeur de l'angle diédral est toujours

inférieure à 60° et diminue lorsque la proportion de Al₂O₃ diminue, dans notre cas de 47 à 32° pour des teneurs de Al₂O₃ de 23.0 et 0.0 wt%. Ces variations d'angle diédral sont les conséquences des variations de tension de surface forstérite-liquide ($\gamma_{\text{Fo-M}}$) silicaté directement mise en évidence par la relation,

$$\gamma_{\text{Fo-Fo}} = \gamma_{\text{Fo-M}} \times 2\cos(\Phi/2) \quad (\text{Eq.6})$$

Où $\gamma_{\text{Fo-Fo}}$ est la tension de surface forstérite-forstérite.

Finalement, la plupart de ces paramètres physiques sont reliés à la composition du silicate fondu et même entre eux. S'il y a dépendance entre composition du liquide silicaté et croissance cristalline il y aura alors un lien privilégié avec l'un ou l'autre de ces paramètres.

IV-2-Texture des échantillons

Pour tous les temps de recuit et toutes les compositions, des photos en mode BSE ont été prises aux MEB et MEB-FEG. Quelques exemples sont montrés sur la Figure 4.6 pour les échantillons Fo : M :Ni (76 :20 :4). Dans ces échantillons, tous les joints de grains sont visibles, marqués par la présence de silicate fondu qui les mouillent. Ainsi, l'analyse texturale est possible pour chacune des phases (Fo et Ni). La porosité des échantillons a été mesurée après chaque recuit. Elle n'évolue pas au cours du temps et reste inférieure à 1%. Ainsi, ce qui apparaît comme d'énormes trous noirs dans les échantillons (Fig.4.6) se révèle être lié à l'arrachage de plages de grains (Fo et Ni) lors du polissage. Quoiqu'il en soit, les textures montrent des distributions de phases homogènes et sans ségrégation au cours du temps de recuit malgré une croissance des grains de Fo et Ni. Les grains de Ni acquièrent très rapidement une forme sphérique alors que les grains de Fo sont soit plus facettés, soit plus sphériques selon les échantillons. De plus, le silicate fondu mouille la plupart des joints de grains Fo-Fo alors que les joints Fo-Ni semblent secs. Enfin, visuellement, il apparaît que les grains de Fo semblent plus gros au bout de 240h pour l'échantillon ayant le silicate fondu le

moins riche en Al_2O_3 (Fig.4.6b). Dans ce même échantillon, on observe aussi plus de grains de Ni piégés dans les forstérite.

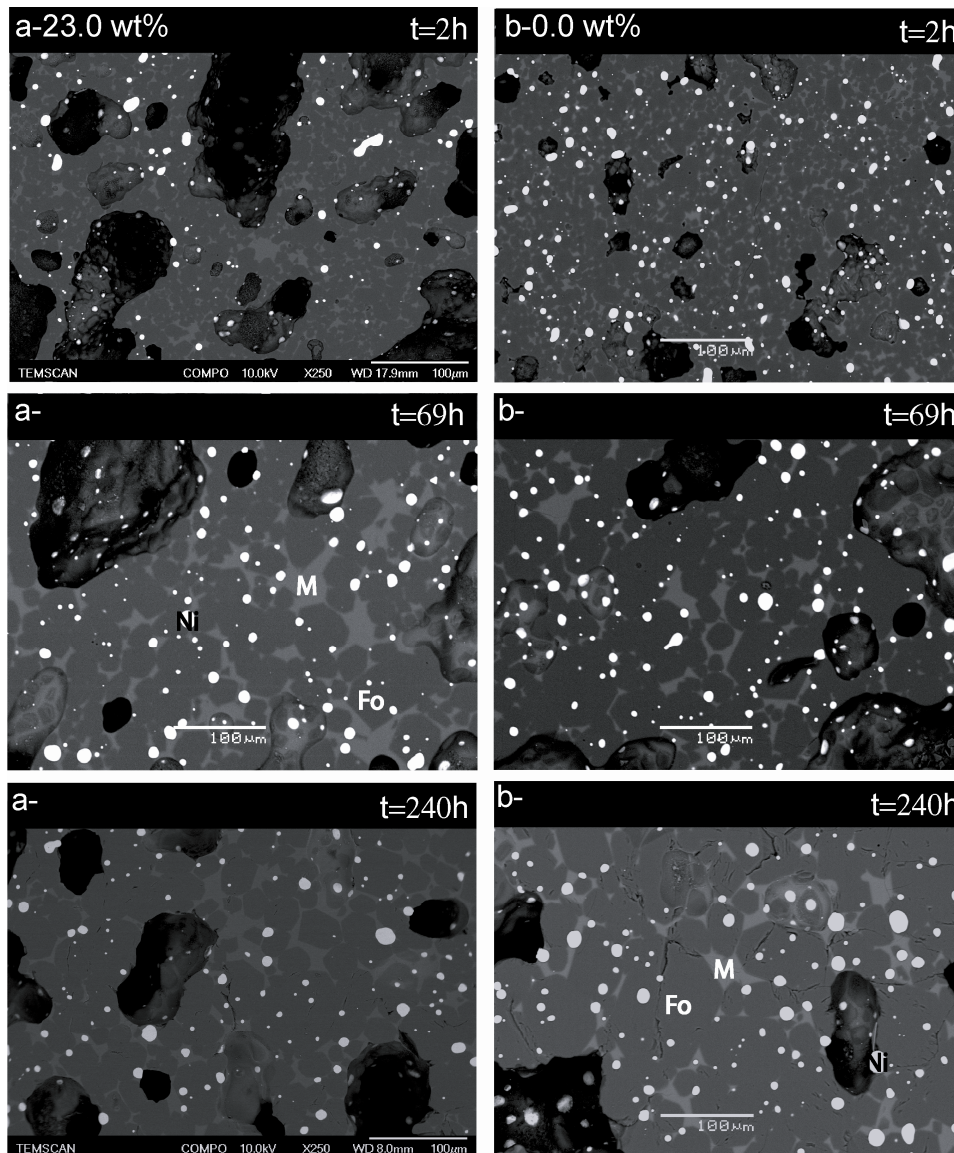


Figure 4.6 : Images MEB (BSE, x250, 10-20 kV, spotsize 50) des deux échantillons différents possédant 17-18% de silicate fondu mais de composition différente, a-23.0 wt% Al_2O_3 et b-0.0 wt% Al_2O_3 , recuits pendant 2, 69 et 240h. Fo=forstérite, Ni=nickel et M=silicate fondu (melt). Le temps à 2 heures est considéré comme le temps initial. Au cours du temps, toutes les phases ont tendance à croître. Les larges trous noirs sont liés à l'arrachage de plages de grains au cours du polissage.

A partir de ces images et pour chaque temps de recuit, entre 500 et 1000 grains de chaque phase ont été mesurés dans chaque échantillon. La taille moyenne des grains (d) a été calculée et normalisée à la taille moyenne initiale (d_0) afin d'étudier et de comparer son évolution dans le temps entre les échantillons (Fig.4.7, Tableau 4.4). La taille moyenne

initiale (d_0) n'est pas issue de l'analyse de la microstructure après frittage par SPS car celui-ci a lieu à 1200°C. Par souci de rigueur, les microstructures de départ seront celles après 2 heures de recuit à 1440°C.

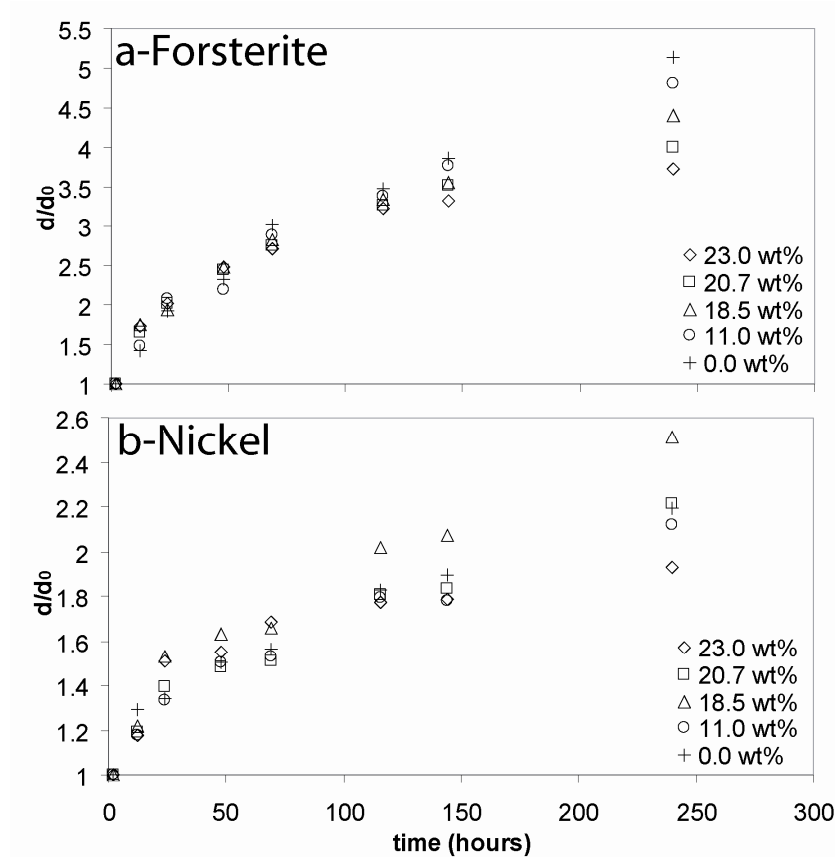


Figure 4.7 : Evolution de la taille de grains par rapport à la taille de grains initiale (d/d_0) en fonction du temps de recuit et pour toutes les compositions de silicates fondus, pour a-la forstérite et b-le nickel dans les systèmes avec 17-18% de silicate fondu. Noter que la croissance de la forstérite est beaucoup plus efficace que celle du nickel, et ce quelques soient les conditions. Enfin la croissance de la forstérite est plus importante lorsque le liquide est pauvre en Al_2O_3 , alors que cette tendance n'est pas observée pour le nickel.

Quelque soit la phase (Fo ou Ni) et l'échantillon considérés, le rapport d/d_0 augmente uniformément avec le temps (Fig.4.7, Tableau 4.4). Pour la forstérite (Fig.4.7a) et selon l'échantillon considéré, il atteint des valeurs entre 3.7 et 5.2 au bout de 240 heures de recuit (Tableau 4.4) alors que pour le nickel (Fig.4.7b), dans le même laps de temps, le rapport atteint uniquement des valeurs comprises entre 1.9 et 2.5 (Tableau 4.4). La croissance de Fo est donc beaucoup plus efficace que celle du Ni.

Samples	Time (hours)	d_{Fo} (μm)	$d/d_0(Fo)$	d_{Ni} (μm)	$d/d_0(Ni)$
Fo:M:Ni (79:17:4) $\eta_M=2,68$ Pa.s 23.0 wt%Al ₂ O ₃	2	7.17	1,00	3.52	1,00
	12	12.43	1,73	4.14	1,18
	24	14.43	2,01	5.3	1,51
	48	17.78	2,48	5.45	1,55
	69	19.46	2,71	5.92	1,68
	114	23.2	3,24	6.23	1,77
	144	23.8	3,32	6.29	1,79
	240	26.7	3,72	6.78	1,93
Fo:M:Ni (79:17:4) $\eta_M=2,11$ Pa.s 20.7 wt%Al ₂ O ₃	2	7.32	1,00	3.47	1,00
	12	12.04	1,65	4.13	1,19
	24	14.76	2,02	4.84	1,39
	48	17.78	2,44	5.14	1,48
	69	20.07	2,75	5.24	1,51
	114	23.85	3,27	6.28	1,81
	144	25.71	3,53	6.37	1,84
	240	29.1	3,99	7.68	2,21
Fo:M:Ni (79:17:4) $\eta_M=1,74$ Pa.s 18.5 wt%Al ₂ O ₃	2	7.58	1,00	3.46	1,00
	12	13.22	1,74	4.22	1,22
	24	14.65	1,93	5.29	1,53
	48	18.83	2,48	5.64	1,63
	69	21.43	2,83	5.74	1,66
	114	25.33	3,34	6.98	2,02
	144	26.97	3,56	7.17	2,07
	240	33.4	4,41	8.68	2,51
Fo:M:Ni (79:17:4) $\eta_M=1,21$ Pa.s 11.0 wt%Al ₂ O ₃	2	7.21	1,00	3.49	1,00
	12	10.72	1,49	4.1	1,17
	24	14.98	2,08	4.65	1,33
	48	15.78	2,19	5.24	1,50
	69	20.82	2,89	5.34	1,53
	114	24.37	3,38	6.27	1,80
	144	27.2	3,77	6.2	1,78
	240	34.6	4,80	7.39	2,12
Fo:M:Ni (79:17:4) $\eta_M=0,65$ Pa.s 0.0 wt%	2	7.51	1,00	3.50	1,00
	12	10.72	1,43	4.53	1,29
	24	14.46	1,93	4.69	1,34
	48	17.51	2,33	5.26	1,50
	69	22.71	3,02	5.46	1,56
	114	26.21	3,49	6.39	1,83
	144	29,00	3,86	6.63	1,89
	240	38.6	5,14	7.68	2,19

Table 4.4 : "Tailles moyennes (d) des grains de Fo et Ni dans chaque échantillon et pour chaque temps de recuit et rapport d/d₀ associé.

Ces larges gammes de valeurs d/d_0 reflètent en réalité une dépendance de l'évolution texturale du système à la composition du silicate fondu. En effet, on peut représenter l'évolution du rapport d/d_0 en fonction de la teneur en Al_2O_3 du silicate fondu pour chacune des phases et différents temps de recuit (Fig.4.8).

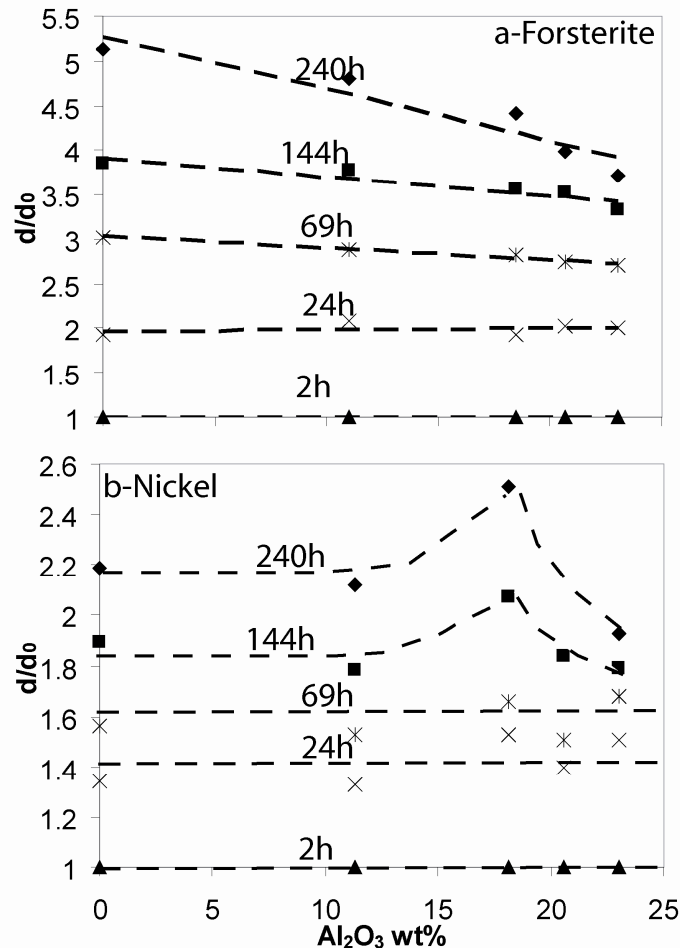


Figure 4.8 : Evolution du rapport d/d_0 de a-forsterite et b-nickel en fonction de la composition (wt% Al_2O_3) du silicate fondu et pour plusieurs temps de recuit. Pour la forsterite (a-), la dépendance à la teneur en Al_2O_3 n'est visible qu'après 69 heures de recuit et semble s'accroître avec le temps. Pour le nickel (b-), c'est surtout les temps plus long (144 et 240 heures) qui montrent une influence de la composition du silicate fondu. Celle-ci reste néanmoins difficile à caractériser (pas linéaire).

Pour la forstérite (Fig.4.8a), une dépendance à la composition du liquide apparaît après un certain temps de recuit (environ 69 heures). Plus le silicate fondu est pauvre en Al_2O_3 , plus le rapport d/d_0 augmente et donc plus la croissance de la forstérite est efficace. Cette dépendance est linéaire sur cette gamme de composition (de 0.0 à 23.0 wt%) et est de plus en plus

marquée avec l'augmentation du temps de recuit ; autrement dit la pente augmente. Pour le nickel (Fig.4.8b), l'évolution de d/d_0 n'est pas du tout linéaire avec l'évolution de la teneur en Al_2O_3 . S'il ne se passe rien jusqu'à 69 heures de recuit, une dépendance de l'évolution du rapport d/d_0 avec les trois premières compositions de liquide (respectivement 23.0, 20.7 et 18.5 wt% Al_2O_3) est visible pour des temps plus longs (114 et 240 heures) : lorsque la concentration en Al_2O_3 diminue, le rapport augmente (comme pour la forstérite). En revanche, les deux derniers échantillons (respectivement avec des liquides silicatés avec 11.0 et 0.0 wt% Al_2O_3), montrent des rapports d/d_0 inférieurs, témoignant d'une croissance moins efficace où ralentit par d'autre processus.

Finalement, bien qu'il y ait croissance cristalline pour Fo et Ni dans chacun des échantillons, celle-ci semble avoir des comportements différents selon la composition du silicate fondu présent.

IV-3-Type de croissance cristalline

Dans le but d'exploiter ces résultats en termes de loi de croissance, il faut déterminer si celle-ci est dite normale (NGG=Normal Grain Growth) ou anormale (AGG=Abnormal grain growth). Les deux types de croissance ont été définis dans le *chapitre 3, section 2*. Le type de croissance peut être déterminé en représentant la distribution de la taille des grains normalisée à la taille moyenne (d/d_m) pour un temps donné selon la méthode de Schwartz-Saltikov (Fig.4.9). Plusieurs exemples sont montrés sur cette figure en fonction de la composition du silicate fondu. Pour la forstérite (Fig.4.9a-b), les distributions de tailles de grains sont log-normales, centrées sur des valeurs d/d_m proches de 1, ne dépassant jamais 2-3, et n'évoluent pas dans le temps (= état stationnaire atteint). Toutes ces caractéristiques montrent que la croissance de la forsterite dans ces types d'échantillons est normale. Pour le nickel (Fig.4.9c-d), on retrouve les mêmes caractéristiques générales, bien que les

distributions soient un peu plus larges (mais toujours log-normales) et centrées sur des valeurs $d/d_m \leq 1$. Cependant une croissance normale peut aussi être envisagée pour le nickel.

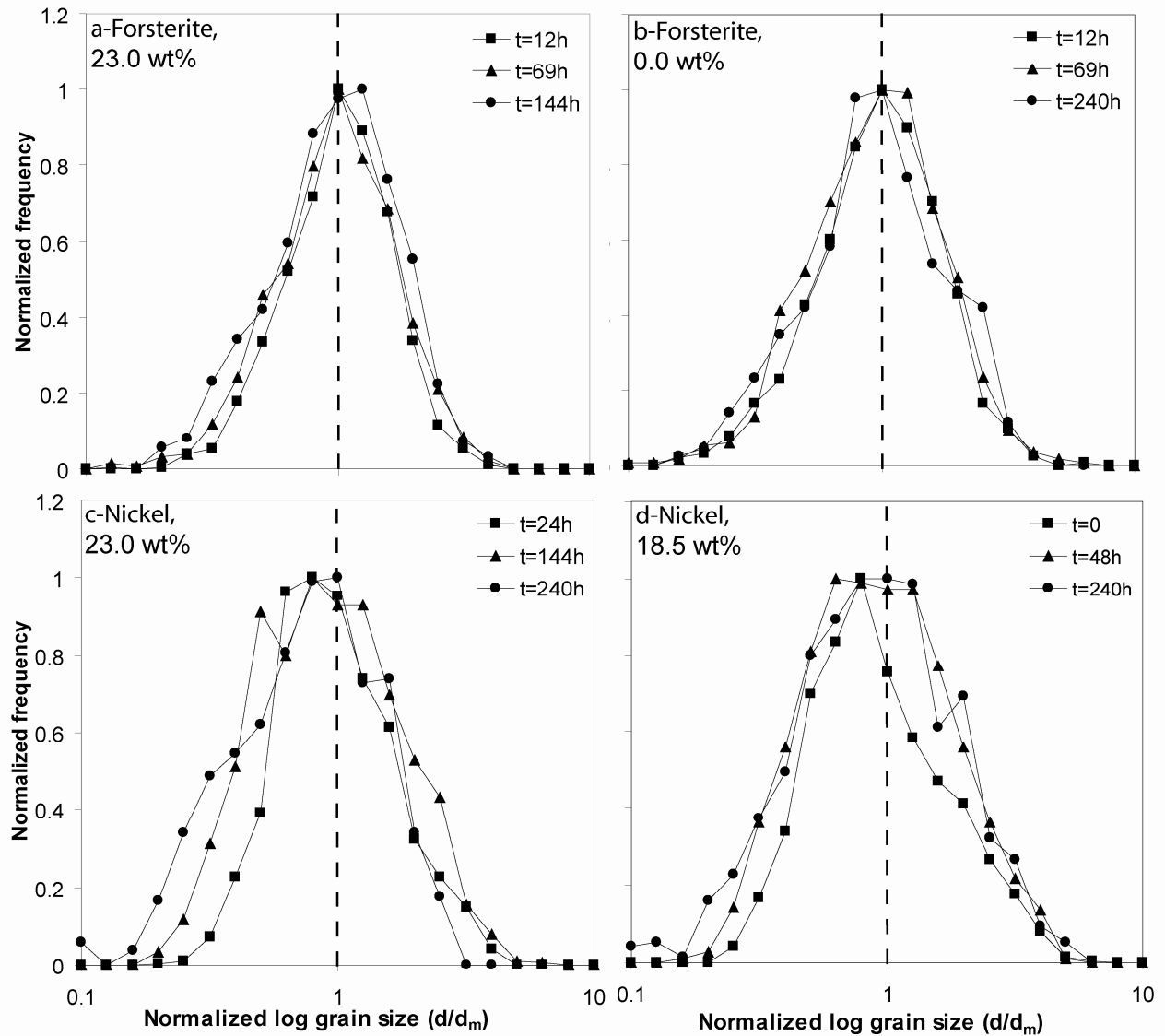


Figure 4.9 : Distribution des tailles de grains normalisées (d/d_m) pour Fo (a-b-) et Ni (c-d-) dans des échantillons ayant des compositions de silicates fondu différentes. Pour la forstérite (a-b-), les distributions sont centrées, log-normales et indépendantes du temps quel que soit le système considéré, caractéristiques d'une croissance normale. Pour le nickel (c-d-), les distributions semblent plus larges et plus « bruitées ». Cependant, les distributions n'évoluent pas dans le temps : la croissance est aussi de type normal.

Malgré les différences de croissances observées entre les différents échantillons selon la composition du silicate fondu (Fig.4.7, Fig.4.8 et tableau 4.4), il apparaît, aussi bien pour la forstérite que pour le nickel, que la croissance est normale et obéit à une loi en puissance du type : $d^n - d_0^n = kt$

Dans cette loi, deux paramètres sont susceptibles d'expliquer ces différences de croissance : l'exposant n reflétant le mécanisme, et le taux de croissance k qui renseigne sur les cinétiques.

IV-3-Les lois de croissance cristalline

Afin de déterminer les paramètres n et k , la loi de croissance mentionnée ci-dessus est réécrite telle que : $\log(d^n - d_0^n) = \log k + \log t$. Dans une représentation $\log(d^n - d_0^n)$ en fonction de $\log t$, l'exposant n est déterminé lorsque les données s'alignent sur une pente égale à 1 et k est donc l'ordonnée à l'origine de cette droite. Cette opération a été effectuée pour la forstérite et le nickel de chaque échantillon (Fig.4.10).

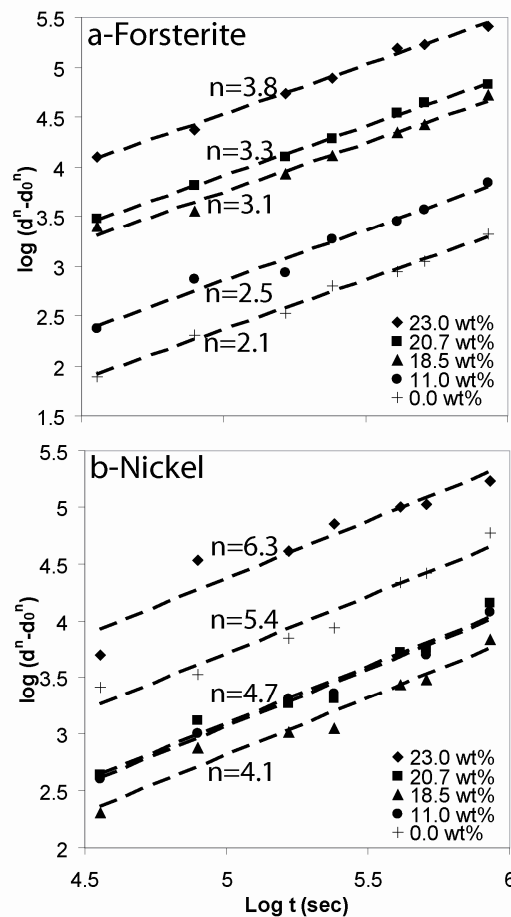


Figure 4.10 : Détermination de l'exposant de croissance n de la forstérite (a-) et du nickel (b-) dans les échantillons avec 17-18% de silicate fondu et pour les 5 compositions différentes de liquide. L'exposant de croissance est déterminé lorsque dans ce type de représentation la pente vaut 1. Notons que l'exposant de croissance du nickel est toujours supérieur à celui de la forstérite, témoignant très certainement d'un mécanisme de croissance différent.

Pour la forstérite, l'exposant de croissance n varie entre 2.1 et 3.8 (Fig.4.10a, Tableau 4.5) entre les échantillons les moins riches et les plus riches en Al_2O_3 . Comme observé précédemment, cette dépendance à la composition du liquide est linéaire (Fig.4.11a) et témoigne probablement d'un changement de mécanisme de croissance de la forstérite selon le fluide considéré. Pour le nickel, l'exposant de croissance est toujours plus élevé que celui de la forsterite et varie entre 6.3 et 4.1 selon les échantillons (Fig.4.10b, Tableau 4.5). En revanche, dans ce cas, cette dépendance n'évolue pas linéairement avec la composition de la phase liquide (Fig.4.11b). Le comportement observé est similaire à celui de l'évolution du rapport d/d_0 en fonction de la composition, avec une valeur seuil autour de 17-18 wt% de Al_2O_3 en deçà de laquelle la tendance change brusquement.

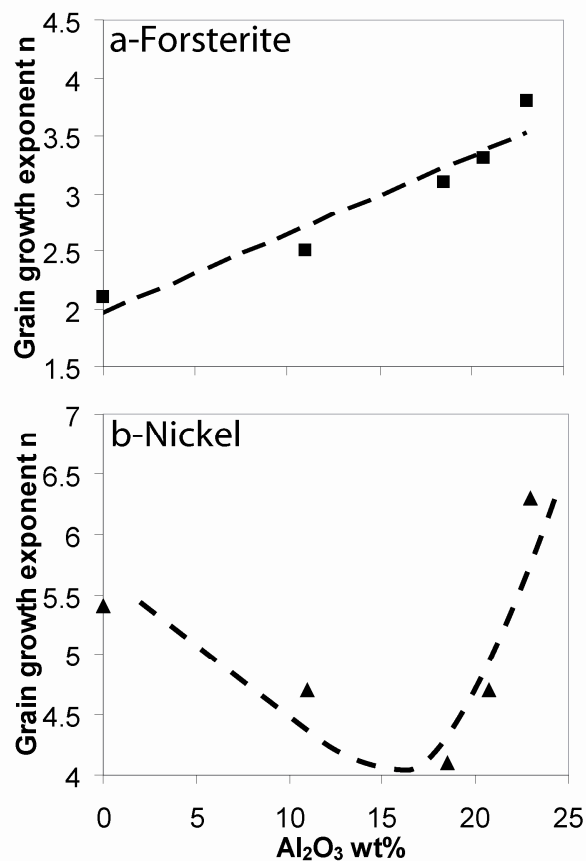


Figure 4.11 : Evolution de l'exposant de croissance de la forstérite (a-) et du nickel (b-) en fonction de la composition (proportion en Al_2O_3) du silicate fondu dans l'échantillon. Si pour la forstérite (a-), la dépendance semble être linéaire, il est en tout autre pour le nickel (b-), où il y a une valeur seuil au-delà de laquelle l'exposant ré-augmente. Dans tous les cas, il semble que la composition du liquide influe sur le mécanisme de croissance.

Enfin, les taux de croissance k , exprimés en $\mu\text{m}^n/\text{s}$, ont été recalculés pour des valeurs constantes de n pour tous les échantillons afin de pouvoir les comparer entre eux (Tableau 4.5). Pour un n constant, que ce soit pour l'olivine ou le métal, il n'y a pas de variations de k en fonction de la composition du liquide. De ce fait, les variations de croissance observées (Fig.4.7 et 4.8) en fonction de la composition du silicate fondu reflètent réellement des mécanismes différents.

Ces paramètres n & k sont nécessaires mais pas suffisants pour préciser les mécanismes de croissance de chacune des phases. En effet, il est souvent admis qu'un même exposant n peut refléter des mécanismes différents (voir Chapitre 3).

IV-4-Les distributions de tailles de grains

Un des derniers paramètres indispensables à la détermination des mécanismes de croissance est la forme des distributions de tailles de grains normalisées (NGSD). Dans ces distributions, la valeur (d/d_m) du pic de fréquence et la valeur $(d/d_m)_{\text{max}}$ sont les deux données caractéristiques d'un mécanisme ou d'un autre. Les NGSD de la forstérite et du nickel ont donc été déterminées pour chaque échantillon (Fig.4.12).

Pour la forstérite (Fig.4.12a-e, Tableau 4.5), les NGSDs peuvent toutes représentées par des gaussiennes, avec des pics de fréquence, autour de 10-12%, pour des valeurs $(d/d_m \leq 1)$ et des $(d/d_m)_{\text{max}} \sim 3.0-4.0$. De plus, toutes ces distributions montrent une asymétrie dite positive (vers les grandes tailles). Cependant, plusieurs différences apparaissent selon la composition du silicate fondu. En effet, plus la teneur en Al_2O_3 du silicate fondu présent dans l'échantillon diminue, plus la valeur (d/d_m) du pic de fréquence se décale vers les petites valeurs, respectivement de 0.9-1. (Fig.4.12a) à 0.5-0.6 (Fig.4.12e). En revanche, les valeurs $(d/d_m)_{\text{max}}$ ne semblent pas évoluer et sont égales à environ 3.0. Ces différences de forme de distribution sont le reflet de mécanismes de croissance différents selon la composition du silicate fondu, compatible avec un changement d'exposant de croissance n (voir V-Discussion).

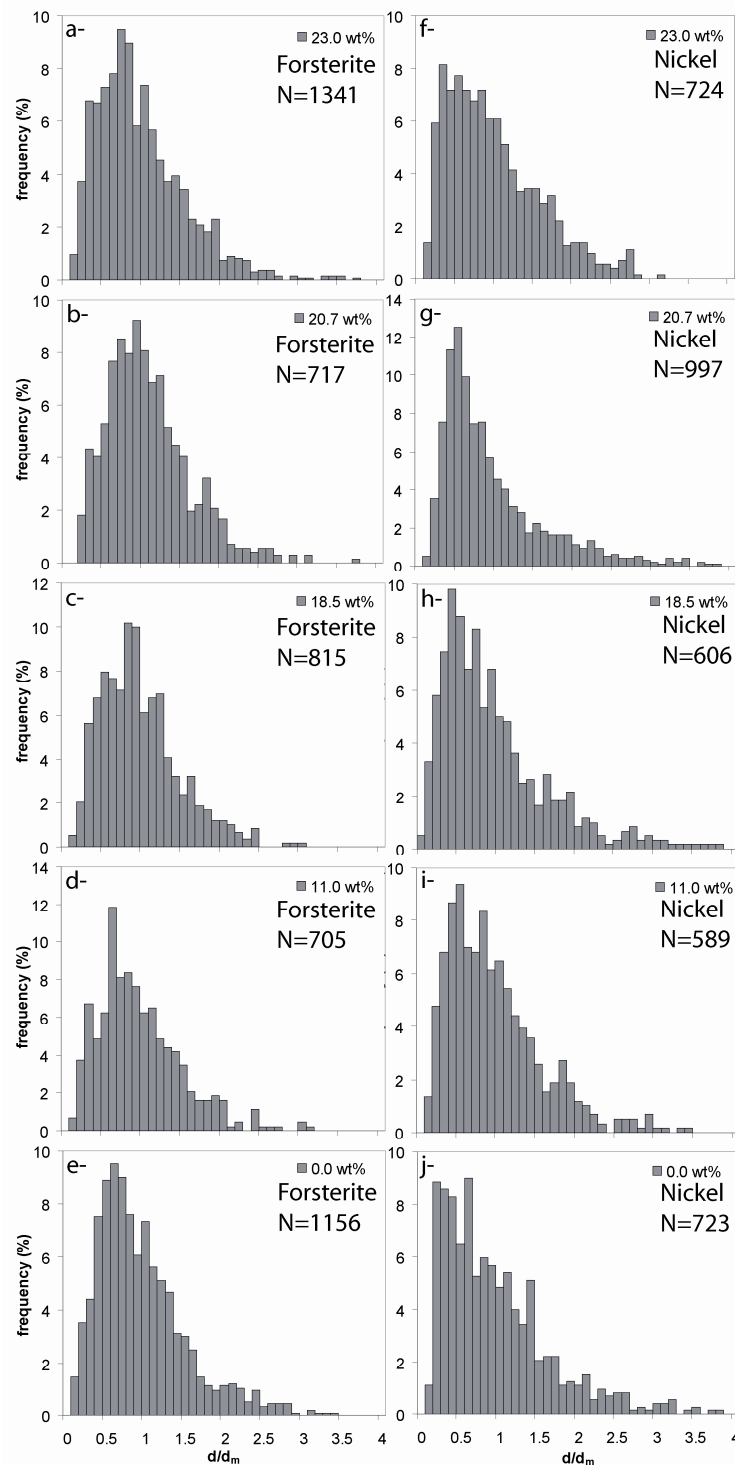


Figure 4.12 : Distributions de tailles de grains normalisées à la taille moyenne (NGSD). N représente le nombre de grains mesurés pour établir ces distributions. (a-e) forstérite et (f-j) nickel pour toutes les compositions de silicate fondu. Toutes ces distributions sont plutôt log-normales mais leurs formes varient selon les échantillons et phases considérés, témoignant de mécanismes différents.

Pour le nickel (Fig.4.12f-i, Tableau 4.5), les NGSDs sont aussi log-normales, à asymétrie positive, avec des pics de fréquence en général inférieurs à ceux de la forstérite, pour des valeurs $(d/d_m) \sim 0.3-0.5$, mais avec des queues vers les grandes tailles beaucoup plus

larges et étalées ($(d/d_m)_{\max}$ jusqu'à 4). Par contre, il est difficile d'observer une évolution des NGSD en fonction de la composition du silicate fondu de l'échantillon, même s'il semble qu'il y ait d'avantage de petits grains de nickel dans les échantillons ayant les silicates fondus les moins riches en Al_2O_3 . Pour des grains petits ($d/d_m \sim 0.2-0.3$) cette proportion passe de moins de 2% (Fig.4.12f) à quasiment 10% (Fig.4.12j) entre les échantillons possédant du liquide fondu riche en Al_2O_3 (23.0 wt%) et sans Al_2O_3 . Cette proportion anormalement élevée de petits grains s'étend dans ce cas là jusqu'à des valeurs de $d/d_m \sim 0.6-0.7$ (Fig.4.12j). La distribution n'est quasiment plus log-normale, montrant que la croissance du nickel dans cet échantillon n'a pas été très efficace, du même ordre que dans celui où il y a beaucoup de Al_2O_3 dans le silicate fondu (Fig.4.12f). Pourtant, les formes des NGSD étant différentes, le mécanisme est donc différent et dans le cas où il y a beaucoup de petits grains (Fig.4.12j), il est possible d'envisager que dans cet échantillon, la croissance du nickel a été contrôlée par la croissance importante et rapide de la forstérite (voir V-Discussion).

Samples	n_{Fo}	n_{Ni}	log k_{Fo} ($\mu m^n/s$)				log k_{Ni} ($\mu m^n/s$)				NGSD features			
			no recalculation	for n=2	for n=3	for n=4	no recalculation	for n=4	for n=5	for n=6	Forstérite		Nickel	
											(d/d _m) peak frequency	(d/d _m) _{max}	(d/d _m) peak frequency	(d/d _m) _{max}
Fo:M:Ni (79:17:4) 23.0 wt%	3.8	6.3	-0,45	-2,85	-1,52	-0,23	-0,65	-2,41	-1,63	-0,86	~0,9	~3,50	~0,5	3,0-3,5
Fo:M:Ni (79:17:4) 20.7 wt%	3.3	4.7	-1,09	-2,82	-1,49	-1,17	-1,94	-2,45	-1,67	-0,91	~0,9	~3,5	~0,5	3,5-4,0
Fo:M:Ni (79:17:4) 18.5 wt%	3.1	4.1	-1,20	-2,76	-1,40	-0,06	-2,23	-2,27	-1,46	-0,65	~0,8	2,5-3,0	~0,4	3,5-4,0
Fo:M:Ni (79:17:4) 11.0 wt%	2.5	4.7	-2,25	-2,82	-1,48	-0,16	-1,98	-2,48	-1,71	-0,94	~0,6-0,7	3,0-3,5	~0,4-0,5	3,0-3,5
Fo:M:Ni (79:17:4) 0.0 wt%	2.1	5.4	-2,68	-2,78	-1,41	-0,07	-1,31	-2,39	-1,61	-0,83	~0,5-0,6	3,0-3,5	~0,2-0,6	3,5-4,0

Tableau 4.5 : Paramètres texturaux n , k , (d/d_m) au pic de fréquence et $(d/d_m)_{\max}$ des NGSD calculés pour chaque phase dans chaque échantillon.

IV-5-Quelques mots sur le système Fo:M:Ni (90:5:5)

Comme précisé précédemment, pour le moment, seule l'analyse du métal a été possible sur ces échantillons du fait des faibles teneurs en silicate fondu (2-3% maximum). Malgré tout, on l'observe parfois (Fig.4.13). En termes de microstructures, il y a toujours une distribution homogène de chacune des phases, sans ségrégation notable au cours du temps de recuit mais avec une diminution du nombre de grains, typique de la croissance cristalline (Fig.4.15a). Les poches de silicate fondu sont, quant à elles, quasiment toujours situées aux joint triples Fo-Fo-Fo (Fig.4.13). Le métal peut être aussi aux joints triples Fo-Fo-Fo, ainsi que piégés dans la forstérite au cours du recuit.

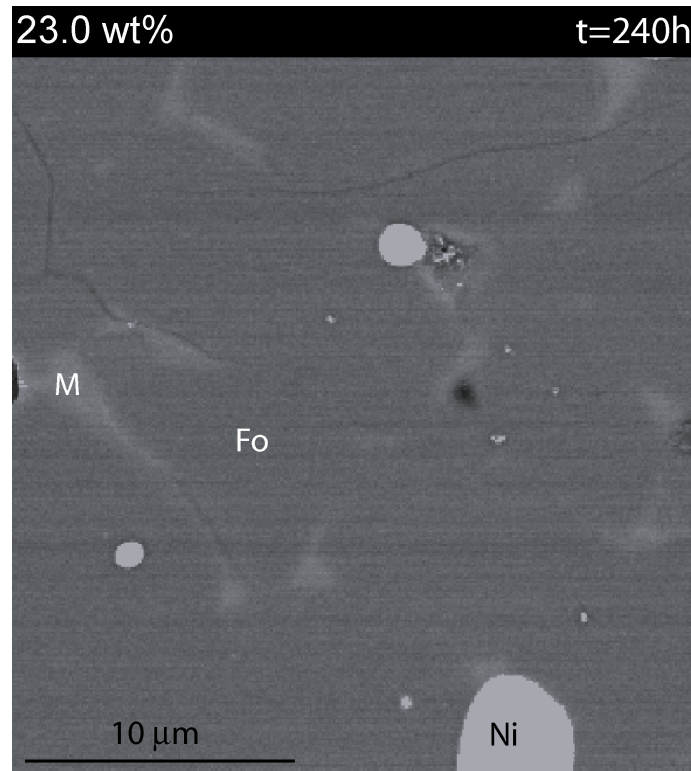


Figure 4.13 : Exemple de microstructure (image MEB-FEG, mode BSE, 10kV) où le silicate fondu (M) est visible dans un échantillon n'en possédant que 2-3 vol%. L'analyse texturale des forstérite est donc très délicate dans ces cas là et nécessite d'autres techniques pour les mettre en évidence (MEB-EBSD par exemple)

De plus, la taille des grains de nickel augmente uniformément avec le temps de recuit (Fig.14a). Le rapport d/d_0 atteint des valeurs entre 1.8 et 2.0 selon l'échantillon considéré. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles observées lorsqu'il y a d'avantage de silicate

fondu ($2.0 \leq d/d_0 \leq 2.6$). Au bout du temps de recuit le plus long (240 h), il ne semble pas y avoir d'influence de la composition du silicate fondu sur la croissance du nickel (Fig.4.14b). En effet, aux barres d'erreur près, le rapport d/d_0 est totalement indépendant de la proportion de Al_2O_3 dans le silicate fondu.

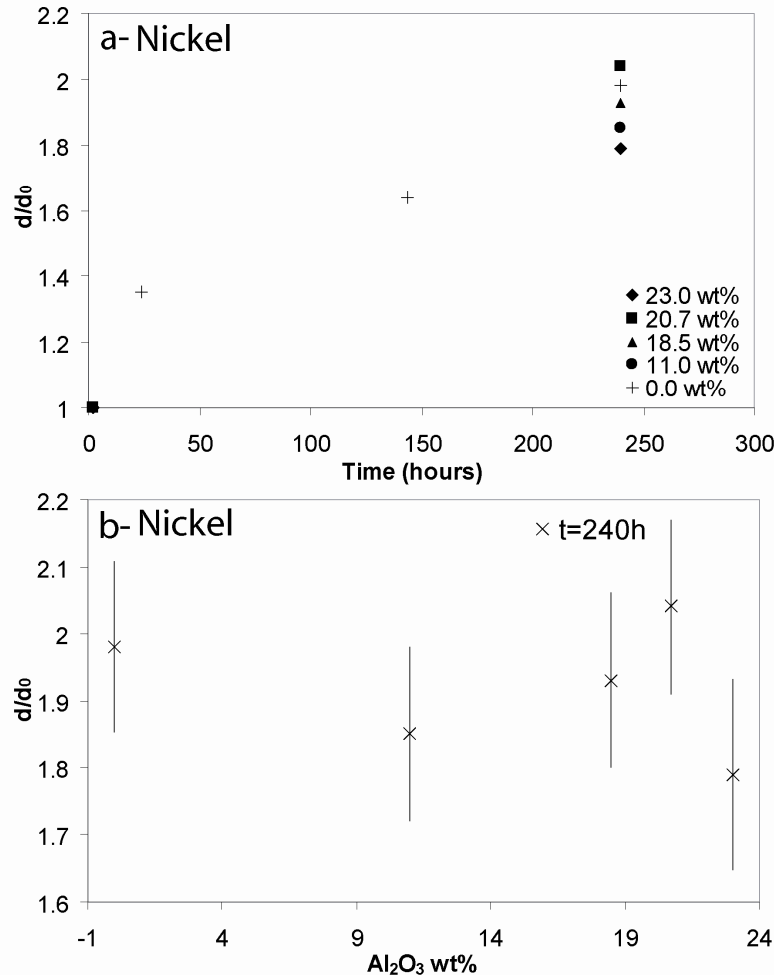


Figure 4.14 : Quelques résultats sur le nickel dans les échantillons contenant 2-3 vol% de silicate fondu. a-évolution du rapport d/d_0 en fonction du temps pour plusieurs échantillons. La croissance semble être uniforme dans le temps. b-évolution du rapport d/d_0 au bout de 240h en fonction de la teneur en Al_2O_3 du silicate fondu présent dans l'échantillon. A priori, même au bout d'un temps très long, le silicate fondu n'a pas d'influence significative sur la croissance du Ni.

Concernant la croissance à proprement parler, on observe que les distributions de taille de grains du nickel sont plutôt log-normales et n'évoluent pas dans le temps (Fig.4.15b), caractéristique d'une croissance normale. Les lois de croissance peuvent ainsi être déterminées et par exemple, pour l'échantillon n'ayant pas de Al_2O_3 dans la composition du

silicate fondu (Fig.4.15c), l'exposant de croissance n est de l'ordre de 6-7 et le taux de croissance $k \sim 10^{-1.6} \mu\text{m}^n/\text{s}$. Enfin la NGSD des grains de nickel dans cet échantillon (Fig.4.15d) possède un pic de fréquence ($\sim 10\%$) à des valeurs $d/d_m \sim 0.5-0.6$ avec une très longue queue qui atteint des valeurs $(d/d_m)_{\text{max}} \sim 4.0-4.5$.

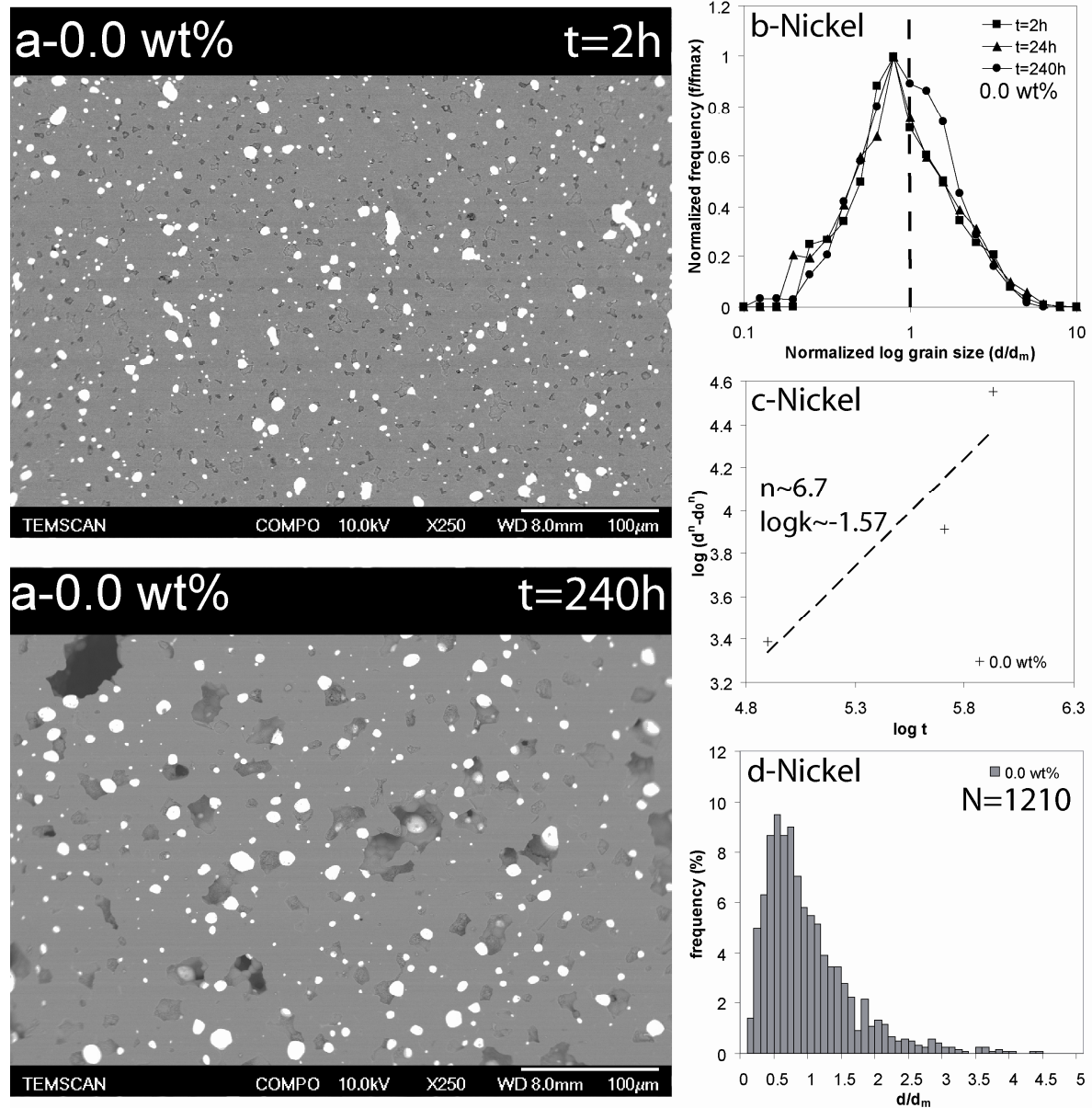


Figure 4.15 : Résultats plus détaillé sur le nickel dans l'échantillon ayant le silicate fondu le moins riche en Al_2O_3 (0.0 wt%). a-évolution de la microstructure entre le temps initial et après 240 h de recuits à 1440°C . b-distributions des tailles de grain montrant qu'un régime stationnaire est atteint, typique d'une croissance normale. c-détermination de la loi de croissance du nickel dans cet échantillon ; l'exposant n est assez élevé mais du même ordre de grandeur que dans les échantillons décrit ci-dessus. d-la forme du NGSD est similaire à celle observée dans les échantillons avec plus de silicate fondu, avec un pic vers les petites tailles (d/d_m petit) et une longue queue vers les grandes tailles.

Finalement, même si la composition du silicate fondu n'influence pas la croissance de Ni dans ce type d'échantillon, il semble en revanche qu'il y ait un effet de la proportion de liquide sur la croissance de Fo et Ni (sec vs. 2-3% vs. 17-18%) (voir section V-2). Enfin, les caractéristiques de croissance sont semblables à celles observées ci-dessus, pour le système avec 17-18% de silicate fondu, ce qui laisse supposer que les mécanismes sont similaires.

V-Discussion

V-1-Les mécanismes de croissance

On ne parlera dans cette partie que des mécanismes dans les échantillons contenant 17-18 vol% de silicate fondu. Il s'agit d'associer les paramètres des lois de croissance (n & k) et ceux des NGSD (d/d_m au pic de fréquence et $(d/d_m)_{\max}$) afin de déterminer le plus précisément possible les mécanismes de croissance.

V-1-1-La forstérite

Dans le cas de la croissance des grains de forstérite, les exposants de croissance n ballaient une large gamme de valeurs, de 2 à 4 selon la composition du silicate fondu (Fig.4.10, Fig.4.11, Tableau 4.5).

Les mécanismes envisageables pour de telles valeurs sont multiples et pourraient être ceux décrits par Lifshitz et Slyozov (1961) ou Wagner (1961), à savoir le mûrissement d'Ostwald contrôlé respectivement par la diffusion ($n=3$) ou par de la croissance/dissolution continue ($n=2$). Ces mécanismes sont en réalité difficilement envisageables au vu de la comparaison des NGSDs entre modèles et expériences qui diffèrent complètement. Dans le premier cas, la forme du NGSD est asymétrique avec des valeurs maximales $d/d_m < 2.0$ alors que dans les expériences de recuit, on obtient des NGSD à asymétrie positive et des $(d/d_m)_{\max} \geq 3.0$ (Fig.4.12, Tableau 4.5). Finalement, les seuls modèles montrant des NGSDs de cette forme (asymétrie positive) sont ceux du mûrissement d'Ostwald contrôlé par différents

ordres de réactions de surface (Sugimoto, 1978, Ratke et al., 1995, ordre 1 = croissance/dissolution continue) ou ceux de la migration aux joints de grains (Brook, 1976). Dans le premier cas, selon l'ordre de la réaction de surface (1, 2 ou 3) qui dépend du matériau, les exposants peuvent aller de 2 à 4 et les NGSDs voient leurs pics de fréquence de plus en plus grands (pourcentage au niveau du pic plus élevé) et qui se décalent vers les petites tailles. Même si on observe un décalage du pic dans les NGSDs de Fo, celui-ci reste toujours autour de 10 %. De plus, ce mécanisme a été modélisé pour des fractions de liquide $\geq 50\%$. Envisagé, ce mécanisme ne suffit donc pas pour expliquer nos données. En effet, étant dans un système où certains joints de grain Fo-Fo sont secs, on peut très bien envisager qu'il y a migration des joints de grains plus ou moins favorisé/limité par la présence de silicate fondu (assimilé à des pores plus ou moins mobiles). Ce genre de mécanisme peut très bien engendrer des exposants de croissance entre 2 et 4 (Brook, 1976, Atkinson, 1988, Evans et al., 2001, German et Olevsky, 1998, Kailasam, 1999). En réalité tout dépend si la diffusion à travers le liquide contrôle la croissance ou si ce liquide agit comme une deuxième phase peu mobile qui ralentit la croissance. Autrement dit, tout dépend de la mobilité/mouillabilité du liquide, qui elle-même est liée l'angle diédral de celui-ci. D'un point de vue général, quand l'angle diédral diminue, la mouillabilité du liquide augmente (Svodoba et Riedel, 1992). Dans nos échantillons, on observe une diminution de plus de 15° de l'angle diédral entre les compositions les plus et les moins riches en Al_2O_3 (23.0 et 0.00 wt%) (Fig.4.5). Cette diminution de l'angle diédral entraîne une diminution de la longueur des joints secs Fo-Fo (Fig.4.16). En effet, l'analyse des microstructures indique 42% de joints Fo-Fo sec lorsque le liquide est riche en Al_2O_3 et 25% dans le cas où il n'a pas d' Al_2O_3 . Dans le cas où il y a plus de joints secs, l'exposant de croissance est proche de 4 et la NGSD est typique d'une croissance par migration de joints de grains. Dans l'autre cas, où les joints sont d'avantage en

contacts avec le liquide, l'exposant approche 2 et la NGSD montre plus de caractéristiques d'une croissance par mûrissement d'Ostwald limité par des réactions de surface.

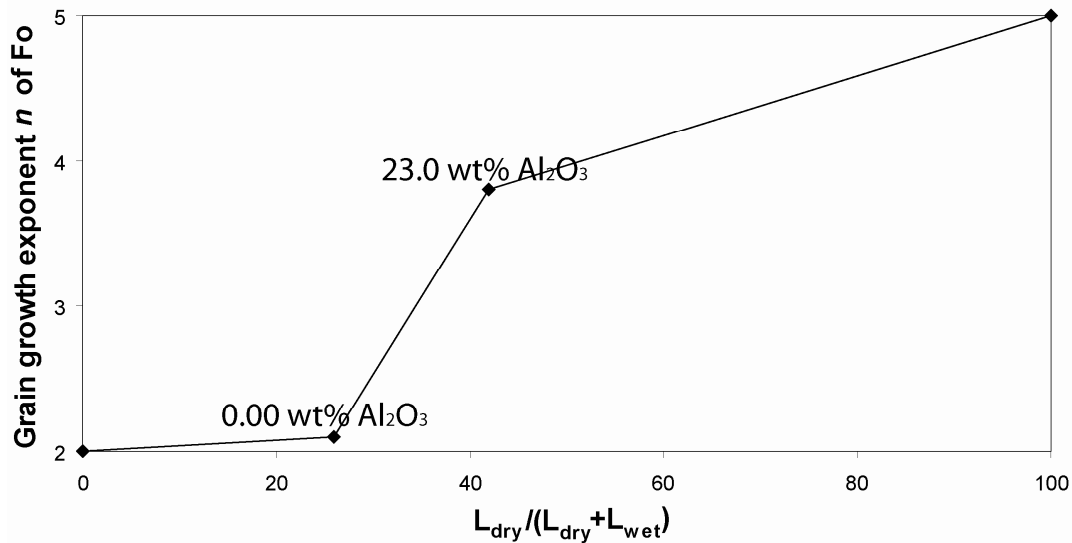


Figure 4.16 : Evolution de la longueur des joints secs Fo-Fo en fonction de l'exposant de croissance de la Fo. Plus le liquide est pauvre en Al_2O_3 , plus son angle diédral avec la Fo diminue (Fig.4.5) et plus les joints sont mouillés. Noter que le point à 100 correspond à un système sec dans lequel l'exposant de croissance vaut 5 (Chapitre 3).

Ainsi, une même phase peut se comporter de plusieurs manières différentes. Dans un cas (23 wt% Al_2O_3), le liquide agit comme une seconde phase mineure qui ralentit la croissance et on se rapproche du genre de système étudié au chapitre 3. Dans l'autre cas extrême (0.00 wt% Al_2O_3), le liquide joue le rôle d'accélérateur de croissance car il favorise les mécanismes de dissolution /croissance. Enfin, il est raisonnable de penser que ces mécanismes cohabitent dans chaque échantillon même si, comme on vient de le dire, un des deux peut dominer.

V-1-2-Le Nickel

La croissance du nickel révèle dans certains cas ($Al_2O_3=23.0$ et 0.00 wt%) des exposants de croissance n élevés, supérieurs à 5, qui sont rarement modélisés. Dans les autres cas ($Al_2O_3=20.7$, 18.5 et 11.0 wt%), l'exposant est compris entre 4 et 5 (Fig.4.10, Fig.4.11, Tableau 4.5). Enfin, on a vu que les NGSD étaient plus ou moins semblables quelques soit

l'échantillon (Fig.4.12, Tableau 4.5). Les mécanismes de croissance envisageables peuvent, là encore, être variés.

La proportion de NiO mesuré dans le silicate fondu étant de l'ordre de 0.7 wt%, il est possible d'imaginer une croissance par diffusion chimique de NiO à travers le silicate fondu, d'un petit grain de Ni qui se dissout vers un grain plus gros qui croît. Il s'agit typiquement dans ce cas de mûrissement d'Ostwald. Ce mécanisme peut engendrer des n jusqu'à 4 mais pas supérieurs. Les distributions mesurées peuvent être aussi représentées par les mêmes modèles. Si ce mécanisme est réellement effectif, il devrait y avoir une dépendance de la croissance du Ni à la composition du silicate fondu que l'on observe jamais, si ce n'est pour les trois compositions les plus riches en Al_2O_3 (Fig.4.7, 4.8, 4.10 et 4.11).

Un autre mécanisme possible vient du fait que la taille des grains de nickel est du même ordre de grandeur que la taille des poches de silicates fondu, voire un peu inférieure. Dans ce cas, il serait possible d'imaginer un transport plus ou moins aléatoire et efficace des grains de Ni à travers le liquide. La croissance se ferait alors par agglomération des grains de Ni, puis coalescence. Ce processus serait en accord avec les paramètres de croissance déterminés. Si ce processus était le seul à avoir lieu dans tous les échantillons, on devrait observer une dépendance de la croissance du nickel à la composition du silicate fondu, celui-ci étant plus ou moins visqueux. Ce qui réfute en fait ce mécanisme est que, en y regardant de plus près, les grains de Ni isolés dans le silicate fondu sont très rares (très probablement $<<1\%$) (Fig.4.17c).

On constate en fait que le nickel est souvent lié à la forstérite et au silicate fondu (Fig.4.17b). De ce fait, la croissance du Ni pourrait être contrôlée par la croissance de la Fo, un peu comme dans les systèmes binaires décrits dans le chapitre 3, où ils seraient « charriés » sur les joints de grains de Fo. Quand deux grains de Ni se rencontrent, ils coalescent et n'en forment plus qu'un. Les paramètres des lois de croissance (n) et des NGSD

permettent ce genre de mécanisme. Mais dans ce cas, comme la Fo a une croissance linéairement dépendante de la composition du silicate fondu et si elle contrôle la croissance du Ni, celui devrait voir la même dépendance, ce qui n'est pas le cas (Fig.4.7, 4.8, 4.10 et 4.11).

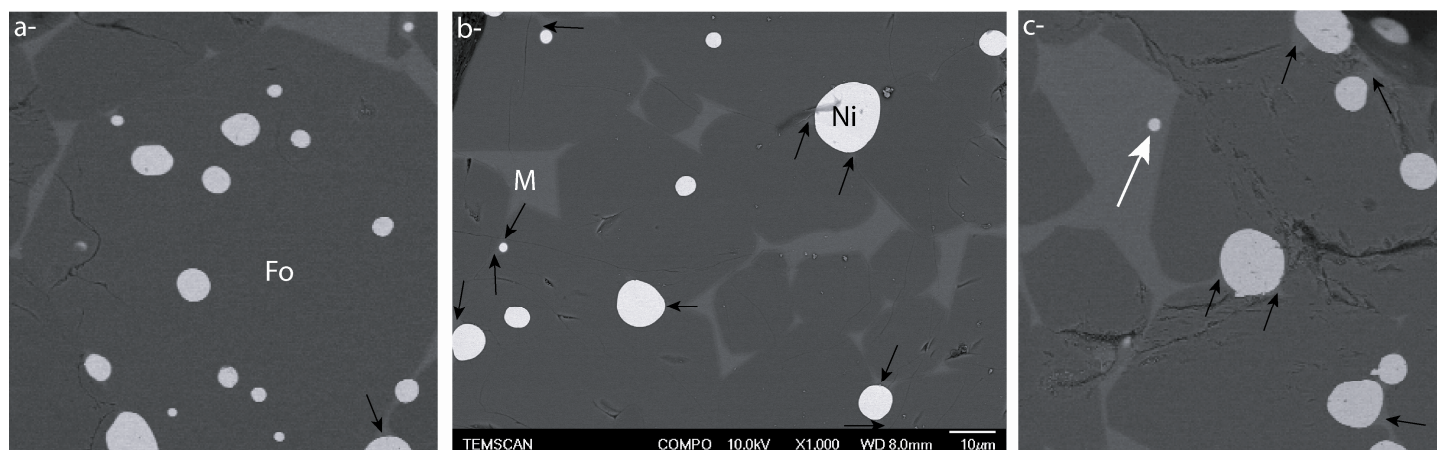


Figure 4.17 : Images MEB des différentes configurations du nickel au sein des échantillons. Il peut être soit piégé dans la forstérite (a-), soit libre mais quasiment toujours en contact avec la Fo et le silicate fondu (b-, flèches noires). Enfin, dans de très rares cas, le Ni est isolé dans le silicate fondu (flèche blanche), à moins qu'il ne soit lié à une Fo en 3D.

De plus, il apparaît que le nickel est aussi très souvent piégé dans les olivines (Fig.4.17a). En réalisant une analyse statistique des différents échantillons (= différentes compositions de silicates fondu) sur les proportions relatives grains piégés/grains libres pour un temps de recuit donné (240 heures) (Fig.4.18), on constate que les grains de nickel ne se sont pas repartis de la même manière selon les échantillons. Lorsque le liquide est riche en Al_2O_3 (Fig.4.18a), il y a peu de grains piégés dans la forstérite (30% en nombre, 10% en surface) et ils sont petits ($\sim 4 \mu\text{m}$, soit $0,5 \mu\text{m}$ de plus que la taille initiale du Ni) alors que ceux qui sont libres atteignent des tailles de $\sim 7,3 \mu\text{m}$. Lorsque le liquide est appauvri en Al_2O_3 (Fig.4.18c), cette proportion de grains piégés atteint 50% en nombre et 25 % en surface et les grains sont plus gros, environ $5,0 \mu\text{m}$, alors que les grains libres font $\sim 8,5 \mu\text{m}$. Dans le cas intermédiaire (Fig.4.18b), il y a toujours peu de grains piégés (12% en surface), de taille intermédiaire par rapport aux deux autres compositions ($4,5 \mu\text{m}$). En revanche, la taille des

grains libres et beaucoup plus élevées que celle de la composition sans Al_2O_3 et de l'ordre de $10.7 \mu\text{m}$.

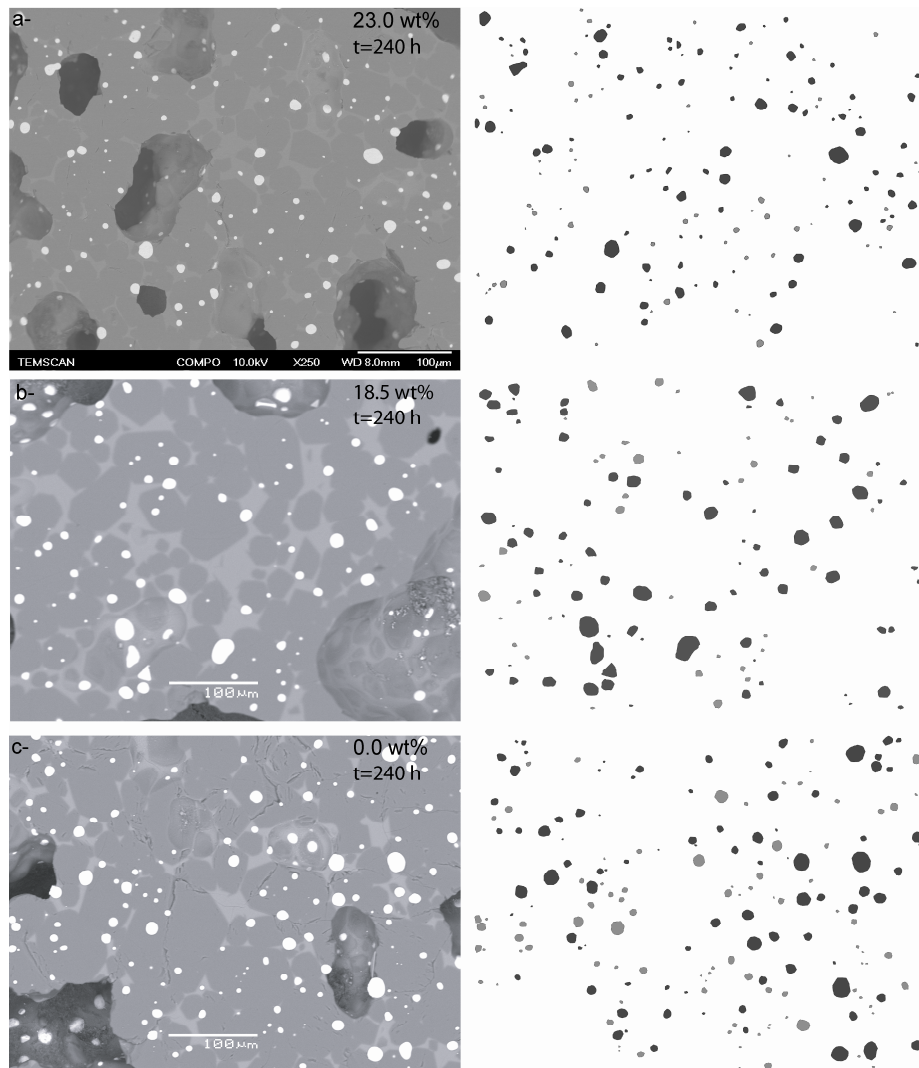


Figure 4.18 : Images BSE (MEB et MEB-FEG, x250, 10 kV) des microstructures de trois des cinq échantillons, respectivement pour des teneurs en Al_2O_3 du silicate fondu a-23.0 wt%, b-18.5 wt% et c-0.0 wt%, après 240 heures de recuit à 1440°C . Les images de droite correspondent les grains de nickel inclus dans les forstérite (gris clair) et ceux qui sont « libres » (gris foncé). Noter la différence de taille entre les grains piégés et ceux qui ne le sont pas. Entre les échantillons, les proportions piégés/libres diffèrent.

Il y a donc un effet important de la croissance de la forstérite sur celle du nickel, du moins pour les compositions de silicate fondu les plus pauvres en Al_2O_3 , où la croissance de la forstérite devient très rapide : les grains de Ni se font donc piéger dans les forstérites, ce qui les empêche de croître davantage. Ceci explique très bien la forme du NGSD du nickel dans l'échantillon où le silicate fondu n'a pas d' Al_2O_3 (Fig.12j), c'est-à-dire là où la croissance de

la forstérite est la plus efficace. Dans ce cas, le piégeage est extrême : le nickel ne peut pas croître et les distributions du Ni sont décalées vers tailles extrêmement petites ($d/d_m=0.2$)

Tous ces problèmes de mobilité du Ni sont confirmés par les valeurs des angles diédraux Ni-Fo-liquide (Fig.4.19).

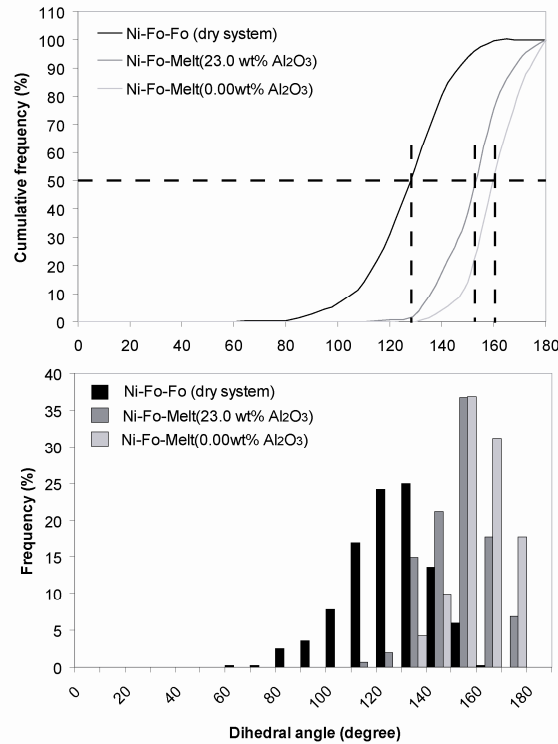


Figure 4.19 : Détermination des angles diédraux Ni-Fo-liquide dans les systèmes triphasés ayant les compositions les plus extrêmes en terme d' Al_2O_3 . Les valeurs de θ dans les systèmes ternaires sont largement plus élevées que dans le système sec se qui ne favorise pas la mobilité du métal.

En effet, on constate que les angles sont plus élevés dans les systèmes triphasés que dans le biphasé sec Fo:Ni, respectivement $150-160^\circ$ et 130° . Des évolutions similaires ont déjà été observées pour du FeS (Holzheid et al., 2000). Par conséquent, les tensions de surface sont plus grandes lorsqu'il y a du silicate fondu ce qui ralentit la mobilité du Ni. Cette mobilité semble d'autant plus ralentie que le silicate fondu est pauvre en Al_2O_3 , car l'angle diédral Ni-Fo-liquide augmente encore (Fig.4.19) favorisant dans ce cas le piégeage du Ni par les Fo.

En résumé, la croissance du Ni se fait principalement par coalescence due au charriage par les Fo. Mais ceci est en compétition directe avec la croissance de la Fo qui est de plus en

plus efficace quand le silicate fondu s'appauvrit en Al_2O_3 . Dans le même temps, la tension de surface du Ni augmente. Finalement, il y a un seuil de composition où la croissance du Ni devient moins efficace car il se fait piégé. Ceci se traduit par toutes ces non linéarités observées (Fig.4.7, 4.8, 4.10 et 4.11).

V-2-Similarité et différences avec les systèmes biphasés Fo+Ni & comparaison avec d'autres études.

V-2-1-Comparaison avec le système « sec »

Les proportions relatives Fo:Ni ont été calculées de manière à rester identiques entre les différents systèmes (sans et avec silicate fondu), de l'ordre de 95 :5 en volume. Les comparaisons ainsi faites seront le reflet de la proportion en silicate fondu, respectivement 0, 2-3 et 17-18 vol% (Fig.4.19).

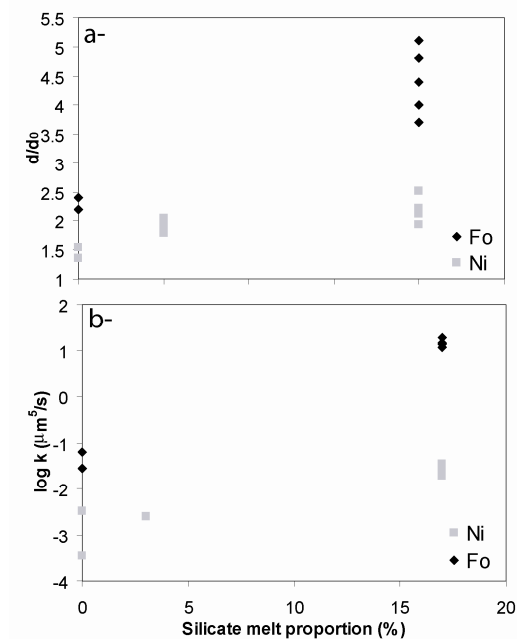


Figure 4.20 : Effet de la proportion de silicate fondu sur la croissance de la forsterite et du Nickel. a-évolution sur le rapport d/d_0 après 240 heures de recuit et b-sur le taux de croissance k recalculé pour une même valeur de $n=5$. L'effet est très remarquable pour la Fo alors que pour le Ni, les comportements semblent similaires sans et avec quelques % de silicate fondu. En revanche, avec 17-18% de silicate fondu, les processus sont accélérés.

Premièrement, dans tous les cas, la croissance est toujours de type normal et obéit à une loi de l'évolution de la taille des grains d en puissance avec le temps t . Concernant la taille moyenne des grains (Fo et Ni), au bout de 240 heures de recuit (Fig.4.20a), on constate que celle-ci est toujours plus grande dans le système avec silicate fondu que sans. Cependant, l'effet de la proportion de silicate fondu se perçoit d'avantage pour la Fo que pour le Ni. En effet, le rapport d/d_0 de la Fo double (de 2.0-2.5 à 4.0-5.0) entre les échantillons « sec » et ceux ayant du silicate fondu à hauteur de 17-18 vol%, alors que pour le Ni, l'évolution de ce rapport est un peu plus faible (de 1.5 à 2.0-2.6). Enfin, entre les deux systèmes avec du silicate fondu, certaines valeurs du rapport d/d_0 du Ni se recoupent. Pour ce qui est des cinétiques de croissance (Fig.4.20b), des tendances similaires sont observées pour Fo et Ni si on recalcule k pour une même valeur de n (ici $n=5$). En effet, dans les deux cas, le taux de croissance augmente d'environ deux ordres de grandeur entre les systèmes « sec » et « mouillé ». Enfin, même s'il apparaît que la migration des joints de grains de Fo est un mécanisme de croissance envisageable quelques soient les cas (sec ou mouillé), les paramètres des lois de croissance (n & k) et des NGSD diffèrent. Dans le système « sec », l'exposant n de la forsterite est égal à 4-5 alors qu'il couvre une gamme de 2 à 4 dans le système mouillé. Cette différence provient du fait que dans le système sec, les grains de nickel ralentissent fortement la croissance de Fo alors que lorsque un silicate fondu est présent, la croissance de Fo est plus rapide, mais dépend de la composition (=mobilité) de ce liquide. La croissance peut donc être plus ou moins ralentie. Pour le nickel, bien que les exposants de croissance n soient proches (~4-6), les mécanismes diffèrent. Dans le système « sec », la croissance se fait par coalescence grâce au rapprochement des grains de Ni par la mobilité des joints de grains de Fo (Chapitre 3) alors qu'en présence de silicate fondu, il y a à compétition entre croissance de Ni par coalescence et piégeage de Ni par et dans les forstérites.

On peut donc dire que la nature des phases présentes (solide ou liquide) et même les différences au sein d'une même phase (composition différentes du silicate fondu) peuvent engendrer de fortes différences de mécanisme de croissance. En extrapolant nos données dans le temps (Fig.4.21), on constate que les tailles de grains diffèrent de plusieurs ordres de grandeurs entre système « sec » et « mouillé ». Enfin, On peut désormais imaginer et préciser l'évolution d'un système au cours du temps qui par exemple va connaître la fusion partielle d'un de ces composants.

V-2-2-Comparaison avec les études antérieures

En sciences de la Terre, plusieurs études traitent de la croissance cristalline (le plus souvent de silicates) en présence de silicate fondu. Voici en détail les principaux résultats de ces études afin de montrer les similarités et différences avec notre système.

Travaux sur la croissance de silicate :

Les travaux de Faul et Scott (2006) sur la croissance cristalline de l'olivine dans le système olivine + melt (2-4%), montrent des exposants de croissance $n \sim 4-5$ (4.3), un $k_0 \sim 8.2 \times 10^{-14} \text{ m}^n/\text{s}$ et une énergie d'activation $Q \sim 390 \text{ kJ/mol}$. Les distributions de tailles de grains sont plutôt log-normales et assez larges. Finalement, aucun des paramètres n'est cohérent avec la théorie de LSW ($n=2-3$ et CSD avec une asymétrie négative et tronqué à des valeurs $d/d_m < 2$). Le mécanisme de croissance envisagé par les auteurs est semblable à celui que l'on peut observer dans un système sec, c'est-à-dire croissance par migration de joints de grains limitée par la présence d'une seconde phase mineure (ici le silicate fondu).

Park and Hanson (1999), ont travaillé sur la croissance dans le système opposé à celui de Faul et Scott (2006), le système forstérite + haplobasalte en équilibre, avec cette fois-ci une grande proportion de silicate fondu (phase majoritaire). Une fois encore, l'exposant de croissance n est supérieur (~ 5) à celui prévu par la théorie. Les CSD n'ont pas de forme asymptotique comme prévu par LSW. Une des explications possibles est une sédimentation

de la forstérite dans leurs expériences, ce qui a pour conséquence de changer le système au cours du temps. Enfin, les cinétiques de croissance dans ce cas là sont en accord avec la théorie, à savoir qu'elles diminuent lorsque la quantité de silicate fondu augmente (par exemple : German et Olevsky, 1998). Cet aspect devra être confirmé lorsque l'analyse des Fo dans nos échantillons contenant 2-3% de silicate fondu sera possible, à moins qu'un seuil n'existe pour observer cette tendance.

Cabane et al., (2001 et 2005), ont quant à eux étudié le mûrissement de quartz, d'olivine et de plagioclase dans des liquides silicatés (en proportion souvent $\geq 50\%$). Dans ces systèmes, l'exposant de croissance est très variable, allant de 7 pour le plagioclase à 4,5-6,5 pour le quartz et à 3 pour l'olivine. Pour le plagioclase, le mécanisme de croissance envisagé est le mûrissement d'Ostwald soit contrôlé par la diffusion après un régime transitoire (évolution de d en $t^{1/3}$ après environ 20h), soit par nucléation de surface. Dans le cas du quartz et comme dans nos échantillons, les cinétiques de croissance varient selon la composition du liquide utilisé et les mêmes mécanismes que ceux des plagioclases sont possibles. Enfin, concernant l'olivine, les exposants sont en accord avec un mûrissement d'Ostwald limité par la diffusion ou par des réactions de surface, mais les NGSD ne sont pas en accord avec les théories (LSW entre autres). Les auteurs font donc référence à une croissance en spirale, type de croissance limité par des réactions de surface où $n=3$ (Ratke et al, 1995) qui reproduit les NGSD observées, c'est-à-dire avec un fort pourcentage au niveau du pic de fréquence ($\sim 30\%$), une asymétrie positive et des valeurs $(d/d_m)_{\max}$ plus élevées (3.0-3.5).

Un système non silicaté mais néanmoins géologique a aussi été étudié par Renner et al (2002) : il s'agit de la croissance de la calcite dans le système calcite + liquide où à la fois l'effet de la proportion (4 à 50 vol% environ) et la nature (~ 1 ordre de grandeur d'écart de viscosité) du liquide ont été étudiés. Premièrement, comme prédit par la théorie, les cinétiques de croissance diminuent avec l'augmentation de la proportion de phase liquide. Ensuite, pour

des échantillons à même teneur en liquide, les mécanismes de croissance peuvent varier selon la nature de ce dernier. Par exemple, on peut avoir de l'agglomération « coalescence » dans les systèmes plus visqueux alors qu'un mûrissement d'Ostwald a lieu quand le liquide est plus fluide.

Toutes ces études montrent que les mécanismes de croissance peuvent varier pour un même système, selon la proportion de chaque phase, sa composition, son angle diédral, etc, autant de paramètres envisagés dans notre étude.

Travaux sur la croissance des métaux ou analogues.

Enfin, une des études les plus proches des nôtres est celle de Yoshino et Watson (2005) portant sur la croissance de poches de FeS fondu dans le système triphasé Silicate + silicate fondu + liquide FeS. Différentes proportions de chaque phase ont été testées (2 à 20 vol% de silicate fondu et 6 à 18 vol% de FeS). Dans cette étude, les auteurs montrent que l'exposant de croissance n varie en fonction de la température et de la teneur en FeS. En effet, dans un système avec 6 vol% of FeS, n diminue de 6.5 à 2.3 lorsque la température augmente, autrement dit lorsque la teneur en silicate fondu augmente (de 2 à 15%). Ceci est expliqué par un effet de Zenner pinning du silicate solide sur le FeS pour de faibles proportions de silicate fondu. En revanche, n reste constant et de l'ordre de 2-3 dans le système avec 18 vol% de FeS. Si n semble tendre vers des valeurs équivalentes à la théorie dans certains cas ($n=2-3$), les distributions de taille de grains sont log-normales et donc très éloignées du LSW. Divers mécanismes de croissance sont ainsi envisagés, du mûrissement d'Ostwald contrôlé par la diffusion (quand les proportions de FeS fondu et silicate fondu sont plutôt élevée, ~20% chacune) à une agglomération physique des poches de FeS qui vont ensuite coalescer (dans le cas où il y a peu de FeS et de silicate fondu). Dans notre cas, pour une fraction de Ni de 5%, il n'y pas de diminution de l'exposant de croissance entre système sec et système avec 17-18% de silicate fondu. Ainsi les mécanismes de diffusion envisagés dans le cas de FeS fondu ne

s'appliquent pas pour notre système où la phase métallique est solide. Par contre, l'agglomération de grains de Ni est, elle aussi, envisageable dans nos échantillons. Ainsi, sulfures fondus et métaux solides peuvent avoir des comportements similaires lorsqu'ils sont en faibles proportions dans les mélanges. Un mécanisme de croissance commun ralenti par une autre phase (olivine ou silicate fondu) peut être envisagé. Enfin, contrairement à nos résultats, dans le cas de FeS, il n'y a pas ou peu de piégeage par les olivines.

V-3-Application à l'histoire thermique des planétésimaux

L'application la plus directe de nos résultats concerne l'évolution des chondrites qui vont connaître la fusion partielle (Mittlefehldt et al., 1998) et devenir des achondrites primitives (acapulcoïtes & lodranites notamment). Il a été observé que les acapulcoïtes-lodranites ont connu la fusion partielle à hauteur respectivement de $\leq 5\%$ et 20-25% (McCoy et al., 1997). Même si les premiers degrés de fusion partielle ($< 5\%$) montrent la fusion de FeS, les silicates commencent à fondre dès qu'on dépasse les 5% de fusion partielle de la roche totale. Nos expériences de recuit couvrent cette gamme de degré de fusion partielle et des analogies peuvent être faites, bien que les objets naturels soient en réalité des résidus de fusion partielle (Mittlefehldt et al., 1996), c'est-à-dire des échantillons où la partie fondue a migré. Une autre grande différence provient de la température de fusion, respectivement autour de 950-1000°C pour les acapulcoïtes (McCoy et al. 1996), jusqu'à 1200-1250°C pour les Lodranites (McCoy et al, 1997) alors qu'on se trouve à 1440°C dans nos expériences. Texturalement, les acapulcoïtes sont plutôt à grains fins (150-230 μm) alors que les lodranites ont des grains plus gros (540-700 μm). Parmi ces achondrites, deux d'entre elles ont fait l'objet d'une analyse texturale des phases riches en fer (FeNi et FeS) présentée en Chapitre 1. Les grains de métal sont beaucoup plus gros que dans les chondrites ordinaires de types H. La taille moyenne des grains de métal est de l'ordre de 100 μm dans Acapulco et de 250 μm dans Lodran. Les lois de croissance expérimentales ont été extrapolées à des échelles de temps

comparables à celles des histoires thermiques de ces objets (quelques Ma) afin de comparer les tailles de grains de silicate et métal entre objets naturels et expérimentaux (Fig.4.21). Ces comparaisons peuvent certes paraître osées du fait des différences de température, de composition du silicate fondu et de la proportion relative olivine/métal (85/15), mais les ordres de grandeurs semblent néanmoins cohérents. Quoiqu'il en soit, de grandes différences de tailles de grains apparaissent selon les lois utilisées.

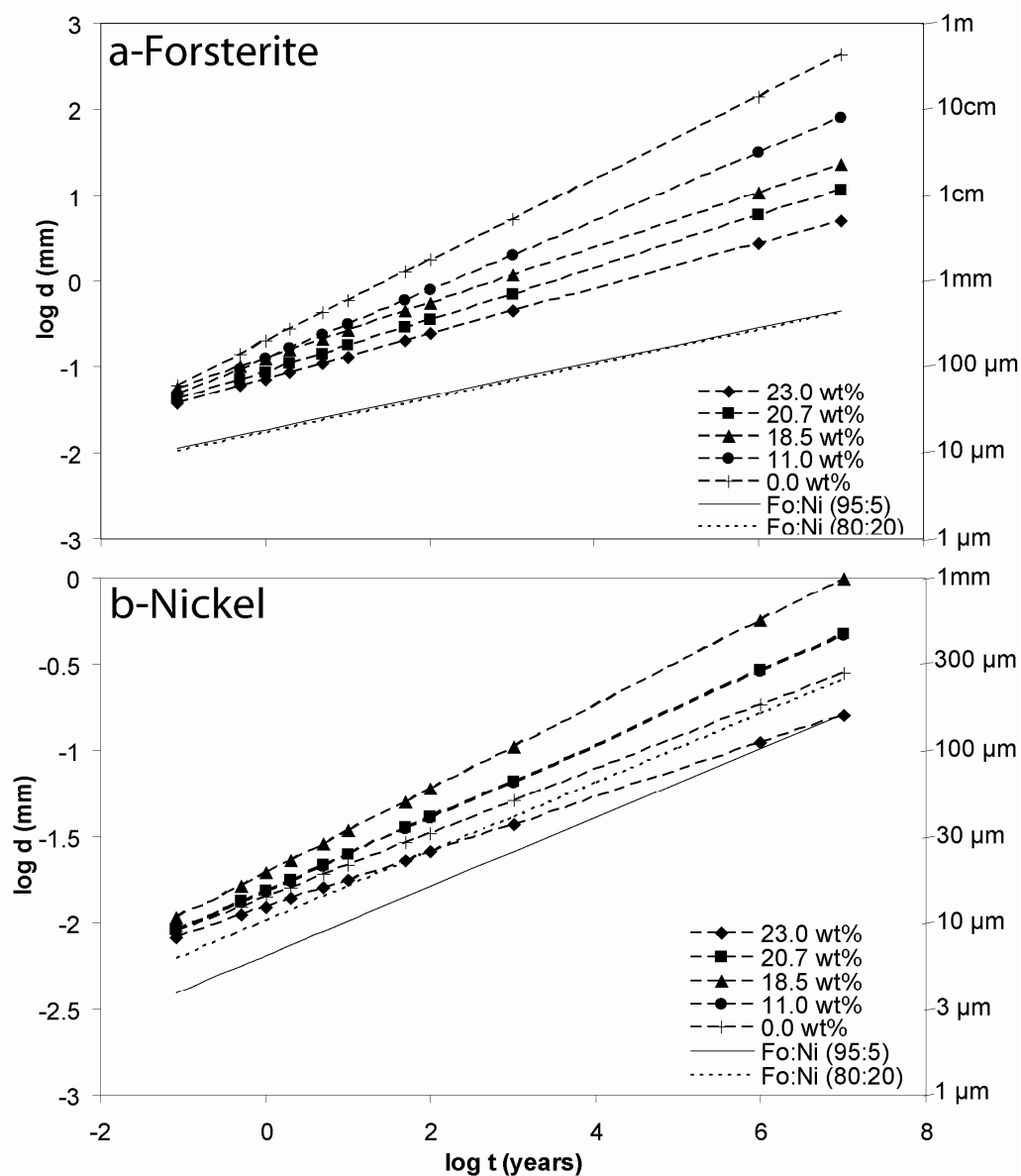


Figure 4.21 : Extrapolation dans le temps des lois de croissance expérimentale de (a-) la forstérite et (b-) du nickel et comparaison avec les lois obtenues sur le système « sec », pour la même température de recuit (1440°C). Noter la grande différence de comportement entre les deux systèmes pour la forstérite alors que pour le nickel, cette différence est plus discutable.

Pour la forstérite (Fig.4.21a), les différences de tailles de grains sont très marquées entre systèmes « sec » et « mouillé » et même au sein de ce dernier en fonction du silicate fondu présent. Par exemple, une taille des olivines de 500-700 μm , caractéristique dans Lodran, peut être atteinte entre 100 et 10000 ans s'il y a fusion partielle du matériau à hauteur de 20%. Pour le nickel (Fig.4.21b), les tailles de grains comparables à celles observées dans Lodran (250 μm) sont atteintes entre 1000 et 10^5 ans passés dans ces conditions. Des temps se recoupent dans les deux cas (Fo et Ni), ce qui suggère que bien que les conditions soient différentes entre expériences et objets naturels, nos lois expérimentales pourraient être utiles pour préciser l'histoire des planétésimaux dont ces météorites proviennent.

Il paraît désormais indispensable d'obtenir les données complètes (Fo et Ni) sur les systèmes où la fusion partielle débute (5% de silicate fondu) dans le but de reconstituer, au moins en partie, l'histoire thermique d'un corps qui connaît un métamorphisme rapide dû à la désintégration radioactive des éléments courtes périodes (^{26}Al , ^{60}Fe) (comme les chondrites ordinaires de type H), suivi d'une phase de fusion partielle des silicates liée à un chauffage par des éléments de plus longues périodes.

Une dernière application concerne le piégeage de métal dans l'olivine. On a vu au chapitre 1 que dans les chondres de Forest Vale, H4, il y avait beaucoup de petits grains de métal. Or selon Libourel et al (2006), les chondres sont des vestiges de manteau de planétésimaux de génération antérieure, ayant connus la fusion partielle. Grâce à nos expériences, on peut dire que c'est la croissance d'olivine en présence de silicate fondu qui pourrait être à l'origine du piégeage de ces billes de métal. Il aurait pu en être de même sur Terre, où après une période d'oxydation tout ce métal s'est mis dans les structures des minéraux, expliquant la grande richesse en Fe, Ni Cr du manteau terrestre.

VI-Conclusion

Pour conclure, on peut simplement dire que nos expériences menées en laboratoire révèlent la complexité de la croissance cristalline en présence d'une phase fondue (mécanismes différents notamment). La croissance de Fo et de Ni dans ces échantillons est beaucoup plus efficace que celle observée dans le système totalement sec (Chapitre 3) et semble être cohérente avec des observations sur des objets naturels. Cependant d'autres aspects doivent être étudiés telles que la proportion de métal dans ce type de mélange, l'effet de la tension de surface sur les grains, etc. Enfin, on a vu à quel point le fait de faire varier un seul paramètre, ici la composition du silicate fondu, peut engendrer des différences énormes dans les mécanismes liés à la croissance. On attend avec impatience les résultats sur les systèmes ne contenant que quelques % de silicate fondu afin de voir si les processus sont identiques et notamment le piégeage du Ni par les olivines.

Conclusions & Perspectives

I-Conclusion générale

Ce travail de thèse est original dans le sens où il s'appuie à la fois sur des données acquises sur des échantillons naturels et expérimentaux. Il s'inscrit aussi dans l'originalité car il traite de l'évolution des textures des météorites via l'évolution de la taille moyenne des grains, bien documentée en métallurgie et géologie, mais où peu d'études expérimentales sur des systèmes silicates-métal sont rapportées.

L'étude des échantillons naturels de chondrites ordinaires de type H a permis de mettre en évidence que les métaux et les sulfures sont des marqueurs de l'augmentation du métamorphisme thermique. En effet, quand le degré de métamorphisme augmente, les phases se séparent, les grains deviennent plus sphériques et leur taille moyenne augmente, et les CSD voient leur pente diminuer. D'une manière générale, les métaux et sulfures ont une évolution similaire, supposant un mécanisme commun. De plus ces évolutions permettent des distinctions au sein d'un même type pétrologique. Il apparaît par exemple que la distinction entre deux types 5 est marquée par l'évolution de la longueur de contact FeNi-FeS, alors que pour distinguer deux types 6 entre eux, on peut davantage étudier la taille de ses grains de métal, de sulfures, voir même des olivines (déduites de l'espacement moyen entre les grains de métal). A partir de ces différentes distinctions, nous avons établi une échelle de métamorphisme thermique complémentaire pour les types 4, 5, 6 qui permet de subdiviser chacun de ces types (un peu comme pour les types 3). Enfin, l'analyse de deux achondrites primitives (Acapulco et Lodran) a montré que toutes ces tendances, surtout l'évolution de la taille des grains, sont dans la même lignée.

Pour aller plus loin dans l'interprétation de ses observations, nous avons mené des expériences en laboratoire, afin d'identifier, quantifier et comprendre les processus liés aux changements texturaux observés, et en particulier ceux liés à l'évolution de la taille moyenne des grains de métal et de silicates. Ces expériences de laboratoire ont été effectuées sur des

analogues synthétiques de météorites : les assemblages Fo + Ni $\pm$ silicate fondu. Ainsi, à partir de poudres préalablement broyées ($3\text{ }\mu\text{m} < \text{Fo} < 5\text{ }\mu\text{m}$ et $1\text{ }\mu\text{m} < \text{Ni} < 2\text{ }\mu\text{m}$), chaque mélange a été fritté par une technique relativement récente pour les géo-matériaux : le Spark Plasma Sintering. Cette technique a l'avantage de densifier des poudres en quelques minutes seulement (une fois les conditions optimales déterminées). La porosité résiduelle après frittage n'excède jamais 1% et l'avantage d'une telle rapidité de frittage est que la croissance cristalline, que l'on veut étudier par la suite, n'a pas le temps de réellement débiter.

L'étude expérimentale de la croissance cristalline débute donc sur des assemblages biphasés solide:solide Fo:Ni en différentes proportions (en vol%, 95:5, 80:20, 30:70 et 10:90) dans le but d'étudier la croissance lorsque une phase est interconnectée ou non. Dans un premier temps et pour que les processus soient accélérés un maximum, les expériences de recuits ont eu lieu à 1440°C ($\sim 15^{\circ}\text{C} < T_{\text{mNi}}$), dans un four à atmosphère contrôlée tel que $f\text{O}_2 < f\text{O}_2(\text{NiNiO})$, et entre 2h et 21 jours. Les analyses microstructurales montrent que toutes les phases ont tendance à croître sauf la Fo dans l'échantillon Fo:Ni (10:90). D'une manière générale, la croissance est normale et obéit à des lois de croissance classique où d évolue en fonction de $t^{1/n}$. Dans notre cas, n est égal à 5 quelle que soit la phase et l'échantillon considérés (sauf Fo:Ni (10:90)). Cette égalité de l'exposant de croissance pour la Fo et le Ni dans un même échantillon suggère que la croissance d'une phase est limitée par la présence de la seconde. De plus, les distributions de tailles de grains montrent que la croissance de la Fo se fait par migration de joints de grains dans tous les cas, alors que celle de Ni se fait par coalescence lorsque celui est la phase minoritaire et par migration de joints de grains lorsqu'il devient la phase principale. Dans un second temps, les mêmes caractérisations ont été faites à plus basses températures (1390°C et 1340°C) sur les deux systèmes les plus riches en Fo (95:5 et 80:20) et donc les plus proches d'échantillons naturels comme les chondrites de type H. L'analyse des textures révèle que les mécanismes de croissance n'ont pas changé avec la

température et qu'ils sont semblables à ceux observés dans ces météorites, qui rappelons le, on connu des températures maximales de l'ordre de 980°C pendant plusieurs Ma. Ces expériences complémentaires ont permis de déterminer une énergie d'activation de la croissance des grains. Par conséquent, les lois de croissance de Fo et Ni sont complètes et l'évolution de la taille de grains peut être décrite pour différentes histoires thermiques de corps parents des chondrites de type H. Ces histoires thermiques ont été modélisées par Marc Monnereau, pour cinq chondrites étudiées au chapitre 1, et pour un corps parent qui s'accrète plus ou moins vite. On a donc calculé l'évolution de la taille moyenne des grains de l'olivine et du métal dans ces chondrites. Les calculs sont en accord avec les mesures uniquement pour des modèles où l'accrétion du corps est relativement courte (<500 Ma). Finalement, ce système Fo:Ni est un bon analogue de météorites naturelles. L'étude expérimentale permet de comprendre les processus d'évolution texturale dans ces objets et de préciser l'histoire thermique de leur corps parent lorsqu'il n'a subi qu'un métamorphisme thermique.

L'étape suivante de cette thèse a donc été d'étudier l'effet d'ajout de silicate fondu, ainsi que l'effet de la composition de ce dernier, sur la croissance de Fo et Ni en proportions relatives constantes (95:5). On considère donc un nouveau système expérimental analogue à un matériel chondritique en cours de fusion partielle des silicates. Le système expérimental choisi permet de travailler à l'équilibre entre Fo et silicate fondu et tester ainsi différentes proportions (5 à 20 vol%) et compositions (de riches en Al_2O_3 à sans Al_2O_3) de celui-ci. Dans un premier temps, pour un volume constant de silicate fondu égal à 20%, on constate que la croissance de la forstérite et du nickel sont plus efficaces que dans le système sec, mais sont toujours décrites par des lois en puissance. De plus, la croissance de la forstérite varie significativement selon la composition du silicate fondu. L'exposant de croissance n varie de 2 à 4 entre des compositions de liquide les plus pauvres en Al_2O_3 (présentant des angles diédraux petits) et les plus riches (avec des angles diédraux plus grand). Ainsi la croissance de

la forstérite se fait par des processus de croissance/dissolution dans le premier cas et par migration des joints de grains dans le second. La croissance du Ni quant à elle ne suit pas cette dépendance à la composition du silicate fondu. La croissance se fait le plus souvent par agglomération coalescence (n élevé~4-6) mais en deçà d'une certaine teneur en Al_2O_3 du liquide, la croissance de la Fo est telle que de nombreux grains de Ni se retrouvent piégés. Sa croissance est donc fortement ralentie. L'étude sur les échantillons ne comportant que peu de silicate fondu (5%) ne permet pas encore de pouvoir caractériser les forstérites. Néanmoins, l'analyse du Ni montre que la croissance reste normale, décrite par un exposant élevé ($n\sim 6$) et des distributions typiques de croissance par coalescence ; dans ce cas en revanche, le Ni croît à peine plus rapidement que dans un système totalement sec. Les applications de telles expériences sont nombreuses et concernent l'évolution de corps parents en cours de fusion partielle dont les achondrites primitives, par exemple, en sont les témoins. Une dernière application concerne les chondres qui comportent beaucoup de métal piégé dans les olivines et dont certains pensent qu'ils sont des vestiges de manteaux de planétésimaux de générations antérieures.

Ces premières études statiques sont un bon point départ pour la compréhension des processus de mobilité relative métal-silicate dans les planétésimaux mais lorsque les systèmes commencent à fondre, un aspect dynamique non négligeable rentre en considération et devrait être étudié en détail.

II-Perspectives

Les perspectives à très court termes concernent la caractérisation des olivines dans les échantillons triphasées à 2-3 vol% de silicate fondu. La difficulté étant de mettre en évidence les joints de grains Fo-Fo dans tels échantillons, les caractérisations se feront grâce à un MEB-EBSD (en collaboration avec J. Bascou, LMV, St Etienne).

Un autre projet serait de travailler avec le fer comme phase métal. En effet, même si nos expériences sont de bons analogues de météorites, la phase métallique de ces objets et quand même majoritairement composée de fer. Quelques tests ont déjà été effectués mais pour des questions techniques (f_{O_2} très faibles), aucun résultat n'a pu en être extrait.

Au-delà de cette suite logique, les perspectives à ce travail sont essentiellement expérimentales et ont pour but l'étude de l'évolution des mêmes systèmes bi- et triphasés dans des conditions dynamiques.

II-1-Des expériences en four centrifuge

Une des possibilités est de travailler en four centrifuge (Fig.c-1).



Figure c-1 : photo du four centrifuge de l'IRAP.

Grâce à cet appareil, constitué de trois four indépendants dont la température peut atteindre jusqu'à 1250°C, on peut s'affranchir des effets de tension de surface. En effet, il est possible d'atteindre des accélérations de l'ordre de 4000 g. Ainsi, on peut étudier réellement les processus physico-chimiques de ségrégation de phase sous l'effet de la force de gravitation et pour un système triphasé silicate-métal-silicate fondu. Dans ce cas, on s'attendrait à observer une ségrégation où le silicate fondu migre vers le haut, l'olivine reste au centre et le métal migre vers le bas. De plus, on pourrait aussi étudier ce qui se passe à toutes les interfaces et

par exemple apporter des éléments de réponse sur les processus de formation des pallasites. Quelques études ont été menées en four centrifuge, notamment celle de Bagdassarov et al (2009) où ces expériences sont faites sur le système silicate+FeS fondu+MORB. Il observe ces processus de ségrégation entre le haut plus riche en silicate fondu, et le bas plus riche en FeS. Quoiqu'il en soit, qu'en est-il dans notre système où sont présentes deux phases solides et une liquide ? Quelle est la vitesse de migration relative de chacune d'elle ? Et quelles sont les conditions pour aboutir à la ségrégation métal-silicate-silicate fondu ?

II-2-Des expériences de déformation.

Des expériences de déformations peuvent aussi renseigner sur les processus de ségrégation de phases (Fig.c-2).

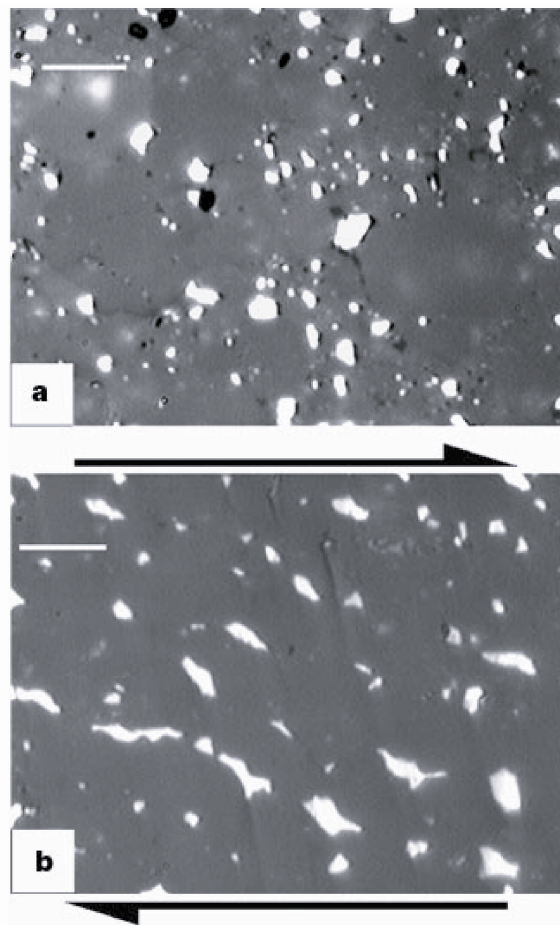


Figure c-2 : évolution de la microstructure d'un assemblage olivine+sulfure fondu avant (a-) et après un cisaillement simple de 250% (b-). Barre d'échelle=10 μm . tiré de Bruhn et al (2000).

Plusieurs études (Bruhn et al., 2000, Groebner and Kohlstedt, 2006, Husthofdt and Kohlstedt, 2006) montrent que dans les systèmes silicate+sulfure fondu $\pm$ silicate fondu, de grandes déformations en cisaillement ($<200\%$) entraînent une diminution de l'angle diédral FeS-olivine-olivine (ou silicate fondu) permettant ainsi la connectivité du sulfure dans des bandes de cisaillement principalement orientées à $20-30^\circ$ de la direction de déformation. Là encore qu'en est-il si la phase métallique reste solide et pour de plus faibles déformations telles qu'elles aient pu se produire dans les petits corps ?

II-3-Des expériences sous faisceau synchrotron

Enfin, depuis quelques années, des techniques de microtopographie par rayon X permettent la visualisation 3D de la structure de l'échantillon (Fig.c-3).

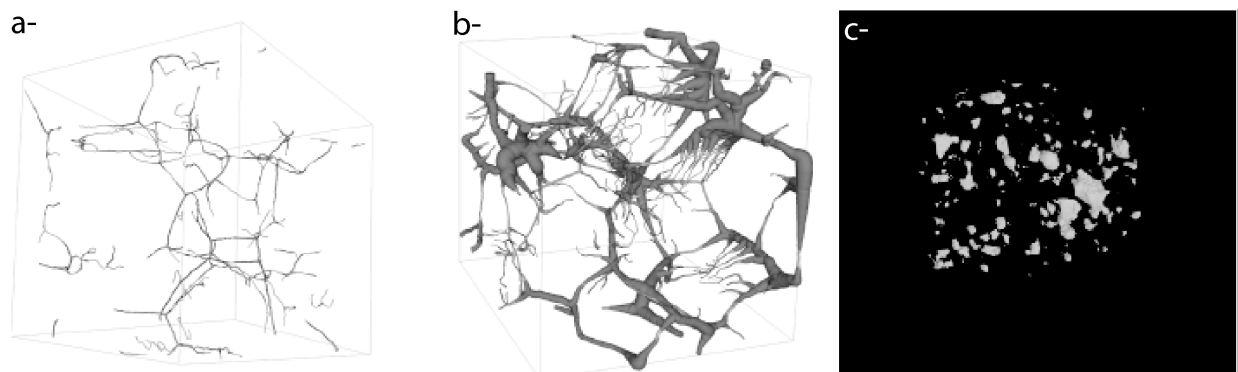


Figure c-3 : Images de microtomographie rayons-X montrant a-b-la distribution en 3D d'un silicate fondu quelle que soit sa proportion dans une matrice d'olivine (Zhu et al., 2011) et c-la distribution de FeS fondu dans le même type de matrice (Wang et al. 2011).

Avec cette technique, des expériences sont possibles à HT-HP et même en déformation. L'appareil est aligné sur un faisceau synchrotron qui permet de visualiser l'échantillon par radiographie X. De plus, la presse tourne autour d'un axe vertical, ce qui permet de faire des clichés X dans toutes les directions et ainsi reconstituer l'image 3D. Des travaux récents montrent qu'il est possible d'obtenir des résolutions assez fines (Fig.c.3c) de l'ordre de 10 microns. De plus, on peut désormais même visualiser des phases de densité relativement proches (Fig.c.3a-b) telles qu'olivine et silicate fondu. L'intérêt pour nous serait de suivre en

temps réel l'évolution de la microstructure 3D et ainsi voir si, lors des expériences, les phases ont plutôt tendance à s'interconnecter ou à s'isoler. Deux types d'échantillons, Fo:Fe (80:20) et Fo+Fe+Silicate fondu (76:4:20), viennent d'être envoyés au groupe de Y.Wang pour faire des tests sur le synchrotron d'Argonne. Même si les tailles de grains initiales (Fo~5 μm et Fe~2-3 μm) semblent un peu petites par rapport à la résolution actuelle, les progrès constants dans ce domaine permettent d'entrevoir des études extrêmement pointues et utiles dans un avenir proche. Ceci permettra de comprendre l'évolution thermique des planétésimaux et les processus de différenciation manteau/noyau.

Bibliographie

Abe, M., Hiura, A., Ishida, K., Nishizawa, T., 1984. Grain growth in duplex stainless steels. *Tetsu-To-Hagane*. 70, 2025-2032.

Afiattalab, F., and Wasson, J.T., 1980. Composition of the metal phases in ordinary chondrites: Implications regarding classification and metamorphism. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 44, 431-446.

Al-Kathiri A., Hofmann B. A., Jull A. J. T., and Gnoss E., 2005 Weathering of meteorites from Oman: Correlation of chemical/mineralogical weathering proxies with ¹⁴C terrestrial ages and the influence of soil chemistry. *Meteoritics & Planet. Sci.*, 40, 1215–1239.

Amelin Y. Ghosh A. and Rotenberg E., 2005 Unraveling the evolution of chondrite parent asteroids by precise U-Pb dating and thermal modeling. *Geochim. cosmochim. acta* 69, 505-518.

Ardell, A.J., 1972. On the coarsening of grain boundary precipitates. *Acta Metall.* 20, 601-609.

Atkinson, H.V., 1987, Theories of normal grain growth in pure single phase systems, *Acta metal.* 36, 469-491.

Bagdassarov, N., Solferino, G., Golabek, G., J., and Schmidt M.W., 2009. Centrifuge assisted percolation of Fe-S melts in partially molten peridotite: Time constraints for planetary core formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 288, 84-95.

Béjina, F., Bystricky, M., 2009. Use of spark plasma sintering technique for the synthesis of dense mineral aggregates suitable for high-pressure experiments. *High Pressure Research*, 29, 630-634.

Bennett, M.E., McSween, H.Y., 1996. Revised model calculations for the thermal histories of ordinary chondrites parent bodies. *Meteoritics and Planetary Science*, 31, 783-792.

Benoit, P.H., Akridge, G., Ninagawa, K., and Sears, D.W.G., 2002. Thermoluminescence sensitivity and thermal history of type 3 ordinary chondrites: Eleven new type of 3.0-3.1 chondrites and possible explanations for differences among H, L, and LL chondrites. *Meteoritics & Planet. Sci.*, 37, 793-805.

Benoit, P.H., Akridge, G., Sears, D.W.G., 1998. Size sorting in metal, sulfide and chondrules in Sharps (H3.4) (abstract). In *Lunar and Planetary Science XXIX*, Abstract #1457. Lunar and Planetary Institute, Houston (CD-ROM).

Bernard-Granger, G. & Guizard, C., 2009: Densification mechanism involved during spark plasma sintering of a codoped alpha-alumina material: Part I. Formal sintering analysis. *Journal of Materials Research*, 24, 179-186, doi: 10.1557/jmr.2009.0025.

Bernard-Granger, G., Addad, A., Fantozzi, G., Bonnefont, G., Guizard, C., Verant, D., 2010. Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: comparison with hot-pressing. *Acta Mater.* 58, 3390-3399.

Bernard-Granger, G., Benamur, N., Addad, A., et al., 2009: Phenomenological analysis of densification mechanism during spark plasma sintering of MgAl₂O₄. *Journal of Materials Research*, 24, 2011-2020, doi: 10.1557/jmr.2009.0243.

Bottinga, Y., and Weill, D.F., 1972. The viscosity of magmatic silicate liquids: a model for calculation. *American Journal of Science*, 272, 438-475.

Bourot-Denise M. Zanda B. and Hewins R., 1997 Metamorphic transformations of opaque minerals in chondrites (abstract). Workshop on Parent-body and Nebular modifications of chondritic materials. LPI Tech. Rpt. 97-02, Part 1, Lunar and planetary Institute, Houston. pp 5-6.

Bouvier, A., Blichert-Toft, J., Moynier, F., et al., 2007. Pb-Pb dating constraints on the accretion and cooling history of chondrites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 71, 1583-1604.

Brailsford, A.D., Wynbatt, P., 1979. The dependence of Ostwald ripening kinetics on particle volume fraction. *Acta Metall.* 27, 489-497.

Brearly, A.J., and Jones, R.H., 1998. Chondritic meteorites, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 36.

Brook, R.J., 1976. Controlled grain growth. In Wang FFI (ed) *Treatise on Materials Science and Technology*: Vol. 9, Academic Press, New York, pp.331-364.

Bruhn, D., Groebner, N., and Kohlstedt, D.L., 2000. an interconnected network of core-forming melts produced by shear deformation. *Nature*, 403, 883-886.

Cabane, H., Laporte, D., Provost, A., 2001. Experimental investigation of the kinetics of Ostwald ripening of quartz in silicic melt. *Contrib. Mineral. Petrol.* 142, 361-373.

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

Chaim, R., Shen, Z., and Nygren, M., 2004. Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering. *Journal of Materials Research*, 9, 2527-2531.

Chambers, J.E., Halliday, A.N., 2007. The Origin of the Solar System, in: L.-A. McFadden, P.R. Weissman, T.V. Johnson (Eds.), *Encyclopedia of the Solar System*, Academic Press, pp.29-52

Chen, G.H., 2007: Effect of the replacement of MgO by CaO on sintering, crystallization and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ system glass-ceramics. *Journal of Material Sciences*, 42, 7239-7244, doi: 10.1007/s10853-007-1548-3.

Clayton, R.N., Mayeda, T.K., 1999. Oxygen Isotope Studies of Carbonaceous Chondrites, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 63, 2089-2104.

Clayton, R.N., Mayeda, T.K., Goswami, J.N., Olsen, E.J., 1991. Oxygen Isotope Studies of Ordinary Chondrites, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 55, 2317-2337.

Davies, C.K.L., Nash, P., and Stevens, R.N., 1980. The effect of volume fraction of precipitate on Ostwald ripening. *Acta metallurgica*, 28, 179-189.

Davis, A.M., and Richter, F.M., 2003. Condensation and Evaporation of Solar system materials, in: H.D. Holland, K.K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, Vol. 1, Meteorites, Comets, and Planets, A.M. Davies (Ed.), Elsevier.

DeHoff, R.T., 1984. Generalized microstructural evolution by interface controlled coarsening. *Acta Metallurgica and materialia*, 32, 43-47

Dodd, R.T., 1981. *Meteoritics_A Petrologic-Chemical Synthesis*. Cambridge, New York. 368 pp.

Evans B., Renner, J., Hirth, G., 2001. A few remarks on the kinetics of static grain growth in rocks. *Int. J. Earth Sci.* 90, 88-103.

Faul, U.H., Scott, D., 2006. Grain growth in partially molten olivine aggregates. *Contrib. Mineral. Petrol.* 151, 101-111.

Feltham P., 1957. Grain growth in metals. *Acta Metall.* 5, 97-105.

Galy, J., Dolle, M., Hungria, T., et al., 2008: A new way to make solid state chemistry: Spark plasma synthesis of copper or silver vanadium oxide bronzes. *Solid State Sciences*, 10, 976-981, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.004.

Gendre, M., Maitre, A., Trolliard, G., 2010. A study of the densification mechanisms during spark plasma sintering of zirconium (oxy-)carbide powders. *Acta Mater.* 58, 2598-2609.

German, R.M., and Olevsky, E.A., 1998. Modeling grain growth dependence on the liquid content in liquid-phase-sintered materials. *Metallurgica and Materials Transactions A*, 29A, 3057-3067.

Göpel, C., Manhès, G., Allegre, C.J., 1994. U-Pb systematics of phosphates from equilibrated ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*. 121, 153-173.

Gosh, A., Weidenshilling, S., MxSween, H.Y., 2003. Importance of the accretion process in the asteroid thermal evolution: 6 Hebe as an exemple. *Meteoritics and Planetary Science*, 38, 711-724.

Grasso, S., Sakka, Y., Maizza, G., 2009. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008. *Science and Technology of Advanced Materials*. 10, 053001, doi: 10.1088/1468-6996/10/5/053001.

Groebner, N., and Kohlstedt, D.L., 2006. Deformation-induced metal networks in silicates: Implications for core-mantle interactions in planetary bodies. *Earth and Planetary Science Letters*, 245, 571-580.

Grossin, D., Rollin-Martinet, S., Estournès, C., et al., 2010. Biomimetic apatite sintered at very low temperature by spark plasma sintering: Physico-chemistry and microstructure aspects. *Acta Biomaterialia*, 6, 577-585, doi: 10.1016/j.actbio.2009.08.021.

Grossman, J.N., and Brearly, A.J., 2005. The onset of metamorphism in ordinary and carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planet. Sci.*, 40, 87-122.

Guignard, J., Bystricky, M., Béjina, F., 2011. Dense fine-grained aggregates prepared by spark plasma sintering (SPS), an original technique in experimental petrology. *Eur. J. Miner.* 23, 323-331.

Guignard, J., Bystricky, M., Toplis, M.J. Grain growth in Forsterite-Nickel mixtures: Analogs of small parent bodies during early accretion, submitted in PEPI 21/09/2011.

Guignard., J and Toplis. M.J. Textural properties of iron-rich phases in H ordinary chondrites as a quantitative measurement of the thermal metamorphism, In preparation.

Harrison, K., and Grimm, R.E., 2010. Thermal constraints of the early history of the H-chondrite parent body reconsidered. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 5410-5423.

Harvey, R.P., Bennett, M.L., McSween, H.Y.Jr., 1993. Pyroxene equilibration temperatures in metamorphosed ordinary chondrites (abstract). In Lunar and Planetary Science XXIV, pp. 615-616. Lunar and Planetary Institute, Houston.

Hester, J.J., Desch, S.J., Healy, K.R., Leshin, L., 2004. The Cradle of the Solar System, *Science* 304, 1116.

Hevey, P.J., Sanders, I.S., 2006. A model for planetesimals meltdown by Al-26 and its implications for meteorite parent bodies. *Met. & Pla. Sci.* 41, 95-106.

Hibbard, G.D., Radmilovic, V., Aust, K.T., Erb, U., 2008. Grain boundary migration during abnormal grain growth in nanocrystalline Ni.

Higgins M.D., 2006 Verification of ideal semi-logarithmic, lognormal or fractal crystal size distributions from 2D datasets. *Journal of volcanology and geothermal research* 154, 8-16.

Higgins, M.D., 1994. Numerical modeling of crystal shapes in thin sections: Estimation of crystal habit and true size. *American Mineralogist*. 79, 113-119.

Higgins, M.D., 1996. CSDs & Mixing of magmas...

Hillert, M. On the theory of normal and abnormal grain growth, 1965, *acta metallurgica*, 13, 227-238.

Hiraga, T., Tachibana, C., Ohashi, N., Sano S., 2010. Grain growth systematics for forsterite $\pm$ enstatite aggregates: Effect of lithology on grain size in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 291, 10-20.

Holzheid, A., Schitz, M.D., Grove, T.L., 2000. Textural equilibria of iron sulfide liquids in partially molten silicate aggregates and their relevance to core formation scenarios. *Journal of Geophysica Research*, 105, 13555-13567.

Hulbert, D.M., Anders, A., Andersson, J., Lavernia, E.J., and Mukherjee, K., 2009. A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, 60, 835-838.

Humayun M. and Campbell A.J., 2002 The duration of ordinary chondrites metamorphism inferred from tungsten microdistribution in metal. *Earth Planet. Sci. Lett* 198, 225-243.

Hungría, T., Galy, J., Castro, A., 2009: Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuration of Piezo-Ferroelectric Materials. *Advanced Engineering Materials*, 11, 615-631, doi: 10.1002/adem.200900052.

Huss, G.R., Keil, K., Taylor, G.J., 1978. Composition and recrystallization of the matrix of unequilibrated (type 3) ordinary chondrites (abstract). *Meteoritics*, 13, 495.

Huss, G.R., Keil, K., Taylor, G.J., 1981. The matrices of unequilibrated ordinary chondrites: Implications for the origin and history of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 33-51.

Huss, G.R., Rubin, A.E. and Grossman, J.N, 2006. Thermal metamorphism in Chondrites. In *Meteorites and early solar system. II.* p.567-586.

Hustoft, J.W., and Kohlstedt, D.L., 2006. Metal-silicate segregation in deforming dunitic rocks. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7, 1-11.

Jull A. J. T., Wlotzka F., and Donahue D. J., 1991 Terrestrial ages and petrologic description of Roosevelt County meteorites (abstract). In *Lunar and Planetary Science XXIV*, pp. 667–668. Lunar and Planetary Institute, Houston.

Kailasam, S.K., Glicksman, M.E., Mani, S.S., Fradkov, V.E., 1999. Investigation of microstructural coarsening in Sn-Pb alloys. *Metall. Mater. Trans. A*, 30A, 1541-1547.

Kallemeyn, G.W., Wasson, J.T., 1981. The compositional classification of chondrites 1. The carbonaceous chondrite groups, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 45, 1217-1230.

Kallemeyn, G.W., Wasson, J.T., 1982. The compositional classification of chondrites 3. Ungrouped carbonaceous chondrites, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 46, 2217-2228.

Kallemeyn, G.W., Wasson, J.T., 1984. The composition of Enstatite chondrites, *Meteoritics* 19, 250-250.

Karato, S., 1989. Grain growth kinetics in olivine aggregates. *Tectonophysics*. 168, 255-273.

Kessel R. Beckett J.R. and Stolper E.M., 2006. The thermal history of equilibrated ordinary chondrites and the relationship between textural maturity and temperature (abstract). In *Lunar and Planetary Science XXXIII*, Abstract #1420. Lunar and Planetary Institute, Houston.

Kim, H.C., Shon, I.J., Jeong, I.K., et al., 2007: Rapid Sintering of Ultra Fine WC and WC-Co Hard Materials by High-Frequency Induction Heated Sintering and Their Mechanical Properties. *Metals and Materials International*, 13, 39-46.

Kleine, T., Touboul M., Bourdon, B., et al., 2009. Hf-W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 5150-5188.

Kleine, T., Touboul M., Van Orman, J;A. et al., 2008. Hf-W thermochronometry: Closure temperature and constraints on the accretion and cooling history of the H chondrite parent body. *Earth and Planetary Science letters*, 270, 106-118.

Koizumi, S., Hiraga, T., Tachibana, C., et al., 2010: Synthesis of highly dense and fine-grained aggregates of mantle composites by vacuum sintering of nano-sized mineral powders. *Physics and Chemistry of Minerals*, doi: 10.1007/s00269-009-0350-y.

Kong P. and Ebihara M. (1997) The origin and nebula history of the metal phase of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. acta* 61, 2317-2329.

Krot, A.N., Keil, K., Goodrich, C.A., Scott, E., R., D., and Weisberg, M.K., 2003. Classification of meteorites, in: H.D. Holland, K.K. Turekians (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, Vol.1, Meteorites, Comets, and Planets, A.M. Davies (Ed.), Elsevier, pp. 83-128.

Kuebler K.E. and McSween H.Y., 1999 Sizes and masses of chondrules and metal-toilite grains in ordinary chondrites: possible implications for nebular sorting. *Icarus*

Lee, J., Zhou, F., Chung, K.H., Kim, N.J., Lavernia, E.J., 2001. Grain growth of nanocrystalline Ni powders prepared by cryomilling. *Metall. Mater. Trans. A*. 32A, 3109-3115.

Lee, S.B., Hwang, N.M., Yoon, D.Y., Henry, M.F., 2000. Grain boundary faceting and abnormal grain growth in Nickel. *Metall. Mater. Trans. A*. 31A, 985-994.

Lee, T., Papanastassiou, D.A., Wasserburg, J.G., 1976. Demonstration of Mg-26 excess in Allende and evidence for Al-26. *Geophys. Res. Lett.* 3, 41-44.

Libourel, G. and Krot, A.N., 2007. Evidence for the presence of planetesimals material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 254, 1-8.

Lifshitz, I.M., Slyozov, V.V., 1959. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem.* 19, 35-50.

Louat, N.P., 1974. On the theory of normal grain growth. *Acta Metall.* 22, 721-724.

MacPherson, G.J., Davis, A.M., Zinner, E.K., 1995. The distribution of aluminium-26 in the early solar system-A reappraisal. *Meteoritics*, 30, 365-386.

Markowski, A., Quitte, G., Halliday, A.N., et al., 2006. Tungsten isotopic compositions of iron meteorites: Chronological vs. cosmogenic effects. *Earth and Planetary Science Letters*, 242, 1-15.

Marsh, B., 1988. Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization I.Theory. *Contribution to Mineralogy and Petrology*. 99, 277-291.

McCoy, T.J., Keil, K., Clayton, R.N., et al., 1996. A petrologic, chemical, and isotopic study of Monument Draw and comaprison with other acapulcoites: Evidence for formation by incipient partial melting. *Gechimica and Cosmochimica Acta*, 60, 2681-2708.

McCoy, T.J., Keil, K., Clayton, R.N., et al., 1997. A petrologic and isotopic study of lodranites : Evidence for early formation as partial melt residues from heterogeneous precursors. *Gechimica and Cosmochimica Acta*, 61, 623-637.

McCoy, T.J., Keil, K., Muenow, D.W., and Wilson, L., 1997. Partial melting and melt migration in the acapulcoite-lodranite parent body. *Gechimica and Cosmochimica Acta*, 61, 639-650.

Mittlefehldt, D.W., Lindstrom, M.M., Bogard, D.D., Garrison, D.H., and Field, S.W., 1996. Acapulco- and Lodran-like achondrites: Petrology, geochemistry, chronology, and origin. *Gechimica and Cosmochimica Acta*, 60, 867-882.

Monnereau, M., Toplis, M.J., Baratoux, D., Guignard J., 2011. Thermal constraints on accretion of the H-chondrites parent body. In preparation.

Munir, Z., Anselmi-Tamburini, U., Ohyanagi, M., 2006: The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science*, 41, 763-777, doi: 10.1007/s10853-006-6555-2.

Mysen, B.O. & Richet, P. (2005): *Developments in geochemistry 10. Silicate glasses and melts: Properties and structure*. Elsevier ed., Amsterdam, 544 p.

Nermond, S., *Etude expérimentale de la recristallisation statique et de la cinétique de croissance de l'olivine*, PhD, Université de Paris VII, 1994.

Nes, E., Ryum, N., Hunderi, O., 1985. On the Zener drag. *Acta Metall.* 33, 11-22.

Nichols, S.J., Mackwell, S.J., 1991. Grain Growth in Porous Olivine Aggregates. *Phys. Chem. Miner.* 18, 269-278.

Nygren, M., 2007: SPS Processing of Nano-Structured Ceramics. *Journal of Iron and Steel Research*, 14, 99-103, doi: 10.1016/S1006-706X(08)60060-6.

Ohtani, H., Hasebe, M., Nishizawa, T., 1984: Calculation of Fe-C, Co-C and Ni-C phase diagrams. *Transactions ISIJ*, 24, 857-864.

Ohuchi, T., Nakamura, M., 2007. Grain growth in the system forsterite-diopside. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 160, 1-21.

Park, Y., and Hanson, B., 1999. Experimental investigation of Ostwald-ripening rates of forsterite in the haplobasaltic system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 90, 103-113.

Peterson, N.L., 1981. Grain boundary structure and kinetics, Ed. R. Balluffi, ASM, Metals Park, Ohio.

Pupier, E., Duchene, S., and Toplis, M.J., 2008. Experimental quantification of plagioclase crystal size distributions during cooling of a basaltic liquid. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155, 555-570.

Randle, V., Horton, D., 1994. Grain growth phenomena in Nickel. *Scr. Mater.* 31, 891-895.

Randle, V., Rios, P.R., Hu, Y., 2008. Grain growth and twinning in nickel. *Scr. Mater.* 58, 130-133.

Ratke, L., Uffelman, D., Bender, W., Voorhees, P.W., 1995. Theory of Ostwald ripening due to a second-order reaction. *Scripta Metall. Mater.*, 33, 363-367.

Reis, J. & Chaim, R., 2007: Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics: Particle coarsening and grain growth effects. *Materials Science and Engineering A*, 491, 356-363.

Renner, J., Evans, B., Hirth, G., 2002. Grain growth and inclusion formation in partially molten carbonate rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 142, 501-514.

Rubin, A.E., 1984. Coarse-grained chondrule rims in type 3 chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 48, 1779-1789.

Rubin, A.E., 1999. Formation of large metal nodules in ordinary chondrites. *J. Geophys. Res.* 104, 30799-30804.

Rubin, A.E., Ulf-Moller, F., Wasson, J.T., Carlson, W.D., 2001. The Portales Valley meteorite breccia: Evidence for impact-induced melting and metamorphism of an ordinary chondrite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta.* 65, 323-342.

Rubin, A;E., 2000. Petrologic, geochemical, and experimental constraints on models of chondrule formation. *Earth Sci. Rev.*, 50, 3-27.

Rubin, A;E., 2003. Chromite-plagioclase assemblages as a new shock indicator; implications for the shock and thermal histories of ordinary chondrites. *Geochim. cosmochim. Acta* 67, 2695-2709.

Sahagian, D.L., Proussevitch, A.A., 1998. 3D particle size distributions from 2D observations: stereology for natural applications. *J. Volca. Geoth. Res.* 84, 179-196.

Saiki, K., Laporte, D., Vielzeuf, D., Nakashima, S., Boivin, P., 2003. Morphological analysis of olivine grains annealed in an iron-nickel matrix: Experimental constraints on the origin of pallasites and on thermal history of their parent bodies. *Meteorit. Planet. Sci.* 38, 427-444.

Saltikov, S.A., 1967. The determination of the size distribution of particles in an opaque material from a measurement of the size distribution of their sections. In H. Elias, Ed. *Proceedings of the Second International Congress for Stereology.* pp. 163-173. Springer-Verlag, Berlin.

Scott, E.R.D., Wasson, J.T., 1975. Classification and Properties of Iron Meteorites, *Reviews Geophys. Space Phys.* 13, 527-546.

Sears, D.W., and Dodd, R.T., 1988. Overview and Classification of Meteorites, *Reviews Geophys. Space Phys.*, 13, 527-546.

Sears, D.W.G., Grossman, J.N., Melcher, C.L., 1982. Chemical and physical studies of type 3 chondrites_I: metamorphism related studies of antartic and other type 3 ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2471-2481.

Sears, D.W.G., Grossman, J.N., Melcher, C.L., Ross, L.M., Mills, A.A., 1980. Measuring metamorphic history of unequilibrated ordinary chondrites. *Nature*, 287, 791-795.

Sears, D.W.G., Hasan, E.A., Batchelor, J.D., Lu, J., 1991. Chemical and physical studies of type 3 chondrites_XI: Metamorphism, pairing, and brecciation of ordinary chondrites. *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.*, vol.21, pp. 493-512.

Shen, Z. & Nygren, M., 2005: Microstructural prototyping of ceramics by kinetic engineering: Applications of spark plasma sintering. *Chemical Record*, 5, 173-184, doi: 10.1002/tcr.20043.

Slater-Reynolds, V., McSween, H.Y., 2005. Peak metamorphism in type 6 ordinary chondrites: An evaluation of pyroxene and plagioclase geothermometry. *Meteoritics and Planetary Science*, 40, 745-754.

Smith, C.S., 1948. Grains phases and interfaces: an interpretation of microstructure. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 175, 15-51.

Srolovitz, D.J., Anderson, M.P., Sahni, P.S., Grest, G.S., 1984. Computer simulation of grain growth-II. Grain size distribution, topology, and local dynamics. *Acta Mater.* 5, 793-802.

Srolovitz, D.J., Grest, G.S., Anderson, M.P., 1985. Computer simulation of grain growth 5: abnormal grain growth. *Acta Metall.* 33, 2233-2247.

Stöffler D., Keil K., and Scott E. R. D., 1991 Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 3845–3867.

Sugimoto, T., 1978. Kinetics of reaction-controlled Ostwald ripening of precipitates in the steady state. *J. Colloid. Interface Sci.* 65, 369-377.

Svodoba, J., and Riedel, H., 1992. Pore-boundary interactions and evolution equations for porosity and the grain size during sintering. *Acta Metall. Mater.*, 40, 2829-2840.

Takajo, S., Kaysser, W.A., Petzow, G., 1984. Analysis of particle growth by coalescence during liquid phase sintering. *Acta Metall.* 32, 107-113.

Takayama, T., Wey M.Y., Nishizawa, T., 1982. Grain growth in dual-phase steel. *Tetsu-To-Hagane*. 68, 1016-1023.

Tiwari, D., Basu, B., Biswas, K. (2009): Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering. *Ceramics International*, 35, 699-708, doi: 10.1016/j.ceramint.2008.02.013.

Toplis, M.J. & Dingwell, D.B. (2004): Shear viscosities of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquids: Implications for the structural role of Alumina and the degree of polymerization of synthetic and natural aluminosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 5169-5188, doi: 10.1016/j.gca.2004.05.041.

Trieloff, M., Jessberger, E.K., Herrwerth, I., et al., 2003. Structure and thermal history of the H-chondrite parent asteroid revealed by thermochronometry. *Nature*. 422, 502-506.

Underwood, E.E., 1970. Quantitative stereology. Addison-wesley, reading, MA.

Van Schmus, W.R., Ribbe, P.H., 1969. Composition of phosphate minerals in ordinary chondrites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 33, 637-640.

Von Bargen, N., Waff, H.S., 1986. Permeabilities, interfacial areas and curvatures of partially molten systems: results of numerical computations of equilibrium microstructures. *Journal of Geophysical Research*, 91, 9261-9276.

Voorhees, P.W., 1985. The theory of Ostwald ripening. *Journal of Statistical Physics*, 38, 231-251.

Voorhees, P.W., 1992, Ostwald ripening of two-phase mixtures. *Annual Review of Materials Science*, 22, 197-215.

Voorhees, P.W., and Glicksman, M.E., 1984. Ostwald ripening during liquid phase sintering-Effect of volume fraction on coarsening kinetics. *Metallurgical Transactions A*, 15A, 1081-1088.

Wagner, C., 1961. Theorie der alterung von niederschlagen durch umlosen (Ostwald reifung). *Z. Elektrochem*, 65, 581-591.

Wang, Y., Lesher, C., Fiquet, G., et al., 2011. In situ high-pressure and high-temperature X-ray microtomographic imaging during large deformation: A new technique for studying mechanical behavior of multiphase composites. *Geosphere*, 7, 40-53.

Wang, Z., Matsumoto, M; Abe, T., et al., 2000. Densification of Al_2O_3 powder using spark plasma sintering. *Journal of Materials Research*, 15, 982-987.

Wegner, M.W., Christie, J.M., 1976. Chemical etching of dislocations in forsterite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 59, 131-140.

Wegner, M.W., Christie, J.M., 1985. General chemical etchants for microstructures and defects in silicates. *Phys. Chem. Min.* 12, 90-92.

Weisberg, M.K., McCoy, T.J., Krot, A.N., 2006. Systematics and evolution of meteorite classification. In *Meteorites and early solar system. II.* pp. 19-52.

Wlotzka F., 1993. A weathering scale for the ordinary chondrites (abstract). *Meteoritics*, 28, 460.

Wlotzka F., Jull A. J. T., and Donahue D. J., 1995. Carbon-14 terrestrial ages of meteorites from Acfer, Algeria. In *Meteorites from Cold and Hot Deserts*, pp. 72–73. LPI Tech. Rpt. 95-02, Lunar and Planetary Institute, Houston.

Woolfson, M.M., 1993. The Solar System - its Origin and Evolution, Q. J. R. astr. Soc. 34, 1-20.

Yamazaki, Y., Kato T., Ohtani E., Toriumi M., 1996. Grain growth rates of MgSiO_3 preovskite and periclase under lower mantle conditions. Science. 274, 2052-2054.

Yoneda, E.D., and Grossman, L., 1995. Condensation of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ liquids from cosmic gases, Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, 3413-3444.

Yoshino, T., Watson, E.B., 2005. Growth kinetics of FeS melt in partially molten peridotite: An analog for core-forming processes. Earth Planet. Sci. Lett. 235, 453-468.

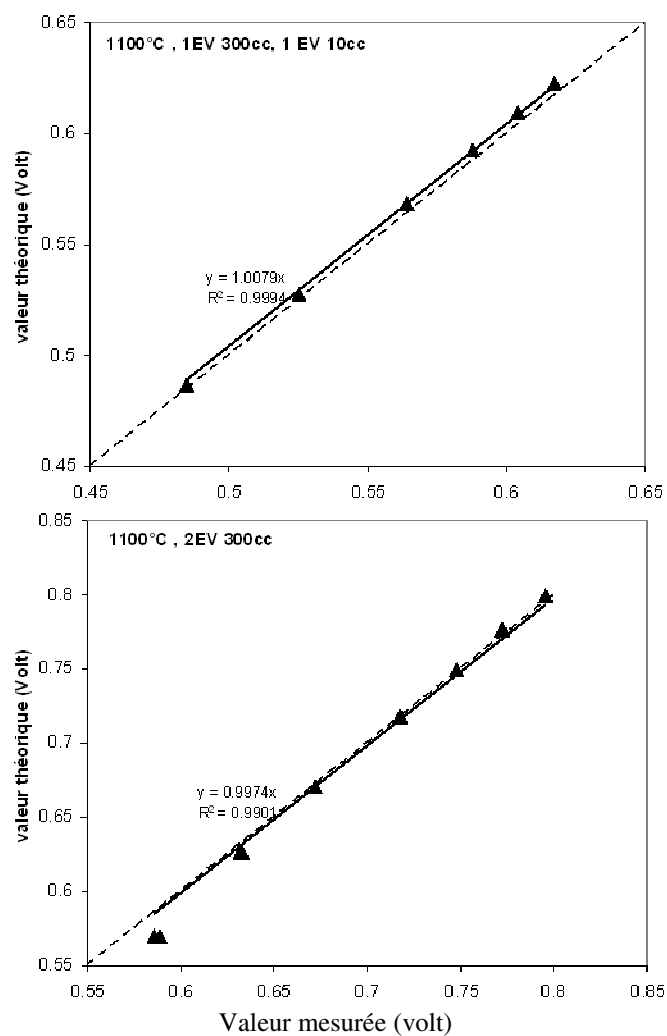
Zhu, W. Gaetani, G., A., Fosseis, F., et al, 2011. Microtomography of partially molten rocks : Three-dimensional melt distribution in mantle peridotite. Science, 332, 88-91.

Annexes

Annexes

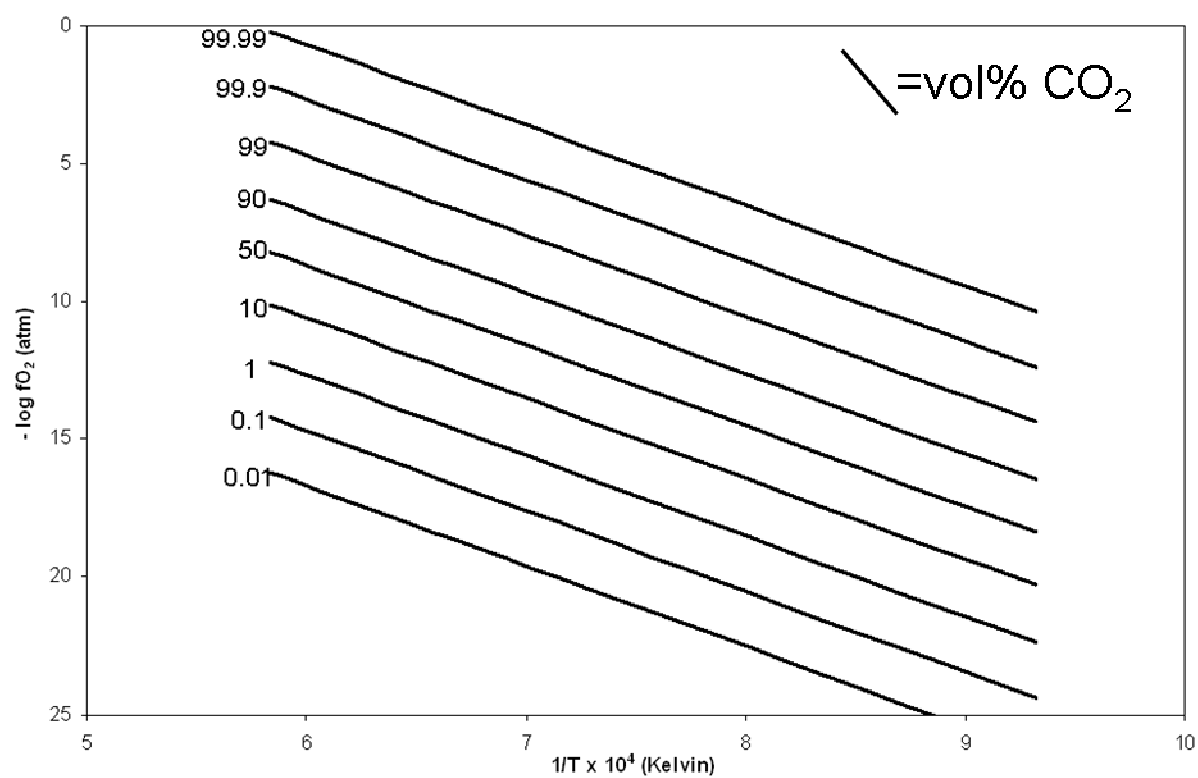
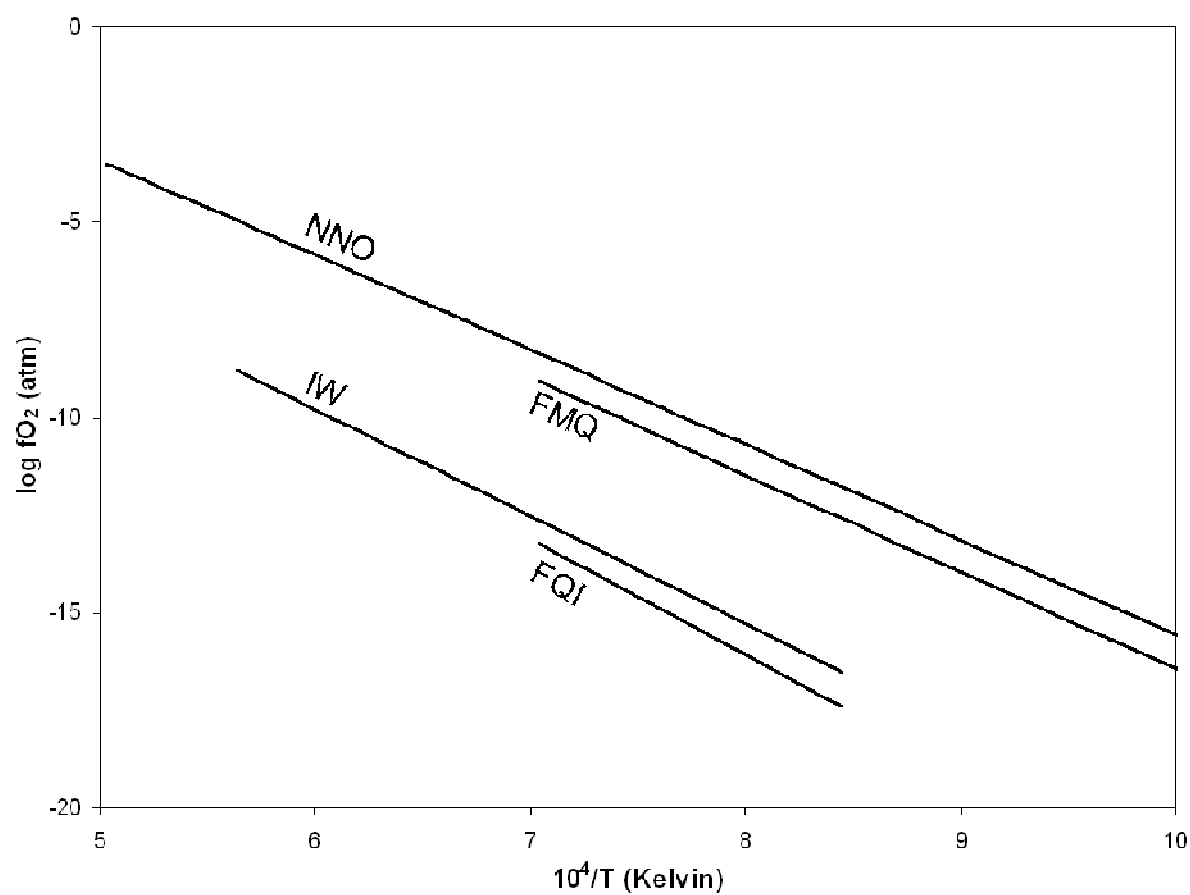
<u>Annexe 1</u> : Calibration de la fO_2 dans le four par la sonde « zircon »	283
<u>Annexe 2</u> : Tampons utilisés et abaques de fO_2 par les mélanges CO/CO ₂	285
<u>Annexe 3</u> : Méthode de traitement d'images pour l'analyse des tailles de grains	287
<u>Annexe 4</u> : Correction effet de coupe 2D→3D	289
<u>Annexe 5</u> : Article sur les méthodes de frittage, paru dans EJM, 2011	295
<u>Annexe 6</u> : Article en co-auteurs sur la modélisation thermique du corps parent des chondrites de type H	305

Annexe 1 : Calibration du four en fO₂ via la sonde Zircone

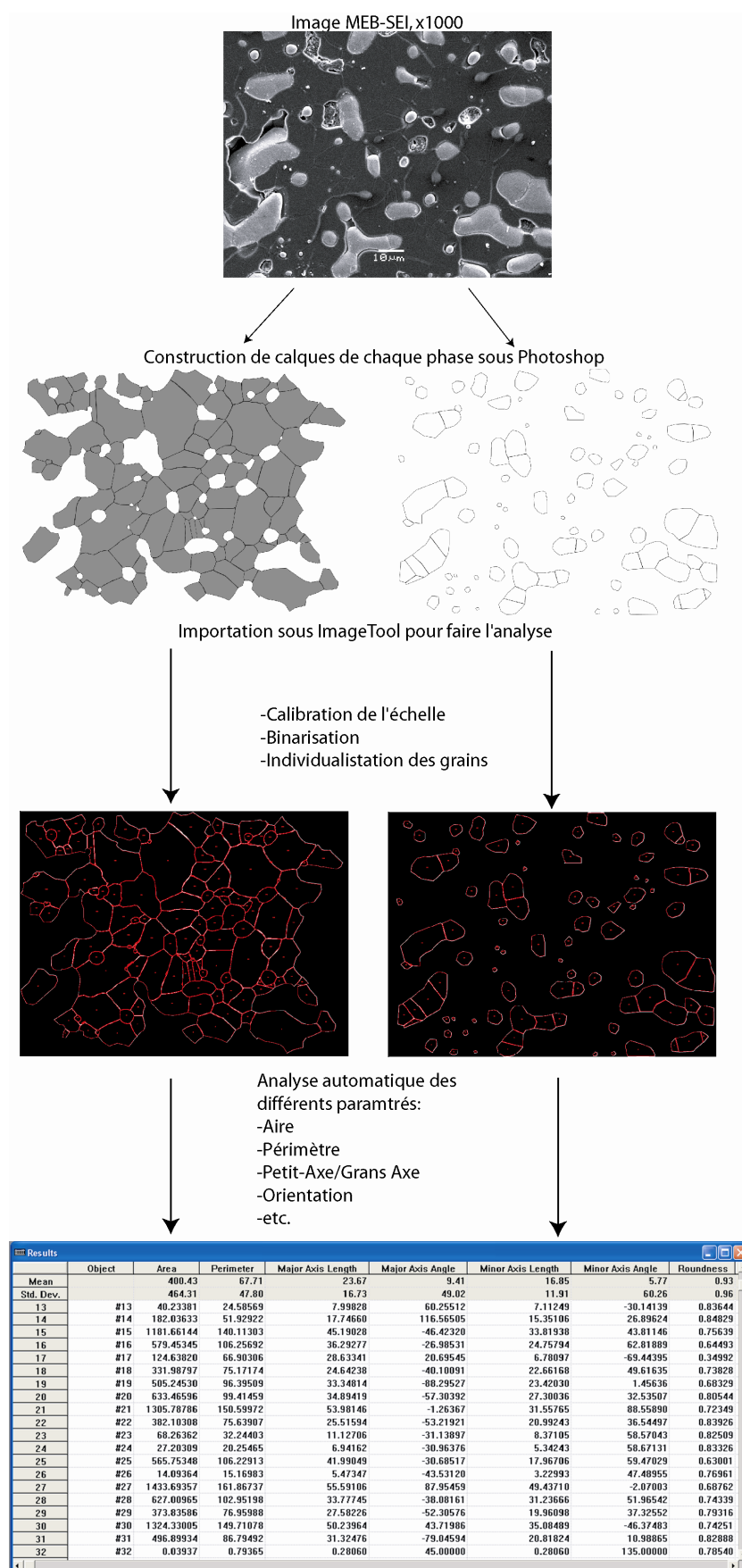


Les mesures de fO₂ par la sonde « zircone » pour différentes proportions de CO/CO₂ sont en bonne accord avec les valeurs théoriques déterminées par la thermodynamique.

Annexe 2 : les tampons utilisés et abaques de mélanges CO/CO₂



Annexe 3 : Méthode de traitement d'images et d'analyse des tailles de grains



Annexe 4 : Correction effet de coupe 2D→3D

Calculs des coefficients de correction de l'effet de coupe dans le cas d'un « polydispersal system » : Grains de différentes tailles mais de même forme. Ces calculs sont basés sur les travaux de Sahagian & Prousevitich, A.A., 1998.

Pour caractériser le type de croissance, normale vs. anormale, on utilise une représentation logarithmique. Dans ce cas là, les classes sont de plus en plus grandes : on parle de classes géométriques :

Pour des sphères, on définit la fréquence

$$\phi(r) = \frac{r}{\sqrt{R^2 - r^2}}.$$

Ainsi la probabilité de section est d'un grain est exprimée :

$$P(r_1 < r < r_2) = \frac{1}{R} \left(\sqrt{R^2 - r_1^2} - \sqrt{R^2 - r_2^2} \right)$$

Et donc, par exemple, le nombre de grains appartenant à la première classe se calcule :

$$N_{vi} = \frac{1}{P_1 \overline{H'_i}} \left(N_{Ai} - \sum_{j=1}^{i-1} P_{j+1} \overline{H}_{j+1} N_{v(i-j)} \right)$$

Où

$$N_{vi} = \frac{1}{\overline{H'_i}} \left(\alpha_1 N_{Ai} - \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{j+1} N_{A(i-j)} \right)$$

Où

$$\alpha_i = \frac{1}{P_1} \left(\alpha_1 P_i - \sum_{j=1}^{i-2} \alpha_{j+1} P_{i-j} \right). \alpha_i \text{ représentent les coefficients de conversions entre le}$$

nombre de grains, pour une taille donnée (i renseigne sur la classe $r_{i-1} < r_i < r_{i+1}$) par unité de volume (N_{vi}) et le nombre de grains mesurées par unité de surface (N_{ai}). Dans notre cas, 20 classes sont définies entre $d/d_m=0.1$ et $d/d_m=10$, chaque classe étant $10^{0.1}$ plus grande que la précédente. Ainsi, on obtient les coefficients suivants :

Nombre de classes	Bornes de l'intervalle	Probabilité P pour une sphère	Coefficients de conversion α
1	10.0-7.94	0.607	1.65
2	7.94-6.31	0.168	0.46
3	6.31-5.01	0.090	0.12
4	5.01-3.98	0.052	0.04
5	3.98-3.16	0.031	0.02
6	3.16-2.51	0.019	0.01
7	2.51-2.00	0.012	0.00
8	2.00-1.58	0.007	0.00
9	1.58-1.26	0.005	0.00
10	1.26-1.00	0.003	0.00
11	1.00-0.79	0.002	0.00
12	0.79-0.63	0.001	0.00
13	0.63-0.50	0.001	0.00
14	0.50-0.40	0.000	0.00
15	0.40-0.32	0.000	0.00
16	0.32-0.25	0.000	0.00
17	0.25-0.20	0.000	0.00
18	0.20-0.16	0.000	0.00
19	0.16-0.13	0.000	0.00
20	0.13-0.10	0.000	0.00

Pour caractériser le mécanisme de croissance, on utilise la distribution des tailles de grains où cette fois les classes de (d/d_m) sont définies entre 0 et 5, chacune valant 0.1. Dans ce cas, on parle de classes linéaires et le calcul de conversion pour calculer le nombre de grains par unité de volume pour une taille donnée est beaucoup plus compliqué et calculé de la façon suivante :

$$N_{vi} = \frac{1}{P_{i,1} \overline{H}'_i} \left(N_{Ai} - \sum_{j=1}^{i-1} P_{i,j+1} \overline{H}'_{j+1} N_{v(i-j)} \right)$$

Ou

$$N_{vi} = \frac{1}{\overline{H}'_i} \left(\alpha_{i1} N_{Ai} - \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{i,j+1} N_{A(i-j)} \right)$$

Dans ce cas, toutes les probabilités doivent être recalculées pour chaque classe et le calcul de α_i devient beaucoup plus complexe et nécessite le calcul d'un opérateur intermédiaire μ_{ij} .

Dans notre cas, on a calculé tous ces paramètres pour 50 classes de 0.1 pour des $0 < (d/d_m) < 5$ dont voici une partie des données.

Calcul des Pij

# classe	intervalle	1	2	10	15	20	21	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	50
1	5							0.013	0.012	0.011	0.011	0.010	0.010	0.009	0.008	0.008	0.007	0.007	0.007	0.006	0.006	0.005	0.005	0.004	0.004	0.003			
2	4.9							0.012	0.012	0.011	0.011	0.010	0.009	0.009	0.008	0.008	0.007	0.007	0.006	0.006	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.003			
3	4.8							0.012	0.012	0.011	0.010	0.010	0.009	0.009	0.008	0.008	0.007	0.007	0.006	0.006	0.005	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003			
4	4.7							0.012	0.012	0.011	0.010	0.010	0.009	0.009	0.008	0.007	0.007	0.006	0.006	0.005	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003			
5	4.6							0.012	0.011	0.011	0.010	0.010	0.009	0.008	0.008	0.007	0.007	0.006	0.006	0.005	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002		
6	4.5							0.012	0.011	0.011	0.010	0.009	0.009	0.008	0.008	0.007	0.006	0.006	0.005	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002			
7	4.4							0.012	0.011	0.011	0.010	0.009	0.009	0.008	0.007	0.007	0.006	0.006	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002	0.001			
8	4.3							0.012	0.011	0.010	0.010	0.009	0.008	0.008	0.007	0.006	0.006	0.005	0.005	0.004	0.004	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001			
9	4.2							0.012	0.011	0.010	0.009	0.009	0.008	0.007	0.007	0.006	0.006	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000		
10	4.1							0.012	0.011	0.010	0.009	0.009	0.008	0.007	0.006	0.006	0.005	0.005	0.004	0.003	0.003	0.002	0.001	0.001	0.000				
11	4							0.011	0.011	0.010	0.009	0.008	0.008	0.007	0.006	0.005	0.005	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002	0.001	0.000					
12	3.9							0.011	0.010	0.009	0.009	0.008	0.007	0.006	0.006	0.005	0.004	0.004	0.003	0.002	0.002	0.001	0.000						
13	3.8							0.011	0.010	0.009	0.008	0.008	0.007	0.006	0.005	0.005	0.004	0.003	0.002	0.002	0.001	0.000							
14	3.7							0.011	0.010	0.009	0.008	0.007	0.006	0.006	0.005	0.004	0.003	0.003	0.002	0.001	0.000								
15	3.6							0.010	0.009	0.008	0.008	0.007	0.006	0.005	0.004	0.004	0.003	0.002	0.001	0.000									
16	3.5							0.010	0.009	0.008	0.007	0.006	0.005	0.005	0.004	0.003	0.002	0.001	0.000										
17	3.4							0.010	0.009	0.008	0.007	0.006	0.005	0.004	0.003	0.002	0.001	0.000											
18	3.3							0.009	0.008	0.007	0.006	0.005	0.004	0.003	0.002	0.001	0.000												
19	3.2							0.009	0.008	0.006	0.005	0.004	0.003	0.002	0.001	0.000													
20	3.1							0.008	0.007	0.006	0.005	0.004	0.003	0.002	0.001														
21	3							0.007	0.006	0.005	0.004	0.003	0.002	0.001															
22	2.9							0.007	0.005	0.004	0.003	0.002	0.001																
23	2.8							0.006	0.005	0.003	0.002	0.001																	
24	2.7							0.005	0.003	0.002	0.001																		
25	2.6							0.004	0.002	0.001																			
26	2.5							0.002	0.001																				
27	2.4							0.001																					
28	2.3																												
29	2.2																												
30	2.1																												
31	2																												
35	1.6																												
40	1.1																												
50	0.1																												

Calcul des μ_{ij}

# classe	intervalle	7	2	10	15	20	21	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	50
1	5							0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	4.9							0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	4.8							0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4	4.7							0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5	4.6							0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
6	4.5							0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
7	4.4							0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8	4.3							0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
9	4.2							0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10	4.1							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
11	4							0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
12	3.9							0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
13	3.8							0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
14	3.7							0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	3.6							0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
16	3.5							0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
17	3.4							0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
18	3.3							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
19	3.2							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
20	3.1							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
21	3							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
22	2.9							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
23	2.8							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
24	2.7							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
25	2.6							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
30	2.1							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
31	2							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
35	1.6							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
40	1.1							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
50	0.1							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Calcul des α_{ij}

# classe	intervalle	1	2	10	15	20	21	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	50
1	3																												
10	3																												
26	2.5																												
27	2.4																												
28	2.3																												
29	2.2							0.004																					
30	2.1							0.003	0.003																				
31	2							0.003	0.003	0.003																			
32	1.9							0.003	0.003	0.003	0.002																		
33	1.8							0.003	0.003	0.002	0.002	0.002																	
34	1.7							0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002																
35	1.6							0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002															
36	1.5							0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001														
37	1.4							0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001													
38	1.3							0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001												
39	1.2							0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001											
40	1.1							0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001										
41	1							0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001									
42	0.9							0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000								
43	0.8							0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000							
44	0.7							0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000						
45	0.6							0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000					
46	0.5							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000			
47	0.4							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
48	0.3							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
49	0.2							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
50	0.1							0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Annexe 5 : article “Dense fine-grained aggregates prepared by spark plasma sintering (SPS), an original technique in experimental petrology”, 2011. In *EJM*, 23, 323-331

Eur. J. Mineral.
2011, 23, 323–331
Published online March 2011

This paper was presented at the EMPG XIII
symposium in Toulouse, France (April 2010)

Dense fine-grained aggregates prepared by spark plasma sintering (SPS), an original technique in experimental petrology

JÉRÉMY GUIGNARD^{1,2,3,*}, MISHA BYSTRICKY^{1,2,4} and FRÉDÉRIC BÉJINA^{1,2,4}

¹ Université de Toulouse; UPS–OMP; IRAP; Toulouse, France

*Corresponding author, e-mail: guignard@ntp.obs-mip.fr

² CNRS; IRAP; 14, Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

³ DTP–CNRS, Université de Toulouse, OMP, Toulouse, France

⁴ LMTG–CNRS, Université de Toulouse, OMP, Toulouse, France

Abstract: We have fabricated dense polyphase mixtures (silicate and oxide minerals, metal, and silicate melt) by Spark Plasma Sintering (SPS), a technique that has only recently been applied to silicates. We describe the SPS method and some of the characteristics of sintered specimens of forsterite, forsterite + MgO, forsterite + metal (Ni or Fe) and forsterite + metal + silicate melt. We show that SPS is a very efficient method to quickly prepare dense (>99 %) polyphase aggregates with homogeneous microstructures (well distributed phases, narrow grain size distributions, polygonal grain boundaries, . . .) and small grain sizes with little or no grain growth during sintering. We observe the development of slight Shape Preferred Orientations (SPO), especially for the metal phases, due to the very simple setup we used here. Overall, SPS offers substantial advantages over traditional sintering techniques, making it perfectly suitable for experimental studies in Earth sciences, in particular those involving kinetic processes.

Key-words: spark plasma sintering, hot-pressing, aggregates, polycrystal, Earth-related materials, silicate, forsterite.

1. Introduction

Experimental studies in Earth sciences often require dense polycrystalline samples with precise compositions and controlled grain sizes. As studies increasingly focus on assemblages that are more representative of natural rocks, the need for polyphase aggregates with specific phase volume ratios and homogeneous phase distributions becomes more pressing. This growing need is particularly obvious in high pressure research which has been thriving in the past two decades, for instance in efforts to synthesize high-pressure phases.

Additionally, producing polycrystalline aggregates with a small average grain size, below a few micrometers, is essential when investigating grain growth and kinetic processes. For materials that are not refractory, such samples can be obtained from micrometer-size starting powders using conventional hot-pressing techniques. However, when it comes to silicates the sintering temperature is often too high to maintain a small grain size during densification. A possible approach is to synthesize fine-grained mineral aggregates from nano-size oxide powders by vacuum sintering (Koizumi *et al.*, 2010). When the phases are difficult to synthesize from nanopowders, one has to find a technique that allows sintering at high temperature but for short durations to avoid grain growth. Two such

techniques have been developed in the past few years in material sciences, spark plasma sintering (SPS, *e.g.*, Munir *et al.*, 2006; Grasso *et al.*, 2009; Hungria *et al.*, 2009) and more recently high frequency induction heated sintering (Kim *et al.*, 2007).

SPS is a powerful method for obtaining dense ceramics with controlled sub-micrometer grain sizes (*e.g.*, Nygren, 2007). Important advantages over conventional sintering techniques include a low sintering temperature, a short soaking time, a short total preparation and run time in producing dense pellets, and the possibility to produce samples with large sizes and/or specific geometries. The technique is increasingly applied to form dense nano-materials, but has rarely been used in Earth sciences (Béjina & Bystricky, 2009).

The purpose of the present paper was to test the applicability of the SPS technique to Earth-related materials. We have chosen to work with micrometer-size powders of different types of phases: silicates, oxides, metals, silicate melt. We have tested the SPS technique with different assemblages, and have decided to focus on our results on forsterite-bearing polyphase assemblages as representative examples of what can be accomplished with this technique. After describing the starting powders, we detail the SPS method and present results of SPS experiments designed to produce dense polyphase aggregates. Finally, we critically

discuss this sintering method and assess its potential as a new technique to produce good quality samples for experimentation in Earth sciences.

2. Experimental procedure

In order to test the ability of the SPS technique to sinter Earth-related polyphase aggregates, we prepared several powder mixtures containing various phases: forsterite (Fo) already described in Béjina & Bystricky (2009), Fo + MgO, Fo + metal (iron or nickel) and Fo + silicate melt + iron (labeled FSI in the remaining text). The powders were ground in a ball mill (Retsch MM200) using steel, WC or ZrO₂ jars (20–50 ml in size) and balls (8–12 mm diameter), with a powder to container volume ratio of about 1:4 to 1:3. The milling process typically consisted of three 10-minute periods at a frequency of 30 Hz, with manual mixing between each step. Grain size distributions were measured with a laser diffraction particle size analyzer (LS coulter 100Q, size detection range from 0.4 to 1000 µm). The preparation was slightly different depending on the mixtures, and each is described in details below.

2.1. Forsterite + MgO

Commercial forsterite (CERAC, Inc., 325 mesh, 99 % pure; grain size 0.4–40 µm with a mean value of 8 µm) and MgO (Merck, pro analysi; grain size 0.4–80 µm, mean value around 50 µm) powders were used as starting materials. The two components were ground separately in WC containers. One ball was placed in each 10 ml jar together with about 2.4 g of Fo or 1.6 g of MgO. A few drops of isopropyl-alcohol were added to forsterite to improve the milling process. Grinding resulted in powders with grain size distributions of about 0.4–10 µm (average 4.3 µm) and 0.4–8 µm (average 3 µm) for forsterite and MgO, respectively. The ground powders were dried in air at 1000 °C for 12 h. They were then weighed in various proportions (100:0, 80:20, . . . , 0:100 vol%) and stirred in alcohol in a glass beaker using an ultrasonic stirrer to insure proper mixing of the two components, and stored in an oven at 120 °C.

2.2. Forsterite + metal

We used the same starting Fo powder as described above, and commercial powders for Ni and Fe (GoodFellow, 99.8 % pure for Ni and >99 % pure for Fe). The grain size distributions for these metal powders were found to be multimodal for Ni with a mean value of 17 µm (1–70 µm range) and unimodal for Fe with a mean value of 8 µm (1–30 µm range).

The starting powders were first stored in an oven at around 100 °C for a few hours, a short enough time to avoid oxidation of the metallic phase. They were then weighed in the right proportions to obtain Fo + metal mixtures of 95:5 and 80:20 vol%. To reduce the grain

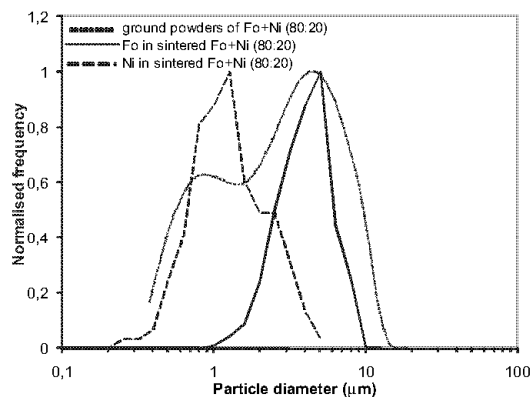


Fig. 1. Grain size distributions of ground powder of a mixture Fo + Ni (80:20) and of Fo and Ni in a sintered sample of the same composition. If each peak of the grain size distribution of the mixture is attributed to one phase (Ni and Fo), one can say that there is no substantial grain growth during SPS.

size and to homogeneously mix the phases, the mixtures were ground dry in batches of 1.5 g in steel jars and using steel balls (12 mm diameter) following the same procedure as for Fo and MgO powders. The grain size distribution of this ground Fo + metal powder was found to be bimodal with peaks around 0.8 and 5 µm (Fig. 1).

2.3. Forsterite + silicate melt + Fe (FSI)

We synthesized five compositions of silicate melts in equilibrium with forsterite along the 1400 °C isotherm in the Diopside (Di) – Anorthite (An) – Fo phase diagram: An₆₄Fo₃₆Di₀, An₅₁Fo₂₈Di₂₀, An₃₉Fo₂₁Di₄₀, An₂₄Fo₁₆Di₆₀ and An₀Fo₁₃Di₈₇. The melt was prepared from primary oxides (CaO, MgO, Al₂O₃ and SiO₂) with CaO and MgO obtained after calcination of, respectively, CaCO₃ and 4MgCO₃Mg(OH)₂·5H₂O between 800 and 1000 °C. The oxides were weighed in the right proportions and placed in a Pt crucible in a 1-atm furnace. Temperature was increased to 1450 °C as fast as possible and kept for 2 h. The silicate melt was then quenched by dropping the crucible in water, and the resulting glass was ground in an agate mortar. The procedure was repeated to insure chemical homogeneity of the glass.

Two types of FSI mixtures were prepared from the starting forsterite, the synthesized silicate glass and iron with volume proportions of 90:5:5 and 76:4:20. These three-phase mixtures were then milled in ZrO₂ jars and balls (8 mm diameter) under dry conditions.

2.4. Sintering procedure

The general principle of SPS is similar to that of conventional hot-pressing techniques, the main difference being the way the starting material is heated. One typically starts

with a powdered sample that is placed in a graphite die and is then pressed by two graphite pistons (WC can also be used for die and pistons for low temperature runs). Typically, cylindrical dies with an inner diameter of 8 mm are used, but almost any geometry is possible. The powder is first compacted manually in the die to avoid unnecessary displacement of the pistons during the SPS run. With the SPS system we used (SPS 2080 Sumitomo Coal Mining equipment – photos and details can be found in Galy *et al.*, 2008), the assembly is then placed on the sintering stage inside the water-cooled chamber in between two electrode punches. An illustration of the set-up is shown in Fig. 2. The atmosphere in the chamber can be either vacuum (~ 10 Pa), air, argon or nitrogen. Die and pistons used for the sintering are therefore under the chosen atmosphere. A confining pressure of 50–200 MPa (depending on die size and SPS system) is then applied to the powder. To raise temperature, a pulsed high DC current up to 8000 A is discharged between the two electrodes. The temperature can almost instantly rise to 1000–2500 °C by Joule effect; a fast ramp in temperature (typically between 1 and 5 minutes) is monitored by a Chino controller (Chino KP 1000), and temperature is measured by either a thermocouple or a pyrometer. As described by the

manufacturer (<http://www.scm-sps.com>), the sintering mechanism starts with the creation of a plasma (hence, the name of the technique) in the gap between grains enhancing the formation of “neck” bridging neighboring grains, followed by more conventional sintering processes. It is unclear whether a plasma indeed forms in between grains (Nygren, 2007), and the densification mechanisms usually proposed are the same as those described in more traditional hot-pressing techniques, *i.e.* grain boundary sliding accommodated by grain boundary diffusion and/or dislocation creep (*e.g.*, Bernard-Granger & Guizard, 2009; Bernard-Granger *et al.*, 2009; Gendre *et al.*, 2010).

The preparation of our SPS runs was identical for all samples. Approximately 0.5–0.7 g of Fo, Fo + MgO, Fo + metal or FSI powder was placed in a graphite die enclosed by two graphite pistons (Le Carbone Lorraine 2333). The inner (respectively outer) diameter of the die was 8 mm (respectively 25 mm). Before placing the powder and inserting the pistons, a graphite sheet (Papyex) was rolled inside the die to ensure perfect electrical contact between the pistons and the die.

The assembly was manually compacted and then placed in the chamber of the SPS machine. All of our runs were performed under a vacuum of about 10 Pa. When a metal phase was present in our powders, the chamber was flushed with argon prior to putting the whole assembly under vacuum, making the pumping process more efficient and helping prevent oxidation of the metal.

Sintering conditions were slightly different depending on the nature of the mixture and are reported in Table 1 (see also Fig. 3). During the sintering cycle, temperature was controlled by a high- T optical pyrometer, focused on a small 2.5 mm deep hole in the surface of the die. This implied that temperature was not measurable below 600 °C and also that it was likely a few tens of degrees higher in the center of the assembly than measured. Typically, force was first raised in 3–5 minutes to its target value of 5 kN (corresponding to 100 MPa for our 8 mm diameter samples) while temperature was maintained ≤ 600 °C. Then, temperature was increased to the sintering temperature (1200–1400 °C) in 1–3 minutes, and soaking was done for an additional 5–15 minutes. The force was maintained constant by a force actuator, allowing densification to be monitored by measuring piston displacement. After soaking, both P and T were slowly lowered to avoid fracturing in the aggregates. It is worth noting that an abrupt decrease of P and T to room conditions did not result in any visible microcracking in aggregates containing metal, probably because this latter phase is very soft.

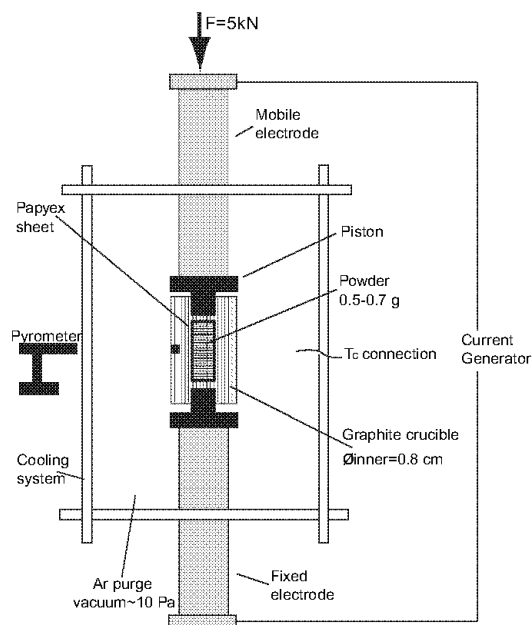


Fig. 2. Illustration of the SPS chamber. The whole chamber can be under vacuum, in air, or in an Ar or N atmosphere. The complete assembly includes two electrodes, two pistons and a die. The connection for a thermocouple is shown on the right side of the chamber, but none was used in our runs. Instead, temperature was monitored using a pyrometer which measured temperature in a small 2.5 mm hole in the graphite die.

2.5. Description of the SPS aggregates and preparation for microstructural observations

Our SPS end-products were pellets of about 8 mm in diameter and 3–4 mm in thickness. Pollution from the graphite assembly was clearly present after sintering and was first removed by sanding the samples down with SiC

Table 1. Experimental conditions and characteristics of our sintered samples.

Run number	Aggregates composition	T (°C), t^1 (minute)	Relative density (%)	Comments
AE109	Fo	1500.9	99.69	Starting powders, vacuum
AE110		1300.7	99.63	
AE111		1300.3	99.75	Ground powder, vacuum
AE112			99.91	
AE113	Fo + Fe (95:5)	1300.3	99.86	Ground powder, vacuum
AF188				
AG301				
AE114	Fo + Fe (80:20)		99.93	Ground powder, vacuum
AF189				
AG303				
AE115	Fo + Ni (95:5)	1300.3	99.67	Ground powder, vacuum
AF187				
AE116	Fo + Ni (80:20)		99.91	
AF186				
AH111	FS ^a I (90:5:5)	1300.3	99.30	Ground powder, Ar purge + vacuum
AG601	FS ^b I (90:5:5)		99.55	
AG602	FS ^c I (90:5:5)		99.40	
AH065	FS ^d I (90:5:5)	1300.3	99.44	
AH066				
AG603	FS ^e I (90:5:5)	1300.3	99.44	
AG605		1100.3	89.24	
AG302	FS ^c I (90:5:5)	1300.3	99.78	
AG604	FS ^f I (76:20:4)	1300.3	99.13	Ground powder, Ar purge + vacuum
AH112				
AH661		1200.3	99.82	
AH113		1200.3	99.91	
AH659	FS ^f I (76:20:4)	1250.3	99.42	
AH114				
AH660	FS ^f I (76:20:4)	1200.3	99.71	
AH657	FS ^g I (76:20:4)	1200.3	99.78	
AH656	FS ^h I (76:20:4)			

Notes: T , soaking temperature; t^1 , soaking duration.

^aMelt composition: $\text{An}_{64}\text{Fo}_{36}\text{Di}_{10}$.

^bMelt composition: $\text{An}_{51}\text{Fo}_{28}\text{Di}_{20}$.

^cMelt composition: $\text{An}_{39}\text{Fo}_{21}\text{Di}_{40}$.

^dMelt composition: $\text{An}_{24}\text{Fo}_{16}\text{Di}_{60}$.

^eMelt composition: $\text{An}_9\text{Fo}_{13}\text{Di}_{87}$.

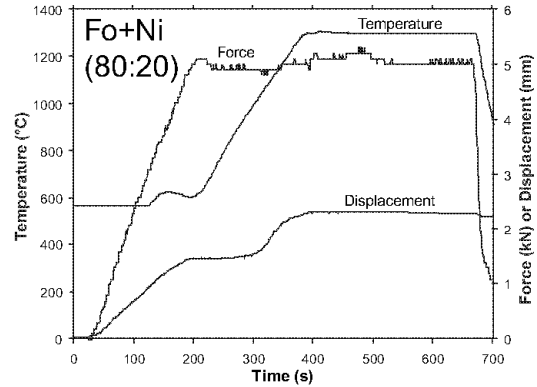


Fig. 3. Typical conditions of temperature (°C), force (kN) and displacement (mm) in our SPS runs (here for a two-phase specimen Fo + Ni (80:20)). The force is first increased in 3 minutes to 5 kN, and then temperature is raised from 600 to 1300 °C in about 3 minutes. Soaking lasts for 5 minutes before temperature and force are lowered to room conditions. Displacement, hence compaction, is monitored during the run.

grinding paper (grade 800). The remaining graphite, presumably present in the grain boundaries, was burned by heating the pellets at 1000 °C for a few hours in air for metal-free samples or in a CO/CO₂ controlled atmosphere under oxygen fugacities about 3 log units below the IW (respectively NNO) buffer, with samples placed on Fe (respectively Ni) foil for Fe-rich (respectively Ni-rich) samples. Except for metal + silicate aggregates, samples came out white from the furnace, suggesting that graphite was indeed burned.

Density of the graphite-free aggregates was measured using the Archimedes method in distilled water, and is typically above 99 % (see Table 1).

In order to observe the samples using light microscopy and scanning electron microscopy (SEM, model Jeol JSM 6360LV, and SEM-FEG, model Jeol JSM 6700F), we cut longitudinal slices through their cylinder axis. The sections were polished with alumina powders down to 0.3 µm for a total duration of 3 h (2 h at 0.3 µm). Finally, in order to reveal the grain boundaries, samples were thermally etched at high temperature (typically 100–150 °C below the sintering temperature) for 1 h either in air or under the same pO₂ conditions as above. Thermal etching has the advantage over acid-based etching that it does not fracture the grains nor create etch pits in the polished sections (Wegner & Christie, 1976, 1985). No thermal etching was performed on FSI samples in order to preserve the glass/melt texture in these samples.

3. Observations and results

Densities of sintered aggregates were found to be higher than 99 % of their theoretical values (Table 1), showing

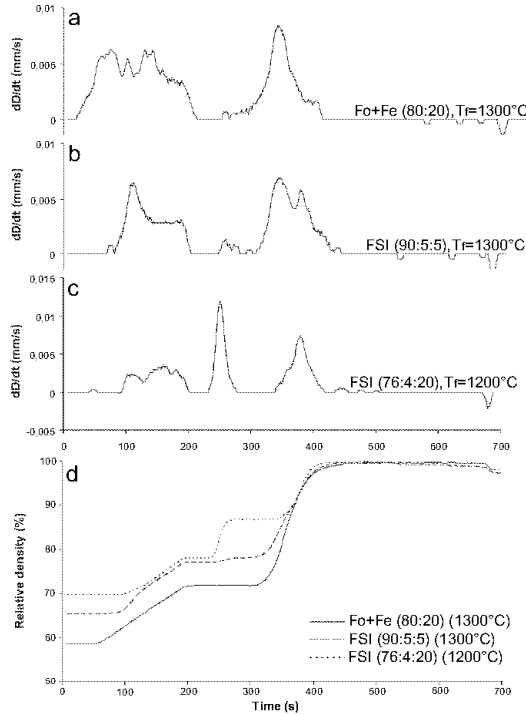


Fig. 4. Evolution of dD/dt , the time derivative of displacement, as a function of time for a two-phase (a) and two three-phase (b, c) specimens and their respective density variation (d) obtained using Equation (1). T_F is the soaking temperature. Compaction occurs in two steps for our two-phase samples (no melt present), but a third step appears when a melt fraction is added (FSI), probably because of melt migration during sintering.

that all samples are fully or nearly fully dense. Such high densities demonstrate the capabilities of SPS, but also show that we found the proper sintering conditions for our samples (Fig. 3). During the SPS runs, compaction was monitored by recording the piston displacement and its derivative with time. As one can see in Fig. 4, compaction happens in two steps (cold pressing + hot pressing) for our two-phase samples and in three steps when melt is present in the aggregate. As discussed in more details below, this additional step is probably due to glass (melt) migration when T increases.

Microstructural analysis (Fig. 5) shows that only a few pores are observable at the SEM scale. They appear as tiny black holes ($<1 \mu\text{m}$) and correspond to a proportion $\leq 0.5\%$. A few other holes, usually bigger, are also visible on the images and are due to grain plucking during polishing of polyphase aggregates. In polyphase specimens, phases are homogeneously distributed and their respective proportions are the same as in the starting material. Textures appear well equilibrated, with equant grains and many 120° triple junctions (Fig. 5). In FSI samples, silicate

melt does not seem to wet all Fo-Fo grain boundaries (Fig. 5d, inset) and does not wet many Fo-Fe or Fe-Fe grain boundaries (Fig. 5c). Well-equilibrated textures were also observed by Béjina & Bystricky (2009) in Fo and Fo + MgO samples. One Fo + Ni (80:20) sample sintered by SPS was subsequently annealed at 1440°C under reduced condition ($\log(fO_2)_{\text{NNO}} - 3$) for 21 days in order to induce grain growth (Fig. 5b). Grain growth was indeed observed for both phases, without any development of pores. In addition, density remained the same as prior to the annealing.

We compared the grain size distributions in the milled powders and in our sintered aggregates (Fig. 1). The grain size distribution of ground powders of Fo + Ni (80:20) (both phases were measured at once) is bimodal, with a range of $0.5\text{--}10 \mu\text{m}$. In the sintered aggregate Fo + Ni (80:20), the grain size distributions of Fo and Ni obtained from SEM images are both unimodal, with a mean grain size of 4 and $1 \mu\text{m}$ for Fo and Ni respectively. Note that the grain size estimates for Ni in the aggregate are more rugged because fewer grains could be measured. If each peak of the grain size distribution of the ground mixture is attributed to one of the two phases, comparison of powder and aggregate data shows that no grain growth occurs during the sintering. The same conclusion was made by Béjina & Bystricky (2009) for pure forsterite, implying that SPS is indeed a very efficient technique to sinter aggregates with small grain sizes.

Shape preferred orientations (SPO) in Fo + metal samples were measured for each phase from SEM images. Fig. 6 presents these results for sample Fo + Ni (95:5). One can see that the distribution of the ratio between the long (M) and the short grain axes (m) is unimodal for both forsterite and nickel (Fig. 6a, b). Both distributions approximately spread over the same range, with Ni presenting a mean value slightly smaller than that of Fo (about 1.4 compared to 1.6 M/m mean ratio). SPO can be detected by measuring the orientation of the long axis of each grain with respect to the compression direction. For both Fo and Ni we found fewer grains aligned along the compression direction. Indeed, the maximum frequency, respectively 17 and 26% for Fo and Ni, is reached for orientations between 0 and 10° (more or less perpendicular to compression) and the minimum (3 and 1%) for orientations close to 90° (parallel to compression). This can also be seen by reporting orientation as a function of M/m for both Fo (Fig. 6c) and Ni (Fig. 6d), where the population of grains having an orientation of 60° or more is scarce, especially for Ni. These observations suggest that a slight SPO has been acquired for Fo and for Ni, perhaps during the initial low-temperature pressing phase.

4. Discussion

Our results show that it is possible to sinter dense ($>99\%$) polycrystalline aggregates (Table 1) of mantle and meteorite analogs (Fo, Fo + MgO, Fo + metal and FSI) using the

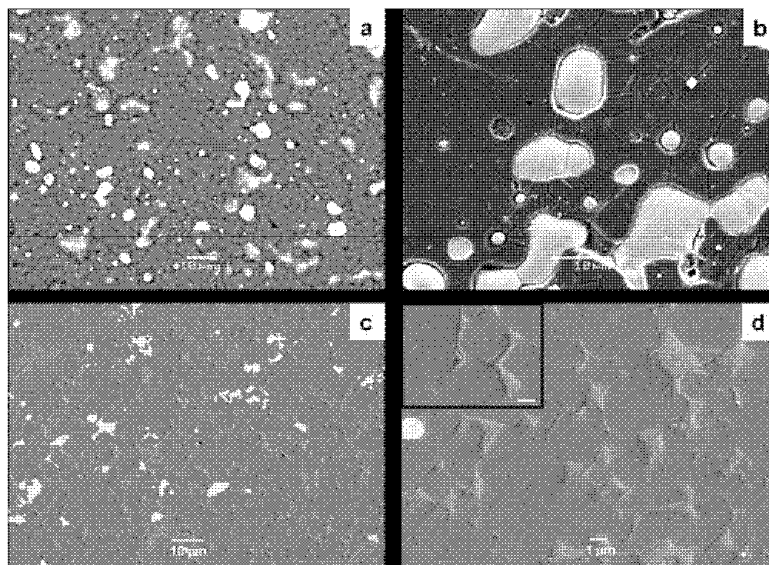


Fig. 5. SEM images of samples sintered by SPS. (a) Backscattered electron image of sintered Fo + Ni (80:20); (b) secondary electron image of sintered Fo + Ni (80:20) after an anneal of 21 days at 1440 °C; (c,d) light electron induced images of sintered FSI (76:20:4). The textural evolution of both Fo and Ni between (a) and (b) suggests grain growth during high-temperature annealing without any pore development. In (c) and (d), the phase distribution is homogeneous and one can see (*e.g.*, inset) that some but not all forsterite grain boundaries are underlined by the silicate melt.

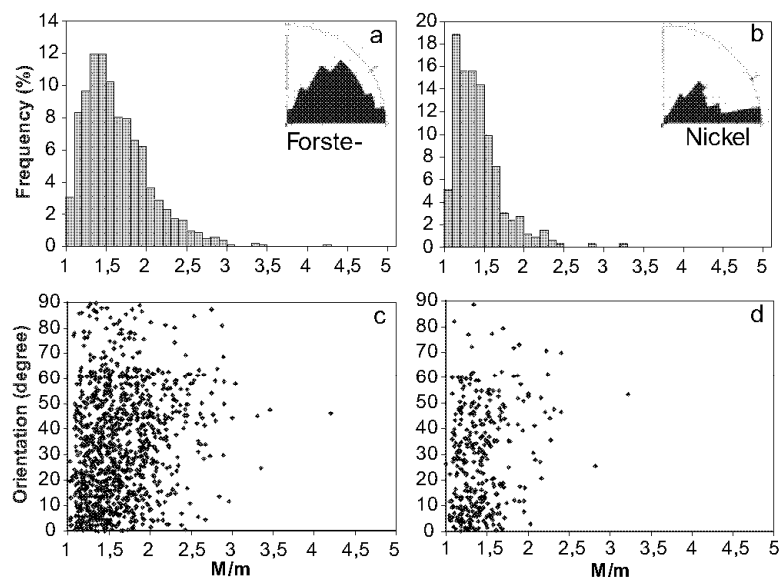


Fig. 6. (a–b) Distributions of the ratio of long (M) over short (m) grain axes for (a) forsterite and (b) nickel, with, in inset, the orientations of their long axes with respect to the compression direction ($= 90^\circ$). Note that nickel grains have a rounder shape (M/m closer to 1) than forsterite and are preferentially orientated perpendicular to the compression direction. (c–d) Long axis orientation *versus* M/m for (c) forsterite and (d) nickel.

spark plasma sintering technique. Measurement of the axial piston displacement and of its time derivative dD/dt as a function of heating duration (Fig. 3 and 4a–c) provides information on the evolution of densification during sintering. Noticeable differences are observed between different types of samples. In all cases, we observe large variations in dD/dt in the initial low-temperature pressing step (Fig. 4a, $0 < t < 220$ s, corresponding to conditions of 100 MPa and $T \leq 600$ °C) as well as at sintering conditions (Fig. 4a, 250 s $< t < 450$ s, at 100 MPa and soaking temperature). When silicate glass is added to the mixture, a third intermediate step appears during heating (Fig. 4b, c, 220 s $< t < 300$ s, 100 MPa, $T \sim 800$ – 900 °C). The magnitude of this step seems to be dependent on the proportion of silicate glass in the mixture: the higher the glass content, the more important the piston displacement.

Compaction and/or densification rate can be derived from these measurements by assuming a constant diameter of the specimen (8 mm) and using the equation for relative density:

$$\frac{\rho_t}{\rho_{Th}} (\%) = \frac{\rho_f}{\rho_{Th}} \times \frac{H_f}{H_t} \times 100 \quad (1)$$

where ρ_t is the calculated sample density at time t , ρ_{Th} and ρ_f are the theoretical and the measured (final) sample densities, H_t is sample height at time t , and H_f is final sample height. The evolution of relative density is shown in Fig. 4d for three types of samples (Fo + metal, FSI with 5 % melt, FSI with 20 % melt). Starting relative densities of about 60–70 % are those obtained after pressing the starting powders manually (~ 10 MPa), the presence of silicate glass resulting in green pellets that are more compact. During the low-temperature pressing stage (up to ~ 100 MPa), the relative density increases by about 5–10 %. For aggregates with a glass phase, high-temperature densification initiates during heating at around 800–900 °C. This temperature range is close to the glass transition temperature T_g (Mysen & Richet, 2005). For our compositions of silicate melt, T_g is typically in the range 880–910 °C (Chen, 2007). In Chen's study, T_g increases with the amount of MgO and decreases with the amount of CaO (see also Toplis & Dingwell, 2004). In our case, it is more difficult to distinguish a different T_g for each of the five compositions. Once T_g is reached, viscosity of the silicate glass decreases drastically below 10^{12} Pa s. As a result, the glass easily flows along grain boundaries (Fig. 4) and the porosity of such glass-bearing samples decreases by several percent. This intermediate sintering step is not observed for samples that do not contain a glass phase. Finally, for all compositions, the main sintering step occurs at temperatures of 1000–1300 °C (depending on starting powders and sintering conditions) with the relative density reaching values of more than 99 % within 100 to 150 s.

Grain sizes of the initial powders and soaking temperature are key parameters that control the final density of samples sintered by SPS. Clearly, the finer the starting grain sizes the more efficient the densification. Thus,

starting with finer grain sizes is a possible path towards a lower soaking temperature (Table 1) in order to further impede grain growth during the sintering process while still obtaining dense aggregates with equilibrated microstructures (Fig. 4 and 5). By contrast, it is difficult to avoid grain growth when sintering very fine-grained powders by conventional hot-pressing techniques in gas-medium or solid-medium apparatus. It is unclear whether this difference can be attributed to specific densification mechanisms (Bernard-Granger *et al.*, 2010) or whether it is simply due to much shorter heating durations in SPS runs. Indeed, bringing very fine-grained powders rapidly to the sintering temperature (180 s for the samples presented here, but soaking temperature can be reached in less than 60 s) likely facilitates densification in the early stages of the process by avoiding grain growth, which often occurs during the long heating times typically used in classical hot-pressing runs.

It is important to note that the sintered Fo + Ni aggregate that was subsequently annealed at 1 atm and 1440 °C for 21 days remained fully dense. Additionally, SEM observations showed microstructures suggesting the absence of sub-micrometer pore development in this sample (Fig. 5b). This is in stark contrast to high-temperature 1 atm experiments performed on aggregates hot-pressed in a gas-medium apparatus (*e.g.*, Nichols & Mackwell, 1991) or in a piston-cylinder (*e.g.*, Nermond, 1994), where significant pore development occurred, affecting grain growth processes. A possible explanation was the presence of sub-micrometer high pressure pores in the hot-pressed aggregates that may have expanded to pores several micrometers in size during the subsequent 1 atm anneals. Further annealing tests on samples sintered by SPS may help verify whether or not this problem can be entirely avoided by using SPS samples for grain growth experiments.

As mentioned in the previous section, our aggregates present a minor SPO for the metal phase and for forsterite. One has to keep in mind that SPO analyses (Fig. 6) have been made from large scale SEM images (magnitude $\times 1000$) in order to measure hundreds of grains and have consistent statistics. Therefore, measurements on the smallest objects (a few pixels in size) are subject to larger errors. On the other hand, these small grains only represent a fraction of the entire grain population, meaning that the slight SPO measured in our aggregates is a real feature. It is possible that metal grains (Fe or Ni) orient more easily around 0° (perpendicular to the compression direction) because they are more ductile than silicate grains (Fig. 6).

Finally, the presence of carbon in the SPS assembly raises questions on its possible effect on oxygen fugacity during sintering. We performed several SPS experiments under vacuum with either San Carlos olivine (10 % Fe) or magnesiowüstite (with FeO content ranging from 10 to 40 %). In the runs where the chamber was not purged with argon before creating a vacuum, these phases were oxidized. Therefore, the system was not buffered by C/CO which is below the IW buffer. By contrast, flushing the chamber with argon before creating a vacuum yielded samples with stable phases without any precipitates of metal or SiO₂. These observations were confirmed by

X-ray diffraction and by SEM imaging. More experiments are in progress in order to check the SPS technique on samples composed of silicates or oxides with higher Fe contents. A second aspect is the pollution caused by the incorporation of graphite in the grain boundaries during sintering. Heating metal-free sintered pellets at 1000 °C for a few hours caused the samples to turn white, suggesting that most of the graphite had been burnt. Thus the presence of graphite in grain boundaries is arguably a relatively minor issue. However, it is difficult to verify that no carbon was incorporated within the structure of minerals or metal alloys. Incorporating a few percent of carbon into the metallic phase (iron or nickel) would greatly decrease the melting point of the resulting alloy. For instance, the melting point of Ni_{99}C_1 is about 70–80 °C lower than pure nickel (Ohtani *et al.*, 1984). Neither melt nor metal droplets were observed in our sample Fo + Ni annealed for 21 days at 1440 °C (Fig. 5b), *i.e.* ~15 °C below the melting point of pure Ni, suggesting that very little to no carbon was incorporated into the metal phase. Nevertheless, although the incorporation of graphite into the grain boundaries during the SPS process is likely a minor issue, it remains undesirable as it may ultimately introduce a (very) small amount of porosity in the aggregates. Different experimental paths in order to limit carbon diffusion throughout the SPS assembly are possible such as enclosing the powders in a thick jacket or using nano-size powders to lower the sintering temperature to a few hundred degrees (Grossin *et al.*, 2010).

5. Conclusion

Béjina & Bystricky (2009) first showed that silicates can be sintered by SPS. Here, we went further to demonstrate that complex silicate-bearing materials, containing several phases of various compositions and nature, can also be successfully sintered into dense aggregates. Starting from micrometer-size powders, we obtained polycrystalline aggregates, with well equilibrated textures and showing little grain growth. This latter aspect, very important for studies involving grain growth kinetics, is one of the prime advantages of SPS. Despite the high sintering temperatures necessary for refractory materials such as forsterite, our aggregates maintained a grain size of only a few micrometers. This leads us to think that dense aggregates can be sintered at lower temperatures using nano size powders, yielding aggregates with even smaller grain sizes. Other advantages of SPS include the possibility to obtain large samples, the ease with which one can set up an experiment and its rapidity so that several samples can be prepared in a day. This makes SPS a very cost-effective technique. One of the main difficulties in this technique is the control of the temperature and the gradient of temperature across the assembly and/or powder. It appears that the temperature profile across the compact is strongly sensitive to both power input and thermal conductivity of the die and

powder (Tiwari *et al.*, 2009). In order to better constrain this temperature, tests need to be performed with a thermocouple close to the center of the cell assembly.

Introduced in Europe in 1998 (Shen and Nygren, 2005), the SPS method and our understanding of it are still improving. For example, the densification mechanisms are not fully understood (*e.g.*, Bernard-Granger & Guizard, 2009; Bernard-Granger *et al.*, 2009; Gendre *et al.*, 2010), few experiments have been made with dies other than graphite or using capsules to isolate the starting powder, etc. However, the fact that so many different types of materials have been successfully sintered, with average grain sizes varying from nanometers to tens of micrometers, shows how promising this technique is for the field of experimental Earth sciences and how much potential there is to unravel.

Acknowledgements: This research was supported by grants “SEdit 2008” and “ST 2009” from the Centre National de la Recherche Scientifique CNRS/INSU. The authors wish to thank C. Estournès, G. Rimbeaux and G. Chevalier of the Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF²) of the CIRIMAT laboratory (Univ. Paul Sabatier, Toulouse, France) where we performed our SPS experiments.

References

- Béjina, F. & Bystricky, M. (2009): Use of the spark plasma sintering technique for the synthesis of dense mineral aggregates suitable for high-pressure experiments. *High Press. Res.*, **29**, 630–634.
- Bernard-Granger, G. & Guizard, C. (2009): Densification mechanism involved during spark plasma sintering of a codoped alpha-alumina material: part I. Formal sintering analysis. *J. Mater. Res.*, **24**, 179–186.
- Bernard-Granger, G., Benameur, N., Addad, A., Nygren, M., Guizard, C., Deville, S. (2009): Phenomenological analysis of densification mechanism during spark plasma sintering of MgAl_2O_4 . *J. Mater. Res.*, **24**, 2011–2020.
- Bernard-Granger, G., Addad, A., Fantozzi, G., Bonnefont, G., Guizard, C., Vernat, D. (2010): Spark plasma sintering of a commercially available granulated zirconia powder: comparison with hot-pressing. *Acta Mater.*, **58**, 3390–3399.
- Chen, G.H. (2007): Effect of the replacement of MgO by CaO on sintering, crystallization and properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass-ceramics. *J. Mater. Sci.*, **42**, 7239–7244.
- Galy, J., Dolle, M., Hungria, T. *et al.* (2008): A new way to make solid state chemistry: spark plasma synthesis of copper or silver vanadium oxide bronzes. *Solid State Sci.*, **10**, 976–981.
- Gendre, M., Maitre, A., Trolliard, G. (2010): A study of the densification mechanisms during spark plasma sintering of zirconium (oxy-)carbide powders. *Acta Mater.*, **58**, 2598–2609.
- Grasso, S., Sakka, Y., Maizza, G. (2009): Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10**, 053001.
- Grossin, D., Rollin-Martin, S., Estournès, C., Rossignol, F., Champion, E., Combes, C., Rey, C., Geoffroy, C., Drouet, C. (2010): Biomimetic apatite sintered at very low temperature by

- spark plasma sintering: physico-chemistry and microstructure aspects. *Acta Biomater.*, **6**, 577–585.
- Hungria, T., Galy, J., Castro, A. (2009): Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuration of Piezo-Ferroelectric materials. *Adv. Eng. Mater.*, **11**, 615–631.
- Kim, H.C., Shon, I.J., Jeong, I.K., Ko, I.-Y., Yoon, J.-K., Doh, J.-M. (2007): Rapid sintering of ultra fine WC and WC-Co hard materials by high-frequency induction heated sintering and their mechanical properties. *Metals Mater. Int.*, **13**, 39–46.
- Koizumi, S., Hiraga, T., Tachibana, C., Tasaka, M., Miyazaki, T., Koloayashi, T., Takamasa, A., Ohashi, M., Sano, S. (2010): Synthesis of highly dense and fine-grained aggregates of mantle composites by vacuum sintering of nano-sized mineral powders. *Phys. Chem Miner.*, **37**, 505–518.
- Munir, Z., Anselmi-Tamburini, U., Ohyanagi, M. (2006): The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method. *J. Mater. Sci.*, **41**, 763–777.
- Mysen, B.O. & Richet, P. (2005): Developments in Geochemistry 10. Silicate glasses and melts: properties and structure. Elsevier, Amsterdam, 544 p.
- Nermond, S. (1994): Etude expérimentale de la recristallisation statique et de la cinétique de croissance de l'olivine. PhD thesis, Université de Paris VII.
- Nichols, S.J. & Mackwell, S. (1991): Grain growth in porous olivine aggregates. *Phys. Chem. Miner.*, **18**, 269–278.
- Nygren, M. (2007): SPS processing of nano-structured ceramics. *J. Iron. Steel Res. Int.*, **14**, 99–103.
- Ohtani, H., Hasebe, M., Nishizawa, T. (1984): Calculation of Fe-C, Co-C and Ni-C phase diagrams. *Trans. ISIJ*, **24**, 857–864.
- Shen, Z. & Nygren, M. (2005): Microstructural prototyping of ceramics by kinetic engineering: applications of spark plasma sintering. *Chem. Rec.*, **5**, 173–184.
- Tiwari, D., Basu, B., Biswas, K. (2009): Simulation of thermal and electric field evolution during spark plasma sintering. *Ceramics Int.*, **35**, 699–708.
- Toplis, M.J. & Dingwell, D.B. (2004): Shear viscosities of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquids: implications for the structural role of Alumina and the degree of polymerization of synthetic and natural aluminosilicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 5169–5188.
- Wegner, M.W. & Christie, J.M. (1976): Chemical etching of dislocations in forsterite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **59**, 131–140.
- Wegner, M.W. & Christie, J.M. (1985): General chemical etchants for microstructures and defects in silicates. *Phys. Chem. Miner.*, **12**, 90–92.

Received 18 November 2010

Modified version received 11 January 2011

Accepted 10 February 2011

Annexe 6 : article sur la modélisation de l’histoire thermique du corps parent des chondrites de type H.

1 **THERMAL CONSTRAINTS ON ACCRETION OF THE H-**
2 **CHONDRITE PARENT BODY**

3 Marc Monnereau, Michael J. Toplis^{*}, David Baratoux & Jérémy Guignard

4 *Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie, Université Toulouse, CNRS,*
5 *14 avenue E. Belin, 31400 Toulouse, France.*

6
7 **Corresponding author: toplis@ntp.obs-mip.fr*

8
9 **1. INTRODUCTION**

10 Constraining the physical and chemical processes leading to the formation of
11 terrestrial planets is of fundamental importance in understanding their
12 composition, their internal structure, and other important issues such as their
13 capacity to harbour life. However, direct traces of the earliest stages of planet
14 building have generally been wiped out on larger bodies such as the Earth. On the
15 other hand, the meteorite collection would appear to be dominated by samples
16 coming from relatively small, compositionally diverse parent bodies that escaped
17 accretion into larger rocky objects, providing a precious window into the earliest
18 stages of planet building. Geochemical studies in particular provide critical
19 information on the extent and time-scales of internal differentiation, but the
20 challenge remains to integrate this data into a self-consistent time-temperature
21 scenario involving well identified heat sources. In this respect, there is an
22 increasing consensus that accretion occurred very soon after condensation of the

23 protosolar nebula, and that short-lived radio-isotopes such as ^{26}Al and ^{60}Fe may
24 have been the principal driving force for internal differentiation. Indeed, there is
25 abundant evidence for significant heating during the first few million years of the
26 solar nebular, and for direct traces of the former presence of ^{26}Al and ^{60}Fe , even in
27 certain differentiated objects.

28 However, despite the apparent simplicity of the internal heating scenario,
29 quantitative application of this idea is complicated by the fact that the evolution of
30 temperature as a function of time within a rocky body is a sensitive function of
31 exactly when accretion occurred (e.g. Minster and Allegre, 1979; Miyamoto,
32 1981; Hevey and Sanders, 2006), how that accretion occurred (e.g. rapidly or
33 spread-out over time: e.g. Ghosh et al., 2003), the choice of material properties
34 such as heat capacity and thermal conductivity (e.g. Bennett and McSween, 1996,
35 Ghosh and McSween, 1999), and whether a poorly consolidated regolith insulated
36 the surface or not (Bennett and McSween, 1996; Akridge et al., 1998). The
37 situation is further compounded by potential perturbations, caused both internally
38 by movements of liquid metals, sulphides or silicates resulting from partial
39 melting (e.g. Ghosh et al., 2003), and/or externally through surface bombardment
40 and possible whole-body disruption.

41 In light of this complexity, and the huge range of potential thermal scenarios, it
42 is important to refine understanding of how accretion took place, and the
43 geochemical and textural consequences of early stages of heating. Ordinary
44 chondrites are ideally suited for this exercise, as they have clearly experienced
45 variable degrees of thermal metamorphism (used to classify petrographic types;
46 Van Schmus and Wood, 1967), but have not been heated enough to induce partial
47 melting and internal material transport. All three ordinary chondrite groups (H, L,
48 LL) consist of samples ranging from an unequilibrated assemblage of well defined

49 chondrules (containing zoned silicates) and grains of metal and sulphide
50 embedded within a fine-grained matrix (type 3), to chemically equilibrated
51 samples which have re-crystallized sufficiently to erase their original texture
52 (type 6). This metamorphic gradient is qualitatively explained by a simple model
53 of an internally-heated parent body cooled by conduction to the surface which will
54 have an "onion shell" structure (Minster and Allegre, 1979; Miyamoto, 1981). In
55 this case, the least altered rocks (type 3) would come from near the surface of the
56 body, while material of increasing metamorphic grade would come from greater
57 and greater depth.

58 Quantitative assessment of this model requires constraints on the local thermal
59 history experienced by different samples, information that is typically provided in
60 one of three ways. First of all, chemical and textural properties of exsolution
61 lamellae of kamacite from teneite within the Fe-Ni metallic phase have been used
62 to constrain cooling rates at a temperature of approximately 700°C. However, in
63 addition to questions surrounding the validity of the absolute values derived in
64 this way, no associated dating technique exists, such that constraints are limited to
65 isolated data points in T, dT/dt space. Secondly, isotopic closure in different
66 mineral systems has been used to quantify the time at which samples last cooled
67 below a variety of different temperatures (e.g. Treiloff et al., 2003). This approach
68 has the advantage that absolute ages can be determined, providing data points in
69 T, t space. Furthermore, data corresponding to more than one closure temperature
70 can be acquired for a single sample, providing constraints on the local
71 temperature-time *path*. A third potential constraint (particularly useful in the
72 absence of numerous time-temperature coordinates) is an estimate of the peak
73 temperature experienced by different petrographic types (e.g. Dodd, 1981;
74 McSween et al., 1998). However, although the lack of evidence for partial melting

75 in type-6 imposes a relatively robust upper limit on the order of 1273K,
76 significant uncertainty surrounds peak temperatures for the other petrographic
77 types.

78 In detail, metallographic cooling rate data are typically extremely variable in
79 ordinary chondrites, reaching up to 1000K/Myr, values much too fast to be
80 compatible with the 100-200 Myr necessary to conductively cool a body ~200 km
81 in size (Scott and Rajan, 1981). This has led to the idea that catastrophic collision
82 during thermal metamorphism followed by rapid gravitational reassembly of
83 fragments of an "onion shell" body may be the rule rather than the exception (e.g.
84 Grimm, 1985; Keil et al., 1994). On the other hand, a broad range of isotopic
85 closure data would appear consistent with a simple onion-shell structure, at least
86 for the H-chondrite parent body. For example, Göpel et al. (1994) were the first to
87 show a negative correlation between the Pb/Pb ages of phosphates isolated from H
88 chondrites and their petrologic type, a trend that has subsequently been extended
89 to lower temperature using ^{244}Pu fission-track and ^{40}Ar – ^{39}Ar thermochronologies
90 of unshocked H chondrites (Trieloff et al., 2003), and confirmed at high
91 temperatures using the Pb-Pb and Hf-W systems.

92 While many studies have modelled the case of the thermal history of the H-
93 chondrite parent body since the pioneering work of Minster and Allègre (1979)
94 and Miyamoto et al. (1981), the significant increase in the number and precision
95 of geochemical constraints over the last five years makes it of interest to confront
96 this data-set with predictions of thermal models. An important step in this
97 direction has been taken by Harrison and Grimm (2010) who critically assessed
98 available chronological and cooling rate data for the H-chondrite parent body.
99 Those authors placed emphasis on the variation of thermal conductivity within the
100 parent body, and concluded that almost all closure times and the vast majority of

101 cooling rates could be accounted for by an undisturbed onion-shell structure, in
102 particular in the presence of an insulating surface regolith.

103 The work presented here aims to extend the approach of Harrison and Grimm
104 (2010). First of all, we systematically explore, quantify and illustrate the
105 parameter space that is consistent with available thermo-chronological constraints,
106 rather than restricting discussion to optimal solutions. Secondly, we focus on the
107 effects of "slow" accretion, as opposed to the case of "instantaneous" accretion
108 considered by Harrison and Grimm (2010). In detail, we aim to assess to what
109 extent the available thermo-chronological data constrain the time interval of
110 accretion of the H-chondrite parent body, an issue of interest in the light of recent
111 theoretical work in this field (Johanneson et al., 2007; Morbidelli et al., 2010).
112 Amelin et al. (2005) have recently considered this issue based upon data for the
113 H5 chondrite Richardton, reaching the conclusion that the accretion process lasted
114 3.5Ma. However, in that work the final radius of the parent-body was fixed to be
115 92.5km (because the asteroid 6-Hebe was assumed to be the source of H-
116 chondrites), and only data for Richardton at two closure temperatures were used
117 to constrain thermal models. Indirectly, the work of Amelin et al. (2005) raises the
118 issue of the likelihood that the original H-chondrite parent body survives to the
119 present day (i.e. is it the asteroid 6-Hebe?), a question that we attempt to answer
120 through consideration of constraints on parent-body size and the relative
121 proportions of samples of different petrological types. Finally, we also explore the
122 possibility that H-chondrites could come from a body that experienced partial
123 melting at depths below those sampled by specimens of the highest metamorphic
124 grade.

125 In more general terms, this work is the first step to constrain the factors
126 dominating the thermal evolution of protoplanets in the early solar nebular, with

127 the ultimate aim of combining those constraints with other information such as
 128 mineral textures, temperatures of partial melting, time-scales of liquid movement
 129 etc., to come to a self-consistent view of the physical and chemical processing
 130 which took place on the building blocks of terrestrial planets.

131

132 2. METHODOLOGY

133 2.1. Generalities

134 We begin by presenting the equations used to model thermal evolution of the H-
 135 chondrite parent-body, including the case of non-instantaneous accretion (section
 136 2.2). We then consider which thermo-chronological data are the most useful for
 137 constraining thermal models (section 2.3) before defining how to quantify the
 138 success of a given model (section 2.4).

139 2.2. Thermal model involving internal heating and accretion

140 2.2.1 Basic principals

141 Since the sampled part of the H-chondrite parent body apparently did not
 142 experience partial melting, a simple equation of heat conduction should provide
 143 an adequate description of its thermal history. Assuming spherical symmetry of
 144 overall shape and inner structure, the temperature, T , at any time, t , and radial
 145 position, r , is given by:

$$146 \quad \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(k r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + H \quad (1)$$

147 where ρ is the density, k the conductivity, C_p the heat capacity and H the rate of
 148 heat production per volume unit. For our modelling, heat production was limited

149 to ^{26}Al , the contribution of ^{60}Fe being neglected, as discussed by Ghosh et al.
 150 (2003). In this case:

$$151 \quad H = H_0 e^{-\lambda t} = H_a e^{-\lambda(t-t_a)} \quad (2)$$

152 where λ is the decay constant of ^{26}Al , ($\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$ with $t_{1/2}$ the ^{26}Al half life). H_0 is
 153 the heat production at the time of condensation of calcium-aluminium inclusions
 154 (CAI) from the solar nebular, such that H_a is the heat production at the time of
 155 parent body accretion, t_a .

156 For constant thermal properties (heat capacity, conductivity etc.), equation (1)
 157 has an analytical solution (Carslaw and Jäger, 1959). For a spherical body of
 158 initial temperature zero, and a surface held at that temperature, this solution is:

$$159 \quad T = \frac{H_a}{\rho C_p \lambda} \left[e^{-\lambda(t-t_a)} \left(\frac{\sin(\pi r' \sqrt{\lambda \tau})}{r' \sin \sqrt{\lambda \tau}} - 1 \right) + \frac{2\lambda \tau}{r' \pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n(n^2 - \lambda \tau)} \sin(n \pi r') e^{-n^2 \frac{(t-t_a)}{\tau}} \right]. \quad (3)$$

160 where r' is the non-dimensional radius scaled to the external radius R , and τ is the
 161 time scale of cooling. In the absence of a heating term, τ represents the time
 162 required to cool the body by a factor of e . In detail, τ is a function of physical and
 163 thermal properties according to the equation:

$$164 \quad \tau = \frac{R^2 \rho C_p}{\pi^2 k}. \quad (4)$$

165 As an example, τ has a value of ~ 30 Myr for a body 200 km in size. An
 166 alternative representation of cooling time-scale is sometimes encountered, which
 167 does not include the factor π^2 . In this case, the corresponding time-scale is a
 168 measure of complete cooling of the body. Returning to equation 3, two competing

169 terms control temperature variations. One corresponds to the heating that
 170 decreases in intensity over time as the abundance of ^{26}Al declines, $1/\lambda$, while the
 171 other, controlled by τ , depicts the cooling. Both are proportional to the
 172 concentration of radiogenic elements at the time of accretion, such that the
 173 thermal evolution of the parent body may be expressed in terms of only three
 174 independent parameters: λ , τ , and t_a . Of these, λ is perfectly known for ^{26}Al ,
 175 leaving only two free parameters. Note that the size, R , is not an intrinsic
 176 parameter. First of all, it may be eliminated from equation 3 by consideration of a
 177 non-dimensional length scale (r/R). Secondly, it is only one contribution to the
 178 expression for τ , such that changes in size can be compensated for by changes in
 179 the other properties, most notably thermal conductivity. For example, an increase
 180 in size by a factor 2 is strictly equivalent to an increase in conductivity by a factor
 181 4.

182

183 2.2.2 Heat capacity and thermal conductivity

184 In reality, heat capacity and thermal conductivity may be functions of
 185 temperature, complicating this simple first-order picture. For k , it is known that at
 186 low temperature and low pressure, thermal conductivity of continuous solids is
 187 mainly controlled by phonon propagation, and thus related to temperature by a
 188 power law (Hofmeister, 1999). In this case, local conductivity may be expressed
 189 as:

$$190 \quad k(T) \simeq k_e \left(\frac{T_e}{T} \right)^a, \quad (5)$$

191 where k_e is the conductivity at the surface and T_e is the surface or external
 192 temperature. The value of a depends on the nature of chemical bonding, with

193 measured values for geological materials varying from $\alpha = 0.45$ (forsterite) to
 194 $\alpha = 0.9$ (periclase) (Hofmeister, 1999). In this case, for temperatures which
 195 increase by a factor 4 from the surface to the centre of the body (e.g. from 300 to
 196 1200K), variations in conductivity of a factor 2 to 4 are to be expected.

197 In addition to phonon-related variations, the porosity of poorly consolidated
 198 materials such as surface regolith is known to have a critical effect on thermal
 199 conductivity (e.g. Yomogida and Matsui, 1983). The consequences of a regolith
 200 on internal thermal structure have been shown to be significant (Bennett and
 201 Mcsween, 1996; Akridge et al., 1998; Harrison and Grimm, 2010), the presence
 202 of a regolith having an insulating effect, shifting temperature isotherms towards
 203 the surface of the body. These studies from the literature take account of the effect
 204 of porosity using the experimentally derived, but empirical law of Yomogida and
 205 Matsui (1983):

$$206 \quad k = k(T)(1 - 1.13\phi^{1/3}), \quad (6)$$

207 However, it is of note that this equation predicts only relatively modest
 208 reductions in conductivity that may vastly underestimate real decreases. Indeed,
 209 when applied to the lunar regolith equation 6 overestimates thermal conductivity
 210 by two orders of magnitude relative to the measured value of $\sim 10^{-3}$ W/mK
 211 (Cremers, 1975). Furthermore, telescopically determined values of thermal inertia
 212 of a range of different sized asteroids (Delbo et al., 2007) translate to values of
 213 surface conductivity ($I = \sqrt{k\rho C_p}$) typically in the range 10^{-3} to 10^{-4} W/mK for
 214 asteroids such as 3-Juno which have a size comparable to that proposed for the H-
 215 chondrite parent body. Even km sized asteroids have a thermal conductivity no
 216 higher than 3×10^{-2} W/Km (Delbo et al., 2007), placing an upper limit on the
 217 surface conductivity of the H chondrite parent body. In light of these
 218 considerations, we do not use equation 6, but will simply assume that the

conductivity of a surface regolith is reduced by a factor of 100 relative to that of consolidated material. In this case the critical parameter becomes the thickness of this low thermal conductivity layer. Given that sintering will offset the effect of porosity on conductivity, we could relate regolith thickness to the depth of a relevant isotherm, but for the purposes of this work we have simply assumed a thickness of 300m for this low conductivity layer. These simulations correspond to series (k3) that has been run with the same parameters as regolith-free series (c3) (see Table 2).

227

2.2.3 Slow accretion

In addition to these considerations, we recall that our principal aim is to assess thermal evolution when growth of the parent body takes place on time-scales comparable to that of the half-life of ^{26}Al (slow accretion). In this case, the thermal evolution of the body is significantly altered, since material accreted later is cold and contains less ^{26}Al . Numerically, the method adopted to handle progressive accretion is to retain use of the non-dimensional radius defined previously: $r' = r/R(t)$, but to consider a time dependent total radius, $R(t)$. This operation transforms the moving boundary problem of a growing body into a fixed boundary problem, with $r' \in [0,1]$ and the body surface fixed to $r' = 1$ (Merk et al., 2002). This choice affects the derivatives in the following ways: $\partial/\partial t = \partial/\partial t - r'\dot{R}(t)/R(t)\partial/\partial r'$ and $\partial/\partial r = 1/R(t)\partial/\partial r'$, $\dot{R}(t)$ being the accretion rate. Heat conservation is then expressed by the equation:

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{r'\dot{R}}{R} \frac{\partial T}{\partial r'} \right) = \frac{1}{r'^2 R^2} \frac{\partial}{\partial r'} \left(k r'^2 \frac{\partial T}{\partial r'} \right) + H. \quad (7)$$

When treated in this way, progressive accretion appears equivalent to downward advection of cool material. On the other hand, we note that the effect of slow

244 accretion is *not* equivalent to the cooling that results from an increase of thermal
245 conductivity at low temperature (equation 5). The latter affects only the
246 uppermost part of the body where temperature is low, whereas the former affects
247 the whole body. This is illustrated in Figure 1, which considers four different
248 bodies of final radius 140km, for which accretion was adjusted such that the
249 maximum temperature reached in the centre was the same in all cases.
250 Comparison of models assuming constant thermal conductivity with those
251 assuming that conductivity varies as $1/T$ demonstrates that temperature dependent
252 conductivity preserves the interior from cooling, increasing the proportion of the
253 body that experienced the maximum temperature. This contrasts with the situation
254 of slow accretion (taken to be spread out over 1Ma for the case shown in Figure
255 1), which restricts the maximum temperature reached to a much smaller portion of
256 the central part of the body. Another noticeable difference is the absence of the
257 long temperature plateau that characterizes the evolution of the central part of the
258 body in the case of instantaneous accretion. For the parameters considered, the
259 time spent near the temperature maximum for slow accretion is less than 10Ma,
260 compared to more than 100 Ma for the case of instantaneous accretion and a
261 temperature dependent conductivity (Fig 1). These examples demonstrate that the
262 details of thermal history are sufficiently sensitive functions of the parameters
263 considered that it is of interest to compare different scenarios with measured
264 constraints.

265 *2.3. Data*

266 As discussed above, the validity of a given thermal model may be assessed by
267 comparison with independent thermal constraints such as dates of isotopic closure
268 and metallographic cooling rates. For the H-chondrite parent body there are well

269 over one hundred potential data points (see Harrison and Grimm, 2010). Although
270 certain values (particularly of cooling rate) are at first glance incompatible with
271 conductive cooling of a body heated internally by short-lived isotopes, the critical
272 overview of all of these data presented by Harrison and Grimm (2010), leads to
273 the conclusion that, to a first approximation, internal heating and conductive
274 cooling is nevertheless by far the most appropriate scenario for formation of the
275 H-chondrite parent body.

276 Making this first order assumption, it is of note that the most stringent
277 constraints on thermal models are provided by *multiple* data points for *individual*
278 *samples* (such as *series* of temperature-time coordinates), and it is on these data
279 that we will focus our attention. Thanks to the remarkable increases in the
280 precision of dating techniques and the number of studies performed over the last
281 ten years, multiple temperature-time coordinates currently exist for 8 H-chondrite
282 samples, including two H4 (Forest Vale, Sainte Marguerite), three H5
283 (Richardton, Nadiabondi, Allegan) and three H6 (Estacado, Guareña, Kernouvé),
284 thus covering the major part of the H-chondrite parent body. In total, thirty-two
285 individual dates exist for these 8 samples covering systems with closure
286 temperatures from 390 to ~900K. These data are illustrated in Fig. 2 and
287 summarized in Table 1.

288 Of these thirty-two constraints, data for isotopic systems of closure temperature
289 ~900K have not been considered for the H4 samples. This is because it is unlikely
290 that those samples were heated above 900K during metamorphism (McSween et
291 al., 1998). In that case, measured ages may lie between that of chondrule
292 formation and that of peak local parent-body metamorphism, thus providing no
293 robust constraint on the latter. Two data points are concerned by this issue (see
294 Fig. 2).

295

296 2.4. *Approach and numerical methods*

297 The approach taken here consists of systematic exploration of the influence of
298 body size and accretion time, all other parameters held fixed or varying in a given
299 way (e.g. conductivity, duration of accretion etc.). Each series consists in a set of
300 around 1000 models that cover a range of final radius (from 70 to 200 km in steps
301 of 2 km) and the time of accretion since CAI formation (from 0 to 2.8 Myr in
302 steps of 0.02 Myr). Each body is modelled using 300 radial mesh points and $2 \times$
303 10^5 time steps. The temperature equation was solved by a classical finite
304 difference method, based on a control volume discretisation. The numerical code
305 is a 1D simplification of a spherical convection code used for mantle convection
306 (Monnereau and Yuen, 2002).

307 This choice of performing a large number of individual simulations (rather than
308 using minimization routines which converge to optimal solutions) was made in
309 order to highlight and visualize the *range* of parameter space in which satisfactory
310 solutions can be found. The quality of fits was quantified in terms of the overall
311 distance between the model and experimental constraints (i.e. an RMS), rather
312 than the number of data points that are consistent, within errors, with a given
313 model (c.f. Harrison and Grimm, 2010). In detail, given that the results of thermal
314 evolution models may be used to express temperature as a function of radius and
315 time: $T(r,t)$, calculation of an RMS is relatively straightforward. Temperature-time
316 coordinates are treated as $(t_{i,j} \pm \sigma_{i,j}^t, T_{i,j} \pm \sigma_{i,j}^T)$, where $t_{i,j}$ is the measured age of the
317 i^{th} mineral in the j^{th} sample (meteorite), and $\sigma_{i,j}^t$ is the 1 sigma error on the age
318 determination (assuming that published uncertainties are 2σ). $T_{i,j}$ is the closure
319 temperature and $\sigma_{i,j}^T$ the uncertainty in that temperature. With these definitions,

the RMS between the model and the data for a single sample for which several T , t coordinates exist is given by:

$$RMS_j = \left[\frac{1}{n_{i,j}} \sum_i \left(\frac{T(r_j, t) - T_{i,j}}{\sigma_{i,j}^T} \right)^2 + \left(\frac{t - t_{i,j}}{\sigma_{i,j}^t} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

where r_j is the radius from which the j^{th} sample comes from, and $n_{i,j}$ is the number of measured T , t pairs for that sample. The value of r_j is varied, such that a minimum in RMS_j is reached, noted RMS_j^* . Once this has been performed, values of RMS_j^* for each sample are combined to obtain a global RMS :

$$RMS = \left[\frac{1}{n} \sum_j (n_{i,j} RMS_j^*)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

where n is the total number of closure times, $n = \sum_j n_{i,j}$.

This equation illustrates the fact that if only one data point is available for a given sample, its RMS will be zero for a large range of radius, in contrast to multiple data points for a single sample. We also note that care is taken to compute RMS relative to the *cooling* portion of the thermal path (even if the closest approach of model and data are on the heating trajectory), because isotopic closure is frozen in upon cooling. Finally, in light of the fact that none of the samples considered here show evidence for partial melting of their silicate portion, solutions that had a peak temperature $>1273K$ at a radius corresponding to any of analyzed samples were rejected (i.e. RMS was set to a high value in that case). We note that this restriction does not exclude the possibility that deeper portions of the body experienced partial melting, as discussed below.

341 2.5. *Other variable parameters*

342 While the vast majority of parameters necessary for thermal modelling and
343 quantitative comparison with available data have been considered above, several
344 other quantities require definition. For example, the $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ ratio at CAI
345 formation is required, and for this purpose the commonly accepted canonical
346 value of 5×10^{-5} has been adopted. We note that a change of this value can be
347 simply compensated for by a corresponding change in the accretion date, such that
348 the amount of ^{26}Al is the same at the moment of accretion. In this case the relative
349 thermal history is strictly identical, although absolute ages will be shifted. This
350 consideration also highlights the fact that the absolute age of CAI condensation is
351 required. There is an increasing consensus around a value of 4568.5 Ma, and that
352 value has been employed for the vast majority of simulations presented here.
353 Values of 4568 Ma and 4569 Ma have also been tested, equivalent to a variation
354 in ^{26}Al of $\pm 60\%$ at 4568.5 Ma. The results of these simulations are summarized in
355 Table 2 (series i2 and j2), but no appreciable or significant difference in the
356 quality of the best fit model is apparent.

357 Another parameter of potential importance is the assumed surface temperature
358 of the body (i.e. the temperature of the surrounding nebular during accretion).
359 This quantity is difficult to estimate as it is expected to vary with time and
360 heliocentric distance, with proposed values varying from 160 to 1000K! This
361 issue has been discussed by Ghosh et al. (2003), who adopted a value of 292K
362 that has been used by the majority of subsequent workers. Although this value has
363 also been retained for most of the calculations presented here, a value of 600 K
364 has also been tested for conditions of instantaneous accretion (Table 2, series
365 h1-3). This choice was made based upon work of Kong and Ebihara (1997) who

366 used the difference in redox state of the metallic phase in equilibrated and
367 unequilibrated ordinary chondrites to calculate the temperature of the nebular gas.

368 Finally, one other issue that requires clarification is the absolute ages derived
369 from low closure temperature systems involving ^{244}Pu fission-track densities of
370 orthopyroxene and merrillite (used to estimate cooling rates at 550K and 390K
371 respectively), and associated ^{40}Ar - ^{39}Ar ages of oligoclase feldspar for which the
372 closure temperature is also 550K (Trieloff et al., 2001; 2003). Because of
373 uncertainty in the ^{40}K decay constant, Trieloff et al. (2001) argue that the ^{40}Ar -
374 ^{39}Ar dating method overestimates absolute ages and they recommend shifting
375 measured ages at 550 and 390K by 30 Myr. A range of other values for this shift
376 has been explored for three test cases (series b1, b2 and c3; see Table 2). Values
377 of the shift in age which act to minimize the RMS are found to be 27 Ma for series
378 (b1) and (b2) and 28.5 Ma for series (c3), as illustrated in Fig. 8. In light of this
379 result, we have opted to maintain a single correction of ages of 30Ma, as
380 originally proposed by Trieloff et al. (2001).

381

382 **3. RESULTS**

383 Twenty five series of simulations have been performed, exploring the thermal
384 influences of accretion length (referred to as τ_{acc}), temperature dependant
385 conductivity, insulation due to surface regolith, and temperature and age of the
386 solar nebula (Table 2). For each series, accretion time (symbol1) and body size
387 (symbol2) have been systematically explored. For each symbol1- symbol2
388 coordinate the RMS of the resulting thermal model is calculated relative to
389 experimental constraints, for both individual samples (e.g. Forest Vale, Estacado
390 etc...) and for the whole data set. For each series, a clear minimum in overall RMS

can be identified, that corresponds to the best fitting model of that series (e.g. Fig. 3). Parameters of these best fits are given in Table 2. To provide a basis for comparison with the work of Harrison and Grimm (2010), Table 2 also indicates the number of individual data points that are accounted for by the optimal RMS solution.

3.1. Accretion length and temperature dependent conductivity

The principal focus of attention in this work is the influence of τ_{acc} , and the value of a in equation 5. Figure 3 illustrates seven series of results that correspond to a thermal conductivity inversely proportional to temperature and values for τ_{acc} of 0.001, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, and 5 Myr. The left-hand panels show the RMS=2 contour for each individual sample, while the right-hand panels show the overall RMS value. In this way the range of body size and accretion-time consistent with available data can be rapidly appreciated, as well as the influence of individual samples on the overall RMS. Comparison of the RMS and the number of individual data points fitted (c.f. Harrison and Grimm, 2010) shows that for all cases for which the total RMS is <1.25 , a minimum of 28 individual data points is fitted. On the other hand, for $RMS > 1.25$, less than 28 data points are systematically accounted for by the model (see Table 2).

For the case of $\tau_{acc} \leq 0.2$ Myr, solutions for individual samples are clearly concentrated in similar regions of (accretion-age) - (body-size) space (Fig. 3a-c). In addition, the overall minimum in RMS for these cases demonstrates that the most plausible solutions are restricted to accretion occurring in the time window $\sim 2.2 \pm 0.1$ Myr after CAI formation, and body radius on the order of 130 ± 10 km. The dramatic increase in RMS for earlier accretion is a consequence of the fact

416 that local temperature was constrained to be less than 1273K, as discussed above.
 417 For $\tau_{acc} > 0.2$ Myr, this cut-off is less and less apparent, but the minimum overall
 418 RMS tends to increase (Table 2), and the RMS<2 envelopes for individual
 419 samples clearly diverge from each other in (accretion-age) - (body-size) space.
 420 For example, for $\tau_{acc} = 5$ Myr, there is almost no overlap between individual
 421 samples (Fig. 3g), as if each sample came from a different parent body.

422 Further to consideration of the quality of fit in terms of RMS, it is also of
 423 interest to visually compare calculated temperature-time paths with the data used
 424 to constrain the models (Figure 4). This figure illustrates the best fitting models
 425 for three values of τ_{acc} (0.001, 0.2, & 2Myr) and an α of 1. The left hand panels
 426 show the range of acceptable temperature-time paths for each individual sample
 427 (defined as RMS<2). This range of paths corresponds to a range in depth within
 428 the body, and these ranges of depth are represented in the right hand panels. These
 429 figures illustrate that it is difficult to distinguish between instantaneous and fast
 430 (<0.2Myr) accretion, but that longer accretion (in this case 2Myr) clearly does not
 431 fit the data so well. Another implication of these results is that, irrespective of
 432 τ_{acc} , samples would appear to come from a wide range of depths within the parent
 433 body. We also note that, because of the apparent downward advection introduced
 434 by progressive accretion, peak temperatures reached at a given radius are
 435 generally higher for the internal parts of the body (corresponding to the regions
 436 from which type 6 come from), but lower for external parts of the body (such as
 437 regions from which type 4 samples come from).

438 When all the relevant series of calculations are considered (a1 to g3 in Table
 439 2), it may be seen that at fixed α , the RMS of the optimal solution of each series
 440 (RMS_{min}) varies in a systematic way as a function of τ_{acc} with a shallow minimum
 441 in the range $\tau_{acc} = 0.1$ -0.2 Myr, and a rapid increase for $\tau_{acc} > 0.5$ Myr (Fig. 5).

442 For increasing value of a , the RMS_{min} is slightly lower at fixed τ_{acc} and the
 443 minimum in RMS_{min} occurs at slightly higher τ_{acc} , although these effects are
 444 clearly second order (Fig. 5). Indeed, it should be borne in mind that irrespective
 445 of the thermal conductivity law used, differences in RMS_{min} for τ_{acc} in the range 0-
 446 0.5Myr are nevertheless small, and that all solutions with an RMS_{min} of <1.25
 447 satisfy more or less the same number of individual data points (Table 2).

448 In order to explore the range of possible parent-body structures, the optimal
 449 τ_{acc} solution for each of the three modelled values of a has been considered in a
 450 little more detail. For example, Figure 6 illustrates the predicted depth ranges for
 451 each of the eight individual samples for these three optimal solutions. As may be
 452 expected, there are many similarities in peak temperature distributions and
 453 calculated depth ranges. In particular, we note that the two H4 samples on the one
 454 hand, and the three H5 samples on the other, are predicted to come from an
 455 overlapping range of depth. In contrast, the three H6 samples would appear to
 456 come from variable depths within the central part of the body, with Estacado
 457 systematically predicted to come from the greatest depth (Fig. 6). In detail, the
 458 constant conductivity model leads to a slightly cooler interior, such that type 6
 459 samples are predicted to come from shallower and shallower depth as the value of
 460 a increases. Indeed, for the constant conductivity case ($a = 0$), Estacado is
 461 predicted to come from a range of depth that includes the centre of the parent-
 462 body, but this sample is predicted to come from a depth no more than 50% of the
 463 parent-body radius for the $a = 1$ model (Fig. 6).

464 Overall, the results of this modelling clearly point to accretion times that are
 465 relatively short, unlikely to be more than 0.5Myr (Fig. 5). Furthermore,
 466 irrespective of τ_{acc} , samples would appear to come from a wide range of depths
 467 (e.g. Fig. 4), potentially reaching the centre of the original parent body (Fig. 6).

468

469 3.2. *Regolith insulation and nebular temperature*

470 Extending the approach developed above, we now consider how the presence
471 of a low conductivity surface layer (regolith) affects optimal solutions in
472 (accretion-age) - (body-size) space. Before treating this aspect, we note that many
473 of the optimal solutions discussed in section 3.1 already account for twenty-nine
474 of the thirty available age constraints and that including a regolith does not appear
475 a necessity in order to obtain satisfactory overall fits. On the other hand, some sort
476 of regolith almost certainly does exist on small-sized parent bodies and it is of
477 interest to quantify the effect of its presence. This is illustrated by a series of
478 calculations for bodies for which $\tau_{acc}=0.2\text{Myr}$ and $a=1$ (i.e. one of optimal
479 solutions described in section 3.1), but with a low conductivity surface layer. The
480 results of this series (k3) can thus be directly compared with those of series (c3). It
481 is found that the RMS_{min} of series k3 is higher than that of series c3 (1.4 compared
482 to 1.12), but even series k3 accounts for 27 of the available closure ages. Both
483 series have identical optimal ages of accretion (2.20 Myr after the CAI formation;
484 Table 2), but there is a significant difference in the optimal radius, which is only
485 96 km for the regolith-bearing body, compared to 118 km in the regolith-free
486 case. Furthermore, consideration of the predicted radial distribution of samples
487 within the regolith-covered body (Fig. 7) shows that compared to results of series
488 (c3) (c.f. Fig. 6c) type 4 samples now occur closer to the surface with a reduction
489 of the 2σ radius range. Type 5 samples are also slightly shifted towards the
490 surface, whereas the depths of type 6 samples remain almost unaffected. As
491 suggested by Ghosh et al., (2003), the insulating effect of regolith simply acts to
492 reduce the extent of the surface thermal boundary layer, by an amount that is

approximately proportional to the conductivity difference, i.e. a 300 m thick layer with a thermal conductivity reduced by two orders of magnitude produces the same insulation as 30 km of material with a "normal" conductivity. Indeed, this rule of thumb is approximately confirmed in our simulations, for which the best fitting model of series (k3) occurs for a body with a radius 22km smaller than for series (c3). We therefore conclude that as long as the thickness of the regolith layer is relatively small, there is no significant effect on the quality of fits to available thermochronological data. On the other hand, optimal parent body radius and the amount of highly unequilibrated type3 material are parameters that are critically dependent on the thickness of an eventual regolith layer.

Finally, the effect of ambient temperature during accretion has also been explored with three series of simulations (h1-h3) run for a temperature of 600K and conditions of instantaneous accretion. As expected, the best fitting date of accretion is delayed (2.66 Myr instead of 2.20), but most importantly the RMS gain is comparable to the effect of τ_{acc} , indirectly implying that if the nebular were hotter than 292K at the time of accretion, the duration of accretion could be even shorter than suggested by Fig. 5. This example also illustrates the general fact that many different parameters can influence the overall quality of the fit to experimental data, making it difficult to reach unambiguous conclusions concerning the importance of any one single parameter.

4. DISCUSSION

4.1. Local and global peak temperatures:

The idea that metamorphic grade is a reflection of local maximum temperature ($T_{\max}$) has been widely proposed in the literature (e.g. Dodd, 1969; McSween et al., 1998), but has not received unanimous support (e.g. Kessel et al., 2007). For example, the time spent at $T_{\max}$ has also been proposed as a factor influencing petrographic characteristics (e.g. Huss et al., 2006). Furthermore, even if a correlation between metamorphic type and peak temperature is assumed, the details of the temperature scale introduced by Dodd (Dodd, 1969; Dodd, 1981) remain uncertain, principally because of a lack of appropriate mineral thermometers which equilibrate in relevant temperature ranges (e.g. McSween and Patchen, 1989).

One exception to this general rule is the case of the H6, for which peak temperatures have been well constrained by two pyroxene thermometry to be $1170 \pm 30\text{K}$ (Slater-Reynolds & McSween, 2005). In this respect, we note that the predicted peak temperature for Estacado is in the range 1170 to 1190K for accretion times in the range 0 to 0.2Ma, in excellent agreement with petrologic constraints. On the other hand, local peak temperature for Estacado rises to 1225K for $\tau_{\text{acc}} = 0.5\text{Ma}$, reaching the imposed upper limit of 1270K for accretion times $\geq 1\text{Ma}$. This comparison of peak temperature for the H6 samples therefore provides further support for the idea that accretion times are short (c.f. Fig. 5). As an aside, we note that the maximum temperature reached at the centre of the parent body in each best fitting model increases with the accretion length and exceeds the melting point for $\tau_{\text{acc}} \geq 0.5\text{ Myr}$. This is well illustrated by the radial distribution of peak temperatures in Fig. 4. Indeed, melting would affect 5%, 15%

539 and 22% of the volume of the body when accretion length is set to 0.5 Myr, 1 Myr
540 and 2 Myr respectively (see Table 2)

541 Putting aside the case of slow accretion, we will focus on the thermal model for
542 $\alpha = 0.5$ and $\tau_{\text{acc}} = 0.1 \text{ Ma}$, considering this case representative of the H-chondrite
543 parent body. We note that this thermal model provides one of the best fits to the
544 available age data. Given that we have not used any peak temperature constraints
545 (apart from an upper limit of 1273K), the results can be used to provide
546 independent and quantitative insight into the questions of local peak temperature
547 and the times spent at those temperatures.

548 Because there has been debate about the relative roles of increasing
549 temperature vs. increasing duration on the petrographic extent of metamorphism,
550 we begin by illustrating the calculated variations of local peak temperature, and
551 time spent within 10K of this peak T (Fig. 9). The result of this exercise is
552 striking, with two clear trends. The first (corresponding to the external part of the
553 parent body) is characterised by variable peak temperature, but very similar times
554 spent at that temperature, while the second (corresponding to the central region of
555 the body) is characterised by an approximately constant T_{max} , but variable
556 duration (c.f. temperature-time paths in Fig. 1 or Fig. 4). The intersection of these
557 two trends can be estimated to occur at a temperature of 1140-1150K (Fig. 9).
558 Interestingly, consideration of Fig. 6 demonstrates that the 1140K isotherm is
559 systematically placed between the H5 and H6 groups, making this temperature a
560 convenient and justified choice for the boundary between these two metamorphic
561 grades. Furthermore, it agrees very well with the value proposed by McSween et
562 al. (1998).

563 This possibility to define metamorphic grade boundaries based upon the results
564 of the thermal models can be extended to lower temperature too. For example,

Fig. 6 shows that the 1000K isotherm systematically separates H4 from H5 samples and we suggest use of that temperature to define this boundary, again in close agreement with the value of 1020K proposed by McSween et al. (1998). For even more external regions of the parent-body we have no studied H3 samples to constrain a metamorphic grade boundary separating H3 from H4. On the other hand, given that H4 samples have no significant Fe-Mg zoning in their olivine crystals, but that such zoning does occur in H3, we have quantified the extent of Fe-Mg diffusion along our modelled temperature-time paths for external portions of the parent-body. A grain diameter of 40 μ m has been assumed (the size of olivine observed in the H4 Forest Vale), brought into equilibrium with an external source (i.e. surface composition was fixed) using the temperature dependent Fe-Mg interdiffusion coefficient of Dohmen et al. (2007). The results of this modelling show that reequilibration of olivine begins where peak temperatures are $\sim$ 600K, and that equilibration is complete for samples occurring at depths at which peak temperature is $\sim$ 800K (Fig. 10). This result is of importance in two respects. First of all, the fact that Forest Vale and Sainte Marguerite have calculated optimal peak temperatures of 850 to 920K (Fig. 4b), puts them comfortably but not vastly above the temperature at which equilibration is expected, providing an indirect check on the self consistency of our model. Secondly, assuming that our temperature-time paths are valid, this exercise provides a new constraint on the boundary between type 3 and type 4 that we therefore define to be 800K. This value is considerably lower than the value of 950K proposed by McSween et al. (1998), but that latter value seems untenable, both in terms of fits to thermochronological data, and consideration of olivine zoning (Fig. 10).

590 When treated overall, there would therefore appear to be a excellent self-
591 consistency between measured ages, petrographically defined peak temperatures,
592 and modelled temperature-time profiles, in particular for accretion which takes
593 place on relatively short time-scales.

594 *4.2. Size and preservation of the Parent Body*

595 One additional issue that has attracted attention is whether the original H-
596 chondrite parent has survived to the present day. Interest in this question has been
597 stimulated by the fact that the undifferentiated surface of the asteroid 6-Hebe is
598 spectroscopically a close match to the H-chondrites, and that this body is
599 favourably positioned relative to Earth delivering resonances in the asteroid belt
600 (Gaffey and Gilbert, 1998). Furthermore, its size (radius of ~93 km) is also
601 compatible with first-order thermal models (e.g. Miyamoto et al., 1981), leading
602 to several modelling efforts concentrated on bodies of this size (e.g. Akridge et
603 al., 1988; Ghosh et al., 2003; Amelin et al., 2005). However, the hypothesis that
604 the original H-chondrite parent body is still intact in its original form implicitly
605 assumes that the body was never completely disrupted, in which case samples
606 cannot come from great depth (see Harrison and Grimm, 2010). One way around
607 this problem is to insulate the surface with regolith, bringing type-6 material
608 relatively close to the surface (e.g. Bennett & McSween, 1996; Akridge et al.,
609 1988; Harrison and Grimm, 2010). However, the K-Ar age distribution of H
610 chondrites, centred around 4.39 Ga, i.e. 180 Myr after the CAI formation,
611 indicates a probable catastrophic destruction of the body with a subsequent
612 reaccumulation of its fragments and formation of a megabreccia (Alexeev, 2005).
613 With this scenario in mind, we explore the possibility that the H-chondrite
614 material that currently falls to Earth comes from a "rubble-pile" asteroid made up

615 of fragments of the original "onion-shell" H-chondrite body. First of all, we note
616 that catastrophic destruction of the original body at 4.39Ga is sufficiently late to
617 have recorded the cooling history of the body through the closure temperature of
618 all the isotopic systems used for dating. If fragments of a completely disrupted
619 body were reassembled in a perfectly random manner, then material of different
620 petrographic type may occur in close proximity, but occur in relative proportion
621 that are related to the relative proportions on the original body. In this case,
622 subsequent impacts, may transport material that maintains these proportions.
623 While there is no way to confirm such a scenario, relative fall statistics can be
624 used to assess to what extent such a scenario is plausible.

625 Fall statistics of each type have been reported to be: 24% H6 - 49% H5 - 24%
626 H4 - 3% H3. These values may be converted to depth ranges assuming that type 6
627 come from the deepest and type 3 from the shallowest portions of the body. This
628 exercise predicts that type 6 should occupy the central part of the body, up to
629 $r=0.62$. Type 5 should occur from $r=0.62$ to $r=0.9$, type 4 from $r=0.9$ to $r=0.99$,
630 and type 3 the last 1% of the radius of the body. These limits are indicated as grey
631 shaded areas on Figure 6, where they may be compared to the positions calculated
632 for each of the studied meteorites. This comparison shows that for constant
633 conductivity series (b1), relative proportions are perfectly consistent with the
634 inferred depths. For the cases of $a=1/2$ and $a=1$, Kernouvé would appear to come
635 from a depth slightly shallower than that suggested on fall statistics alone, but in
636 all cases the first order agreement is extremely satisfactory. As illustrated above,
637 even a small amount of regolith will drastically reduce the amount of H3 material,
638 providing a rational explanation for its low proportion in the H-chondrite
639 collection. We note too that the regolith issue makes it difficult to estimate the
640 real size of the original body. Furthermore, if the body has been disrupted and

641 reassembled, its current size is largely unconstrained. One interesting possibility is
642 that 6-Hebe is indeed the parent body of the H-chondrites, simply that it is rubble-
643 pile body and not the original onion-shell structure!

644 Overall, we find that thermal models without significant regolith and involving
645 relatively fast accretion are not only capable of reproducing the available
646 thermochronological data, but also predict relative proportions of various
647 petrological types that are perfectly consistent with fall statistics. Indeed, the
648 depths of samples from within the original parent body appear simply too deep for
649 that body to have survived excavation of H6 samples. Abundant regolith is not the
650 answer, as the quality of fits to the thermochronological data are greatly degraded
651 (Fig. 7).

652 *4.3. Accretion time span.*

653 When taken overall, it is clear that the results of our modelling tend to favour
654 very short accretion times for the H-chondrite parent body (e.g. Fig. 5),
655 somewhere in the range 0.1 to 0.2 Myr, and in any case less than 0.5 Myr. Such a
656 result is in contrast to previous attempts to quantify this duration using thermal
657 constraints (Ghosh et al., 2003; Amelin et al., 2005), those authors concluding that
658 accretion was spread out over several million years. However, both Ghosh et al.
659 (2003) and Amelin et al., (2005) fixed the radius of their modelled bodies to be
660 ~93km, because it was assumed that 6-Hebe is the original H-chondrite parent
661 body. Furthermore, few temperature-time coordinates were used to constrain
662 those models.

663 Independent estimates of accretion time have been made based on modelling of
664 the dynamics of the solar nebular and early asteroid belt and recent work in that
665 field points to fast accretion of bodies consistent in size with the original H-

666 chondrite parent body. For example, Johanessen et al (2007) used dynamical
667 simulations to suggest that Ceres-sized bodies could form on time scales of only
668 tens of rotational orbits, while Morbidelli et al. (2010) used the present-day
669 distribution of material in the asteroid belt to infer that bodies $\sim 100\text{km}$ in size
670 were formed on 'instantaneous' time-scales. While the validity of the latter
671 approach has been questioned (Weidenshilling, 2011), our data are clearly
672 consistent with such a hypothesis. Indeed, we would go as far as saying that only
673 short-duration accretion scenarios are capable of fitting available
674 thermochronological data, of predicting local and global peak temperatures that
675 are consistent with independently derived values, and resulting in relative
676 proportions of different petrological types that are consistent with fall statistics
677 (e.g. Fig. 6). We therefore conclude that taken together, there is significant
678 indirect evidence that planetesimal formation may have been extremely rapid in
679 the early solar system.

680

681 5. CONCLUSIONS

682 A brief summary of some of the principal conclusions of this study is:

683 1- Accretion was fast, most probably on the order of 0.1 to 0.2Ma, but in any case
684 shorter than 0.5 Myr.

685 2- Temperature of the solar nebula was possibly high.

686 3- Temperature dependence of the thermal conductivity is of minor importance

687 4- The parent body of the H-chondrites is no longer in its original form.

688 5- Self-consistent characteristic temperatures describing boundaries between
689 petrological types are 800, 1000, and 1140K for the H3/4, H4/5, and H5/6
690 boundaries respectively, the maximum peak temperature for H6 being $\sim 1200\text{K}$.

691

6. TABLES

692 Table 1

693 Closure date and temperature

Type	Meteorite	Closure date	(Ma)	Closure time ^a	(Ma)	Temperature (K)	Minerals	System	Reference
H4	Ste Marguerite	4566.9±0.5 ^b		1.6 ±0.5		1075±50	Metal-Silicate	Hf-W	Kleine et al. (2008)
		4564.3±0.8 ^c		4.2±0.8		1050±100	Px-Ol	Pb-Pb	Bouvier et al. (2007)
		4562.7±0.6		5.8±0.6		750±50	Phosphates	Pb-Pb	Gopel et al. (1994)
		4532±16		36.5±16		550±20	Oligo. Felds	Ar-Ar	Trieloff et al. (2003)
		4520±27		48.5±27		390±30	Opx-Mrl	²⁴⁴ Pu	Trieloff et al. (2003)
H5	Forest Vale	4560.9±0.7		7.6±0.7		750±50	Phosphates	Pb-Pb	Gopel et al. (1994)
		4522±8		46.5±8		550±20	Oligo. Felds	Ar-Ar	Trieloff et al. (2003)
		4514±8 ^d		54.5±8		390±30	Opx-Mrl	²⁴⁴ Pu	Trieloff et al. (2003)
	Nadiabondi	4558.9±2.3		9.6±0.5		1050±100	Px-Ol	Pb-Pb	Bouvier et al. (2007)
		4555.6±3.4		12.9±3.4		750±50	Phosphates	Pb-Pb	Gopel et al. (1994)
	Richardton	4505±10		62.5±10		550±20	Oligo. Felds	Ar-Ar	Trieloff et al. (2003)
		4563.0±0.9		5.5±0.9		1100±75	Metal-Silicate	Hf-W	Kleine et al. (2008)
	Allegan	4562.7±1.7		5.8±1.7		1050±100	Chondrule	Pb-Pb	Amelin et al. (2005)
		4550.7±2.6		17.8±2.6		750±50	Phosphates	Pb-Pb	Amelin et al. (2005)
		4495±11		73.5±11		550±20	Oligo. Felds	Ar-Ar	Trieloff et al. (2003)
	Allegan	4439±18 ^d		134.5±10		390±30	Opx-Mrl	²⁴⁴ Pu	Trieloff et al. (2003)
		4550.2±0.7		18.3±0.7		750±50	Phosphates	Pb-Pb	Gopel et al. (1994)
		4511±11		57.5±11		550±20	Oligo. Felds	Ar-Ar	Trieloff et al. (2003)
		4460±20 ^d		108.5±20		390±30	Onx-Mrl	²⁴⁴ Pu	Trieloff et al. (2003)

Type	Meteorite	Closure date (Ma)	Closure time ^a (Ma)	Temperature (K)	Minerals	System	Reference
H6	Kernouvé	4559.2±1.0	9.3±1.0	1150±75	Metal-Silicate	Hf-W	Kleine et al. (2008)
		4537.0±1.1	31.5±1.1	1050±100	Px-Ol	Pb-Pb	Bouvier et al. (2007)
		4522.5±2.0	46±2.0	750±50	Phosphates	Pb-Pb	Gopel et al. (1994)
		4469±6	99.5±6	550±20	Oligo. Felds	Ar-Ar	Trieloff et al. (2003)
		4408±14 ^d	160.5±14	390±30	Opx-Mrl	²⁴⁴ Pu	Trieloff et al. (2003)
	Guareña	4504.4±0.5	64.1±0.5	750±50	Phosphates	Pb-Pb	Gopel et al. (1994)
		4454±6	114.5±6	550±20	Oligo. Felds	Ar-Ar	Trieloff et al. (2003)
		4398±15 ^d	170.5±15	390±30	Opx-Mrl	²⁴⁴ Pu	Trieloff et al. (2003)
	Estacado	4558.6±1.6	9.9±1.6	1150±75	Metal-Silicate	Hf-W	Kleine et al. (2008)
		4527.6±6.3	40.9±6.3	1050±100	Chondrule	Pb-Pb	Blinova et al. (2007)
		4492±15	76.5±15	750±50	Phosphates	Pb-Pb	Blinova et al. (2007)
		4435±5	133.5±5	550±20	Oligo. Felds	Ar-Ar	Trieloff et al. (2003)
		4371±13 ^d	197.5±13	390±30	Opx-Mrl	²⁴⁴ Pu	Trieloff et al. (2003)

^a If the age of the solar system is assumed to be 4568.5 Ma

^b The closure temperature, very high for a H4 chondrite, and the closure date close to the CAI formation date indicate that this age is more relevant for the chondrules themselves. This data has not been considered.

^c This data has not been considered for the result presented here (see the text for explanations).

^d These ages have been extrapolated from the cooling rates measured by Trieloff et al. (2003).

Series	Accretion length (Myr)	k(T)	T _{acc}	RMS min	R (km)	Accretion date (Myr)	Max number of fitted data	R (km)	Accretion date (Myr)
a1	0.001	C ^{te}	292	1.25	140	2.32	28	140	2.26
a2	0.001	T ^{-1/2}	292	1.24	130	2.32	28	128	2.28
a3	0.001	T ⁻¹	292	1.22	124	2.32	28	126	2.30
b1	0.1	C ^{te}	292	1.19	134	2.28	28	136	2.22
b2	0.1	T ^{-1/2}	292	1.16	126	2.28	28	126	2.20
b3	0.1	T ⁻¹	292	1.15	118	2.28	29	124	2.22
c1	0.2	C ^{te}	292	1.22	136	2.22	28	136	2.18
c2	0.2	T ^{-1/2}	292	1.17	126	2.20	28	130	2.14
c3	0.2	T ⁻¹	292	1.12	118	2.20	29	120	2.16
d1	0.5	C ^{te}	292	1.36	138	2.02	26	144	1.90
d2	0.5	T ^{-1/2}	292	1.25	126	2.00	28	130	1.98
d3	0.5	T ⁻¹	292	1.16	116	2.00	29	118	1.96
e1	1.0	C ^{te}	292	1.60	144	1.66	25	142	1.64
e2	1.0	T ^{-1/2}	292	1.44	128	1.64	26	126	1.60
e3	1.0	T ⁻¹	292	1.30	116	1.64	27	114	1.60
f2	2.0	T ^{-1/2}	292	1.84	126	0.90	22	126	0.52
f3	2.0	T ⁻¹	292	1.67	112	0.94	24	114	0.88
g2	5.0	T ^{-1/2}	292	4.36	114	0.00	16	70	0.46
g3	5.0	T ⁻¹	292	3.94	100	0.00	16	70	0.90
h1	0.001	C ^{te}	600	1.23	138	2.66	28	136	2.60
h2	0.001	T ^{-1/2}	600	1.18	126	2.66	28	126	2.60
h3	0.001	T ⁻¹	600	1.12	118	2.66	29	114	2.60
i2	0.1	T ^{-1/2}	292	1.20	126	2.26	29	126	2.22
j2	0.1	T ^{-1/2}	292	1.16	126	2.28	28	126	2.20
k3	0.1	T ⁻¹ +Reg	292	1.40	96	2.20	27	90	2.14

7. FIGURES

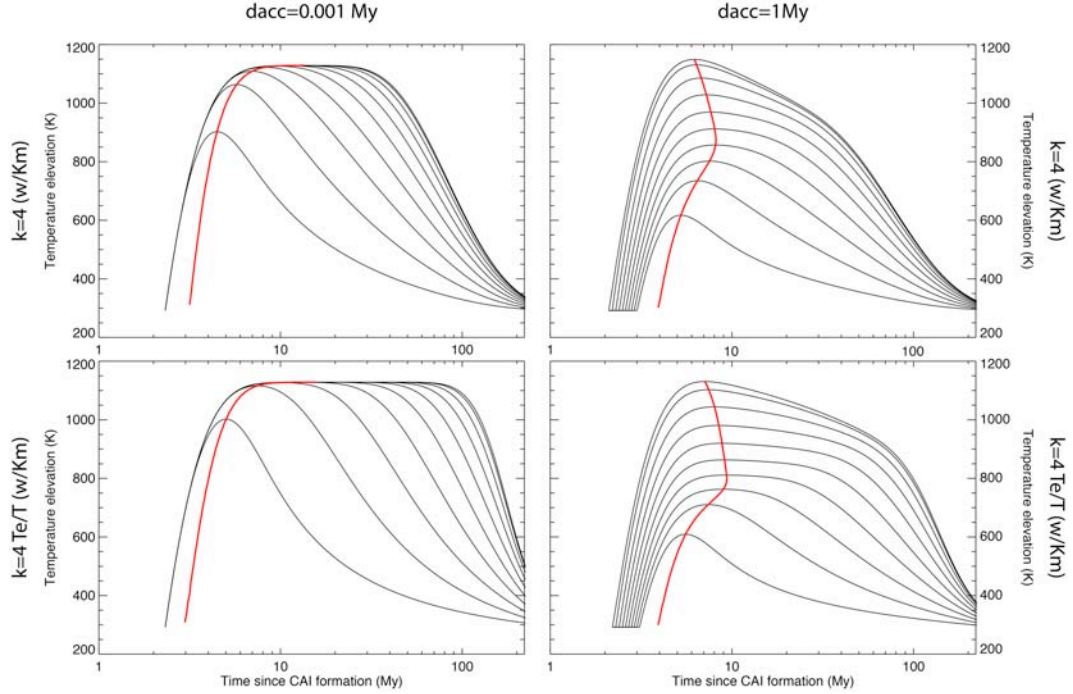


Fig. 1 Comparison of effects due to temperature dependent thermal conductivity and to the length of accretion. The four thermal structures are depicted through the evolution of the temperature taken at different radii ($r=0, 0.1, \dots, 0.9$ times the external radius) of a body of 140 km radius. The red line indicates when the maximum temperature is reached along the radius. The top row models are obtained with a constant thermal conductivity. Below they result from a thermal conductivity proportional to the inverse of the temperature. The left column corresponds to an almost instantaneous accretion, and the right column to a 1 My long accretion. In the later case, the accretion starts earlier than in case of short accretion in order to reach the same maximal temperature in all cases (at 2.1 My (top) and 2.2 My (bottom) against 2.32 My (left) after the CAI formation).

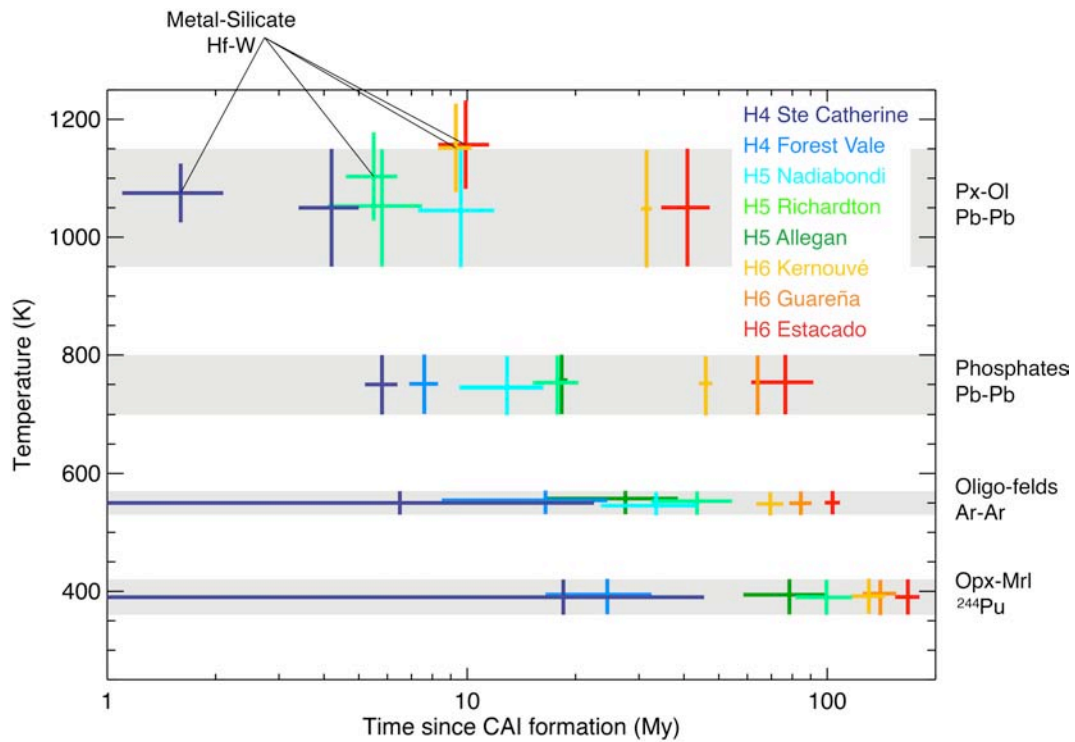


Fig. 2 Compilation of the closure ages and temperatures measured on height meteorites distributed in the different class of H chondrites. Error bars correspond to 2 σ . Numerical values are listed in Table 1. The Hf-W age measured on Ste Catherine (Kleine et al., 2008) appears too close to the CAI condensation and should be more related to the age of the condrules themselves. Moreover, it indicates a peak temperature that has not been reached by any model of this study. The same remark concerns the Ste Catherine Pb-Pb age determined on Px-Ol (Bouvier et al., 2007). Both data have been discarded from the RMS calculus presented in this study.

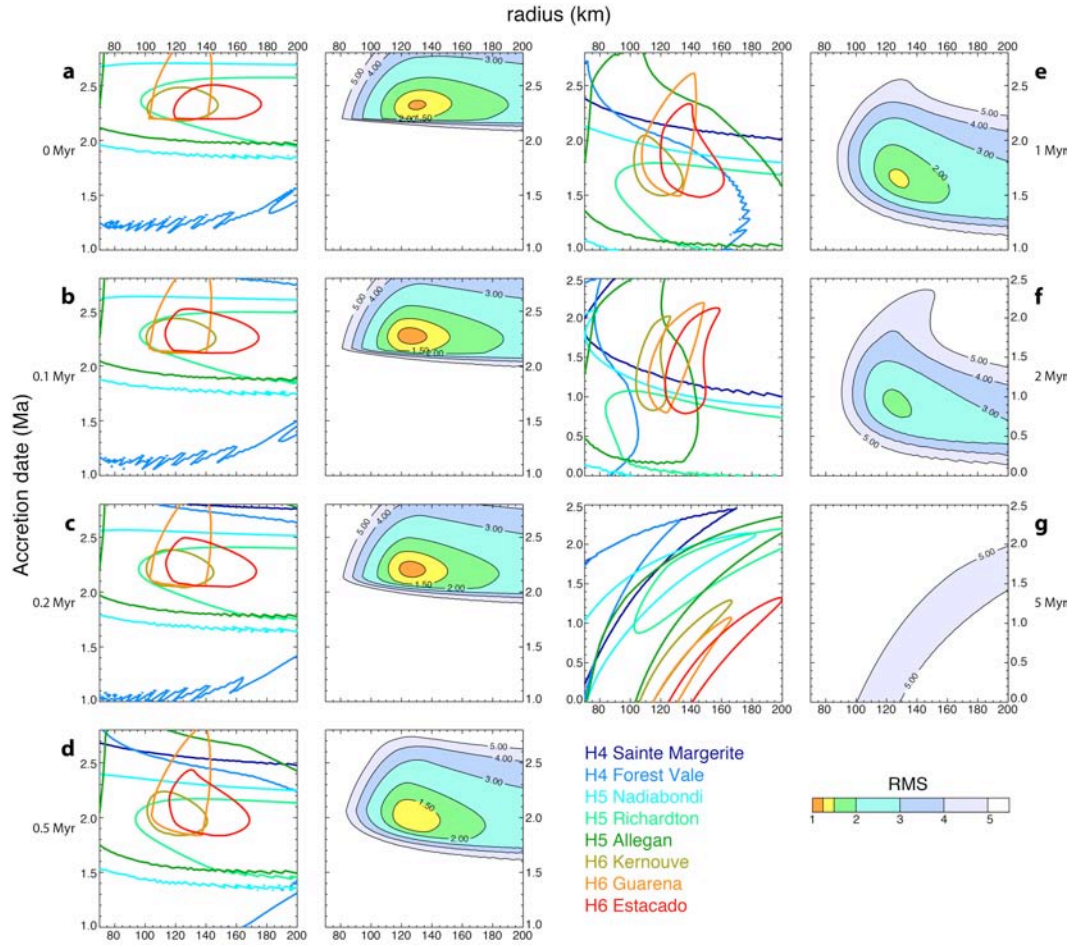


Fig. 3 RMS Maps obtained with a thermal conductivity proportional to the inverse of the temperature and for various length of accretion from 0.001 My (a) to 5 My (g). For each map, RMS are plotted as a function of the radius of the body and the elapsed time between the CAI condensation and the beginning of the accretion of the body. Columns on the left are the contours of a RMS equal to 2 for each meteorite. On the right side global RMS are presented.

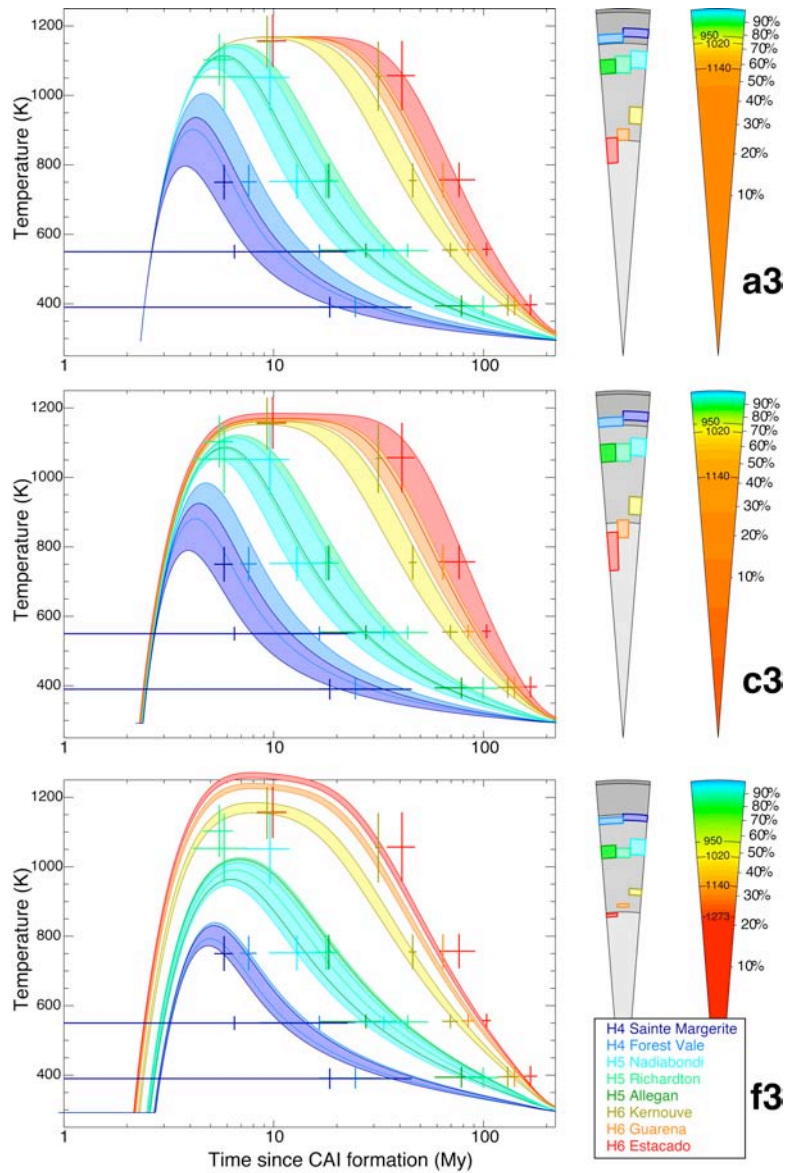


Fig. 4 Comparison of thermal models obtained with various length of accretion (0.001 My, 0.2 My and 2 My from the top to the bottom). Each model is the best fit of its series (a3), (c3) and (f3) respectively, and corresponds to the parameters given in Table 1 for the RMS min. On the left column are represented the thermal evolution that lies within a distance of 2σ from the data for each sample. These best fit zones are reported on the right side diagram. The grey zones on this diagram are proportional to the H chondrite fall statistics. The coloured sector indicates the radial distribution of the peak temperature. The percentage scale indicates the percentage volume of the body.

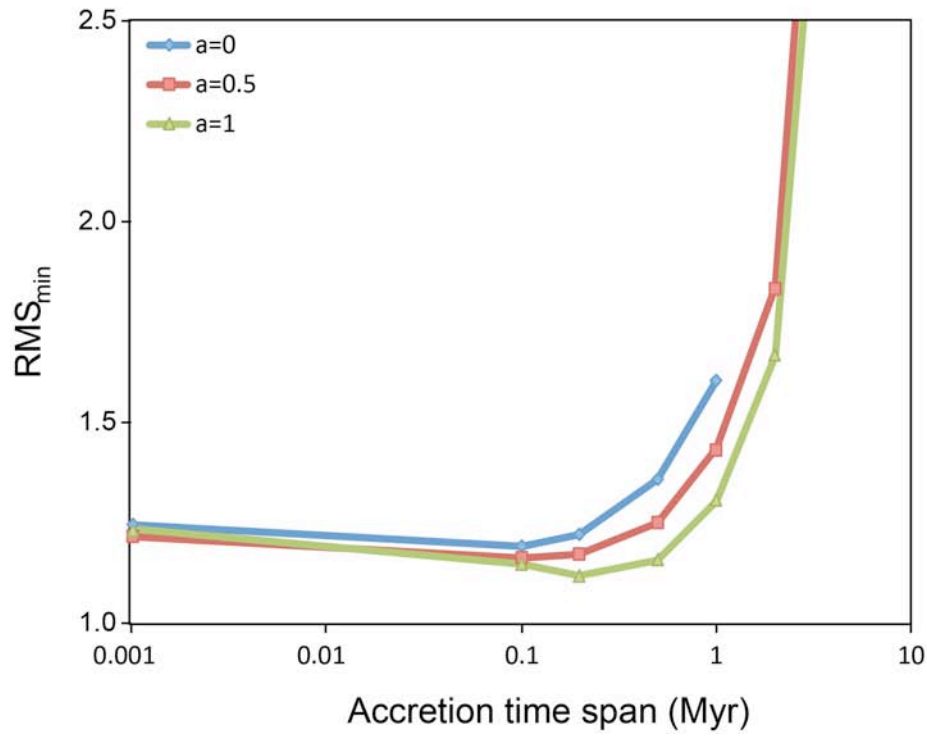


Fig. 5 Minimum of the RMS for each series of thermal models plotted as a function of the accretion length of the body. Among these RMS min, the smallest value varies with the conductivity law used. It was found for a length of accretion of 0.2 My with a thermal conductivity proportional to the inverse of the temperature, and to 0.1 My when the power law exponent is equal to -1/2 or zero.

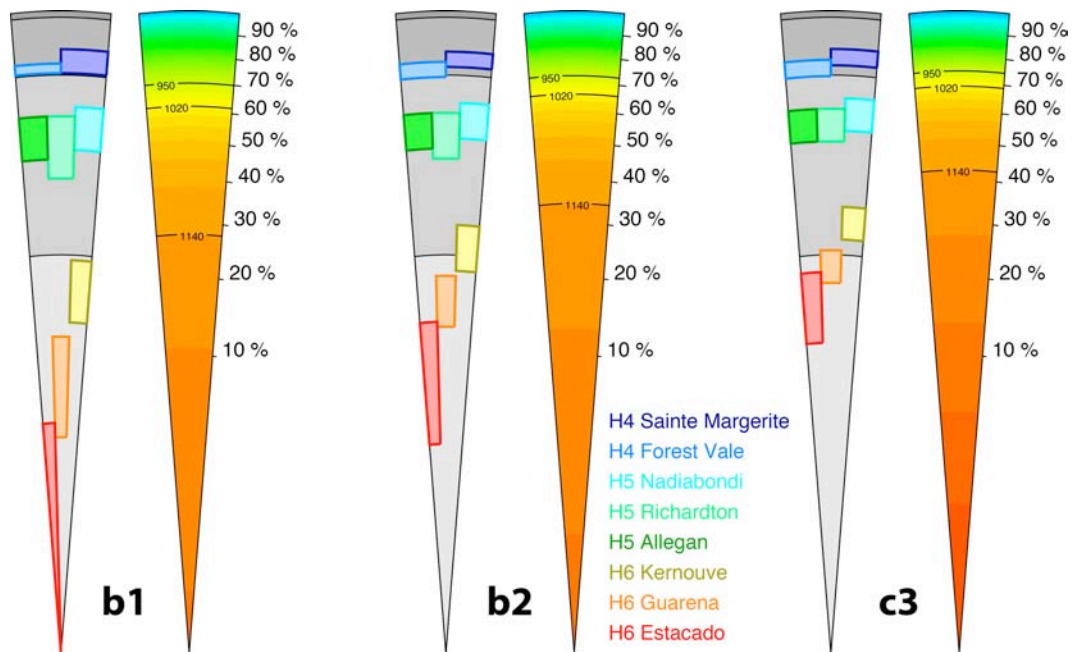


Fig. 6 The three models giving the smallest RMS for the three thermal conductivity law, with a power law exponent $a = 0, 1/2$ & 1, from the left to right respectively.

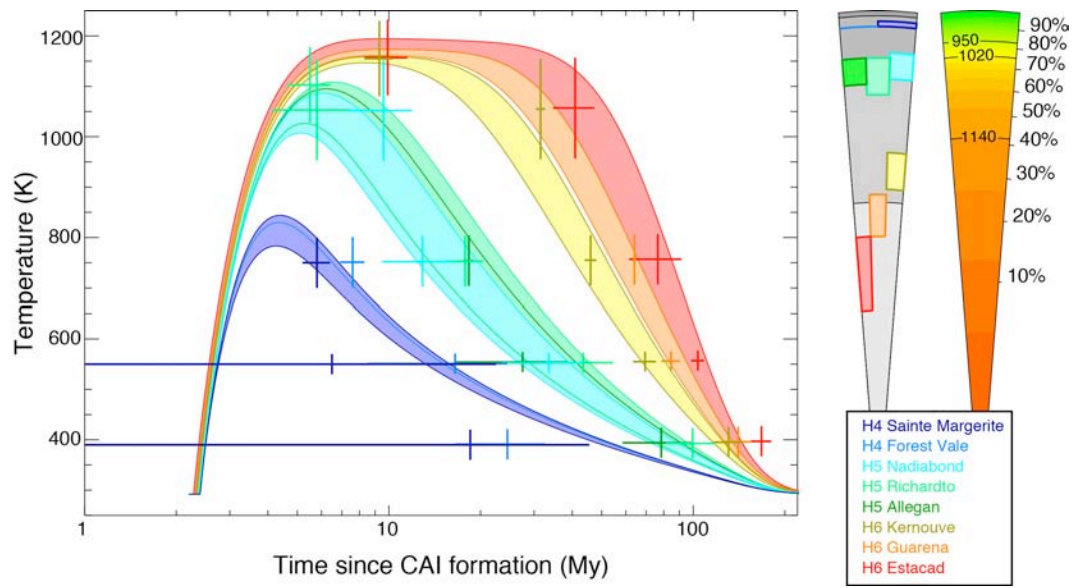


Fig. 7 Thermal model giving the minimum RMS of series (k3) run with the same parameters as series (c3), but with the presence of a 300 m thick low conductivity layer at the surface ($k/100$).

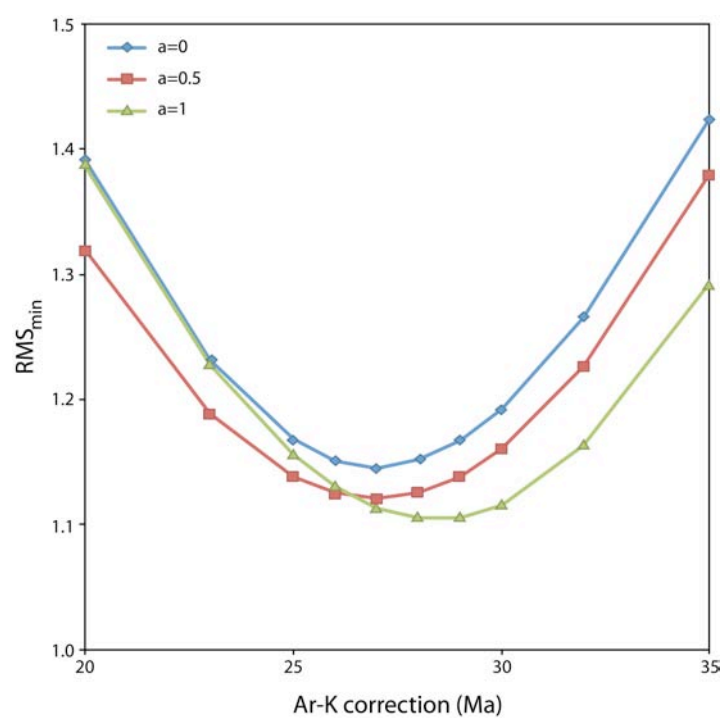


Fig. 8 Dependence of the RMS min on the correction of argon ages. The minimum is found at 27 Ma, 27 Ma and 28.5 Ma for series b1, b2 and c3 respectively.

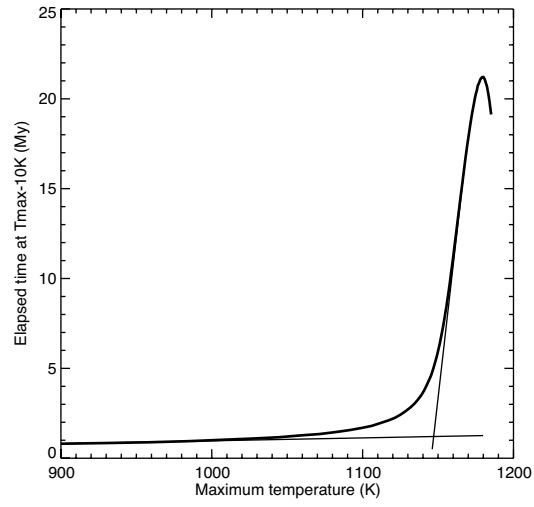


Fig. 9 Variation of the time spent within 10K of the maximum temperature, as a function of the maximum temperature reached. Thin lines are extrapolations of the two branches, crossing at a temperature of ~1150K.

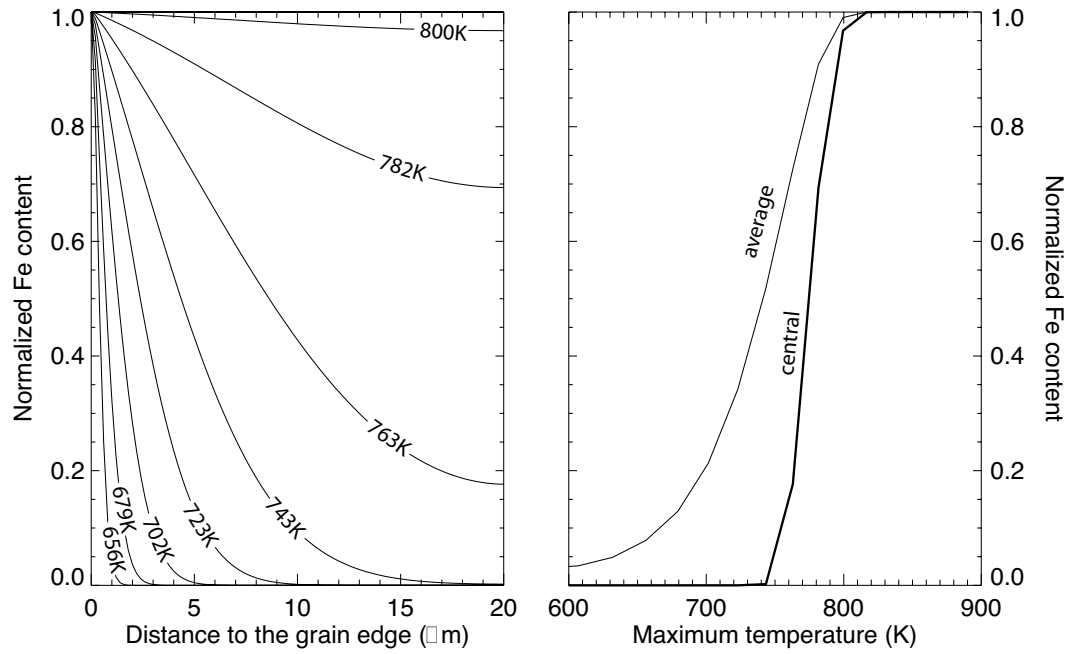


Fig. 10 Diffusion of iron in olivine as a function of local maximum temperature. Left hand panel. Profiles within a spherical grain of diameter 40 μ m for different temperature maxima, as labelled. Right-hand panel. Normalised iron-content, in the grain centre (thick line) and averaged over volume (thin line).

794

795

ACKNOWLEDGMENTS

796

REFERENCES

797

798

799

800

801

802

803

804

805

806

807

808

809

810

811

812

813

814

815

816

817

818

819

820

821

822

823

824

825

826

827

828

829

830

831

832

833

834

835

836

837

838

839

- Akridge, G., Benoit, P. H., and Sears, D. W. G. (1998) Regolith and megaregolith formation of H-chondrites: Thermal constraints on the parent body. *Icarus* **132**, 185-195.
- Alexeev, V. A. (2005) The history of ordinary chondrites from the data on stable isotopes of noble gases (a review). *Solar System Research* **39**, 124-149.
- Amelin, Y., Ghosh, A., and Rotenberg, E. (2005) Unraveling the evolution of chondrite parent asteroids by precise U-Pb dating and thermal modeling. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **69**, 505-518.
- Bennett, M. E. and McSween, H. Y. (1996) Revised model calculations for the thermal histories of ordinary chondrite parent bodies. *Meteoritics & Planetary Science* **31**, 783-792.
- Blinova, A., Amelin, Y., and Samson, C. (2007) Constraints on the cooling history of the H-chondrite parent body from phosphate and chondrule Pb-isotopic dates from Estacado. *Meteoritics & Planetary Science* **42**, 1337-1350.
- Bouvier, A., Blichert-Toft, J., Moynier, F., Vervoort, J. D., and Albarede, F. (2007) Pb-Pb dating constraints on the accretion and cooling history of chondrites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **71**, 1583-1604.
- Carslaw, H. S. and Jäger, J. C. (1959) *Conduction of Heat in Solids*. Oxford University Press, New York.
- Cremers, C. J. (1975) Thermophysical properties of Apollo-14 fines. *J. Geophys. Res.* **80**, 4466-4470.
- Delbo, M., Dell'Oro, A., Harris, A. W., Mottola, S., and Mueller, M. (2007) Thermal inertia of near-Earth asteroids and implications for the magnitude of the Yarkovsky effect. *Icarus* **190**, 236-249.
- Dodd, R. T. (1969) Metamorphism of ordinary ohondrites - A review. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **33**, 161-&.
- Dodd, R. T. (1981) *Meteorites*. Cambridge University Press, New York.
- Ghosh, A. and McSween, H. Y. (1999) Temperature dependence of specific heat capacity and its effect on asteroid thermal models. *Meteoritics & Planetary Science* **34**, 121-127.
- Ghosh, A., Weidenschilling, S. J., and McSween, H. Y. (2003) Importance of the accretion process in asteroid thermal evolution: 6 Hebe as an example. *Meteoritics & Planetary Science* **38**, 711-724.
- Gopel, C., Manhes, G., and Allegre, C. J. (1994) U-Pb Systematics Of Phosphates From Equilibrated Ordinary Chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **121**, 153-171.
- Grimm, R. E. (1985) Penecontemporaneous metamorphism, fragmentation, and reassembly of ordinary chondrite parent bodies. *Journal Of Geophysical Research-Solid Earth And Planets* **90**, 2022-2028.
- Harrison, K. P. and Grimm, R. E. (2010) Thermal constraints on the early history of the H-chondrite parent body reconsidered. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **74**, 5410-5423.

840 Hofmeister, A. M. (1999) Mantle values of thermal conductivity and the geotherm from
841 phonon lifetimes. *Science* **283**, 1699-1706.

842 Huss, G. R., Rubin, A. E., and Grossman, J. N. (2006) Thermal metamorphism in
843 chondrites. In *Meteorites and the Solar System II* (Eds Lauretta, D. S. and
844 McSween, H. Y.). University of Arizona Press, Tucson, Arizona, pp. 567-586.

845 Keil, K., Haack, H., and Scott, E. R. D. (1994) Catastrophic fragmentation of asteroids -
846 evidence from meteorites. *Planet Space Sci.* **42**, 1109-1122.

847 Kessel, R., Beckett, J. R., and Stolper, E. M. (2007) The thermal history of equilibrated
848 ordinary chondrites and the relationship between textural maturity and
849 temperature. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **71**, 1855-1881.

850 Kleine, T., Touboul, M., Van Orman, J. A., Bourdon, B., Maden, C., Mezger, K., and
851 Halliday, A. N. (2008) Hf-W thermochronometry: Closure temperature and
852 constraints on the accretion and cooling history of the H chondrite parent body.
853 *Earth Planet. Sci. Lett.* **270**, 106-118.

854 Kong, P. and Ebihara, M. (1997) The origin and nebular history of the metal phase of
855 ordinary chondrites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **61**, 2317-2329.

856 McSween, H. Y. and Patchen, A. D. (1989) Pyroxene thermobarometry in II-group
857 chondrites and implications for parent body metamorphism. *Meteoritics* **24**, 219-
858 226.

859 McSween, H. Y., Sears, D. W. G., and Dodd, R. T. (1988) Thermal metamorphism. In
860 *Meteorites and the Early Solar System* (Eds Kerridge, J. R. and Matthews, M. S.).
861 University of Arizona Press, Tucson, pp. 102-113.

862 Merk, R., Breuer, D., and Spohn, T. (2002) Numerical Modeling of ²⁶Al-Induced
863 Radioactive Melting of Asteroids Considering Accretion. *Icarus* **159**, 183-191.

864 Minster, J. F. and Allegre, C. J. (1979) Rb-87-Sr-87 Chronology Of H-Chondrites -
865 Constraint And Speculations On The Early Evolution Of Their Parent Body.
866 *Earth Planet. Sci. Lett.* **42**, 333-347.

867 Miyamoto, M., Fujii, N., and Takeda, H. (1981) Ordinary chondrite parent body : An
868 internal heating model. In *Lun. Planet. Sci. Conf. Proc.*, vol. 12B. Lunar and
869 Planetary Institute, Houston. pp. 1145-1152.

870 Monnereau, M. and Yuen, D. A. (2002) How flat is the lower-mantle temperature
871 gradient? *Earth Planet. Sci. Lett.* **202**, 171-183.

872 Scott, E. R. D. and Rajan, R. S. (1981) Metallic minerals, thermal histories and parent
873 bodies of some xenolithic, ordinary chondrite meteorites. *Geochimica Et*
874 *Cosmochimica Acta* **45**, 53-67.

875 Trierloff, M., Jessberger, E. K., and Fieni, C. (2001) Comment on "Ar-40/Ar-39 age of
876 plagioclase from Acapulco meteorite and the problem of systematic errors in
877 cosmochronology" by Paul R. Renne. *Earth Planet. Sci. Lett.* **190**, 267-269.

878 Trierloff, M., Jessberger, E. K., Herrwerth, I., Hopp, J., Fieni, C., Ghelis, M., Bourot-
879 Denise, M., and Pellas, P. (2003) Structure and thermal history of the H-chondrite
880 parent asteroid revealed by thermochronometry. *Nature* **422**, 502-506.

881 Van Schmus, W. R. and Wood, J. A. (1967) A chemical-petrologic classification for the
882 chondritic meteorites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **31**, 747-765.

883 Wlotzka, F. (2005) Cr spinel and chromite as petrogenetic indicators in ordinary
884 chondrites: Equilibration temperatures of petrologic types 3.7 to 6. *Meteoritics &*
885 *Planetary Science* **40**, 1673-1702.

886 Yomogida, K. and Matsui, T. (1983) Physical-Properties Of Ordinary Chondrites. *J.*
887 *Geophys. Res.* **88**, 9513-9533.

888

889

Title : Textural characterisation in the Metal-Silicate systems during the differentiation of planetesimals: studies of meteorites & experimental investigations.

Abstract :

Meteorites are samples of small parent bodies accreted in the first five million years of the solar system. The diversity of meteorites can be related to different thermal evolutions of their parent bodies, from thermal metamorphism to complete mantle/core differentiation. This thesis focuses on the silicate-metal relative mobility during heating, in particular for solid systems which approach or exceed the onset of silicate melting. Two approaches are considered. Firstly, the textural evolutions in natural meteorites have been quantified. Secondly, laboratory experiments have been performed in order to identify and understand the processes which govern these textural changes.

A textural study of metal and sulphide grains in H-chondrites shows that as metamorphism grade increases, phases separate, change in shape and grow. This evolution occurs progressively, making it possible to define textural criteria that vary continuously across petrographic boundaries. This evolution is consistent with independent geochemical data and thermal model. We propose a new scale of metamorphism allowing the subdivision of types 4 to 6.

Grain growth experiments have been performed in synthetic analogues of meteorites: the system forsterite+nickel±melt silicate (Fo:Ni±M). The synthesis of starting materials required special care. A new sintering technique, seldom used in geosciences, has been developed: Spark Plasma Sintering. Experimental results show that mechanisms of grain growth of Fo and Ni are largely dependent of proportion and composition of each phase. Finally, results are in good agreement with natural observations and can be used to precise thermal history of planetesimals.

Auteur : Jérémy Guignard

Titre : Caractérisation texturale des assemblages Métal-Silicate lors de la différenciation des planétésimaux : Etude de météorites & Approche expérimentale

Directeurs de thèse : Mike Toplis & Micha Bystricky

Lieu et date de soutenance : Observatoire Midi-Pyrénées, Toulouse, Le 23/11/20011

Résumé :

Les météorites sont des témoins de planétésimaux formés dans les cinq premiers millions d'années du système solaire. Leur grande diversité est liée à des évolutions thermiques différentes de leur corps parent, allant d'un simple métamorphisme à une différenciation complète manteau-noyau. Cette thèse s'intéresse à la mobilité relative silicate-métal dans les objets ayant connu un métamorphisme thermique ou la fusion partielle. Deux approches sont considérées : une naturaliste basée sur l'étude texturale d'échantillons naturels, l'autre expérimentale dans le but d'identifier et comprendre les processus physiques susceptibles de s'être produits.

L'étude texturale sur les métaux et sulfures des chondrites ordinaires de type H, montre que, lorsque le métamorphisme augmente ces deux phases se séparent, changent de forme et croissent. Cette évolution se fait dans un ordre bien précis, cohérent avec les données de géochimie et les modèles thermiques, permettant de distinguer deux échantillons d'un même type pétrologique. On propose donc une nouvelle classification permettant de préciser l'actuelle.

L'étude expérimentale de croissance cristalline a été menée sur des analogues synthétiques de météorites : le système forstérite+nickel±silicate fondu (Fo:Ni±SiF). Cette étude a été précédée par la mise en place d'un protocole de frittage par une technique peu connue en géosciences : le Spark Plasma Sintering. Les résultats montrent des mécanismes très différents entre Fo et Ni selon la proportion et la nature de chaque phase. Ces résultats sont en accord avec les observations faites sur objets naturels et permettent de préciser l'histoire thermique des planétésimaux.

Mots-clés : Météorites, différenciation planétaire, croissance cristalline, métal, silicate, silicate fondu, minéralogie expérimentale, Spark Plasma Sintering

Discipline: Minéralogie expérimentale -Planétologie

Adresse: Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP)
14 Avenue E.Belin
31400 Toulouse
France