



HAL
open science

Étude minéralogique fine des matériaux et de leurs bioaltérations : implications sur les chondrites à enstatite

Caroline Avril

► To cite this version:

Caroline Avril. Étude minéralogique fine des matériaux et de leurs bioaltérations : implications sur les chondrites à enstatite. Autre. Université Paris-Est, 2011. Français. NNT : 2011PEST1064 . tel-00702017

HAL Id: tel-00702017

<https://theses.hal.science/tel-00702017v1>

Submitted on 29 May 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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS-EST
ÉCOLE DOCTORALE SIE

Discipline :

Géomatériaux

Présentée par :

Caroline AVRIL

Pour obtenir le grade de :

Docteur de l'Université Paris-Est

**Etude minéralogique fine des matériaux et
de leurs bioaltérations : implications sur les
chondrites à enstatite.**

Jury :

Karim Benzerara
Isabelle Daniel
Fabrice Brunet
Matthieu Gounelle
Valérie Malavergne
Eric van Hullebusch

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directrice de thèse
Codirecteur de thèse

Remerciement

Au terme de ce travail, je tiens à remercier tous les membres du laboratoire LGE pour leur accueil depuis mon stage de master mais aussi tout ceux qui ont participé de loin ou de près à sa réalisation et avec qui j'ai eu la chance de travailler : Razvan Caracas, Gilles Catillon, Rossana Combes, Dik Fander, Yves Fuchs, Julien Gasc, Louis Hennet, Eric van Hullebusch, Jérôme Labanowski, Michel Madon, Mehmet et Nihal Oturan, Martine Tarrida, Bruno Reinard, Nicolas Trcera, et Stéphanie Rossano... en espérant n'oublier personne !

Je tiens également à remercier les membres du jury pour l'attention qu'ils ont porté à ma thèse, et pour la discussion très enrichissante qui a suivi.

Un immense merci à Valérie Malavergne : quel formidable aventure nous avons vécu pendant plus de trois ans ! Riche en émotions, en rebondissements et en résultats !! Merci pour toute la confiance que tu as su m'accorder en me permettant de participer à ce projet de recherche novateur !

Merci à François Guyot pour sa disponibilité, son soutien et surtout son aide précieuse qu'il m'a apporté tout au long de ma thèse.

Merci à ma famille de Surî (Clélia Bilodeau, Jessica Ferrand et Johann Champenois) d'avoir rendu ces années de thèse plus funny. Je n'oublierai jamais le côté fashion de Jess : une belle et longue amitié née au tout début de nos années fac, mais aussi la note québécoise au gout de sirop d'érable de Clélia : Tigidou ! Merci particulièrement à Champy, mon rayon de soleil et mon support moral quotidien au labo : à nos instants lézards, super connard et autre triangles des bermudes (car ouï je connais ma géographie) !! Merci pour tout ça coupaing de moi ! N'empêche c'est pas pour dire mais j'ai soutenu 12 jours avant toi !

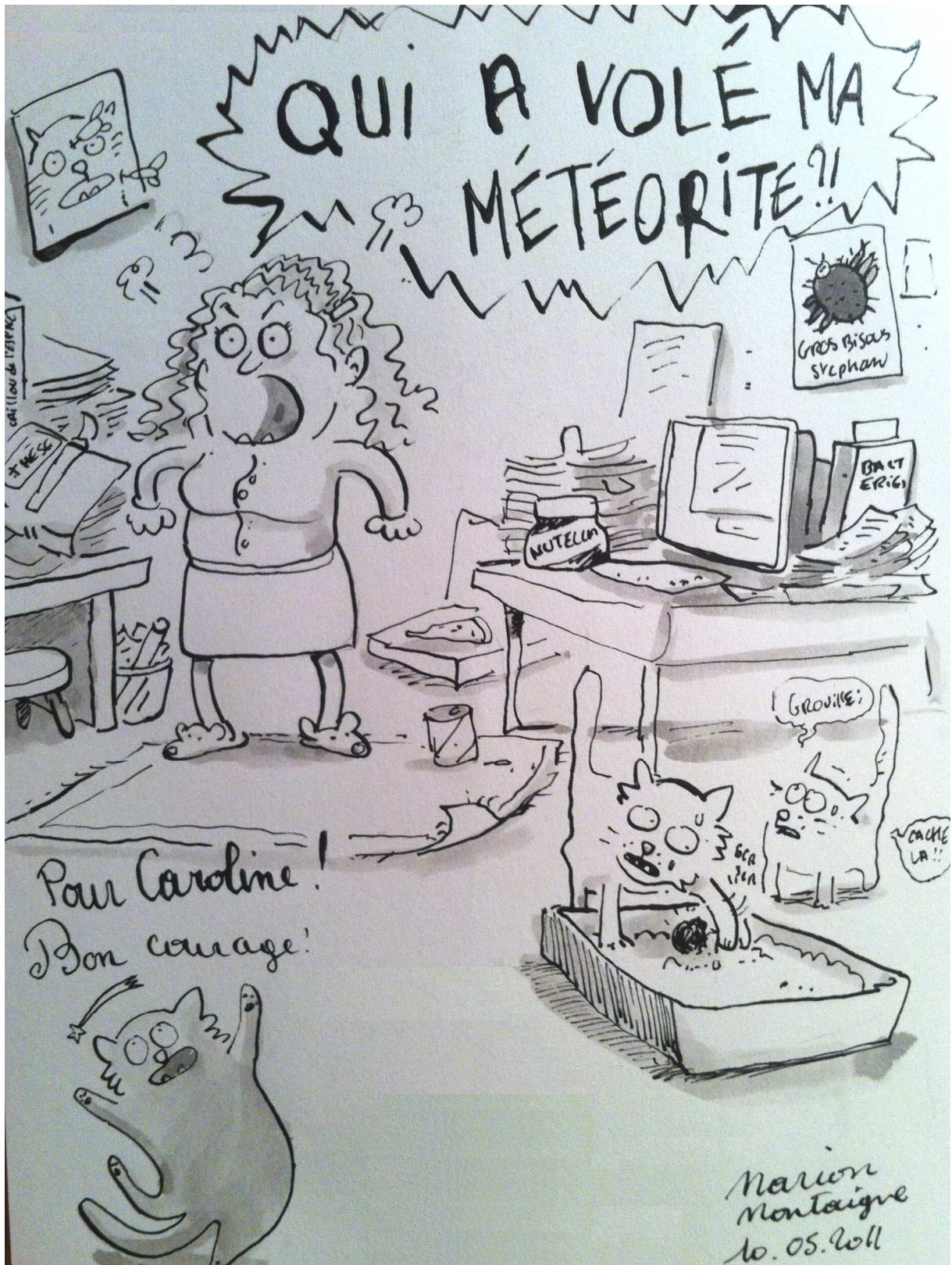
Un immense remerciement à Emeline Charon ma « shadokette » depuis le stage de M2, toujours à mes côtés et à m'épauler. Je te souhaite le meilleur pour ta thèse ma poulette!!

Merci à ma famille d'avoir toujours été là, à mes côtés, de m'avoir écoutée faire le « professeur Oursonne » quand bien même cela ne vous intéressait pas forcément... mais aussi et surtout de m'avoir soutenue dans tous mes choix d'études, car pour quelqu'un qui ne voulait pas faire de longues études j'ai du me planter à un moment donné...

Il paraît qu'il n'y a pas de hasard mais que des rendez-vous. Celui avec ma thèse s'achève ici mais nombreux sont ceux qui m'ont mené jusqu'à elle. Je crois bien que si je devais résumer les rencontres marquantes qui ont été décisives dans mes études je commencerais par Antoine Tulli, mon professeur de physique chimie au collège qui a su me donner la passion des sciences, puis Thierry Morin mon professeur de physique chimie au Lycée qui a su entretenir cette passion! Ce sont deux grands hommes qui ont toujours su m'écouter et me guider dans mes choix et pour cela je les en remercie infiniment !

Enfin ma plus belle rencontre et celle qui a été décisive dans ma vie, est celle avec Stephan Borensztajn. Au-delà des sublimes photographies MEB qui se trouvent dans mon manuscrit, tu embellis chaque jour ma vie de ta présence et de ton amour. Comme je l'ai dit le jour de ma soutenance, cette thèse c'est aussi un peu la tienne, car tu l'as vécu à chaque instant (dans les bons comme dans les mauvais moments). Merci à toi ô Dieu du MEB et homme de ma vie !

Je tiens également à remercier ceux qui ne sont plus là aujourd'hui mais qui ont su remplir ma vie de moments magiques : des souvenirs inoubliables. Je vous garde près de moi....



Sommaire

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>INTRODUCTION</i> | 11 |
| <i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i> | 17 |
| | |
| <i>Chapitre I : ETAT DE L'ART</i> | 21 |
| 1.1. La formation de la Terre..... | 23 |
| 1.2. Les matériaux fondateurs de notre planète..... | 26 |
| 1.2.1. Classification des météorites..... | 28 |
| 1.2.2. Les chondrites..... | 29 |
| 1.2.3. Les chondrites à enstatite..... | 30 |
| 1.3. L'altération des matériaux..... | 33 |
| 1.3.1. Processus d'altération physique..... | 35 |
| 1.3.2. Entre physique et chimie, la surface des solides..... | 36 |
| 1.3.3. Processus d'altération chimique..... | 38 |
| 1.3.3.1. La dissolution..... | 38 |
| 1.3.3.2. L'oxydoréduction..... | 39 |
| 1.3.3.3. La complexation des métaux..... | 32 |
| 1.3.3.4. Hydrolyse acide : acidolyse et complexolyse..... | 32 |
| 1.3.4. Facteurs contrôlant la vitesse de dissolution..... | 41 |
| 1.3.5. Exemple : les minéraux silicatés..... | 44 |
| 1.3.5.1. Altération de minéraux silicatés complexes..... | 44 |
| 1.3.5.2. Cinétique et mécanisme d'altération des silicates..... | 45 |
| 1.4. Influence de la vie sur les minéraux..... | 47 |
| 1.5. La bioaltération des matériaux..... | 51 |
| 1.5.1. Les souches utilisées dans cette étude..... | 52 |
| 1.5.2. Altération chimique et biologique des constituants majeurs et/ou clés des chondrites à enstatite..... | 53 |

| | | |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------|
| 1.5.2.1. | Les pyroxènes..... | 53 |
| 1.5.2.2. | Les olivines | 56 |
| 1.5.2.3. | La pyrite (FeS ₂) | 60 |
| 1.5.2.4. | La troilite (FeS) | 63 |
| 1.5.2.5. | La Niningérite (MgS) et l'oldhamite (CaS)..... | 64 |
| 1.5.2.6. | Les alliages Fe-Si..... | 65 |
| 1.5.2.7. | Les matériaux extra-terrestres | 66 |
| 1.5.2.8. | Conclusion sur la bioaltération des matériaux..... | 68 |
| <i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</i> | | <i>69</i> |
| | | |
| <i>Chapitre II : METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES D'ANALYSES.....</i> | | <i>91</i> |
| 2.1. | Méthodes de synthèse des échantillons..... | 93 |
| 2.1.1. | Four vertical | 93 |
| 2.1.2. | Presse piston-cylindre..... | 94 |
| 2.1.3. | Fusion en lévitation | 97 |
| 2.2. | Protocole de bioaltération..... | 98 |
| 2.2.1. | Souches bactériennes..... | 98 |
| 2.2.2. | Dispositif expérimental..... | 99 |
| 2.2.3. | Milieu de culture | 101 |
| 2.3. | Méthodes d'analyse des échantillons..... | 102 |
| 2.3.1. | Microscopie Electronique à Balayage (MEB)..... | 102 |
| 2.3.2. | Microsonde électronique..... | 103 |
| 2.3.3. | Spectroscopie Raman..... | 104 |
| 2.3.4. | Diffraction des rayons X..... | 106 |
| 2.3.5. | La méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET)..... | 107 |
| 2.3.6. | Analyse des lixiviats | 107 |
| <i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</i> | | <i>111</i> |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| <i>Chapitre III : ETUDE MINÉRALOGIQUE DE SULFURES PAR SPECTROSCOPIE RAMAN..</i> | 115 |
| 3.1. Introduction..... | 116 |
| 3.2. Publication en cours de soumission | 118 |
| <i>Chapitre IV : BIOALTERATION DES PHASES MAJEURES ET/OU CLEF DES CHONDRITES A ENSTATITE.....</i> | 153 |
| 4.1. Influence des bactéries oxydant le fer et le soufre sur la dissolution de l'olivine et de l'enstatite | 155 |
| 4.1.1. Introduction..... | 155 |
| 4.1.2. Publication en cours de soumission..... | 157 |
| 4.2. Influence des bactéries oxydant le fer et le soufre sur l'altération de matériaux chondritiques..... | 194 |
| 4.2.1. Introduction..... | 194 |
| 4.2.2. Publication en cours de soumission..... | 196 |
| <i>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES:.....</i> | 238 |
| <i>ANNEXES:.....</i> | 247 |

INTRODUCTION

Comme tous les corps du système solaire, les météorites ont commencé à se former il y a 4,55 milliards d'années dans la nébuleuse primitive en même temps que le Soleil et les planètes (e.g. Dalrymple, 2001). Certains planétoïdes relativement massifs ont subi de nombreux et importants impacts qui ont déclenché la fusion de silicate et la formation d'océans de magma (Cameron et Benz, 1991 ; Münker et al., 2003). Un processus de différenciation s'est ensuite produit : les grains de métal fondus ont migré vers le cœur pour former le noyau alors que les silicates se sont concentrés dans le manteau et la croûte, formant ainsi la Terre. Que cela soit sur des planétoïdes différenciés ou non, ou sur la Terre primitive, des phénomènes d'altération aqueuse ont eu lieu très précocément en surface, complétant ce schéma de différenciation. Cependant, la formation de la Terre reste encore, sur certains aspects, obscure. Ainsi la chimie profonde de la Terre reste incertaine, principalement parce que les matériaux formateurs de notre planète ne sont toujours toujours pas clairement identifiés, même si plusieurs hypothèses ont régulièrement alimenté ce débat scientifique (e.g. O'Neill *et al.*, 1995 ; Javoy, 1998; Javoy, 2010). Les premiers instants de la Terre et les conditions de sa surface restent également encore de nos jours un sujet débattu. Les météorites représentent les seuls objets d'origine extraterrestre pouvant nous donner de précieuses informations sur l'âge de notre planète, sa composition primitive mais aussi sur les processus physico-chimiques se produisant au cours de sa formation. Pour cette raison, nous allons nous intéresser à ces matériaux extraterrestres et plus particulièrement à une famille de météorites appelées les chondrites. En effet, cette famille de météorites primitives est composée de trois grands groupes principaux : les chondrites à enstatite (EC) (les plus réduites), carbonées (les plus oxydées) et ordinaires (Krot et al., 2003). Les deux premières familles de chondrites (EC et carbonée) ont régulièrement été invoquées comme possible matériau constructeur de la Terre (pour les EC, Wänke, 1984 ; Javoy, 1995 ; Javoy *et al.*, 2010). Peu d'études se sont intéressées à l'évolution que subiraient des EC au cours d'un processus de différenciation planétaire (Berthet *et al.* 2009) au contraire des chondrites carbonées (e.g. Keller et Buseck, 1990 ; Agee, 1997 ; Hanowski et Brearley, 2001 ; Ohnishi et Tomeoka, 2005 ; Rubin *et al.*, 2007 ; Ohnishi et Tomeoka, 2010). Dans ce travail, notre intérêt principal va se porter sur les EC dont l'évolution dans différentes conditions a été moins étudiée.

Nous nous sommes intéressés à la synthèse d'EC synthétiques et à leur altération aqueuse en conditions oxydantes. L'altération aqueuse s'est produite à des stades très précoces de l'histoire de la Terre et se poursuit évidemment actuellement. Même au début de l'histoire de

la Terre, il est vraisemblable que les EC éventuellement présentes à la surface aient subi une altération oxydante. Outre l'intérêt planétologique et météoritique de comprendre l'évolution des EC dans un environnement aqueux oxydant, ces chondrites sont le matériau naturel le plus réduit que l'on puisse trouver à la surface de la Terre et constituent donc un objet très intéressant pour les études d'altération. Pour être complète, l'étude d'altération ne pouvait se contenter d'étudier l'altération abiotique des EC mais devait aussi évaluer les effets cinétiques et structuraux de micro-organismes susceptibles de catalyser les phénomènes d'oxydation très lents en milieu aqueux abiotique.. Nous nous sommes ainsi particulièrement intéressés à deux éléments majeurs des chondrites et jouant un rôle important dans la vie : le fer et le soufre, qui représentent une source d'énergie pour les procaryotes susceptibles de générer des phases néoformées sur un matériau altéré.

Les objectifs de ce travail se divisent donc en deux parties complémentaires. Dans un premier temps, nous avons voulu contribuer aux études permettant de mieux comprendre la minéralogie, la chimie et la génèse des EC grâce à un travail expérimental qui nous a permis de reproduire certaines caractéristiques importantes des EC. Pour cela, nous avons synthétisé à l'aide de la presse piston-cylindre de l'Ecole Normale Supérieure de Paris (ENS) (cf. 2.1.2) plusieurs analogues d' EC. Nous avons pu déterminer certaines spécificités physico-chimiques de sulfures de type oldhamite (CaS) ou niningérite (MgS), typiques des EC, principalement par spectroscopie Raman. Cette première partie s'inscrit dans la continuité du travail débuté avec la thèse de Sophie Berthet (Berthet *et al.*, 2009) au laboratoire visant à mieux contraindre le métamorphisme des EC aux cours des processus de différenciation planétaire. Dans un second temps, nous avons tenté de comprendre le processus de (bio)altération de ces chondrites dans les conditions terrestres actuelles, donc dans des conditions oxiques. Nos échantillons obtenus en presse piston cylindre ont été altérés et bioaltérés en aérobiose par les souches *Acidithiobacillus ferrooxidans* et *Acidithiobacillus thiooxidans*. Toutefois, bien que simplifiés en composition et en minéralogie, ces analogues restent des matériaux multiphases, donc complexes. Pour cette raison, l'altération et la bioaltération de chaque phase présente individuellement dans la chondrite doit aussi être caractérisée de façon isolée. Ainsi, afin de mieux appréhender le processus d'altération et de bioaltération de ce type d'échantillon, chaque phase pure (sous forme de poudre et sous forme de grain) de l'analogue a été également (bio) altérée par les mêmes souches bactériennes, dans les mêmes conditions.

La fraction minérale de chaque expérience (avant puis après (bio)altération) a ensuite été caractérisée finement grâce à plusieurs méthodes complémentaires : la microscopie Electronique à Balayage (MEB), la spectroscopie Raman, la microsonde électronique et la diffraction des rayons X. De plus, les échantillons broyés en poudre fine ont bénéficié de mesures BET (du nom de ses auteurs : MM. Brunauer, Emmet et Teller) afin de déterminer leur surface spécifique, un paramètre primordial dans les processus d'altération. En parallèle, des mesures régulières de la chimie (composition élémentaire) du milieu aqueux par dosages spectrophotométriques, par chromatographie ionique et par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy), ont permis d'étudier la cinétique de lixiviation de ces expériences de bio-altération et de la comparer à une modélisation thermodynamique et cinétique, que nous avons effectuée avec le programme Jchess (van der Lee and De Windt, 2002).

Ce mémoire de thèse s'organise autour de 5 chapitres correspondant aux principaux objectifs définis :

Le premier chapitre intitulé « Etat de l'art » se divise en 2 parties. La première partie résume la formation de la Terre selon le modèle d'accrétion hétérogène ainsi que le rôle important des chondrites à enstatite dans ce processus et la justification qu'elles représentent alors de bons candidats de matériaux primitifs terrestres. La seconde partie présente les principaux processus d'altération physique et/ou chimique et les facteurs contrôlant la vitesse de dissolution. Elle recense également les connaissances actuelles sur l'altération chimique et biologique des matériaux correspondants à des phases majeures ou importantes des chondrites à enstatite mais aussi sur l'olivine qui joue un rôle important dans l'ensemble des objets terrestres ou extra-terrestres.

Le second chapitre présente les méthodes expérimentales et les techniques d'analyses utilisées au cours de ma thèse. Il présente ainsi les dispositifs expérimentaux qui ont servi à la synthèse des échantillons et le protocole expérimental d'altération chimique et biologique. Les techniques analytiques utilisées ou développées au cours de ma thèse sont ensuite présentées. Elles concernent notamment la caractérisation des phases solides et des lixiviats.

Le troisième chapitre présente le travail expérimental concernant la minéralogie et la chimie des chondrites à enstatite. Certaines spécificités physico-chimiques de ces chondrites

sont mises en évidence via une étude par spectrométrie Raman (Article en cours de soumission).

Le quatrième chapitre présente les différents résultats de (bio)altération obtenus au cours de ma thèse et se divise en deux parties. La première concerne la (bio)altération de silicates contenant du fer : l'olivine et l'enstatite de San Carlos. La seconde concerne la (bio)altération de l'analogue synthétique de chondrite à enstatite, de la troilite et de l'alliage métallique Fe-Si.

Enfin la conclusion synthétise les principaux résultats obtenus dans cette thèse et l'influence des souches bactériennes utilisées sur les phases étudiées. Des perspectives à cette étude ont été développées à plusieurs échelles d'observations.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

Agee, C.B., (1997). Melting temperatures of the Allende meteorite : implications for a Hadean magma. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 100, 1-4, 41-47.

B

Berthet S., Malavergne V., Righter K., (2009). Evolution of Indarch (EH4 chondrite) at I GPa and high temperature: implications for early planetary differentiation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 73, 6402-6420.

C

Cameron, A.G.W., Benz, W., (1991). The origin of the Moon and the single impact hypothesis III. *Icarus*, 92, 204-216.

D

Dalrymple, G.B., (2001). The age of the Earth in the twentieth century : a problem (mostly) solved. *Geological society*, London special publications, 190, 205-221.

H

Hanowski, N.P., Brearley, A.J., (2001). Aqueous alteration of chondrules in the CM carbonaceous chondrite, Allan Hills 81002 : Implication for parent body alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 495-518.

J

Javoy, M., (1995). The integral enstatite chondrite model. *Geophysical research letters*, 22, 16, 2219-2222.

Javoy, M., (1998). The birth of the Earth's atmosphere : the behavior and fate of its major elements. *Chemical geology*, 147, 11-25.

Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andraut, D., Sanloup, C., Moreira, M., Labrosse, S., Jambon, A., Agrinier, P., Davaille, A., Jaupart, C., (2010). The chemical composition of the Earth : Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters*, 293, 259-268.

K

Keller, L.P., Buseck, P.R., (1990). Aqueous alteration in the Kaba CV3 carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2213-2120.

Krot, A.N., Keil, K., Goodrich, C.A., Scott, E.R.D, Weisberg, M.K., (2003). Classification of meteorites. *Treatise on Geochemistry Volume 1 (ed A.M. Davis)*, 1, 83-128.

M

Münker, C., Pfänder, J.A., Weyer, S., Büchl, A., Kleine, T., Mezger, K., (2003). Evolution of Planetary Cores and the Earth-Moon System from Nb/Ta Systematics. *Science*, 301, 84-87.

O

Ohnishi, I., Tomeoka, K., (2005). Hydrothermal alteration experiments of enstatite under various pH conditions: implications for aqueous alteration of carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, Supplement, Proceedings of 68th Annual Meeting of the Meteoritical Society in Gatlinburg, Tennessee, 5072, 40, 12-16.

Ohnishi, I., Tomeoka, K., (2010). Indicators of parent-body processes: Hydrated chondrules and fine-grained rims in the Mokoia CV3 carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 4438-4453.

O'Neill, H.St.C., Dingwell, D.B., Borisov, A., Spettel, B., and Palme, H., (1995). Experimental petrochemistry of some highly siderophile elements at high temperatures, and some implications for core formation and the mantle's early history. *Chemical Geology*. 120, 255-273.

R

Rubin, A.E., Trigo-Rodriguez, J.M., Huber, H., Wasson, J.T., (2007). Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 2361-2382.

W

Wänke H., Dreibus, G., Jagoutz E., (1984). Mantle chemistry and accretion history of the Earth, *Archean Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1-24.

Chapitre I :

ETAT DE L'ART

1.1. La formation de la Terre

La Terre s'est formée par accrétion il y a un peu moins de 4,6 milliards d'années (e.g. Allègre et al., 1995). Deux modèles tentent d'expliquer sa formation : l'accrétion hétérogène et l'accrétion homogène. Ces différents modèles reposent sur les informations connues de la structure différenciée de notre planète (un noyau métallique, un manteau, une croûte, une hydrosphère et une atmosphère) mais aussi sur les informations issues des études de matériaux extra-terrestres tels que les météorites et les roches lunaires. Le modèle d'accrétion homogène ne parvient pas à expliquer toutes les anomalies géochimiques du manteau terrestre. C'est pourquoi nous nous intéressons ici plus particulièrement au scénario d'accrétion hétérogène car il reste aujourd'hui le scénario le plus crédible scientifiquement.

Au départ, la nébuleuse protosolaire est froide et riche en gaz et en poussières. Un proto-Soleil se forme (e.g. Feigelson et Montmerle, 1999), entouré d'un disque dans lequel des protoplanètes apparaissent par accrétion de la matière (e.g. Bertout, 1989). Le mélange entre la glace et la poussière présentes dans la nébuleuse protosolaire a conduit à la formation des noyaux des planètes géantes (Figure 1, Javoy, 2005). Les planètes telluriques se seraient ainsi formées à 95 % en moins de 30 millions d'années (Owen et Bar Nun, 1995)

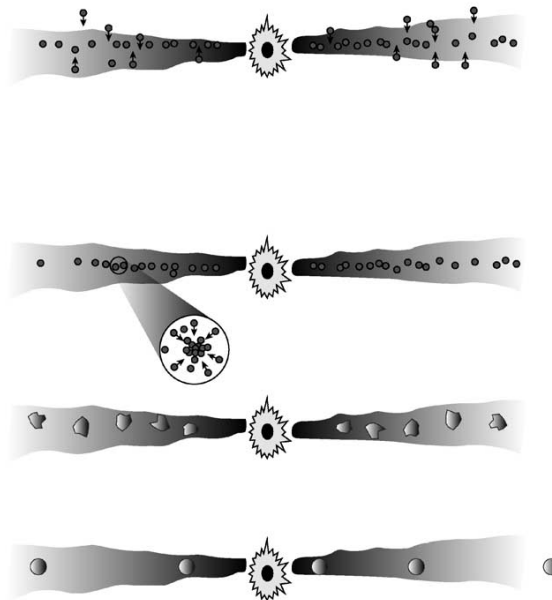


Figure 1 : Accrétion progressive des planétésimales et des planètes (Javoy, 2005).

Au sein de ce disque existe un gradient chimique et thermique, les matériaux se condensant d'autant plus loin du Soleil qu'ils sont volatils (Christiansen et Hamblin, 2007) (Figure 2).

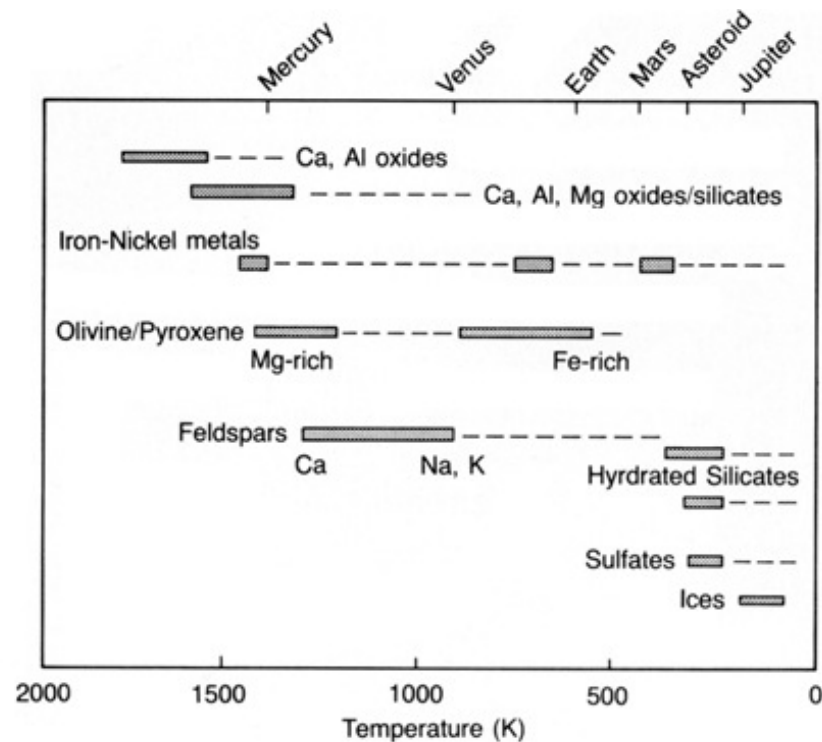


Figure 2 : Séquence de condensation du système solaire en fonction de l'éloignement du soleil et de la température. Les pointillés indiquent la persistance de ces matériaux à des températures plus basses après condensation (Christiansen et Hamblin, 2007).

Les protoplanètes proches du Soleil ont donc perdu une grande partie de leurs composants les plus volatils comme les molécules légères simples telles que l'eau (Javoy, 2005). Celles situées plus loin ont conservé une partie plus ou moins importante de ces composés et l'eau s'y trouve sous forme de glace.

En 100 000 ans, quelques dizaines de corps d'une taille moyenne d'environ celle de la Lune sont d'abord produits pour ensuite s'agglomérer en planètes comme la Terre (Wetherill, 1964 ; Safronov, 1986 ; Alexander *et al.*, 2001 ; Chambers, 2003 ; Rubie *et al.*, 2011). Sous l'effet de la chaleur, de l'accrétion, de la désintégration radioactive de certains éléments comme le plomb et l'uranium et de l'énergie gravitationnelle notre planète se différencie (Righter, 2007 ; Allègre *et al.*, 2008). Petit à petit, la Terre se refroidit, le manteau perd alors une partie de ses gaz qui forment une atmosphère primitive. Les gaz libérés sont proches de ceux issus des éruptions volcaniques (vapeur d'eau, N₂, CO₂, SO₂...) et forment une atmosphère épaisse et dense (Gargaud *et al.*, 2005).

Entre 25 et 50 Ma après la différenciation de la Terre, un objet de la taille de Mars est rentré en collision avec notre planète (Cameron et Ward, 1976 ; Canup and Asphaug, 2001).

Les noyaux de l'impacteur et de la Terre se sont très probablement mélangés pour former le noyau terrestre (Hartmann et Davis, 1975 ; Rubie *et al.*, 2011) (Figure 3).

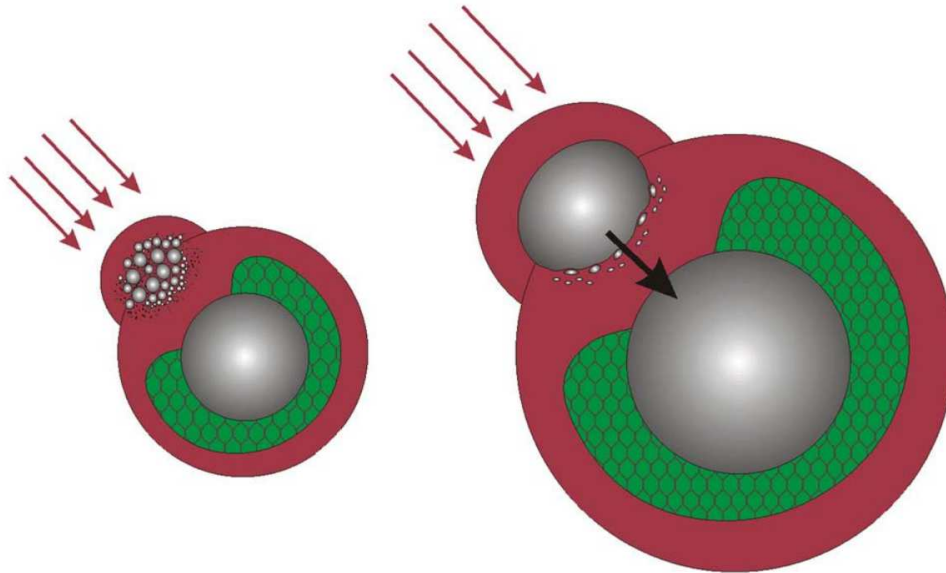


Figure 3 : Modèle de la collision entre notre planète et un corps de la taille de Mars ayant par la suite entraîné la formation de la Lune (Rubie *et al.*, 2011).

Gris: noyaux métalliques; rouge: océan de magma, vert: possible manteau cristallin.

A la suite de l'impact, la surface de la Terre serait restée en fusion pendant des milliers d'années, formant un "océan magmatique" d'au moins 1 000 km de profondeur (Solomatov, 2007). Sous l'effet de la chaleur dégagée par le choc de cet impact, l'atmosphère primitive de notre planète s'est alors en partie dispersée dans l'espace (Wetherill, 1985 ; Richter *et al.*, 2007).

La phase d'accrétion terminale, appelée aussi vernis tardif reste l'hypothèse la plus simple pour expliquer la présence d'eau et de composés volatils sur Terre ainsi que celle des éléments sidérophiles dans le manteau (e.g. O'Neill, 1991 ; O'Neill *et al.*, 1995 ; Javoy, 1998; Javoy, 2005).

1.2. Les matériaux fondateurs de notre planète

Les matériaux constructeurs de la Terre ne sont toujours pas connus de façon certaine, même si plusieurs groupes de météorites sont régulièrement proposés comme nous allons le voir par la suite. Pour la Terre tout comme Mercure, le premier stade d'accrétion aurait eu lieu à partir d'un matériau réducteur comme les chondrites à enstatite (Wänke, 1984, Javoy, 1995, 1999 ; Galimov, 2005). En effet ces chondrites (EH), météorites les plus réduites, présentent des caractéristiques communes avec la Terre : les EH se situent sur la même droite de fractionnement isotopique de l'oxygène correspondant aux rapports $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ en fonction de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (Drake et Righter, 2002) (Figure 4). De plus elles représentent des rapports fer réduit/silicium en fonction de fer oxydé/silicium proches (Urey et Craig, 1953) (Figures 5) et ont des compositions isotopiques en zinc identiques (Moynier *et al.*, 2010) (Figure 6). Partant de ces similitudes chimiques fortes entre les EH et la Terre, Wänke (1984) puis Javoy (1995, 2010) ont présenté différents modèles selon lesquels la Terre aurait pu se former à partir de chondrites à enstatite. Ces modèles permettent d'expliquer l'apport en silicium dans le noyau en quantité significative mais aussi une possible hétérogénéité du manteau avec un manteau inférieur enrichi en SiO_2 .

Les chondrites carbonées de type CI, groupe faisant référence à la météorite d'Ivuna tombée le 16 décembre 1938 en Tanzanie, sont des matériaux beaucoup plus oxydés que les chondrites à enstatite. Elles sont considérées comme les météorites les plus primitives du système solaire. En effet, leur composition est très proche de celle du soleil. Certains modèles supposent que la Terre aurait pu se former majoritairement à partir de CI. Ces modèles s'appuient sur les rapports d'éléments réfractaires du manteau terrestre qui sont très proches de ceux des chondrites CI (Allègre *et al.*, 2001 ; Wood *et al.*, 2006). Cependant, le rapport entre le métal et les silicates de la Terre Fe^0/Fe se situe autour de 0,85-0,89 ce qui est proche de celui des EH mais loin de celui des CI qui se situe autour de 0-0,35 (Asahara *et al.*, 2004). C'est pourquoi la Terre se serait vraisemblablement formée à partir de matériaux très réduits comme les chondrites à enstatite. Néanmoins, les chondrites CI ont pu apporter sur Terre, au cours du vernis tardif, une partie des éléments volatils et modifier les conditions d'oxydoréduction du manteau en fin d'accrétion (O'Neill, 1991 ; O'Neill *et al.*, 1995 ; Javoy, 1999, 2010).

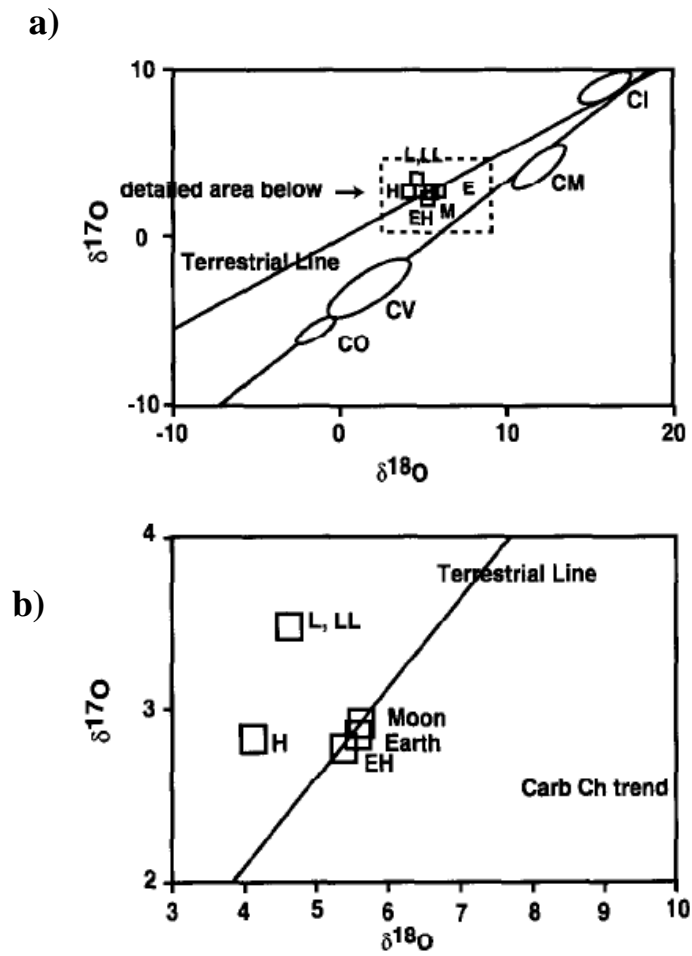


Figure 4 : (a), (b) Fractionnements isotopiques de l'oxygène des principaux groupes de chondrites (Javoy, 1999).

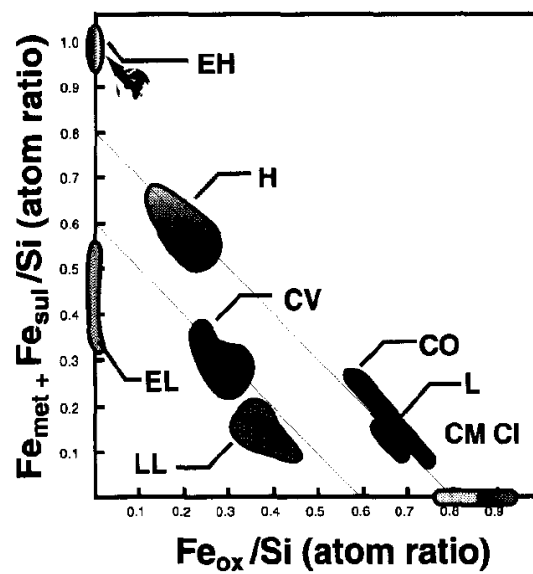


Figure 5 : Etats redox des principaux groupes de chondrites comparés à celui de la Terre (Javoy, 1999).

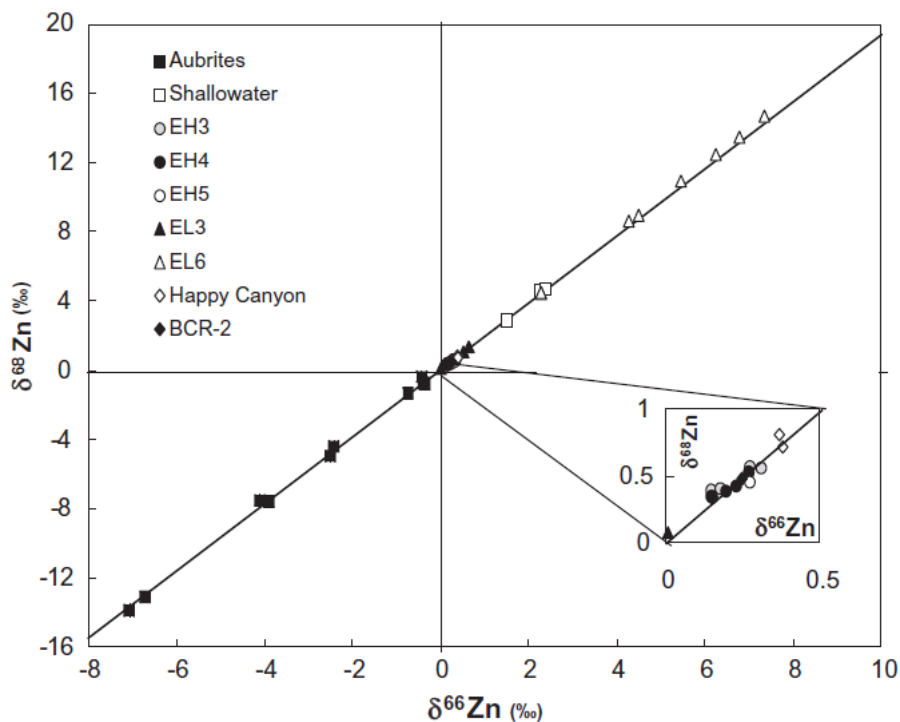


Figure 6 : Fractionnements isotopiques du zinc des principales chondrites à enstatite (Moynier *et al.*, 2010).

1.2.1. Classification des météorites

Chaque jour au sommet de l'atmosphère, près de 100 tonnes de matière extraterrestre frappent la planète Terre. Même si la plupart sont vaporisées entre 100 et 20 km d'altitude, une partie atteint tout de même le sol. Cette matière extraterrestre prend alors le nom de météorite. Bien que les deux tiers des météorites plongent dans les océans et que le reste soit le plus souvent perdu, on recense plus de 20 000 objets classés comme météorites (Carion, 1997). Ces météorites sont d'origine différente et présentent de multiples diversités chimiques et minéralogiques. Face à cette diversité, les météorites ont du être classées en fonction de leur genèse. Cette classification comporte deux grands groupes : les météorites indifférenciées et les météorites différenciées (Figure 7) (Krot *et al.*, 2003). Contrairement aux météorites différenciées, les météorites indifférenciées comportent des petites sphérules, essentiellement composées de silicates, appelées chondres.

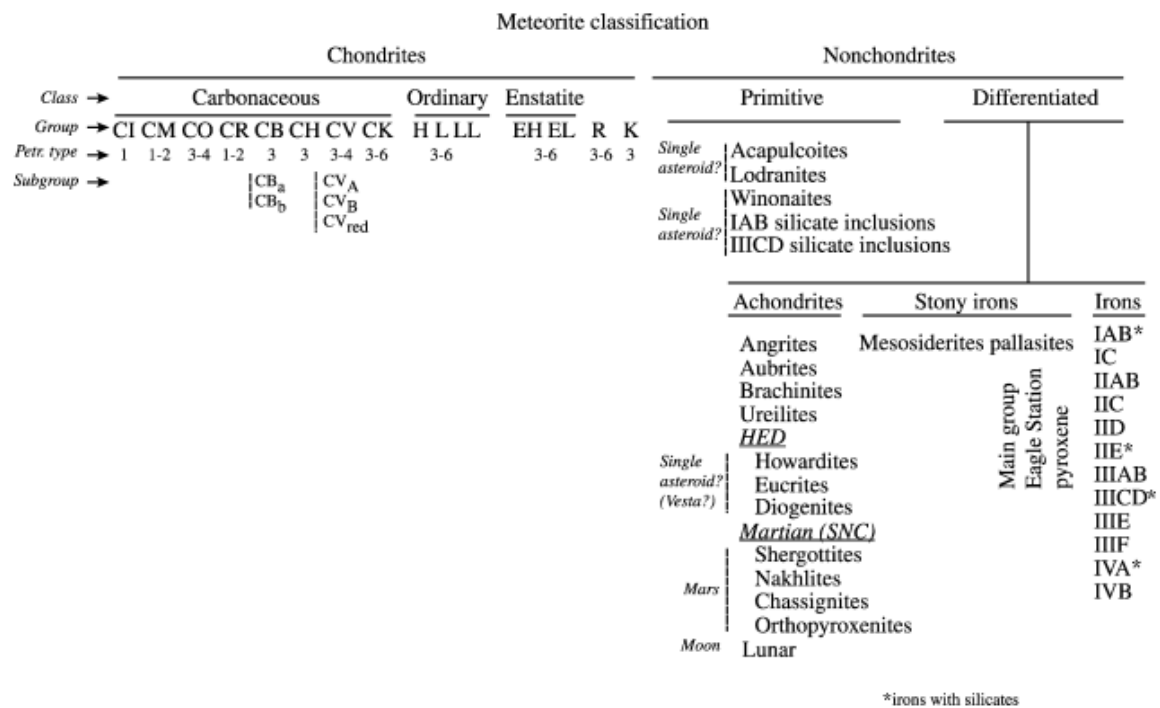


Figure 7 : Classification des différentes météorites (Krot *et al.*, 2003).

1.2.2. Les chondrites

Nous nous intéressons ici plus particulièrement à la famille des chondrites. En effet, cette famille de météorites est composée de trois grands groupes principaux : les chondrites à enstatite (les plus réduites), carbonées (les plus oxydées) et ordinaires (Krot *et al.*, 2003). Comme nous l'avons vu précédemment (cf. § 1.2), les deux premières familles de chondrites (à enstatite et carbonée) peuvent avoir joué un rôle important au cours de la formation de la Terre et ainsi représenter de véritables matériaux primitifs terrestres. Peu d'études se sont intéressées à l'évolution que subirait des chondrites à enstatites au cours d'un processus de différenciation planétaire (Berthet *et al.* 2009) au contraire des chondrites carbonées (e.g. Keller et Buseck, 1990 ; Agee, 1997 ; Hanowski et Brearley, 2001 ; Ohnishi et Tomeoka, 2005 ; Rubin *et al.*, 2007 ; Ohnishi et Tomeoka, 2010). Un des buts de cette thèse est de continuer le travail débuté par notre équipe sur ces objets complexes réduits. En effet, les chondrites à enstatite ont un ΔFMQ (ΔFMQ représente la fugacité d'oxygène relative au tampon Fer-Magnétite-Quartz) très négatif comparé à certains matériaux du système solaire et témoignent d'une formation en conditions très réductrices (Figure 8). En effet, plus le ΔFMQ est négatif, plus les conditions de formation des phases sont réductrices (e.g. Gaillard, 2001). Pour cette raison, notre intérêt principal va se porter sur la famille des chondrites à enstatite.

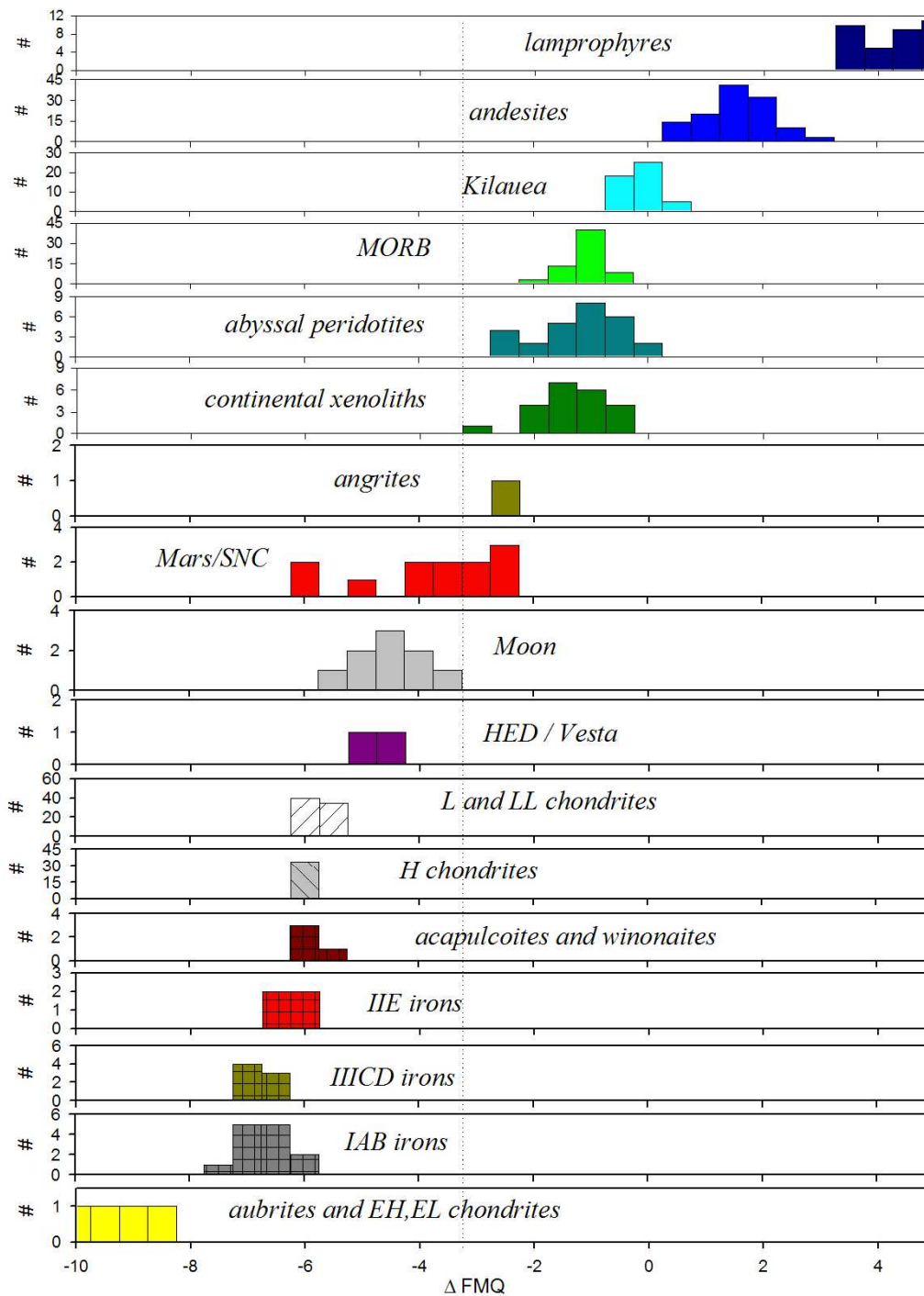


Figure 8 : Histogramme de la fugacité de l'oxygène des matériaux du système. Le ΔFMQ des chondrites à enstatite se situe entre -8 et -10. Les données du tampon FMQ sont issues d'O'Neill, 1987 (Richter *et al.*, 2006).

1.2.3. Les chondrites à enstatite

Ces météorites sont constituées par un assemblage complexe de silicates (principalement de l'enstatite), sulfures (principalement de la troilite FeS) et métal (principalement un alliage

Fe-Ni-Si, appelé kamacite) plus des phases mineures (Tableau 1).

Tableau 1 : Composition et caractéristiques des chondrites à enstatite naturelles (d'après Malavergne *et al.*, 2010).

| | | Formule chimique | Composition vol% |
|-----------------|---------------|----------------------------------------------------------------|------------------|
| Silicate | Albite | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | 75-90 |
| | Enstatite | MgSiO_3 | |
| | Quartz | SiO_2 | |
| | Raedderite | $(\text{Na,K})_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ | |
| | Tridymite | SiO_2 | |
| Métal | Cohenite | $(\text{Fe, Ni})_3\text{C}$ | 17-24 |
| | Kamacite | Fe-Ni | |
| | Schreibersite | $(\text{Fe, Ni})_3\text{P}$ | |
| Sulfure | Daubreelite | FeCr_2S_4 | 08-11 |
| | Niningerite | $(\text{Mg, Fe, Mn})\text{S}$ | |
| | Oldhamite | $(\text{Ca, Mn})\text{S}$ | |
| | Troilite | FeS | |
| | Alabandite | $(\text{Mn,Fe})\text{S}$ | |
| Chondre | | | 60-80 |
| Matrice | | | <0,1-10 |

La composition moyenne en éléments majeurs pour chaque phase ainsi que la proportion relative de chaque constituant sont présentées dans le Tableau 2. Les chondrites à enstatite, dont les teneurs en fer peuvent atteindre 29% (Wasson et Kallemeyn, 1988), ont été formées dans des conditions très réductrices (e.g. Keil, 1968 ; McCoy *et al.*, 1999 ; Berthet *et al.*, 2009). Elles possèdent donc de faibles teneurs en FeO dans leur silicate et une teneur élevée en silicium dans leur métal (~3 pds%) (Keil, 1968). En plus de la troilite (FeS), ces chondrites contiennent d'autres sulfures comme l'oldhamite (CaS), l'alabandite ((Mn,Fe)S), la niningerite ((Mg,Fe,Mn)S) et la daubreelite (FeCr₂S₄) (Tableau 1) (Sears *et al.*, 1982 ; Kallemeyn et Wasson, 1986 ; Brearley et Jones, 1998 ; Berthet *et al.*, 2009 ; Malavergne *et al.*, 2010). Ces sulfures, ne pouvant se former que sous des conditions très réductrices, représentent aussi des témoins des conditions extrêmes en fO₂ régnant au moment de la formation de ces météorites. Il est important de noter que les chondrites à enstatite de type EH sont celles dont les proportions de fer (environ 33 pds%), se rapprochent le plus de celle de la Terre. Nous nous intéresserons principalement au cours de notre étude aux phases majeures de ces chondrites et plus particulièrement à deux éléments : le fer et le soufre.

Tableau 2 : Composition et abondance des phases dans les chondrites à enstatite naturelles (d'après Malavergne *et al.*, 2010).

| | Composition | Abondance |
|-----------------|------------------------------------|-----------|
| Silicate | SiO₂ | 58,6-61,3 |
| | TiO₂ | 0,1 |
| | Al₂O₃ | 2,5 |
| | Cr₂O₃ | 0,2-0,8 |
| | FeO | 0-2,6 |
| | MnO | 0,2-0,4 |
| | MgO | 30,3-30,5 |
| | CaO | 1,0-1,7 |
| | Na₂O | 1,5-1,75 |
| | K₂O | 0,2 |
| | P₂O₅ | 0,3-0,9 |
| | S | 2,3 |
| | total | 100 |
| Métal | Fe | 90,6 |
| | Ni | 6,5 |
| | Si | 3 |
| | total | 100 |
| Sulfure | S | 35 |
| | Fe | 59 |
| | Ni | 4 |
| | total | 100 |

1.3. L'altération des matériaux

Les phénomènes physico-chimiques se produisant dans la nature contribuent inexorablement à l'altération des matériaux qui subissent au cours du temps les effets de l'environnement : l'eau et son pH, la température, la pression, la solubilité des matériaux dans des phases fluides, la dissolution, le potentiel redox, la force ionique... Toutefois, l'altération des matériaux joue également un rôle positif dans notre environnement car elle contribue à la formation des sols (Figure 9).

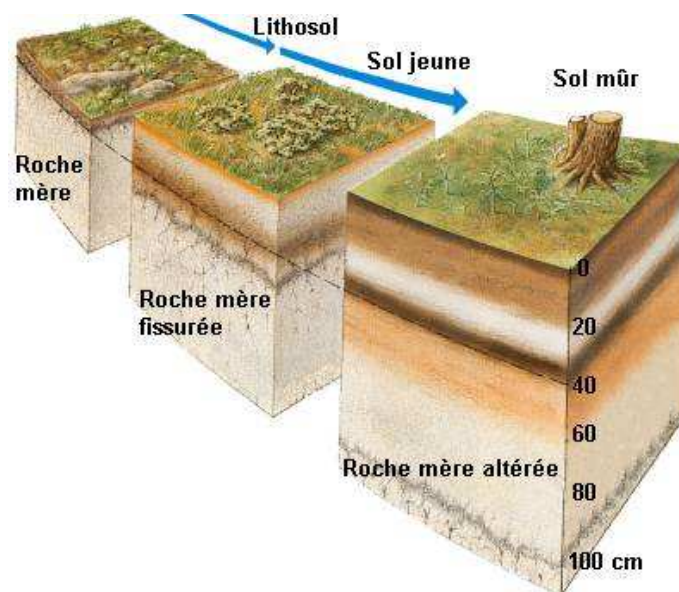


Figure 9 : Les différentes étapes de la formation d'un sol.

Lorsqu'une roche, qu'elle soit magmatique, métamorphique ou sédimentaire, se retrouve à la surface de la Terre, elle devient très instable thermodynamiquement et subit une altération au contact de l'atmosphère de l'hydrosphère et de la biosphère. Cette altération se traduit par le changement que subit la roche du fait d'actions externes amenant à la destruction de la roche mère cohérente ou à la consolidation de roches meubles (sable transformé en grès) (Balland, 2010). L'altération regroupe deux catégories de phénomènes : la météorisation qui résulte des phénomènes climatiques et la pédogenèse qui résulte de la fissuration de la roche mère (due à l'eau, aux racines et aux alternances gel et de dégel) en particules de plus en plus fines et de l'incorporation de celles-ci à de la matière organique en cours de décomposition. La roche désagrégée constitue la roche mère altérée, qui s'amenuise petit à petit. Les animaux et les végétaux, de leur vivant, participent également à la pédogenèse, en agissant sur la

fragmentation des roches, et après leur mort, en fournissant de la matière organique fraîche. Le sol s'individualise en plusieurs horizons : l'horizon proche de la surface est en général riche en matière organique, tandis que l'horizon plus profond est surtout de nature minérale. Un sol évolué est associé à un couvert végétal dense, qui l'entretient par recyclage de la matière organique.

L'altération des minéraux dépend de plusieurs paramètres comme leurs conditions de formation, leur cristalochimie et les paramètres environnementaux auxquels ils sont confrontés (Balland, 2010). On distingue donc les minéraux primaires des roches qui n'ont pas subi les effets d'une altération, des minéraux secondaires formés à partir de l'altération et de la transformation des minéraux primaires (Figure 10).

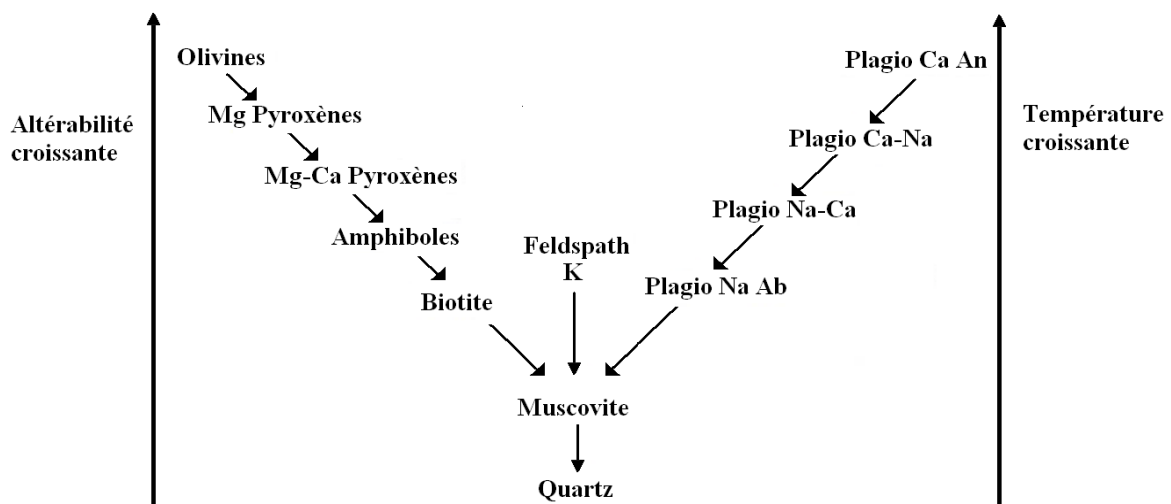
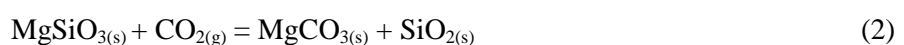
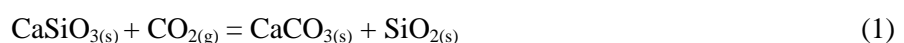


Figure 10 : Ordre d'altération des minéraux silicatés classés, selon la réaction de série de Bowen (d'après Balland, 2010).

Ce processus d'altération combiné au processus d'érosion, participe à l'usure des surfaces continentales mais aussi à la régulation du climat terrestre. En effet, les processus d'altération des minéraux silicatés qui représentent 90% de la croûte terrestre, jouent un rôle important dans la régulation des concentrations en CO_2 dans l'atmosphère (Urey, 1952) via les réactions suivantes :



Cette partie du chapitre a pour but de rappeler certaines notions et résultats fondamentaux relatifs aux différents processus d'altération des matériaux.

1.3.1. Processus d'altération physique

L'altération physique des matériaux est un phénomène principalement macroscopique et engendré par une modification thermique. Ce changement de température entraîne des ruptures au sein des matériaux et modifie ainsi leurs propriétés physiques. Il existe deux principaux types d'altération physique : le phénomène de gel-dégel et le phénomène d'exfoliation. On retrouve ces phénomènes respectivement dans les régions montagneuses et dans les régions désertiques qui sont toutes deux des zones à températures extrêmes (Inigo *et al.*, 2000 ; Shakesby et Doerr, 2006).

L'endommagement des matériaux par le phénomène de gel/dégel se manifeste par la formation de microfissures au sein du matériau et d'une déformation de sa surface. Ces microfissures alors attribuées au couplage entre l'augmentation volumique de 9% due à la solidification de l'eau des pores et le transport de l'eau non gelée au sein du réseau poreux (e.g. Fabbri *et al.*, 2007). La taille de ces fissures augmente avec le nombre de cycles de gel/dégel subits. La résistance mécanique et la résistance aux transferts (perméabilité, coefficient de diffusion) des matériaux se trouvent ainsi diminuées (e.g. Fabbri *et al.*, 2007). Depuis les années 1930, ce phénomène est le sujet de nombreuses études théoriques et expérimentales notamment au niveau des matériaux de construction tels que les bétons (Pospichal *et al.*, 2010).

Lors du phénomène d'exfoliation dit aussi phénomène de desquamation, les grains de minéraux dans les couches superficielles de la roche se dilatent et se contractent sous l'effet de la température. Il en résulte des dômes d'exfoliation qui, sous l'effet de la contrainte mécanique, vont engendrer une déformation en feuillets de la surface (Fabbri *et al.*, 2007). C'est le cas du granit, qui formé en profondeur sous la surface de la Terre, subit une pression importante de la roche sus-jacente. Lorsque cette dernière est érodée, la pression sur le granit est libérée et entraîne une dilatation de la roche. Cette expansion met en place des contraintes qui provoquent des fractures parallèles à la surface de la roche pour former progressivement une déformation en feuillet de la roche (Shakesby et Doerr, 2006).

Il faut noter que l'altération physique des matériaux peut favoriser par la suite l'altération chimique et biologique. Par exemple, des petites fractures créées au sein d'une roche par un processus physique permettent l'infiltration d'eau qui favorise l'altération chimique.

1.3.2. Entre physique et chimie, la surface des solides

Un paramètre primordial dans l'altération des matériaux est la surface spécifique, qui est définie par le rapport de la surface sur la masse. Les petits débris sont ainsi plus vulnérables à l'altération que les gros blocs, car à masse égale, ils ont une plus grande surface (e.g. Jambon et Thomas, 2009). Ce paramètre se mesure par une méthode d'adsorption gazeuse (azote ou argon, le plus souvent) appelée méthode BET (du nom de ses auteurs Brunauer, Emmett et Teller) (Jambon et Thomas, 2009). Cette méthode sera détaillée dans le chapitre suivant (cf. § 2.3.6).

D'une manière générale, une grande surface de contact avec les fluides est un facteur initiateur favorable à l'altération (Stumm et Morgan, 1996). On remarque sur la Figure 11 que la vitesse d'oxydation de la pyrite est plus importante pour les échantillons de surface spécifique élevée et ce pour différents pH (Liu *et al.*, 2008).

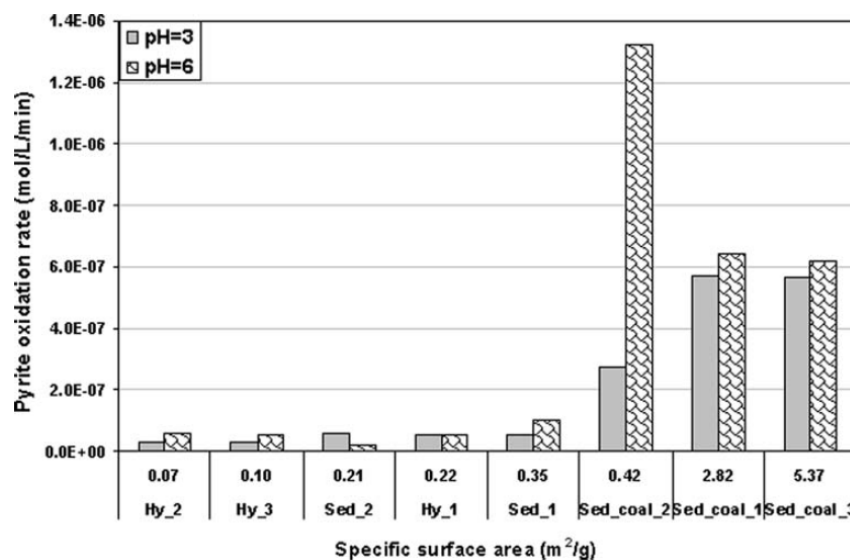


Figure 11 : Vitesse d'oxydation de la pyrite en fonction de la surface spécifique à pH 3 et à pH 6 (Liu *et al.*, 2008).

Un autre processus important est la diffusion. Ce phénomène de transport joue un rôle dans la cinétique d'altération des matériaux. La diffusion au sein d'un matériau est contrôlée

par la diffusion de l'espèce migratrice la plus lente qui est le plus souvent le silicium dans les matériaux silicatés (Bejina et Jaoul, 1997). Les énergies d'interactions sont très importantes dans les matériaux solides, ce qui fait que les déplacements y sont très lents et n'ont généralement lieu qu'à des températures élevées puisqu'ils nécessitent des apports d'énergie conséquents (Calvet, 2003). Par ailleurs, du fait de leur structure, les déplacements ne sont possibles que si les réseaux cristallins possèdent des défauts de structure (appelées aussi lacunes) qui ménagent des espaces disponibles pour les mouvements (Mc Cartney, 1975). Dans les sols, la diffusion moléculaire dans les réseaux des minéraux participe au processus d'altération qui conduit à leur dissolution progressive : c'est par exemple le cas de l'altération des minéraux argileux par diffusion des protons dans les réseaux cristallins (Calvet, 2003). Généralement la diffusion de ces matériaux augmente avec la température et la vitesse de dissolution (Murphy *et al.*, 1989). Cherniak (1998) a montré que la diffusion dépend de la nature des matériaux et que par exemple à température ambiante, le Pb diffuse plus rapidement dans les clino-pyroxènes (Di_{40}) riches en fer que dans les diopsides quasi purs (Di_{95}) mais que la tendance s'inverse à partir de $1000^{\circ}C$ (Figure 12).

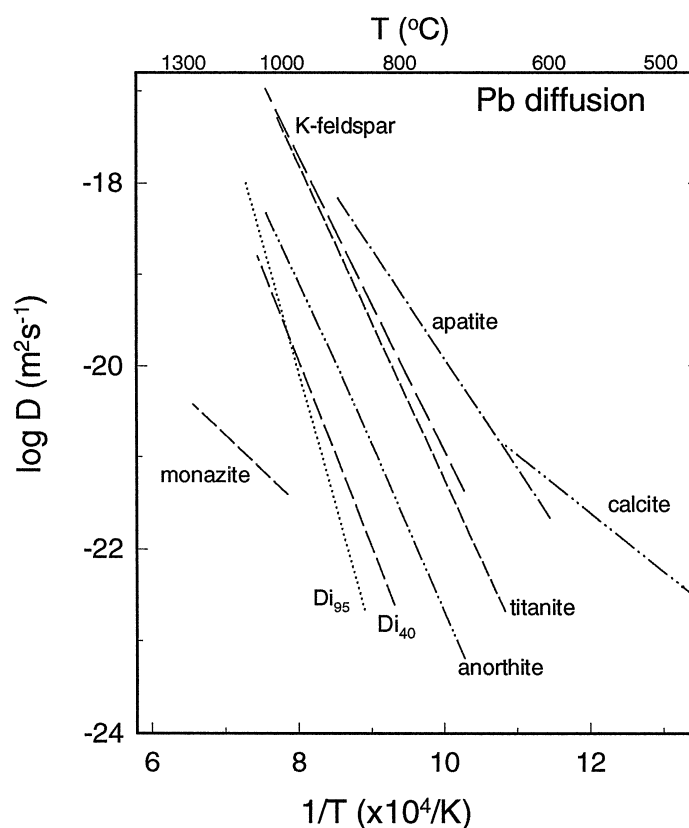


Figure 12 : Evolution du coefficient de diffusion (D) en fonction de la nature du minéral et de la température (Cherniak, 1998).

1.3.3. Processus d'altération chimique

L'altération chimique est un phénomène essentiellement dû à l'action de l'eau sur les matériaux. Elle entraîne une modification de la composition chimique ou une dissolution de ces derniers. Suite au réchauffement climatique de ces dernières années, la teneur en CO₂ a significativement augmenté dans l'atmosphère (Pinay *et al.*, 2007), puis par dissolution, également dans les océans (Semesi *et al.*, 2009). Cette augmentation du dioxyde de carbone dissous dans les océans a diminué notablement leur pH et induit plusieurs modifications sur l'environnement comme par exemple la croissance des organismes à squelette calcaire (Langdon *et al.*, 2000 ; Martin *et al.*, 2008).

Les processus d'altération chimiques peuvent se résumer en 3 grands groupes de réaction : la dissolution, l'oxydation, et l'hydrolyse (Calvet, 2003). Nous allons expliquer plus en détails chacun de ces grands groupes et également mettre en avant le fait que l'altération chimique dépend de multiples facteurs physico-chimiques.

1.3.3.1. La dissolution

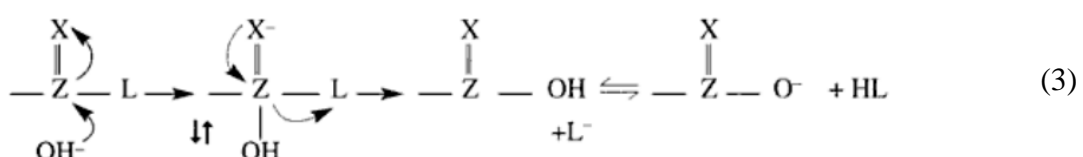
Il est important de noter qu'il existe deux types de dissolution : la dissolution congruente et la dissolution non congruente. Lors de la dissolution congruente, les constituants du minéral passent simultanément en solution et ce de manière stoechiométrique.

Par exemple la dissolution de l'halite (NaCl) se traduit par la réaction (Andrews *et al.*, 2003).



En revanche lors de la dissolution non congruente (appelée aussi hydrolyse), le rapport des éléments en solution est différent du rapport dans le minéral. Ce mode de dissolution suppose une formation de nouvelles phases minérales (e.g. Jambon et Thomas, 2009). L'hydrolyse d'un matériau est la réaction avec les ions H₃O⁺ et OH⁻ provenant de la dissociation de l'eau. Elle est provoquée par la réaction de l'acide carbonique sur les minéraux riches en cations tels que les carbonates et les silicates.

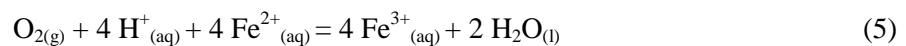
Le mécanisme général de ce type de réaction est le suivant :



Où Z=C, P ou S ; X = O, S, N-R ; le groupe éliminé est fréquemment de la forme RO⁻, R₁R₂N⁻, RS⁻ et Cl⁻ (Calvet, 2003).

1.3.3.2. L'oxydoréduction

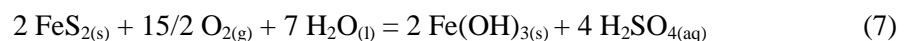
Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction chimique au cours de laquelle se produit un transfert d'électrons entre deux espèces chimiques. Lorsque l'espèce chimique perd un ou plusieurs électrons, elle est oxydée et lorsqu'elle en gagne elle est réduite. L'oxydation d'une espèce est toujours couplée avec la réduction d'une autre, ce pourquoi on parle d'oxydoréduction (Calvet, 2003). Lors la réaction d'oxydoréduction entre l'oxygène et le fer, l'oxygène est réduit et le fer oxydé selon l'équation d'oxydoréduction suivante :



On retrouve ce phénomène d'altération notamment lors de l'oxydation des minéraux ferromagnésiens : comme (i) l'oxydation de la magnétite (FeO.Fe₂O₃) qui engendre la formation d'hématite (Fe₂O₃) selon l'équation suivante (Forsmo et Häggglund, 2003) :



(ii) l'oxydation de la pyrite (FeS₂) qui produit des oxydes de fer et de l'acide sulfurique selon l'équation suivante (Andrews *et al.*, 2003) :



ou encore (iii) l'oxydation de la fayalite (FeSiO₄) qui engendre la formation d'hydroxydes de fer et d'acide silicique selon l'équation suivante (Andrews *et al.*, 2003) :



Il existe de nombreuses équations d'oxydoréduction dont beaucoup sont catalysées par les microorganismes (cf. § 1.5). Par exemple, les bactéries ferroxydantes produisent du fer ferrique et jouent donc un rôle primordial dans le processus de dégradation de la pyrite (Singer and Stumm, 1970 ; Brunner *et al.*, 2008) (cf. § 1.5.2.3). Les réactions d'oxydo-réduction interviennent également dans les combustions, certains dosages métallurgiques, la corrosion des métaux (Beech et Sunner, 2004), l'électrochimie (Starosvetsky *et al.*, 2008) ou la respiration cellulaire (Singh *et al.*, 2011).

1.3.3.3. La complexation des métaux

En présence de divers ligands tels que les composés inorganiques (chlorure, bromure, cyanure, carbonate, hydroxyde, etc) et organiques, les cations métalliques peuvent former des composés que l'on appelle « complexes métalliques » (Heitzmann, 2006). La réaction de complexation permet aux cations métalliques de stabiliser leurs électrons périphériques en modifiant leur coordination (c'est-à-dire le nombre d'atomes en contact avec le cation métallique). Un complexe de coordination est toute combinaison entre un cation métallique et une molécule non ionisée ou un anion possédant une paire d'électrons libres (Stumm et Morgan, 1996). Suivant le complexe formé, ce processus entraîne la formation d'une ou plusieurs liaisons chimiques entre le métal et le ligand. Les complexes ont donc des propriétés physico-chimiques bien distinctes.

Le processus de complexation intervient notamment dans l'altération des minéraux, l'adsorption, la dissolution, le transport et la biodisponibilité des cations métalliques (Calvet, 2003). On note également que la formation des complexes peut favoriser le maintien en solution des métaux et de les protéger de la précipitation : on parle alors d'effet chélate (Martell *et al.*, 1994).

1.3.3.4. Hydrolyse acide : acidolyse et complexolyse

L'hydrolyse acide est la réaction entre un minéral et un agent acide d'altération. L'eau continentale contient des espèces dissoutes qui la rendent acide telles que H_2CO_3 qui provient de la dissolution du CO_2 , H_2SO_3 et H_2SO_4 qui proviennent de la dissolution du SO_2 . Ces différents composés engendrent l'hydrolyse acide des carbonates et des silicates (Andrews *et al.*, 2003) comme par exemple le carbonate de calcium (CaCO_3) et la forsterite (Mg_2SiO_4)



On parle d'acidolyse lorsque l'hydrolyse se produit en milieu acide. Les composés organiques solubles complexants sont alors biodégradés. La complexolyse est le type d'altération que l'on retrouve dans les milieux très acides et très froids. Les produits de dégradation des matières organiques sont essentiellement des acides carboxyliques (simples ou aromatiques) qui sont très complexants et difficilement dégradables (Balland, 2010).

1.3.4. Facteurs contrôlant la vitesse de dissolution

Le pH, la composition du minéral, sa surface spécifique ainsi que la température ou encore la composition du milieu d'altération, sont des facteurs importants qui jouent un rôle sur la vitesse de dissolution des minéraux (Brantley, 2003 ; White 2003). Le Tableau 3 recense des vitesses de dissolution de minéraux effectuées en laboratoire.

Tableau 3 : Vitesse de dissolution de différents minéraux à pH 4 (Stumm et Morgan, 1996).

| Minéraux | Vitesses de dissolution à pH=4 (mol Si.m ⁻² .h ⁻¹) | Références |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Plagioclase | 1,1 x 10 ⁻⁷ | Busenberg et Clemency, 1976 |
| Olivine | 1,5 x 10 ⁻⁷ | Busenberg et Clemency, 1976 |
| Biotite | 7 x 10 ⁻⁸ | Grandstaff, 1986 |
| Kaolinite | 1 x 10 ⁻⁸ | Stumm et Wieland, 1990 |
| Muscovite | 5 x 10 ⁻⁹ | Stumm et Wieland, 1990 |
| Quartz | 2 x 10 ⁻⁹ | Brady et Walther, 1990 |
| δ-Al ₂ O ₃ | 1 x 10 ⁻⁸ mol Al(III) | Stumm et Wieland, 1990 |
| CaCO ₃ (calcite) | 1 x 10 ⁻¹ mol Ca ²⁺ | Chou <i>et al.</i> , 1989 |

En effet pour les silicates, plus les rapports éléments sur silicium (X/Si) de leur composition augmente, plus la constante de vitesse (ou coefficient de vitesse) est grande et donc plus le matériau se dissout rapidement. La présence de cations alcalins en faible concentration dans la solution d'altération entraîne une augmentation de la vitesse de dissolution du quartz et de la silice et une diminution de celles de certains feldspaths (Sjoberg, 1989 ; Nesbitt *et al.*, 1991 ; Stillings et Brantley, 1995). Les conditions environnantes telles que le pH de la phase aqueuse (Figure 13, Brantley, 2008) et la température jouent aussi des rôles importants. On note par exemple que la vitesse de dissolution de l'olivine est optimale pour de hautes températures et des pH acides (Stopar *et al.*, 2006).

Des études portant sur différents types de minéraux ont abouti à établir la relation empirique suivante entre le pH et la vitesse de dissolution du minéral étudié (Desboeufs, 2001):

$$v = k_{H^+} a_{H^+}^n + k_{OH^-} a_{OH^-}^m \quad (13)$$

avec v la vitesse de dissolution, k_{H^+} et k_{OH^-} les constantes apparentes liées aux ions H^+ et OH^- en solution, $a_{H^+}^n$ et $a_{OH^-}^m$ leurs activités.

Le suivi des vitesses de dissolution en fonction du pH selon cette relation empirique montre un minimum de dissolution pour chaque type de minéral (Figure 13). Les valeurs de k_{H^+} , n , k_{OH^-} et m ont été déterminées dans le cas de plusieurs minéraux et celles disponibles dans la littérature sont recensées dans le Tableau 4 (Desboeufs, 2001)

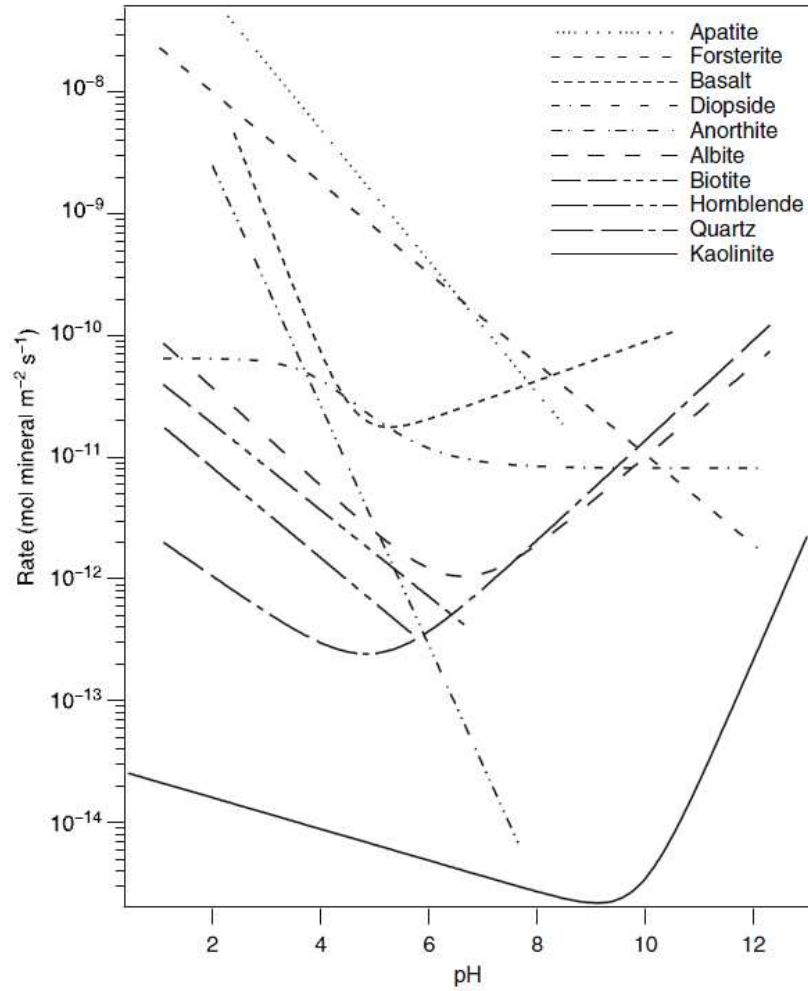


Figure 13 : Vitesse d'altération de différents minéraux en fonction du pH (Brantley, 2008).

Tableau 4: Paramètres k_{H^+} , k_{OH^-} , n et m de dépendance de la vitesse de dissolution de différents minéraux au pH (Desboeufs, 2001).

| Minéraux | Formules | k_{H^+} | n | k_{OH^-} | m | Références |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------|-----------------------|-------|--------------------------------|
| Albite | NaAlSi ₃ O ₈ | 10 ^{-12,7} | 0 | 10 ^{-18,6} | -0,4 | Helgeson <i>et al.</i> , 1984 |
| | | 10 ^{-13,69} | 0,49 | 10 ^{-18,15} | -0,3 | Wollast et Chou, 1985 |
| BeO | | | 0,17 | | 2 | |
| Biotite | K(Mg, Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ | | -0,34 | | | Acker et Bricker, 1992 |
| Bronzite | (Mg,Fe)SiO ₃ | | 0,5 | | | Grandstaff, 1977 |
| Corundum | Al ₂ O ₃ | | 0,41 | 10 ^{+24,5} | 3 | Furrer et Stumm, 1986 |
| | | 10 ^{-12,75} | 1 | | 4 | Carroll-Webb et Walther, 1988 |
| Diopside | CaMgSi ₂ O ₆ | | 0,7 | | | Schott <i>et al.</i> , 1981 |
| Enstatite | MgSiO ₃ | | 0,8 | | | Schott <i>et al.</i> , 1981 |
| Feldspath | | | 0,4 | | | Helgeson <i>et al.</i> , 1984 |
| Ferrihydrite | Fe(OH) ₃ | | 0,48 | | | Stumm, 1987 |
| Kaolinite | Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ | 10 ^{-12,19} | 0,55 | 10 ^{-10,71} | 0,75 | Huertas <i>et al.</i> , 1999 |
| | Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈ | | 0,1 | | 0,6 | Carroll-Webb et Walther, 1988 |
| K-Montmorillonite | K[Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ | | 1 | | | Zysset et Schindler, 1996 |
| Nepheline | NaAlSiO ₄ | | 1 | | -0,2 | Tole <i>et al.</i> , 1986 |
| Olivine | Mg ₂ SO ₄ | | 0,1 | | | Grandstaff, 1986 |
| Oxyde d'uranium | UO ₂ | 1,4 10 ⁻⁸ | 0,53 | 1,9 10 ⁻¹² | 0 | Bruno <i>et al.</i> , 1991 |
| Quartz | SiO ₂ | | 0,3 | | | Brady et Walther, 1989 |
| Silice amorphe | SiO ₂ | | 0,74 | 10 ^{-14,51} | -0,52 | Plettinck <i>et al.</i> , 1994 |
| Tremolite | Ca ₂ Mg ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ | 10 ^{-11,4} | 0 | | | Schott <i>et al.</i> , 1981 |
| | | 10 ^{-11,7} | 0 | | | Mast et Drever, 1987 |

Il est important de noter que les acides organiques et inorganiques (produits par les plantes et les microorganismes) jouent également un rôle important dans la dissolution des matériaux. En effet ces derniers sont responsables de l'acidité qui est, comme on vient de le voir, un facteur majeur de la dissolution (Stumm et Morgan, 1996).

Outre l'effet du pH sur les cinétiques de dissolution, une dépendance de la vitesse de dissolution aux concentrations en solution de certains ligands (oxalate, sulfate, phosphates, benzoate, ...) peut être aussi observée. Par exemple, le complexe formé à partir d'Al₂O₃ avec le ligand oxalate sera plus rapidement dissout que celui formé avec le ligand benzoate (Figure 14, Stumm et Morgan, 1996).

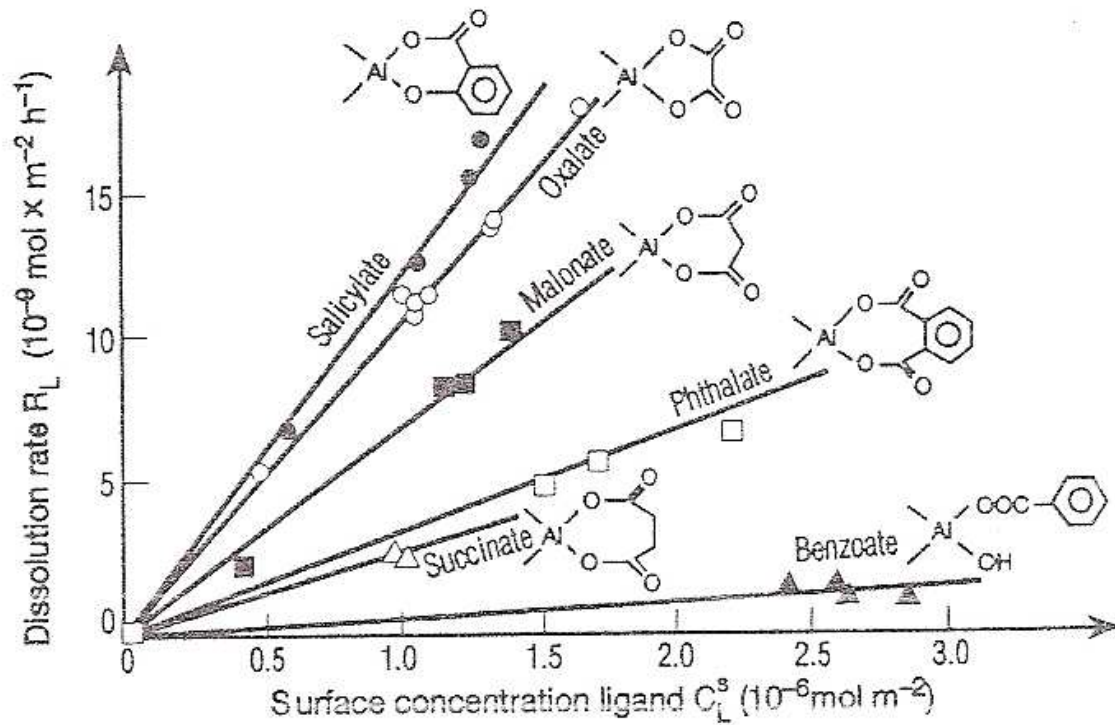
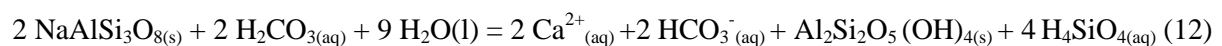
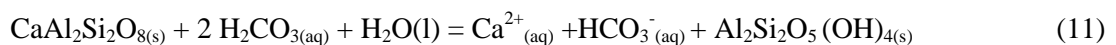


Figure 14 : Influence de la complexation par différents ligands sur la vitesse de dissolution d' Al_2O_3 à pH constant (Stumm et Morgan, 1996).

1.3.5. Exemple : les minéraux silicatés

1.3.5.1. Altération de minéraux silicatés complexes

La formation de minéraux résiduels, lors de l'altération des silicates complexes, implique que la dissolution est incomplète (incrognante). En effet, l'hydrolyse acide est le mécanisme d'altération prédominant de la croûte terrestre (Andrews *et al.*, 2003). Ce mécanisme entraîne la formation de silicates complexes hydratés, d'acide silicique et de bicarbonates dissous. Par exemple la dissolution de l'anorthite (équation 11) et de l'albite (équation 12) qui entraînent toutes deux une réprécipitation de kaolinite (Andrews *et al.*, 2003) :



Ce phénomène est dû à la rupture des liaisons covalentes par protonation dans le site tétrédrique qui libère les cations Na^+ et Ca^{2+} en solution.

1.3.5.2. Cinétique et mécanisme d'altération des silicates

Contrairement aux minéraux calcaires dont la dissolution est très rapide et congruente, les minéraux silicatés ainsi que les oxydes et les hydroxydes ont une dissolution beaucoup plus complexe qui diffère selon le type d'arrangement de la matrice silicatée et selon la nature des cations dissous (e.g. Desboeufs, 2001). Toutefois, une systématique de dissolution de ces minéraux silicatés a pu être mise en évidence. En effet, la libération des éléments minéraux en solution s'opère selon deux étapes cinétiques caractéristiques : une phase transitoire de courte durée où les concentrations en éléments dissous augmentent rapidement, puis une seconde phase linéaire où les concentrations augmentent plus lentement (Desboeufs, 2001).

Ainsi, la vitesse de dissolution initiale est élevée et diminue rapidement puis se stabilise dans le second stade de la dissolution pour atteindre une valeur constante mais faible en comparaison de celle observée en début de dissolution (Figure 15, Brantley, 2008).

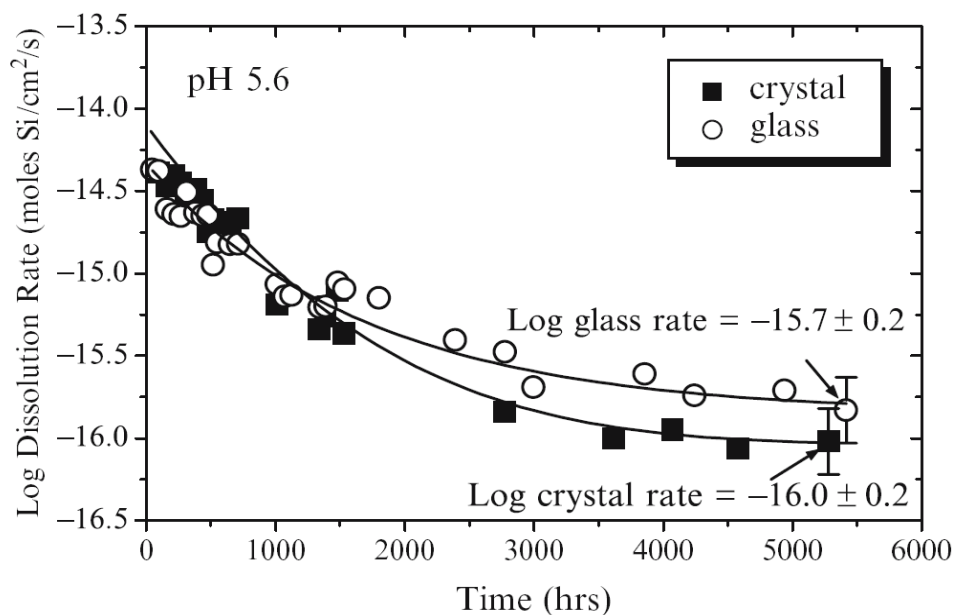


Figure 15 : Evolution des vitesses de dissolution (en mol de Si/cm²/s) de l'albite et d'un verre en fonction du temps (à pH = 5,6 et 25°C) (Brantley, 2008).

Durant la première étape, on observe une dissolution non-stœchiométrique de ces éléments. Il y aurait une mise en solution préférentielle des alcalins et des alcalino-terreux par rapport au silicium, qui est le constituant propre du réseau cristallin (Sjöberg, 1989 ; Shotyk et Nesbitt, 1992). Les échanges relativement rapides (réversibles ou complets) d'alcalins ou d'alcalino-terreux de la structure minérale avec les protons de la solution, entraînent alors une

augmentation du pH de la solution ainsi que la formation d'une couche de surface enrichie en silicium et appauvrie en ces éléments, d'une épaisseur comprise entre 1 et 90 nm. (Casey *et al.*, 1988; Casey *et al.*, 1989; Hellmann *et al.*, 1990; Nesbitt *et al.*, 1991). En revanche, lors de la seconde étape, la dissolution est congruente (Chou et Wollast, 1984 ; Holdren et Speyer, 1985).

1.4. Influence de la vie sur les minéraux

Aujourd'hui, la Terre est la seule planète du système solaire à rassembler les conditions de pression et de température permettant à sa surface l'équilibre de l'eau liquide. Cette dernière est un prérequis à l'apparition de la vie. Depuis sa formation il y a environ 4,6 milliards d'années, la Terre est restée constamment active, effaçant ainsi les témoins de la première trace de vie ainsi que sa date d'apparition exacte. A ce jour les plus anciennes roches connues sont âgées de 3,5 milliards d'années (e.g. Bowring *et al.*, 1989 ; Stern *et al.*, 1997) et portent déjà l'empreinte d'une vie relativement évoluée (e.g. Brack, 2001 ; Westall, 2002). A cette époque la composition de l'atmosphère était très différente de celle actuelle. En effet, l'atmosphère primitive était dépourvue d'oxygène et donc de couche d'ozone protectrice contre le bombardement UV solaire à la surface de la planète (e.g. Halliday, 2003).

Les origines de la vie restent toujours énigmatiques (e.g. Wills et Bada, 2000 ; Horneck et Baumstark-Khan, 2002). Trois grands modèles scientifiques ont été proposés afin de résoudre cette énigme : la soupe prébiotique (Miller, 1953), les sources hydrothermales (Wächtershauser, 1992) et la panspermie qui ne seront pas détaillés ici.

Les minéraux terrestres se sont formés tout au long de l'histoire de la Terre grâce à divers processus physiques et chimiques (Hazen et Ferry, 2010). Une douzaine de minéraux environ étaient présents lors de la formation du système solaire. Ils sont aujourd'hui plus de 4 000 sur Terre avec les deux tiers de ces minéraux issus de processus biologiques. Durant les différentes étapes menant à la formation de notre planète, les minéraux se sont diversifiés en s'adaptant aux nouvelles conditions physico-chimiques (températures, pression, etc...). Leur évolution peut se découper en 3 ères et 10 périodes (Tableau 5).

Tableau 5 : Les 3 ères et les 10 périodes proposées pour expliquer l'évolution des minéraux terrestres (D'après Hazen et Ferry, 2010).

| Ere/Période | Age (Ma) | Nbre de minéraux existants |
|--------------------------------------------------------------|-------------------|----------------------------|
| Nébuleuse primaire : minéraux Ur | > 4,6 | 12 |
| Ere de l'accrétion planétaire (>4.55 Ga) | | |
| 01. Minéraux chondritiques | > 4,56 Ga | 60 |
| 02. Altération des achondrites et des planétésimaux | > 4,56 to 4,55 Ga | 250 |
| Ere de la planète primitive (4.55 to 2.5 Ga) | | |
| 03. Evolution des roches ignées | 4,55 to 4,0 Ga | 350 to 500* |
| 04. Formation de granite et de pegmatite | 4,0 to 3,5 Ga | 1000 |
| 05. La tectonique des plaques | > 3,0 Ga | 1500 |
| Ere de la bioaltération des minéraux (>2.5 Ga à aujourd'hui) | | |
| 06. Monde biologique anoxique | 3,9 to 2,5 Ga | 1500 |
| 07. Grand évènement d'oxydation | 2,5 to 1,9 Ga | > 4000 |
| 08. Océan intermédiaire | 1,9 to 1,0 Ga | > 4000 |
| 09. Ere glaciaire | 1,0 to 0,542 Ga | > 4000 |
| 10. Biominéralisation | 0,542 Ga | 4400 et + |

*Selon la teneur en éléments volatils de la planète ou de la Lune

La première ère est celle de l'accrétion planétaire où l'évolution minérale a débuté à partir de particules de taille microscopique qui ont constitué la matière première des planètes et des satellites. La deuxième ère correspond à l'époque marquée par la différenciation de notre planète avec la formation d'un noyau métallique, d'un manteau et de la croûte. Enfin la troisième et dernière ère est celle de la bioaltération.

Deux évènements importants ont engendré de nouvelles conditions propices à la diversification des espèces minérales : la tectonique des plaques et l'émergence de la vie.

En effet, l'activité des cyanobactéries, a dégagé du dioxygène et permis son apparition dans l'eau puis dans l'air (Nunn, 1998). La composition de l'atmosphère a alors progressivement changé (Figure 16).

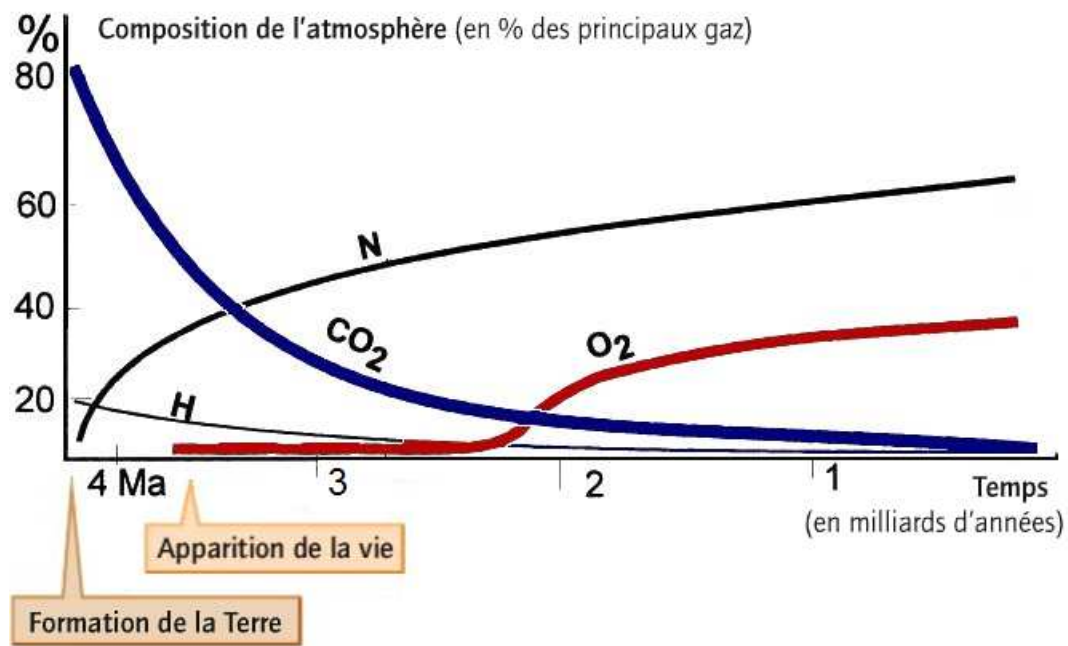


Figure 16 : Evolution de la composition chimique relative de l'atmosphère terrestre depuis 4,5 milliards d'années (d'après les données de H. De la Boisse).

L'oxygène étant un gaz corrosif, cette modification de l'environnement terrestre a accéléré la transformation des roches de surface. Sa présence dans l'atmosphère a occasionné la multiplication des formes minérales oxydées telles que l'hématite qui est un oxyde de fer que l'on rencontre notamment au niveau des gisements de fer rubané (Banded Iron Formation) (Webb *et al.*, 2003).

Les microorganismes marins ont utilisés le carbonate de calcium pour fabriquer leur coquille. Dans la rhizosphère des plantes (zone formée et influencée par les racines et les micro-organismes associés), les rhizobactéries vivant sur les racines ou au voisinage immédiat des racines, ont exercé une action significative sur la dissolution d'élément minéraux (phosphore potassium, fer, magnésium,...) de roches et de minéraux, et ont ainsi permis la production de minéraux argileux (Stengel et Gelin, 1998). L'eau a également joué un rôle très important dans l'évolution des minéraux. Elle a réagi avec de nombreuses roches pour former notamment des phyllosilicates et des amphiboles.

Bien que les origines de la vie restent encore débattues, nous avons vu que l'apparition du vivant joue un rôle considérable sur l'évolution de l'environnement de notre planète tant au niveau de la chimie de l'atmosphère qu'au niveau de la diversification des phases minérales. Un des buts de ce travail est d'essayer de comprendre l'évolution qu'imposerait une

bioaltération (une altération par le vivant) dans des conditions environnementales actuelles (c'est à dire en présence d'oxygène) sur des matériaux primitifs, comme les chondrites à enstatite, ayant pu jouer un rôle important au cours des premiers stades de formation de la Terre. Outre un aspect fondamental de l'étude du déséquilibre d'oxydo-réduction sur une chondrite à enstatite, nécessaire pour comprendre les phénomènes qui pourraient avoir affecté ces matériaux primitifs lors d'apports plus oxydants (cf le vernis tardif ci-dessus), les travaux effectués dans cette thèse ont pour objectif de mieux comprendre l'évolution de matériaux très réduits (chondrites à enstatite) ou réduits (olivines et pyroxènes du manteau terrestre) aux conditions oxydantes de la surface de la Terre actuelle.

1.5. La bioaltération des matériaux

Les études récentes sur les microorganismes ont montré que ces derniers jouaient un rôle clef dans la biosphère, notamment au niveau de la biotransformations des éléments et des cycles biogéochimiques, de la bioaltération des matériaux ainsi que de la formation des sols et de la diagénèse des sédiments (Aouad, 2006 ; Gadd, 2010).

La bioaltération concerne tous les types de matériaux : les matériaux métalliques (e.g. Beech et Sunner, 2004 ; Fritz-Feugeas, 1998), les minéraux e.g. Warscheid et Braams, 2000), les bétons (e.g. Taché, 1998), mais aussi les plastiques et les matériaux biologiques comme l'émail des dents (e.g. Sbordone et Bortolaia, 2003).

Ce phénomène de bioaltération se résume en une interaction entre trois éléments : matériaux, microorganismes et milieux (Figure 17).

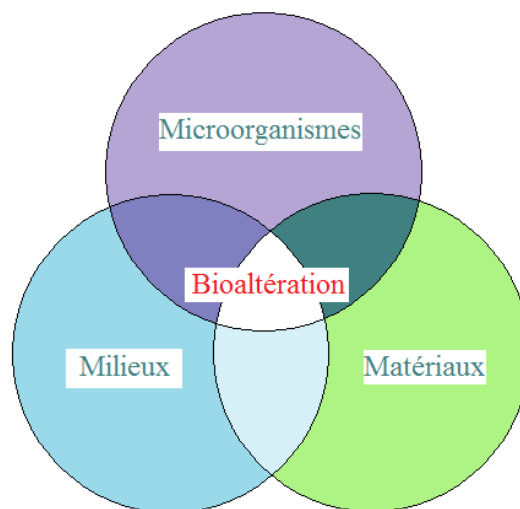


Figure 17 : Bioaltération : interaction micro-organismes, matériaux et milieux (d'après Roux, 2008).

Les microorganismes ont des métabolismes capables d'effectuer des changements dans la spéciation des métaux, leur toxicité et leur mobilité. Ils peuvent aussi être responsables de la formation de minéraux, de leur dissolution ou de leur détérioration. Certains microorganismes peuvent dissoudre les minéraux en les utilisant comme source d'énergie, comme accepteur d'électrons pour leur respiration, comme pourvoyeurs d'éléments traces indispensables à leur développement (e.g. Ehrlich, 1995 ; Cockell et Herrera, 2008). Ces mécanismes sont des éléments importants des cycles biogéochimiques naturels des métaux ainsi que des éléments associés à la biomasse dans les sols, les roches et les minéraux, comme le soufre et le phosphore, et des métalloïdes et des radionucléides (e.g. Gadd, 2010).

Toutefois l'action exacte des microorganismes dans les processus d'altération doit être encore précisée. La vitesse d'altération, l'effet de différentes souches bactériennes et leur contribution sur les mécanismes d'altération restent des paramètres importants à déterminer.

1.5.1. Les souches utilisées dans cette étude

Dans cette étude, nous nous intéressons au genre *Thiobacillus* qui est également connu sous le nouveau nom d'*Acidithiobacillus*. Comme son nom l'indique, il s'agit d'un genre acidophile, préférant les pH allant de 1,5 à 2,5 (Kelly et Wood, 2000). Plus précisément, nous avons travaillé avec les souches bactériennes *Acidithiobacillus ferrooxidans* et *Acidithiobacillus thiooxidans* (cf § 2.2.1). Toutes deux sont considérées comme des souches contemporaines des premiers organismes phototrophes oxygéniques (Cairns-Smith *et al.*, 1992 ; Guiliani *et al.*, 1997). Elles auraient donc pu jouer un rôle dans la bioaltération de notre jeune planète.

Acidithiobacillus ferrooxidans

Acidithiobacillus ferrooxidans est une bactérie caractérisée par un test Gram négatif. Ce test est une technique de coloration qui repose sur les caractéristiques membranaires et de paroi de la bactérie. Elle est aérobic stricte, c'est-à-dire qu'elle a besoin d'oxygène pour vivre et se développer. Elle est de plus très mobile grâce à son flagelle polaire et sécrète également des exopolysaccharides (biofilm) qui lui permettent de se fixer sur les surfaces des matériaux (Kinzler *et al.*, 2003). Cette souche oxyde le fer et les composés inorganiques soufrés. Pour cela elle utilise comme source d'énergie H_2S , S^0 , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ et Fe^{2+} (Nordstrom et Southam, 1997). Le produit final de l'oxydation des composés soufrés est l'acide sulfurique H_2SO_4 .

Acidithiobacillus thiooxidans

Acidithiobacillus thiooxidans est elle aussi une bactérie caractérisée par un test Gram négatif et aérobic stricte. Tout comme *Acidithiobacillus ferrooxidans*, elle se déplace grâce à son flagelle polaire et sécrète un biofilm lui permettant de se fixer à la surface des matériaux (Kinzler *et al.*, 2003). En revanche, contrairement à la souche *Acidithiobacillus ferrooxidans*, la souche *Acidithiobacillus thiooxidans* oxyde uniquement les composés inorganiques soufrés. Pour cela elle utilise comme source d'énergie H_2S , S^0 , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ (Nordstrom et Southam, 1997). Le produit final de l'oxydation des composés soufrés est là aussi de l'acide sulfurique.

1.5.2. Introduction

Au cours de ce paragraphe, nous allons nous intéresser à différentes spécificités de l'altération chimique et biologique des matériaux correspondants à des phases majeurs ou importantes des chondrites à enstatite : les silicates comme l'enstatite, les monosulfures (FeS, CaS, MgS), les alliages métalliques Fe-Ni-Si. Bien qu'elle soit très rarement présente dans les chondrites à enstatite, nous allons nous intéresser aussi à l'olivine, le minéral le plus abondant du manteau supérieur (e.g. Gaul *et al.*, 2000). Ce minéral est également très présent dans beaucoup d'autres chondrites comme les chondrites ordinaires (Rubin, 1990). De plus, l'olivine est apparue au cours du processus de synthèse des analogues de chondrite à enstatite, plus exactement au cours de la trempe du verre simplifiée du verre CI (cf Tableau 8 § 2.1.2) utilisé comme produit de départ de nos expériences. Dans un second temps nous aborderons les différentes études d'altération des météorites.

1.5.2.1. Les pyroxènes

La structure des pyroxènes est celle des plus simples inosilicates. Elle est composée d'un assemblage de chaînes simples de complexes tétraédriques SiO_4 . De ce fait, le rapport Si/O vaut 1/3, avec une période de chaîne de $(\text{SiO}_3)_n$. La formule générale d'un pyroxène est par conséquent $\text{XY}(\text{SiO}_3)_2$, où X est un gros cation (Na^+ , Ca^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ...) et Y un cation de taille moyenne (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} ...) (Morimoto *et al.*, 1988) (Figure 18).

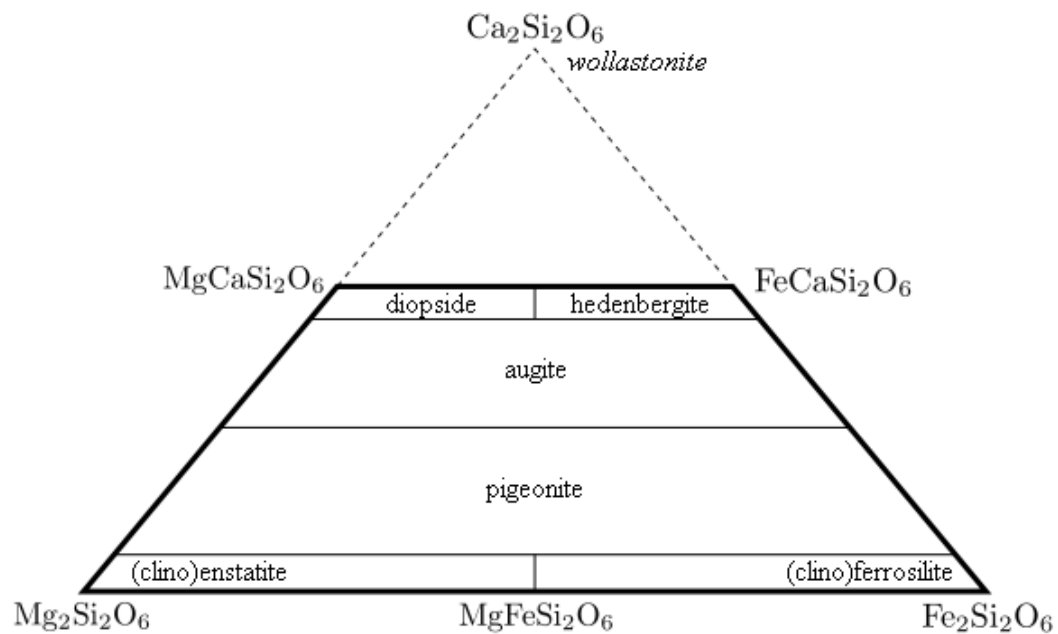


Figure 18 : Nomenclature des clinopyroxènes ferromagnésiens et calciques (d'après Morimoto *et al.*, 1988).

A pH 5,8, l'altération des pyroxènes par de l'eau contenant de l'oxygène dissous dépend de leurs teneurs en fer et entraîne la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Hoch *et al.*, 1996). En effet l'oxygène dissous influence la vitesse de dissolution de l'augite ($\text{Mg}_{0,87} \text{Ca}_{0,85} \text{Fe}_{0,19} \text{Na}_{0,09} \text{Al}_{0,03} \text{Si}_2\text{O}_6$) alors qu'elle n'influence pas celle du diopside ($\text{Mg}_{0,91} \text{Ca}_{0,93} \text{Fe}_{0,07} \text{Na}_{0,03} \text{Al}_{0,03} \text{Si}_2\text{O}_6$) (Hoch *et al.*, 1996).

La dissolution des pyroxènes par des solutions contenant des acides organiques (0,01 mol/L HOAc-LiOAc) n'est pas stoechiométrique et relargue plus de calcium que de magnésium (Barman *et al.*, 1992 et Zhang *et al.*, 1993). Chen et Brantley (1998) montrent que cette dissolution est plus stoechiométrique à 90°C qu'à 25°C.

Généralement les vitesses de dissolution des pyroxènes comme le diopside ($\text{Ca}_{0,8} \text{Mg}_{0,8} \text{Fe}_{0,2} \text{Al}_{0,1} \text{Si}_2\text{O}_6$) augmentent lorsque le pH diminue et lorsque la température augmente (Figure 19, Chen et Brantley, 1998).

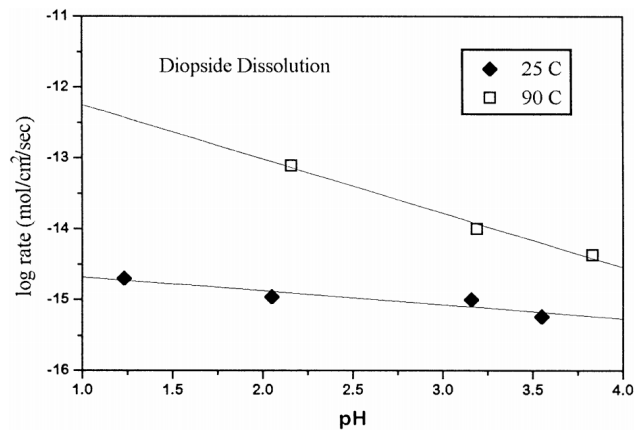


Figure 19 : Evolution de la vitesse de dissolution du diopside en fonction du pH à 25°C et 90°C (Chen et Brantley, 1998).

Notons également qu'après dissolution à pH acide à 25°C comme à 90°C, la surface du diopside devient plus rugueuse en formant des canaux d'altération parallèle (Chen et Brantley, 1998). Ainsi la surface spécifique du diopside augmente.

L'altération de l'enstatite (MgSiO_3) dépend du pH du milieu d'altération. Contrairement aux conditions neutre et basique, l'altération de ce minéral en milieu acide n'engendre aucune formation de phyllosilicates. Pour les pH compris entre 7 et 12, il y a formation de serpentine, et pour les pH de 13 à 14, il y a formation de serpentine et de smectite (Ohnishi et Tomeoka, 2005). Chen et Brantley (1998) ont montré que la dissolution de l'enstatite ne se fait pas de façon stoechiométrique aux pH extrêmes : à pH=2, le magnésium se dissout plus rapidement que le silicium. Pokrovsky et Schott (2000) et Oelkers et Shott (2001) confirment cette dissolution préférentielle du magnésium. A pH 2, l'altération de l'enstatite est indépendante de l'activité de silicium mais en revanche décroît quand l'activité du magnésium augmente (Oelkers et Schott, 2001). A température constante, la vitesse de dissolution de l'enstatite augmente lorsque le pH diminue et diminue lorsque la température diminue. D'une manière générale, Oelkers et Schott (2001) ont montré que pour les pH de 1 à 11 la vitesse de dissolution de l'enstatite répondait à la formule :

$$r = A_A \exp(-E_A/RT)(a_{\text{H}^+}^2/a_{\text{Mg}^{2+}})^{1/8} \quad (14)$$

avec 'a' l'activité, A_A la constante pré-exponentielle ($2,4 \times 10^{-4}$ mol d'enstatite. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), E_A l'énergie d'activation ($48,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$), T la température (en K) et R la constante des gaz parfaits.

Il est important de souligner que la littérature concernant l'enstatite est nettement moins conséquente que celle concernant l'olivine et que seules quelques études concernent la bioaltération de ce type de matériaux. Par exemple, Benzerara (2004) montre qu'en présence de la souche bactérienne *R. tataouinensis*, la dissolution des bronzites ($(\text{Mg}_{0,82}\text{Fe}_{0,12}\text{Ca}_{0,03})\text{SiO}_3$) est plus lente qu'en conditions abiotique très certainement à cause de la passivation partielle par les microorganismes ou leurs produits.

1.5.2.2. Les olivines

Les olivines font parties de la famille des néosilicates et sont une solution solide entre les pôles purs riche en magnésium et en fer : la forsterite (Mg_2SiO_4) et la fayalite (Fe_2SiO_4). La formule chimique d'une olivine est par conséquent $[\text{Fa}_x, \text{Fo}_{(100-x)}]$, où Fa est la fayalite et Fo la forsterite. Les olivines sont orthorhombiques et leur formule générale est $\text{M}_2\text{M}_1\text{SiO}_4$ où M1 est un site octaédrique "distordu" et M2 un site octaédrique plus grand que M1.

Stopar *et al.* (2006) ont montré que les conditions environnantes telles que le pH et la température jouaient des rôles importants dans la vitesse de dissolution de l'olivine. En effet comme pour la dissolution des pyroxènes, la dissolution de l'olivine est optimale pour de hautes températures et des pH acides (Figure 20).

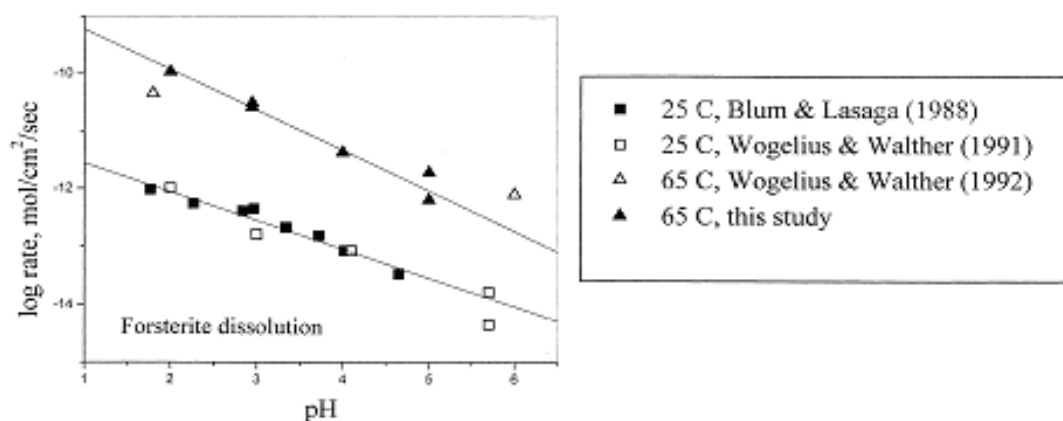


Figure 20 : Evolution de la vitesse de dissolution de la forsterite en fonction du pH à 25°C et 65°C (Chen et Brantley, 2000).

Du fait de la vitesse de dissolution plus importante de la fayalite par rapport à la forsterite (Wogelius et Walther, 1992), l'augmentation de la teneur en fayalite dans l'olivine entrainera une dissolution plus rapide de celle-ci. Toutefois il est important de noter que la dissolution de ce matériau est une réaction relativement lente, puisque même en réunissant

des conditions favorables (pH 2 et 5°C), la dissolution totale d'un grain d'olivine (Fo₆₅) de 0,2 cm de diamètre aura lieu sur 370 ans (Stopar *et al.*, 2006).

Les différentes études sur la bioaltération de l'olivine ont montré que la présence d'*Acidithiobacillus ferrooxidans* entraînait une véritable diminution de la réactivité de la fayalite d'un facteur allant de 5 à 50 (Santelli *et al.*, 2001). Cette diminution de la vitesse de dissolution de la fayalite a été attribuée à l'oxydation (catalysée par cette souche microbienne) des ions Fe²⁺ en Fe³⁺. Les ions Fe³⁺ adsorbés à la surface du matériau entraînent la formation d'une couche de passivation d'iddingsite (mélange de minéraux argileux, d'oxydes de fer et de ferrihydrite) (Smith *et al.*, 1987). En effet, l'ajout d'ions Fe³⁺ dans le milieu abiotique permet d'obtenir un effet similaire sur la vitesse de dissolution de la fayalite (Santelli *et al.*, 2001). Cette vitesse diminue lorsque le pH augmente (Welch et Bandfield, 2002). Cette différence d'altération entre milieu abiotique et biotique est très nettement visible sur les photographies MEB des grains de fayalite après altération abiotique et après bioaltération par *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Welch et Banfield, 2002, Figure 21). Après l'altération chimique, on retrouve 3 surfaces différentes d'olivine : une quasiment pas ou peu altérée (partie gauche de Figure 21 a) et deux autres nettement craquelées, formant de profonds canaux d'altération parallèles entre eux (Figures 21 a et b). En revanche après bioaltération, la surface de l'olivine est très clairement moins craquelée et les canaux sont espacés régulièrement (Figures 21 c et d).

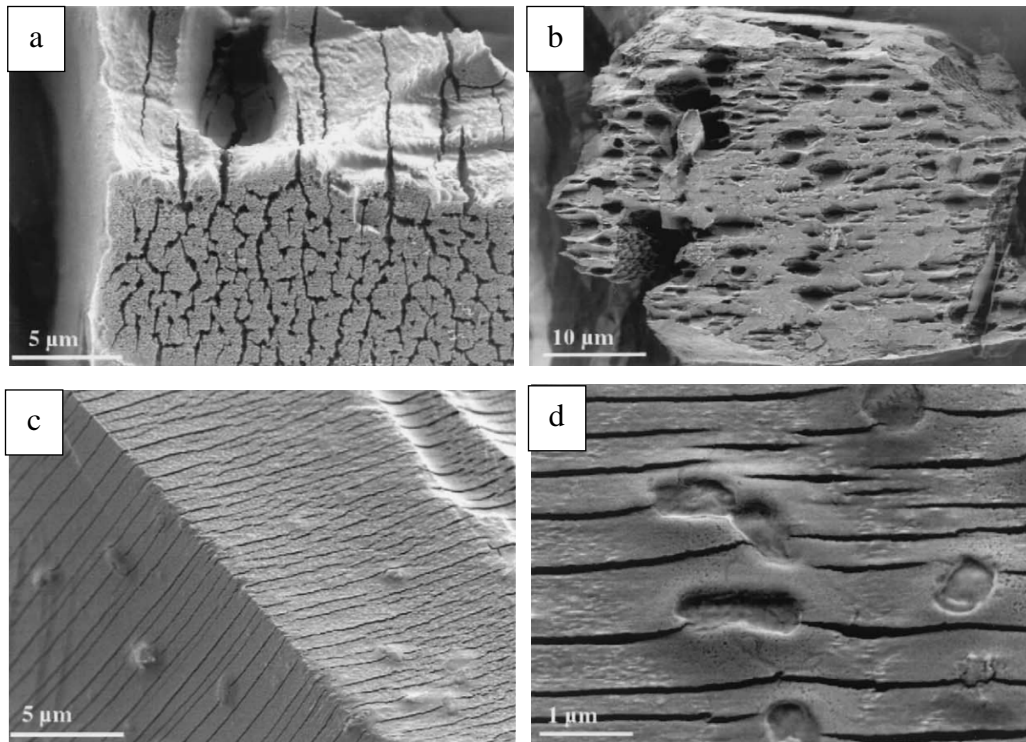


Figure 21 : Photographies MEB de la surface de l'olivine après altération chimique (a et b) et après altération biologique par *Acidithiobacillus ferrooxidans* (c et d) (Welch et Banfield, 2002).

D'une manière générale, comme pour l'altération des enstatites, l'altération de l'olivine est un phénomène relativement lent et devient plus important à hautes températures et à pH acides. La présence de microorganismes tels que *Acidithiobacillus ferrooxidans* entraîne une diminution notable de cette dissolution.

En comparant les vitesses de dissolution des pyroxènes et des olivines, on remarque que toutes deux dépendent du pH et de la température. En effet elles deviennent optimales à température élevée et à pH acide. Le tableau 6 recense les différentes vitesses de dissolutions des pyroxènes et des olivines à pH 2.

Tableau 6 : Vitesse de dissolution de différents pyroxènes et olivines à pH 2.

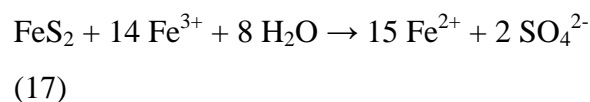
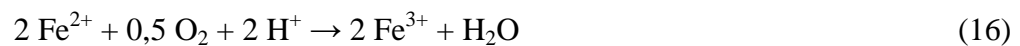
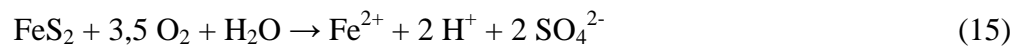
| Minéraux | Compositions | Conditions d'altération | Vitesses de dissolution (mol. cm ⁻² . s ⁻¹) | Références |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| | | | pH 2 | |
| Diopside | (Ca _{0,8} Mg _{0,8} Fe _{0,2} Al _{0,1})Si ₂ O ₆ | T=25°C | 8,8 x 10 ⁻¹⁵ | Knauss <i>et al.</i> , 1993 |
| | | T=70°C | 1,4 x 10 ⁻¹³ | Knauss <i>et al.</i> , 1993 |
| | | T=25°C | 1,3 x 10 ⁻¹⁵ | Chen et Brantley, 1998 |
| | | T=90°C | 9 x 10 ⁻¹⁴ | Chen et Brantley, 1998 |
| Anthophyllite | (Mg _{5,7} Fe _{1,0} Al _{0,1})Si _{7,8} O ₂₂ (OH) ₂ | T=25°C | 1,3 x 10 ⁻¹⁷ | Chen et Brantley, 1998 |
| | | T=90°C | 9 x 10 ⁻¹⁵ | |
| MnSiO ₃ | (Ca _{0,3} Mn _{2,2} Zn _{0,4} Al _{0,1})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ | T=25°C | 2,9 x 10 ⁻¹⁴ | Banfield <i>et al.</i> , 1995 |
| Wollastonite | CaSiO ₃ | T=22,5°C | 6 x 10 ⁻¹¹ | Rimstidt et Dove, 1986 |
| | | T=25°C | 6,6 x 10 ⁻¹³ | Xie, 1994 |
| Bramble enstatite | (Mg _{1,7} Fe _{0,28} Ca _{0,01})Si ₂ O ₆ | T=70°C | 3,6 x 10 ⁻¹³ | Oelkers et Schott, 2001 |
| Olivine | Fo100 | T=-50°C | 1,59 x 10 ⁻¹⁷ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 |
| | | T=5°C | 7,58 x 10 ⁻¹⁴ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 |
| | | T=100°C | 4,78 x 10 ⁻¹⁰ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 |
| | Fo100 | T=25°C | 1 x 10 ⁻¹³ | Oelkers, 2001 |
| | | T>25°C | 1 x 10 ⁻¹² | Oelkers, 2001 |
| | Fo91 | T=25°C | 1 x 10 ⁻¹³ | Wogelius et Walter, 1992 |
| | Fo88 | T=90°C | 6 x 10 ⁻¹² - 10 ⁻¹³ | Daval <i>et al.</i> , 2011 |
| | Fo65 | T=-50°C | 4,41 x 10 ⁻¹⁷ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 |
| T=5°C | | 2,1 x 10 ⁻¹³ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 | |
| T=100°C | | 1,33x 10 ⁻⁹ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 | |
| Fa100 | T=-50°C | 9,65 x 10 ⁻¹⁷ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 | |
| | T=5°C | 4,61 x 10 ⁻¹³ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 | |
| | T=100°C | 2,91 x 10 ⁻⁹ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 | |
| Fa100 | T=25°C | 10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹¹ | Westrich <i>et al.</i> , 1993 | |

Pour des conditions expérimentales similaires, la vitesse de dissolution des olivines (de 10⁻¹³ à 10⁻¹⁰ mol.cm⁻².s⁻¹) est plus importante que celle des pyroxènes (de 10⁻¹⁷ à 10⁻¹³ mol.cm⁻².s⁻¹)

².s⁻¹). On note que plus le silicate contient du fer, plus sa vitesse de dissolution augmente mais qu'en revanche plus il contient du magnésium et plus la vitesse de dissolution diminue.

1.5.2.3. La pyrite (FeS₂)

A pH 2 et sans la présence de bactéries adaptées, l'oxydation de la pyrite est très lente et augmente avec le pH et la température (Liu *et al.*, 2008). Singer et Stumm (1970) ont montré que les bactéries ferroxidantes *Acidithiobacillus ferrooxidans* jouent un rôle important dans l'altération de ce matériau : en présence de ces bactéries la vitesse d'oxydation de ce matériau est six fois plus importante (Singer and Stumm, 1970 ; Brunner *et al.*, 2008). Cette réaction d'oxydation se définit en 3 étapes :



Initialement la réaction (15) est la réaction prédominante, mais au cours de l'oxydation de la pyrite et en présence d'*Acidithiobacillus ferrooxidans* la réaction (16) opère et permet ainsi à la réaction (17) d'avoir lieu. En effet, la présence de cette souche bactérienne permet l'oxydation du Fe²⁺ en Fe³⁺ qui est extrêmement lente dans les conditions abiotiques à pH 2 (Ehrlich, 1995). D'après Rodriguez *et al.* (2003 (a)), la vitesse de dissolution de la pyrite est étroitement liée à la vitesse d'attachement des bactéries à sa surface. Elle est de $2,4 \times 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ en présence de bactéries ferroxidantes, alors qu'en conditions abiotiques elle est de $5,9 \times 10^{-11} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Gleisner et Herbert, 2002). Les analyses électrochimiques menées par Fowler *et al.* (1999) ont montré que le pH influençait également la vitesse de dissolution de la pyrite (Figure 22). Contrairement aux silicates, la vitesse de dissolution de la pyrite augmente avec le pH.

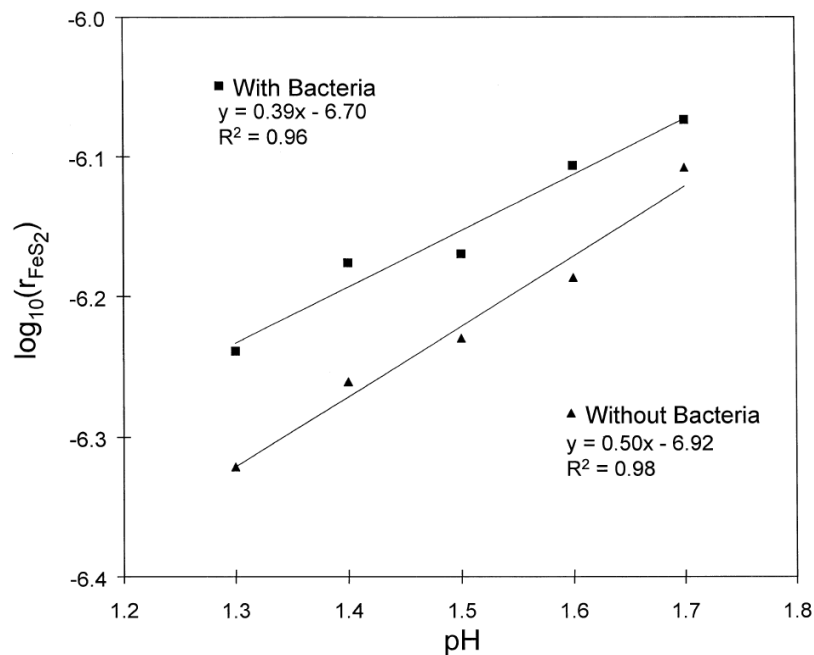


Figure 22 : Evolution de la vitesse de la dissolution de la pyrite en fonction du pH, en condition abiotique et biotique avec *A. ferrooxidans* (Fowler *et al.*, 1999).

Comme le montre la Figure 22, la vitesse de dissolution de la pyrite est plus importante en présence de bactérie qu'en condition abiotique. Ce phénomène serait en fait lié à l'augmentation du pH par l'action bactérienne à la surface du matériau. En fonction du pH, ces ions Fe^{3+} produits par l'oxydation bactérienne peuvent précipiter et former de la jarosite ($\text{AFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ où A peut être H^+ , H_3O^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ ou encore d'autres cations (Ehrlich, 1990)), ce qui entraîne une baisse du pH au cours de la réaction (Gleisner *et al.*, 2006). A basse température (35°C), ces sulfates peuvent constituer une barrière de diffusion à la surface de la pyrite. En revanche, à haute température (68°C), ces sulfates sont dissous et donc ne peuvent pas engendrer une barrière de diffusion (Rodriguez *et al.*, 2003 (b)). Cependant le mécanisme exact de cette réaction de dissolution reste débattu entre trois mécanismes (Crundwell, 2003 ; Gleisner *et al.*, 2006) (Figure 23).

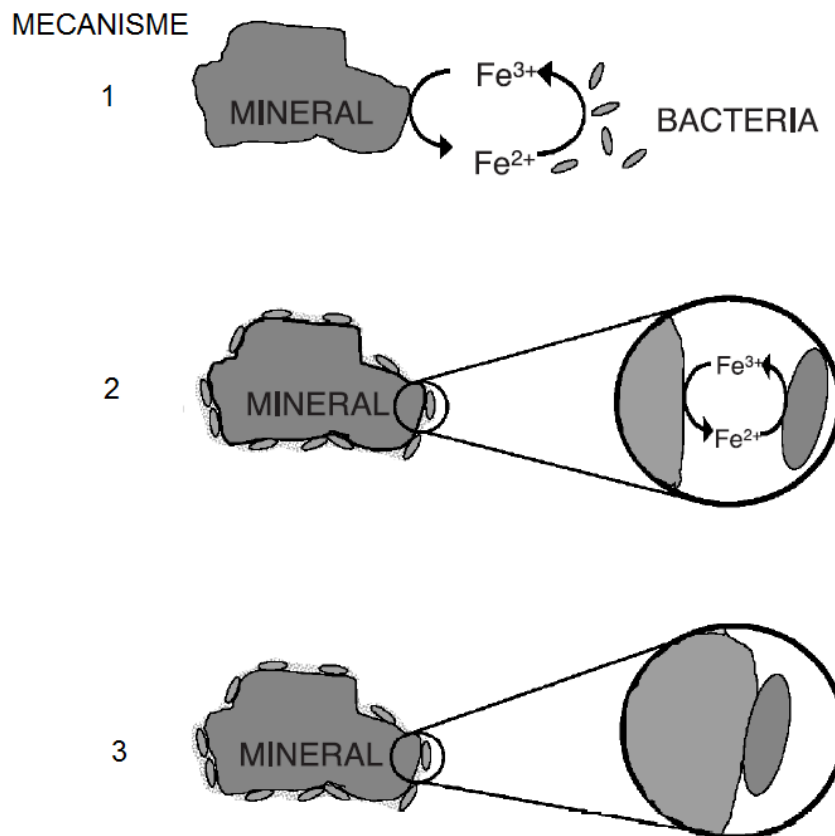


Figure 23 : Les 3 mécanismes possibles concernant l'action d'*Acidithiobacillus ferrooxidans* sur la pyrite (d'après Crundwell, 2003).

Le premier mécanisme est un mécanisme indirect dans lequel les bactéries oxydent directement dans le milieu les ions Fe^{2+} en Fe^{3+} . Les ions Fe^{3+} venant ensuite altérer la surface du minéral. Dans le second mécanisme, qui est un mécanisme de contact indirect, les bactéries sont fixées sur le minéral et oxydent les ions Fe^{2+} en Fe^{3+} qui vont ensuite altérer la surface du minéral. Enfin dans le troisième mécanisme qui est un mécanisme de contact direct, les bactéries oxydent directement le minéral. Il est à noter que la souche d'*Acidithiobacillus ferrooxidans* est capable d'altérer la pyrite dans des conditions neutres de pH (6,8) (Mielke *et al.*, 2003) et entraînant la formation de « crevasses » d'une profondeur de 220 nm et d'une largeur de 1,2 μm à la surface du minéral (Telegdi *et al.*, 1998 ; Pace *et al.*, 2005). La vitesse d'oxydation de la pyrite peut varier de $8,80 \times 10^{-12} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à $6,96 \times 10^{-14} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ en conditions biotiques et de $1,70 \times 10^{-14} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à $3,50 \times 10^{-14} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ en conditions abiotiques (Olson, 1991 ; Williamson et Rimstidt, 1994 ; Gleisner *et al.*, 2006 ; Balci *et al.*, 2007).

1.5.2.4. La troilite (FeS)

Contrairement à la pyrite, peu d'études ont été dédiées à l'altération des monosulfures comme la troilite (Thomas *et al.*, 2000 ; 2003) qui fait partie de la famille des pyrrhotite (Fe_{1-x}S). Cela est probablement dû au fait que la pyrite est bien plus abondante que la troilite à la surface de la Terre. Une autre explication possible est l'enjeu économique que représente la pyrite face à la troilite : en effet la pyrite est très utilisée pour la fabrication d'acide sulfurique mais aussi pour le traitement métallurgique des poudres (pelletisation) dans la production de l'or, du cuivre, du cobalt, du nickel (Hasenclever, 1877). La pyrite est de plus un composant important des stériles miniers dont l'altération engendre les drainages miniers acides sources de pollutions importantes à la surface de la Terre.

Certaines études montrent que la vitesse d'oxydation de la pyrrhotite se situe entre 4×10^{-9} et $6 \times 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Steger and Desjardins, 1978 ; Steger, 1982, Orlova *et al.*, 1989).

Contrairement à la pyrite qui se dissout uniquement en présence d'un agent oxydant, la troilite peut subir une dissolution oxydant et non oxydante (Thomas *et al.*, 1998). Ces deux types de dissolution ne sont pas stoechiométriques et libèrent préférentiellement du fer (Pratt et Nesbitt, 1997 ; Thomas *et al.*, 1998 ; Janzen *et al.*, 2000, Thomas *et al.*, 2003) La vitesse d'oxydation de la troilite est dépendante du pH et de la température. Elle augmente avec le pH et la température (Steger, 1982 ; Chirita *et al.*, 2008). Le fer (II) étant préférentiellement dissous, on retrouve un enrichissement en soufre à la surface de la troilite, probablement dû à la précipitation de soufre lors de l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} . Ce soufre se trouve alors sous la forme de polysulfures (S_n^{2-}) ou de soufre élémentaire (S^0) (Pratt et Nesbitt, 1997). A pH compris entre 2,75 et 3,45, la dissolution oxydante de FeS produit de la goethite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), de la lepidocrocite ($\gamma\text{-FeO(OH)}$) ainsi que d'autres hydroxydes de fer du type (Fe(OH)_3) (Chirita *et al.*, 2008). Selon Thomas *et al.* (2000), la vitesse de cette dissolution est supérieure à $10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, soit 10^6 fois plus importante que la vitesse d'oxydation de la pyrite (Tableau 7).

Tableau 7 : Vitesses de dissolution biotique et abiotique de la pyrite et de la troilite.

| Minéraux | Conditions d'altération | Vitesses de dissolution (mol. cm ⁻² . s ⁻¹) | | Références |
|----------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------|
| | | Abiotique | Biotique | |
| Pyrite | 22°C, pH 2-3 | 5,9 x 10 ⁻¹⁵ | 2,4 x 10 ⁻¹⁴ | Gleisner et Herbert, 2002 Williamson et Rimstidt, 1994 |
| | 25°C, pH 2 | 1,7 x 10 ⁻¹⁴ | | |
| | 23°C, pH 3,3 | 3,5 x 10 ⁻¹⁴ | | Salmon et Malmström, 2003 |
| | 23°C, pH 2,9 | 1,2 x 10 ⁻¹⁴ | | Salmon et Malmström, 2003 |
| | 28°C, pH 2 | | 8,8 x 10 ⁻¹² | Olson, 1991 |
| | 22°C, pH 2-3 | | 6,96 x 10 ⁻¹⁴ | Gleisner <i>et al.</i> , 2006 |
| Troilite | 25°C, pH 2,75-3,45 | < 1 x 10 ⁻⁸ | | Thomas <i>et al.</i> , 2000 |
| | 50°C, pH 1 | < 1 x 10 ⁻⁸ | | Thomas, 1998 |

La dissolution anoxique de la troilite est un processus contrôlé par la diffusion des produits de réactions à travers une couche de passivation riche en soufre. L'épaisseur de cette couche augmente au cours du temps. L'accumulation d'H₂S entre la surface de la troilite et cette couche de passivation va entraîner une destruction de cette dernière. Les éléments tels que le Fer (II) sont alors « libérés » et vont ensuite réagir avec le soufre et former des phases riches en soufre (Chirita et Descostes, 2006) tels que l'H₂S. On note également que dans des conditions de température et de pression ambiantes et en l'absence de dioxygène, les bactéries sulfato-réductrices telles que *Desulfatomaculum spp.*, transforment la troilite en pyrite (Donald et Southam, 1999).

Si peu d'études concernent l'altération chimique de la troilite, il semble qu'encore moins d'études concernent la bioaltération de ce minéral.

1.5.2.5. La Niningérite (MgS) et l'oldhamite (CaS)

Il est important de souligner qu'à ma connaissance aucune études concernant l'altération et la bioaltération des monosulfures de types oldhamite et niningérite ont été menées. Cela est très probablement dû à la vitesse de dissolution de ces derniers. La dissolution est si rapide que les bactéries n'ont pas le temps de se développer que le monosulfure est déjà totalement dissous (cf. annexe 7).

1.5.2.6. Les alliages Fe-Si

La littérature concernant l'altération chimique des alliages Fe-Si est très minime, et à ma connaissance aucune étude ne concerne la bioaltération de ce type de matériau. Cela est probablement dû la faible utilisation de ce type d'alliage dans l'industrie et donc à son faible intérêt économique. A haute température et au contact d'un mélange de dihydrogène et de vapeur d'eau (2,5%), l'oxydation des alliages Fe-Si (contenant 2 à 3 pds% de Si) est très lente car il y a formation d'une couche de passivation de silice (Ban *et al.*, 1979). En revanche pour les alliages contenant 1 pds% de Si, on observe une altération plus importante du fait de la plus faible quantité disponible en silicium pour former la couche de passivation de silice (Ban *et al.*, 1979). En contact uniquement avec du dioxygène, l'altération est plus prononcée et engendre la formation d'une couche d'oxydes de fer à la surface de l'alliage (Ban *et al.*, 1979). La vitesse de formation de cette couche augmente rapidement dans un premier temps puis ralentit par la suite. L'épaisseur de cette couche diminue avec la teneur en silicium de l'alliage (Figure 24). On note que la vitesse finale de cette réaction augmente avec la température (Ban *et al.*, 1979).

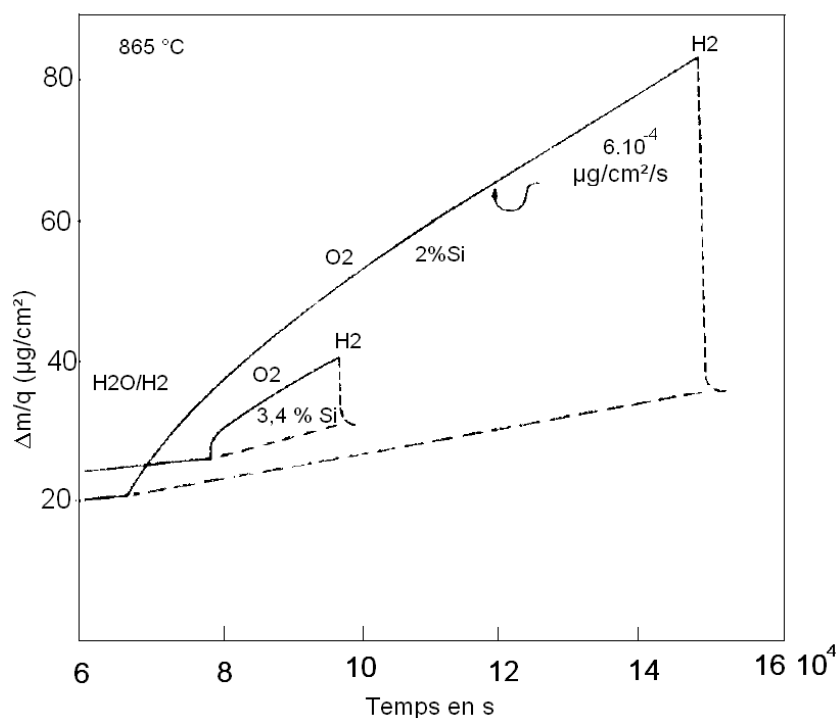


Figure 24 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxydes de fer à la surface de l'alliage Fe-Si lors de son oxydation en présence uniquement d'oxygène (d'après Ban *et al.*, 1979).

1.5.2.7. Les matériaux extra-terrestres

Des études ont également été menées sur l'altération des météorites se produisant sur Terre mais aussi et surtout sur le corps parent. Shannon (1927) montre que les météorites ferreuses peuvent être altérées dans les conditions terrestres. Leurs degrés d'altération augmentent avec leurs temps de résidence sur notre planète : la vitesse d'altération est dans un premier temps rapide puis diminue probablement suite à un effet de passivation (Bland, 2006). Selon Ohnishi et Tomeoka (2005), on retrouve dans les chondrites CM et CV des phyllosilicates qui témoignent d'une altération en milieu alcalin ($\text{pH} > 7$) des phases enstatite, une hydratation de la matrice et l'oxydation des phases métalliques Fe-Ni (Rubin *et al.*, 2007). Parmi ces phyllosilicates formés, on retrouve la saponite sur les chondrites CV (Keller et Buseck, 1990) et la serpentinite sur les chondrites CM (Hanowski et Brearley, 2001). Leurs quantités augmentent avec le pH, la température et le temps (Ohnishi et Tomeoka, 2010).

Les textures d'altération de ces chondrites CV témoignent d'une altération dans la nébuleuse solaire ou sur le corps parent. D'une manière plus générale, l'altération de ce type de chondrite peut se résumer en six grandes étapes (Figure 25, Ohnishi et Tomeoka, 2010) :

- (1) Formation du corps parent de la météorite : chondres encastrées dans une matrice anhydre
- (2) Altération aqueuse entraînant la formation de phyllosilicates sur la matrice et les chondres
- (3) Formation de fractures au sein de la matrice
- (4) Elargissement des fractures
- (5) Formation de fragments composés de chondres et de matrice
- (6) Suite au transport et à l'abrasion, ces fragments perdent une grande partie de leur matrice, prennent une forme arrondie et sont ensuite intégrés par compaction (lithification) dans une matrice anhydre.

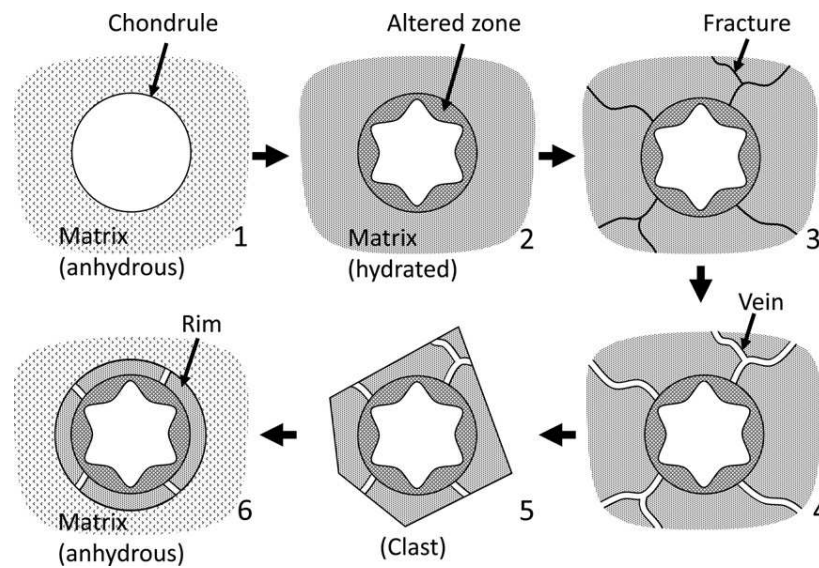


Figure 25 : Modèle d'altération dans la météorite de Mokoia de type CV3 (Ohnishi et Tomeoka, 2010).

On note également que les bactéries oxydant le fer (II) comme *Leptospirillum ferrooxidans* et *Acidithiobacillus ferrooxidans* sont capables d'utiliser comme source d'énergie les métaux réduits présents dans les météorites ferreuses, notamment le fer des alliages fer-nickel (Gonzalez-Toril *et al.*, 2005). La présence de bactéries augmente très clairement la vitesse de dissolution du fer dans ces météorites qui est alors du même ordre de grandeur que celle de la dissolution de la pyrite à pH 2 en milieu biotique (Gonzales-Toril *et al.*, 2003). *Acidithiobacillus ferrooxidans* est également capable de se développer sur les chondrites carbonées. Cette souche peut altérer ces deux types de météorites (ferreuses et carbonées) dans des conditions aérobies et anaérobies et à des pH acides et neutres (Gronstal *et al.*, 2009).

De nombreuses études ont été menées sur l'altération des chondrites carbonées (Hua *et al.*, 2002 ; Nakamura *et al.*, 1999 ; Browning *et al.*, 2000 ; Tomeoka and Tanimura, 2000 ; Greshake *et al.*, 2005 ; Cosarinsky *et al.*, 2008 ; Ohnishi et Tomeoka, 2010) et ont montré que l'altération au sein de ces chondrites témoignait d'une altération typique de la nébuleuse solaire. En revanche les chondrites à enstatite tombées sur Terre ne montrent pas de signe d'altération avant leur chute (Mc Coy *et al.*, 1995 ; Keil, 2010), et il semble qu'aucune étude n'ait été faite sur l'altération sur Terre de ces matériaux.

1.5.2.8. Conclusion sur la bioaltération des matériaux

D'une manière générale, on peut noter que l'altération des matériaux dépend de multiples facteurs comme la température, le pH, la structure cristallographique du matériau, sa composition chimique ainsi que celle du milieu d'altération et de l'activité bactérienne. Toutefois ces facteurs n'influencent pas toujours de la même manière la vitesse d'altération : par exemple, en conditions acides, l'augmentation du pH augmente la vitesse de dissolution de la pyrite, alors qu'elle diminue celles des silicates. De même, on note que la souche bactérienne *Acidithiobacillus ferrooxidans* joue un rôle important dans la bioaltération des matériaux que l'on vient de voir. Bien que sa présence diminue considérablement la vitesse d'altération de l'olivine par l'action de passivation du biofilm, elle accélère en revanche celles de la pyrite.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- Acker, J.G., Bricker, O.P., (1992). The influence of pH in biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 8, 3073-3092.
- Agee, C.B., (1997). Melting temperatures of the Allende meteorite : implications for a Hadean magma. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 100, 1-4, 41-47.
- Alexander, C.M.O'D, Boss, A.P., Carlson, R.W., (2001). The early evolution of the inner Solar system : a meteoritic perspective. *Science*, 293, 5527, 64-68.
- Allègre, C.J., Manhès, G., Göpel, C., (1995). The age of the Earth. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 59, 1445-1456.
- Allègre, C.J., Manhès, G., Göpel, C., (1995). The major differentiation of the Earth at ~4.45Ma. *Earth and Planetary Science Letter*, 267, 386-398.
- Allègre, C., Manhès, G., Lewin, E., (2001). Chemical composition of the Earth and the volatility control on the planetary genetics. *Earth and Planetary Science Letter*, 185, 49-69.
- Allègre, C.J., Manhès, G., Göpel, C., (2008). The major differentiation of the Earth at ~4.45 Ga. *Earth and Planetary Science Letters*, 267, 386-398.
- Aouad, G., (2006). Influence de *Pseudomonas Aeruginosa* sur la dégradation des silicates : incidence sur la stabilité de matrices de confinement de déchets et d'un machefer industriel. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Sciences de la Terre et de l'univers, 171 p.
- Andrews, J.E., Brimblecombe, P., Jickells, T.D., Liss, P.S., Reid, B.J., (2003). An introduction to environmental chemistry (2nd edition). *Blackwell Publishing*. ISBN 978-0632059058, 320p.
- Asahara, Y., Kubo, T., Kondo, T., (2004). Phase relations of carbonaceous chondrite at lower mantle conditions. *Physics of the Earth and Planetary interiors*, 143-144, 421- 432.
-
- B**
-

- Balci, N., Shanks III, W.C., Mayer, B., Mandernack, K.W., (2007). Oxygen and sulfur isotope systematic of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 71, 3796-3811.

- Balland, C., (2010). Caractérisation expérimentale des relations entre les bactéries des sols, les phyllosilicates et les solutions : modélisation et rôle des paramètres environnementaux. Thèse de Doctorat, Université Nancy, Géosciences, 354 p.
- Ban, T., Bohnenkam, K., Engell, H.J., (1979). The formation of protective films on iron-silicon alloys. *Corrosion science*, 19, 4, 283-293.
- Banfield, J.F., Ferruzzi, C.G., Casey, W.H., Westrich, H.R., (1995). HRTEM study comparing naturally and experimentally weathered pyroxenoids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 19–31.
- Barman, A.K., Varadachari, C., Ghosh, K., (1992). Weathering of silicate minerals by organic acids : I. Natur of cation solubilisation. *Geoderma*, 53, 45-63.
- Beech, I.B., Sunner, J., (2004). Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals. *Current Opinion in Biotechnology*, 15, 3, 181-186.
- Béjina, F., Jaoul, O., (1997). Silicon diffusion in silicate minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, 153, 229-238.
- Benzerara, K., Barakat, M., Menguy, N., Guyot, F., De Luca, G., Audrain, C., Heulin, T., (2004). The pyroxene surface showed an amorphous layer that was more developed than that of abiotic control samples processed under the same conditions. *Geomicrobiology Journal*, 21, 5, 341-349.
- Berthet, S., (2009). Métamorphisme d'une chondrite à enstatite nommée Indarch : implications sur les phénomènes de différenciation planétaire. Application à la Terre. Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, Géomatériaux, 238 p.
- Berthet S., Malavergne V., Righter K., (2009). Evolution of Indarch (EH4 chondrite) at I GPa and high temperature: implications for early planetary differentiation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 73, 6402-6420.
- Bertout, C., (1989). T Tauri stars : wild as dust. *Annual review of astronomy and astrophysics*, 27, 351-389.
- Bland, P.A., (2006). Terrestrial weathering rates defined by extraterrestrial materials. *Journal of Geochemical Exploration*, 88, 257-261.
- Blum, A.E., Lasaga, A.C., (1988). Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. *Nature*, 331, 431-433.

- Brack, A., (2001). Preface. *Advances in Space research*, 27, 2, 311.
- Brady, P.V., Walther, J.V., (1989). Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 11, 2823-2830.
- Brady, P.V., Walther, J.V., (1990). Kinetics of quartz dissolution at low temperatures. *Chemical Geology*, 82, 253-264.
- Brantley, S.L., (2003). Reaction kinetics of primary rock-forming minerals under ambient conditions. *Treatise on Geochemistry. Elsevier*, 5, 73-118.
- Brantley, S.L., (2008). Kinetics of Mineral Dissolution, in *Kinetics of Water-Rock Interaction* S.L. Brantley, J.D. Kubicki, & A.F. White (eds.), Springer, New York, Chap 5, 151-210.
- Brearley, A.J., Jones, R.H., (1998). Chondritic meteorites. *Planetary Materials*, 36 (ed J.J. Papike).
- Bowring, S.A., Williams, I.S., Compston, W.,(1989). 3.96Ga gneisses from the Slave province, Northwest Territories, Canada. *Geology* 17, 971–975.
- Browning L., McSween H.Y. and Zolensky M.E. (2000) On the origin of rim textures surrounding anhydrous silicate grains in CM carbonaceous chondrites. *Meteoritics et Planetary Science*, 35, 1015-1023.
- Brunner, B., Yu, J.Y., Mielke, R.E., MacAskill, J.A., Madzunkov, S., McGenity, T.J. Coleman, M., (2008). *Earth and planetary science letters*, 270, 63-72.
- Bruno, J., Casas I., Puigdomenech, I., (1991). The kinetics of dissolution of UO₂ under reducing conditions and the influence of an oxidized surface layer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 647-658.
- Burchell, M.J., (2004). Panspermia today. *International. Journal of Astrobiology*, 3, 73–80.
- Busenberg., E., Clemency, C.C., (1976). The dissolution kinetics of feldspar at 25°C and 1 atm. CO₂ partial pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 41-9.
- C
-
- Calvet, R., (2003). Le sol : propriétés et fonctions. Tome 2 : phénomènes physiques et chimiques, applications agronomiques et environnementales. *DUNOD*, 509p.
- Cairn-Smith, A.G., Hall, A.J., Russel, M.J., (1992). Mineral theories of the origin of life and an iron sulfide example. *Oreigins life evolution biosphere*, 22, 161-180.

- Cameron, A. G. W., Ward, W.R. (1976). The Origin of the Moon. *Lunar Science institute*, 7, 120–122.
- Canup, R. M., Asphaug, E. (2001). Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature*, 412, 708–712.
- Carion, A., (1997). Les météorites et leurs impacts. *Masson*, 222 p.
- Carroll-Webb, S.A., Walther, J.V., (1988). A surface complex reaction model for the pH-dependence of corundum and kaolinite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 11, 2609-2623.
- Casey, W.H., Westrich, H.R., Arnold, G.W., (1988). Surface chemistry of labradorite feldspar reacted with aqueous solutions at pH = 2, 3, 12, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2795-2807.
- Casey, W.H., Westrich, H.R., Massis, T., Banfield, J.F., Arnold, G.W., (1989). The surface of labradorite feldspar after acid hydrolysis, *Chemical Geology*, 78, 205-218.
- Chambers, J.E., (2003). Treatise on Geochemistry , The mantle and the core, R.W. Carlson (Ed.), 2, 461- 475.
- Chen, Y., Brantley, S.L., (1998). Diopside and anthophyllite dissolution at 25°C and 90°C and acid pH. *Chemical geology*, 147, 233-248.
- Chen, Y., Brantley, S.L., (2000). Dissolution of forsterite olivine at 65°C and 2<pH<5. *Chemical geology*, 165, 267-281.
- Cherniak, D.J., (1998). Pb diffusion in clinopyroxene. *Chemical geology*, 150, 105-117.
- Chirita, P., Descostes, M., (2006). Anoxic dissolution of troilite in acidic media. *Journal of Colloid and interface Science*, 294, 376-384.
- Chirita, P., Descostes, M., Schelgel, M.L., (2008). Oxidation of FeS by oxygen-bearing acidic solutions. *Journal of Colloid and interface Science*, 321, 84-95.
- Chou, L., Wollast, R., (1984). Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor, *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 48, 2205-2217.
- Chou, L., Garrels, R.M., Wollast, R., (1989). Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology*, 78, 269-282.

Christiansen, E.H., Hamblin, W.K., (2007). Exploring the planets (2nd edition). *Prentice Hall* (Englewood Cliffs N.J.). ISBN 0023224215, 500p.

Cockell, C.S., Herrera, A., (2008). Why are some microorganisms boring. *Microbiology*, 16, 3, 101-106.

Cosarinsky M., Leshin L.A., MacPherson G.J., Guan Y. and Krot A.N. (2008) Chemical and oxygen isotopic compositions of accretionary rim and matrix olivine in CV chondrites : constraints on the evolution of nebular dust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 1887–1913.

Crundwell, F.K., (2003). How do bacteria interact with minerals? *Hydrometallurgy*, 71, 75-81.

D

Dalrymple, G.B., (2001). The age of the Earth in the twentieth century : a problem (mostly) solved. *Geological Society*, 190, 205-221.

Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., Hellmann, R., (2011). Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂. *Chemical Geology*, 284, 193-209.

Desboeufs, K., (2001). Processus de dissolution des aerosols atmosphériques au sein des gouttes d'eau nuageuses. Thèse de Doctorat, Université Denis Diderot, Paris VII, Sciences de l'univers, 224 p.

Dick, S.J., (1996). The Biological Universe. Cambridge University Press, Cambridge, p. 578.

Donald, R., Southam, G., (1999). Low temperature anaerobic bacterial diagenesis of ferrous monosulfide to pyrite. *Geochimica et cosmochimica acta*, 63, 13-14, 2019-2023.

Drake, M.J., Richter, K., (2002). Determining the composition of the Earth. *Nature*, 16, 39-44.

E

Ehrlich, H.L., (1990). Geomicrobiology. Marcel Dekker, New York, 2nd edition, 646p.

Ehrlich, H.L., (1995). How microbes influence mineral growth and dissolution. *Chemical Geology*, 132, 5-9.

F

- Fabbri, A., Fen-Chong, T., Coussy, O., Azouni, A., (2007). Comportement au gel-dégel d'une structure en ciment. *18^{ème} congrès français de mécanique, Grenoble*, 27-31.
- Feigelson, E.D., Montmerle, T., (1999). High-Energy Processes in Young Stellar Objects. *Astronomy and Astrophysics*, 37, 363-408
- Forsmo, S.P.E., Hägglund, A., (2003). Influence of the olivine additive fineness on the oxidation of magnetite pellets. *International Journal of Mineral Processing*, 70, 1-4, 109-122.
- Fowler, T.A., Homes, P.R., Crundwell, F.K., (1999). Mechanism of pyrite dissolution in the presence of *thiobacillus ferrooxidans*. *Applied and environmental microbiology*, 7, 65, 2987-2993.
- Fritz-Feugeas, F., (1998). Caractérisation des biofilms formés sur différents aciers plongés dans la nappe phréatique. Etude de leur influence sur la corrosion des aciers. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Ingénierie des Matériaux, 179 p.
- Furrer, G., Stumm, W., (1986). The coordination chemistry of weathering : I. Dissolution kinetics of δ - Al_2O_3 and BeO. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 9, 1847-1860.

G

- Gadd, G.M., (2010). Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology*, 156, 609-643
- Gaillard, F., (2001). Contrôles thermodynamiques et cinétiques des états d'oxydation du fer dans les liquides silicatés magmatiques : Expérimentation, Modélisation, Applications et simulations. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, Matériaux Minéraux, 273 p.
- Galimov, E.M., (2005). Redox evolution of the Earth caused by a multi-stage formation of its core. *Earth and planetary Science Letters*, 233, 3-4, 263-276.
- Gargaud, M., Despois, D., Parisot, J.P, (2005). L'environnement de la Terre primitive. Editions Presses universitaires de Bordeaux, 2^{ème} éditions, 654p.
- Gaul, O.F., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Pearson, N.J., (2000). Mapping olivine composition in the lithospheric mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 182, 223-235.

- Gleisner, M., Herbert, R.B., (2002). Sulfide mineral oxidation in freshly processed tailings: batch experiment. *Journal of geochemical exploration*, 76, 3, 139-153.
- Gleisner, M., Herbert, R.B., Frogner Kockum, P.C., (2006). Pyrite oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* at various concentrations of dissolved oxygen. *Chemical geology*, 225, 1-2, 16-29.
- Gonzalez-Toril, E., Martinez-Frias, J., Gomez Gomez, J.M., Rull, F., Amils, R., (2005). Iron meteorites can support the growth of acidophilic chemolithoautotrophic microorganisms. *Astrobiology*, 5, 3, 406-414.
- Gonzalez-Toril, E., Llobet-Brossa, E., Casamayor, E.O., Amann, R., Amils, R., (2003). Microbial ecology of an extreme acidic environment, the Tinto River. *Applied and environmental microbiology*, 69, 4853-4865.
- Gleisner, M., Herbert, R.B., Frogner Kockum, P.C., (2002). Sulfide mineral oxidation in freshly processed tailings : batch experiments. *Journal of geochemical exploration*, 76, 139-153.
- Gleisner, M., Herbert, R.B., Frogner Kockum, P.C., (2006). Pyrite oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* at various concentrations of dissolved oxygen. *Chemical geology*, 225, 16-29.
- Grandstaff, D.E., (1977). Some kinetics of bronzite orthopyroxene dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, 8, 1097-1103.
- Grandstaff, D., 1986, The dissolution rate of forsteritic olivine from Hawaiian beach sand. *Rates of chemical weathering of rocks and minerals*, 41-59.
- Greshake A., Krot A.N., Flynn G.J. and Keil K. (2005) Finegrained dust rims in the Tagish Lake carbonaceous chondrite: evidence for parent body alteration. *Meteoritics et Planetary Science*, 40, 1413-1431.
- Gronstal, A.L., Pearson, V., Kappler, A., Anand, M., Poitrasson, F., Kee, T.P., Cockell, C.S., (2009). Laboratory experiments on the weathering of iron meteorites and carbonaceous chondrites by iron-oxidising bacteria. *Meteoritics and Planetary Science* 44, 233-248.
- Guiliani, N., Bengrine, A., Borne, F., Chippaux, M., Bonnefoy, V., (1997). Alanyl-tRNA synthetase gene of the extreme acidophilic chemolithoautotrophic *Thiobacillus*

ferrooxidans is highly homologous to *toalaS* genes from all living kingdoms but cannot be transcribed from its promoter in *Escherichia coli*. *Microbiology*, 143, 2179-2187.

H

Halliday, A., (2003). Treatise on Geochemistry : meteorites, comets and planets. Eds. Holland et Turekian. Elsevier, 509-557.

Hanowski, N.P., Brearley, A.J., (2001). Aqueous alteration of chondrules in the CM carbonaceous chondrite, Allan Hills 81002 : Implication for parent body alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 495-518.

Hartmann, W. K., Davis, D.R., (1975). Satellite-sized planetesimals and lunar origin. *Icarus*, 24, 504-514.

Hasenclever, R., (1877). Manufacture of sulfuric acid. *Journal of the Franklin Institute*, 103, 4, 271-274.

Hazen, R., M., Ferry, J., M., (2010). Mineral Evolution : Mineralogy in the fourth dimension. *Elements*, 6, 9-12.

Heitzmann, M., (2006). Matériaux moléculaires pour l'analyse voltammétrique de cations métalliques : récepteurs à multiples centres redox et polymère complexants. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, Chimie physique moléculaire et structurale, 237 p.

Hellmann, R., Eggleston, C.M., Hochella, M.F.J., Crerar, D.A., (1990). The formation of leached layers on albite surfaces during dissolution under hydrothermal conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1267-1281.

Helgeson, H. C., Murphy, W.M., Aagaard, P., (1984). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2405-2432.

Herzberg, C., Gasparik, T., (1991). Garnet and pyroxenes in the mantle: A test of the majorite fractionation hypothesis, *Journal of Geophysical Research*, 96, 16263-16274.

Hoch, A.R., Reddy, M.M., Drever, J.I., (1996). The effect of iron content and dissolved O₂ on dissolution rates of clinopyroxene at pH 5,8 and 25°C : preliminary results. *Chemical geology*, 132, 1512-156.

Holdren, G.R., Speyer, P.M., (1985). pH dependent changes in the rates and stoichiometry of dissolution of an alkali feldspar at room temperature, *American Journal of Science*, 285, 994-1026.

Horneck, G., Baumstark-Kahn, C., (2002). Astrobiology : the quest for the conditions of life. *Springer- Verlag*, ISBN 3-540-42101-7, 411 p.

Hoyle, F., Wickramasinghe, N.C., (1986). The case for life as a cosmic phenomenon, *Nature* 322 , 509–511.

Hua X., Wang J. and Buseck P.R. (2002) Fine-grained rims in the Allan Hills 81002 and Lewis Cliff 90500 CM2 meteorites: their origin and modification. *Meteoritics et Planetary Science*, 37, 229-244.

Huertas, J.F., Chou, L., Wollast, R., (1999). Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure. Part II: Kinetic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3261-3275.

I

Inigo, A.C., Vicente, M.A., Rives, V., (2000). Weathering and decay of granitic rocks : its relation to their pore network. *Mechanics of materials*, 32, 9, 555-560.

J

Jambon, A., Thomas, A., (2009). Géochimie, Géodynamique et cycles. *DUNOD Sciences sup*, ISBN 10 2100516124, 403p.

Janzen, M.P., Nicholson, R.V., Scharer, J.M., (2000). Pyrrhotite reaction kinetics: Reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1511-1522.

Javoy, M., (1995). The integral enstatite chondrite model. *Geophysical research letters*, 22, 16, 2219-2222.

Javoy, M., (1998). The birth of the Earth's atmosphere : the behavior and fate of its major elements. *Chemical geology*, 147, 11-25.

Javoy, M., (1999). Chemical Earth models. *Comptes rendus de l'académie des sciences*, 329, 537-555.

Javoy, M., (2005). Where do the oceans come from? *Comptes rendus de l'académie de*

géosciences, 337, 139-158.

Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andraut, D., Sanloup, C., Moreira, M., Labrosse, S., Jambon, A., Agrinier, P., Davaille, A., Jaupart, C., (2010). The chemical composition of the Earth : Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters*, 293, 259-268.

K

Kallemeyn, G.W., Wasson, J.T., (1986). Compositions of enstatite (EH3, EH4,5 and EL6) chondrites : Implications regarding their formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 2153-2164.

Keil, K., (1968). Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. *Journal of Geophysical research*, 73, 6945-6976.

Keil, K., (2010). Enstatite achondrite meteorites (aubrites) and the histories of their asteroidal parent bodies. *Chemie der Erde*, 70, 295-317.

Keller, L.P., Buseck, P.R., (1990). Aqueous alteration in the Kaba CV3 carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2213-2220.

Kelly, D.P., Wood, A.P., (2000). Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 50, 511-516.

Kinzler, K., Gehrke, T., Telegdi, J., Sand, W., (2003). Bioleaching - a result of interfacial processes caused by extracellular polymeric substances (EPS). *Hydrometallurgy*, 71, 83-88.

Knauss, K.G., Nguyen, S.N., Weed, H.C., (1993). Diopside dissolution kinetics as a function of pH, CO₂, temperature, and time. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 285-294.

Krot, A.N., Keil, K., Goodrich, C.A., Scott, E.R.D, Weisberg, M.K., (2003). Classification of meteorites. *Treatise on Geochemistry Volume 1 (ed A.M. Davis)*, 1, 83-128.

L

Langdom, C., Takahashi, T., Sweeney, C., Chipman, D., Goddard, J., (2000). Effect of calcium carbonate saturation state on the calcification rate of an experimental coral reef. *Global Biochemical Cycles*, 14, 639-654.

Liu, R., Wolfe, A.L., Dzombak, D.A., Stewart, B.W., Capo, C.R., (2008). Comparison of dissolution under oxic acid drainage conditions for eight sedimentary and hydrothermal pyrite samples. *Environmental geology*, 56, 1, 171-182.

M

Malavergne, V., Toplis, M.J., Berthet, S., Jones, J., (2010). Highly reducing conditions during core formation on Mercury : Implications for internal structure and the origin of a magnetic field. *Icarus*, 206, 199-209.

Martell, A.E., Hancock, R.D., Motekaitis, R.J., (1994). Factors affecting stabilities of chelate, macrocyclic and macrobicyclic complexes in solution. *Coordination Chemistry Review*, 133, 39-65.

Martin, S., Rodolf-Metalpa, R., Ransome, E., Rowley, S., Buia, M.C., Gattuso, J.P., Hall-Spencer, J., (2008). Effects of naturally acidified seawater on seagrass calcareous epibionts. *Biology Letters*, 4, 689-692.

Mast, M.A., Drever, J.I., (1987). The effect of oxalate on the dissolution rates of oligoclase and tremolite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 9, 2559-2568.

Mc Cartney, L.N., (1975). Vacancy diffusion in a crystal. *Acta Metallurgica*, 23, 6, 769-777.

Mc Coy, T.J., Keil, K., Bogard, D.D, Garrison, D.H., Casanova, I., Lindstrom, M.M., Brearley, A.J., Kehm, K., Nichols Jr, R.H., Hohenberg, C.M., (1995). Origin and history of impact-melt rocks of enstatite chondrite parentage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1, 161-175.

Mielke, R.E., Pace, D.L., Porter, T., Southam, G., (2003). A critical stage in the formation of acid mine drainage : colonization of pyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* under pH-neutral conditions. *Geobiology*, 1, 81-90.

Miller, S.L., (1953). A production of amino acids under possible primitive Earth conditions. *Science*, 117, 528-529.

Monteux, J., (2009). Modélisation numérique de la formation du noyau terrestre : contribution des impacts météoritiques. Thèse de Doctorat, Université Lyon - ENS Lyon, 165p.

Moynier, F., Paniello, R.C., Gounelle, M., Alabrède, F., Beck, P., Podosek, F., Zanda, B., (2011). Nature of volatile depletion and genetic relationships in enstatite chondrites and aubrites inferred from Zn isotopes. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 75, 297-307.

Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A., Zussman, J., Aoki, K., Gottardi, G., (1988). Nomenclature of pyroxenes. *American mineralogist*, 73, 1123-1133.

Murphy, W.M., Oelkers, E.H., Lichtner, P.C., (1989). Surface reaction versus diffusion control of mineral dissolution and growth rates in geochemical processes. *Chemical Geology*, 78, 357-380.

N

Nakamura T., Nagao K. and Takaoka N. (1999) Microdistribution of primordial noble gases in CM chondrites determined by in situ laser microprobe analysis: decipherment of nebular processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 241-255.

Nesbitt, H.W., Macrae, N.D., Shotyk, W., (1991). Congruent and incongruent dissolution of labradorite in dilute acidic, salt solutions. *Geology*, 99, 429-442.

Nordstrom, D.K., Southam, G., (1997). Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. *Mineralogy and Geochemistry*, 35, 1, 361-390.

Nunn, J. F., (1998). Evolution of the atmosphere. *Proceedings of the Geologists' Association*, 109, 1, 1-13.

O

Oelkers, E.H., Schott, J., (2001). An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochimica et cosmochimica acta*, 65,8, 1219-1231.

Oelkers, E.H., (2001). An experimental study of forsterite dissolution rates as a function of temperature and aqueous Mg and Si concentrations. *Chemical Geology*, 175, 485-494.

Ohnishi, I., Tomeoka, K., (2005). Hydrothermal alteration experiments of enstatite under various pH conditions: implications for aqueous alteration of carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, Supplement, Proceedings of 68th Annual Meeting of the Meteoritical Society in Gatlinburg, Tennessee, 5072, 40, 12-16.

Ohnishi, I., Tomeoka, K., (2010). Indicators of parent-body processes: Hydrated chondrules and fine-grained rims in the Mokoia CV3 carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 4438-4453.

- Olson, G.J., (1991). Rate of pyrite bioleaching by *Thiobacillus ferrooxidans* : results of an interlaboratory comparison. *Applied and environmental microbiology*, 57, 3, 642-644.
- O'Neill, H.St.C., (1987). Quartz-fayalite-iron and quartz-fayalitemagnetite equilibria and the free energy of formation of fayalite (Fe_2SiO_4) and magnetite (Fe_3O_4). *American Mineralogist*, 72, 67-75.
- O'Neill, H.St.C., (1991). The origin of the Moon and the early history of the earth - A chemical model. Part 2: The Earth. *Geochimica Cosmochimica Acta* 55, 1159-1172.
- O'Neill, H.St.C., Dingwell, D.B., Borisov, A., Spettel, B., and Palme, H., (1995). Experimental petrochemistry of some highly siderophile elements at high temperatures, and some implications for core formation and the mantle's early history. *Chemical Geology*. 120, 255-273.
- Orlova, T.A., Stupnikov, V.M. and Krestan, A.L., (1989). Mechanism of oxidative dissolution of sulphides. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* 61, 2172-2177.
- Owen, T., Bar Nun, A., (1995). Comets, impacts and atmospheres. *Icarus*, 116, 215-226.
- P
-
- Pace, D.L., Mielke, R.E., Southam, G., Porter, T.L., (2005). Scanning force microscopy studies of the colonization and growth of *A. ferrooxidans* on the surface of pyrite minerals. *Scanning*, 27, 136-140.
- Parsons, P., (1996). Dusting off panspermia. *Nature* , 383, 221-222.
- Pinay, G., Barbera, P., Carreras-Palou, A., Fromin, N., Sonié, L., Couteaux, M.M., Roy, J., Philippot, L., Lensi, R., (2007). Impacty of atmospheric CO_2 and plant life forms on soil microbial activities. *Soil Biology et Biochemistry*, 39, 33-42.
- Plettinck, S., Chou, L., Wollast, R., (1994). Kinetics and mechanisms of dissolution of silica at room temperature and pressure. *Mineralogical Magazine*, 58, 728-729.
- Pokrovsky, O., Schott, J., (2000). Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3313-3325.
- Pospichal, O., Kucharczykova, B., Misak, P., Vymazal, T., (2010). Freeze-thaw resistance of concrete with porous aggregate. *Procedia Engineering*, 2, 521-529.

Pratt, A.R., Nesbitt, H.W., (1997). Pyrrhotite leaching in acid mixtures of HCl and H₂SO₄. *American Journal of Science* 297, 807-828.

R

Righter, K., (2003). Metal/silicate partitioning of siderophile elements and core formation in the early Earth. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 31, 135-174.

Righter K., Drake M. J., and Scott E. (2006). Compositional relationships between meteorites and terrestrial planets. In *Meteorites and the Early Solar System II*, Vol. 2 (ed. D. S. Lauretta and H. Y. M. Jr.), The University of Arizona Press, 803-828.

Righter K., (2007). Not so rare Earth? New developments in understanding the origin of the Earth and Moon. *Chemie der Erde*, 67, 179-200.

Rimstidt, J.D., Dove, P.M., (1986). Mineralsolution reaction rates in a mixed flow reactor: wollastonite hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 2509-2516.

Rodriguez, Y., Ballester, A., Blazquez, M.L, Gonzalez, F., Muñoz, J.A., (2003 (a)). New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy*, 71, 37-46.

Rodriguez, Y., Ballester, A., Blazquez, M.L, Gonzalez, F., Muñoz, J.A., (2003 (b)). New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy*, 71, 47-56.

Roux, S., (2008) .Évaluation des risques de biodégradation des bétons en contact avec une eau douce naturelle. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 222 p.

Rubie, D.C., Frost, D.J., Mann, U., Asahara, Y., Nimmo, F., Tsuno, K., Kegler, P., Holzheid, A., Palme, H., (2011). Heterogeneous accretion, composition and core-mantle differentiation of the Earth. *Earth et Planetary Sciences Letters*, 301, 31-42.

Rubin, A.E., (1990). Kamacite and olivine in ordinary chondrites : Intergroup and intragroup relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1217-1232.

Rubin, A.E., Trigo-Rodriguez, J.M., Huber, H., Wasson, J.T., (2007). Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 2361-2382.

S

- Safronov, V. S., Ruskol, E.L., Ziglina, I.N., (1986). Accumulation of the Earth and its initial state. *Precambrian research*, 33, 1-3, 1-10.
- Salmon, S.U., Malmström, M.E. (2003). Quantification of mineral weathering rates in mill tailings: Effect of sterilisation method. In: Proc. ICARD 2003, 6th Int. Conf. on Acid Rock Drainage, Cairns, Australia, July 14-17, 1111-1116.
- Santelli, C.M., Welch, S.A, Westrich, H.R., Banfield, J.F., (2001). The effect of Fe-oxidizing bacteria on Fe-silicate mineral dissolution. *Chemical. Geology*. 180, 99-115.
- Sbordone, L., Bortolaia, C., (2003). Oral microbial biofilms and plaque-related diseases: microbial communities and their role in the shift from oral health to disease. *Clinical Oral Investigations*, 7, 4, 181-188.
- Sears, D.W., Kallemeyn, G.W., Wasson, J.T., (1982). The compositional classification of chondrites : II The enstatite chondrite groups. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 46, 597-608.
- Semesi, I.S., Kangwe, J., Björk, M., (2009). Alterations in seawater pH and CO₂ affect calcification and photosynthesis in the tropical coralline alga, *Hydrolithon sp.* (Rhodophyta). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84, 337-341.
- Shakesby, R.A., Doerr, S.H., (2006). Wildfire as a hydrological and geomorphological agent. *Earth Science Reviews*, 74, 269-307.
- Shannon, E.V., (1927). The oxidation of meteoric irons with comparative descriptions of two new examples of magnetic iron oxides from terrestrial sources. *Proceedings of the United States national museum*, 72, 1-15.
- Schott, J., Berner, R.A., Sjoberg, E.L., (1981). Mechanism of pyroxene and amphibole weathering—I. Experimental studies of iron-free minerals: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 2123-2135.
- Shotyk, W., Nesbitt, H.W., (1992). Incongruent and congruent dissolution of plagioclase feldspar : Effect of feldspar composition and ligand complexation, *Geoderma*, 55, 55-78.
- Singer, P.C, Stumm, W., (1970). Acidic mine drainage. *Science*, 167, 1121-1123.

- Singh, A., Soh, K.C., Hatzimanikatis, V., Gill, R.T., (2011). Manipulating redox and ATP balancing for improved production of succinate in *E. coli*. *Metabolic Engineering*, 13, 1, 76-81.
- Sjöberg, L., (1989). Kinetics and non-stoichiometry of labradorite dissolution. *Water-rock interaction (ad D.L. Miles)*, 639-642.
- Smith, K., L., Milnes, A.R., Eggleton, R.A., (1987). Weathering of basalt : formation of iddingsite. *Clays Clay Mineralogy*, 35, 418-428.
- Solomatov, V., (2007). Magma oceans and primordial mantle differentiation. *Treatise on Geophysics*, 9.04, 91-119.
- Starosvetsky, J., Starosvetsky, D., Pokroy, B., Hilel, T., Armon, R., (2008). Electrochemical behaviour of stainless steels in media containing iron-oxidizing bacteria (IOB) by corrosion process modelling. *Corrosion Science*, 50, 540-547.
- Steger, H.F. and Desjardins, L.E., (1978). Oxidation of sulphide minerals: VI. Pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite. *Chemical Geology*, 23, 225-237.
- Steger, H.F., (1982). Oxidation of sulfide minerals: VII. Effect of temperature and relative humidity on the oxidation of pyrrhotite. *Chemical Geology*, 35, 281-295.
- Stengel, P., Gelin, S., (1998). Sol : interface fragile. INRA éditions, Paris. 214 pp.
- Stern, R.A., Bleeker, W., Theriault, R.J., (1997). U-Pb SHRIMP zircon chronology of 4.02 Gatonalite, Acasta gneiss complex, Canada. *Abstract of GAC/MAC Annual Meeting, Ottawa*, A-75.
- Stillings, L.L., Brantley, S.L., (1995). Feldspar dissolution at 25°C and pH 3 : Reaction stoichiometry and the effect of cations. *Geochimica et cosmochimica acta*, 59, 8, 1483-1496.
- Stopar, J.D., Taylor, G.J., Hamilton, V.E., Browning, L., (2006). Kinetic model of olivine dissolution and extent of aqueous alteration on Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 6136-6152.
- Stumm, W., (1987). *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the particle-water interface*, John Wiley & sons, Zurich.
- Stumm, W., Wieland, E., (1990). Dissolution of oxide and silicate minerals: rates depend on surface speciation. In W. Stumm, Ed., *Aquatic Chemical Kinetics*, 367-400.

Stumm, W., Morgan, J.J., (1996). Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. *New-York : Wiley-interscience*, 3^{ème} édition, 780p.

T

Taché, G., (1998) Corrosion bactérienne des bétons, Biodétérioration des matériaux. *EDP Sciences*. 115-126.

Telegdi, J., Keresztes, Z., Palinkas, G., Kalman, E., Sand, W., (1998). Microbially influenced corrosion visualized by atomic force microscopy. *Applied Physics*, A66, S639-S642.

Thomas, J.E., Skinner, W.M. et Smart, R.St.C., (1998). The role of sulfur species in the inhibition of pyrrhotite dissolution in acid conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 9, 1555-1565.

Thomas, J.E., Smart, R.St.C., Skinner, W.M., (2000). Kinetic factors for oxidative and non-oxidative dissolution of iron sulphides. *Mineral engineering*, 13, 10-11, 1149-1159.

Thomas, J.E., Skinner, W.M., Smart, R.St.C., (2003). A comparison of the dissolution behaviour of troilite with other iron (II) sulfides : Implications of structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 831-843.

Tole, M.P., Lasaga, A.C., Pantano, C., White, W.B., (1986). The kinetics of dissolution of nepheline (NaAlSiO₄). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 3, 379-392.

Tomeoka K. and Tanimura I. (2000) Phyllosilicate-rich chondrule rims in the Vigarano CV3 chondrite: evidence for parent-body processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1971-1988.

Touboul, M., Kleine, T., Bourdon, B., Palme, H. and Wieler, R. (2007). Late formation and prolonged differentiation of the Moon inferred from W isotopes in lunar metals. *Nature*, 450, 1206-1209.

U

Urey, H.C., (1952). The planets, Their origin and Development. Yale University Press.

Urey, H.C., Craig, H., (1953). The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 4, 36-82.

W

Wächtershauser, G., (1992). Groundworks for an evolutionary biochemistry : the iron sulfur

- world. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 58, 85-201.
- Wänke H., Dreibus, G., Jagoutz E., (1984). Mantle chemistry and accretion history of the Earth, *Archean Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1-24.
- Warscheid, T., Braams, J., (2000). Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46, 4, 343-368.
- Wasson, J.T., Kallemeyn, G.W., (1988). Compositions of chondrites. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 325, 535-544.
- Webb, A.D., Dickens, G.R., Oliver, N.H.S, (2003). From banded iron-formation to iron ore : geochemical and mineralogical constraints from across the Hamersley Province, Western Australia. *Chemical Geology*, 197, 1-4, 215-251.
- Welch, S., A., Bandfield, J., F., (2002). Modification of olivine surface morphology and reactivity by microbial activity during chemical weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2, 213-221.
- Westall, F., Brack, A., Barbier, B., Bertrand, M., Chabin, A., (2002). Early Earth and early life : an extreme environment and extremophiles – application to the search for life on Mars. *Proceedings of the First European Workshop on Exo-Astrobiology*, Graz, Austria. Ed.: Huguette Lacoste. ESA SP-518, Noordwijk, Netherlands: ESA Publications Division, ISBN 92-9092-828-X, 131-136.
- Westrich, H.R., Cygan, R.T., Casey, W.H., Zemitis, C., Arnold, G.W., (1993). The dissolution kinetic of mixed-cation orthosilicate minerals. *American Journal of Science*, 293, 869-893.
- Wetherill, G. W. (1985). Occurrence of giant impacts during the growth of the terrestrial Planets. *Science*, 228, 877-879.
- Wetherill, G. W. (1986). Accumulation of the terrestrial planets and implications concerning lunar origin. *Origin of the Moon, Lunar and Planetary Institute*, Houston./ Ed.: In W.K. Hartmann, R.J. Phillips, C.J. Taylor, 519-550.
- White, A.F., (2003). Natural weathering rates of silicate minerals. *Treatise on geochemistry*, 5, 05, 133-168.
- Wickramasinghe, N.C., (2003). Progress towards the vindication of Panspermia. *Astrophysics and Space Sciences*, 282, 403-413.

Wills, C., Bada, J., (2000). *The Spark of Life: Darwin and the Primeval Soup*. Perseus Books, Cambridge, MA, 294 p.

Williamson, M.A., Rimstidt, J.D., (1994). The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica cosmochimica acta*, 58, 5443-5454.

Wogelius, R.A., Walther, J.V., (1992). Olivine dissolution kinetics at near-surface conditions. *Chemical Geology*, 97, 101-112.

Wollast, R., Chou, L., (1985). Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor : (Reply to a comment by R.A., Berner, G.R., Holdren, Jr and J. Schott). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 7, 1659-1660.

Wood, B. J., Walker, M. J., Wade, J., (2006) Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature*, 441, 825-833.

X

Xie, Z., Walther, J.V., (1994). Dissolution stoichiometry and adsorption of alkali and alkaline earth elements to the acid-reacted wollastonite surface at 25 degrees C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2587-2598.

Z

Zhang, H., Bloom, P.R., Nater, E.A., (1993). Change in surface area and dissolution rates during hornblende dissolution at pH 4.0. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1681-1689.

Zysset, M., Schindler, P.W., (1996). The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 6, 921-931.

Chapitre II :

**METHODES EXPERIMENTALES ET
TECHNIQUES D'ANALYSES**

2.1. Méthodes de synthèse des échantillons

Ce paragraphe présente succinctement les trois méthodes de synthèse utilisées pour la préparation de nos échantillons : (i) le four vertical servant à l'élaboration du verre ayant la composition simplifiée d'une CI, un des constituants essentiels pour nos expériences, (ii) la presse piston-cylindre permettant d'atteindre des hautes pressions et hautes températures et (iii) finir par la technique de fusion en lévitation sous atmosphère contrôlée.

2.1.1. Four vertical

Le four vertical utilisé dans le cadre de notre étude est un four Gero de type High Temperature Retort Vacuum (HTRV), permettant d'atteindre des températures élevées allant jusqu'à 1800°C et d'effectuer une trempe rapide pour obtenir un verre. Un système de programmation permet d'établir les différents paliers et rampes de température. Un thermocouple placé au sein du four permet de contrôler la température à laquelle est soumis l'échantillon.

Le mélange d'oxydes et de carbonates permettant l'élaboration du verre est placé dans un creuset en platine rhodié muni d'un couvercle en platine pur. Ce mélange est ensuite chauffé selon différents paliers pour décarbonater et bien homogénéiser (cf. annexe 1). La trempe se fait en appliquant directement à l'aide d'un générateur une forte intensité au fil de platine tenant le creuset. Le fil rompt alors brutalement et laisse tomber le creuset dans un bac d'eau et de sable maintenu à basse température grâce à un système de refroidissement (Figure. 26)

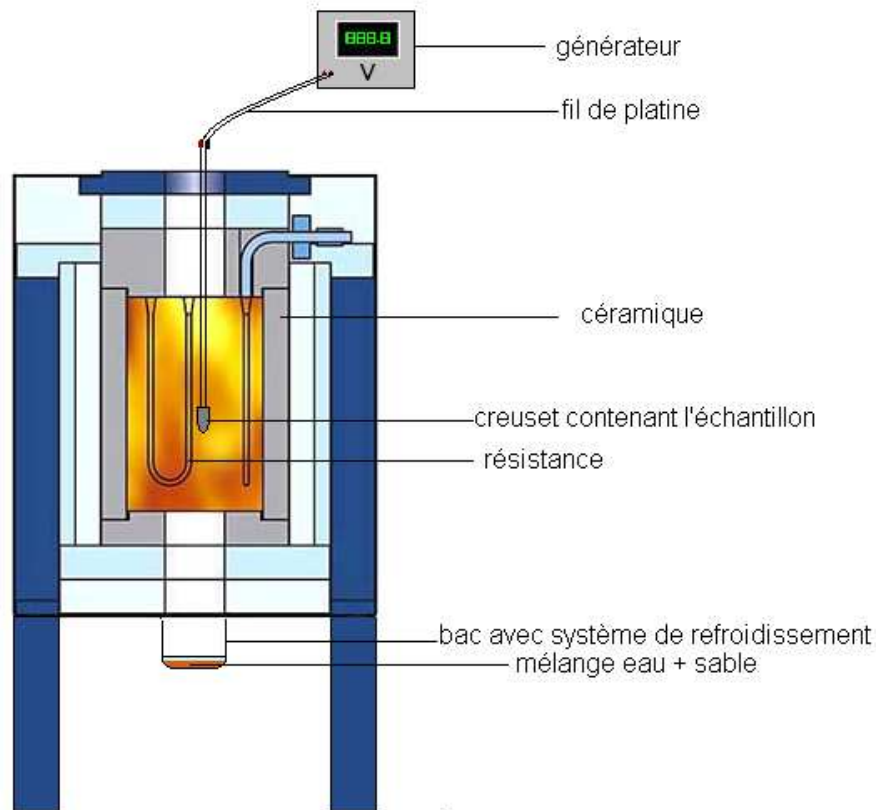


Figure 26 : Schéma du dispositif du four vertical.

2.1.2. Presse piston-cylindre

La presse piston-cylindre de l'Ecole normale supérieure de Géologie (ENS, Paris, France) est composée d'une presse hydraulique d'une charge de 400 tonnes, d'une bombe dans laquelle est contenu l'échantillon ainsi que de dispositifs de régulation de pression et de température (Figure 27). Cette presse permet d'atteindre de hautes pressions (jusqu'à 3,5 GPa) et de hautes températures (jusqu'à 1300°C environ). Les calibrations en pression et température de cette presse ont été réalisées par notre collaborateur (Brunet *et al.*, 2003). Une montée en pression à froid puis une montée en température par effet Joule de 50°C/min ont été effectuées. Le thermocouple (90% Pt-10% Rh) placé dans la capsule en graphite de l'échantillon permet de contrôler la montée en température. Pour nos échantillons, la température était fixée à 1200°C et la pression à 300 bars d'huile, soit environ 0,8 GPa dans l'échantillon. Ces paramètres sont restés stables pendant 6 jours afin que toutes les phases aient le temps de bien s'homogénéiser.

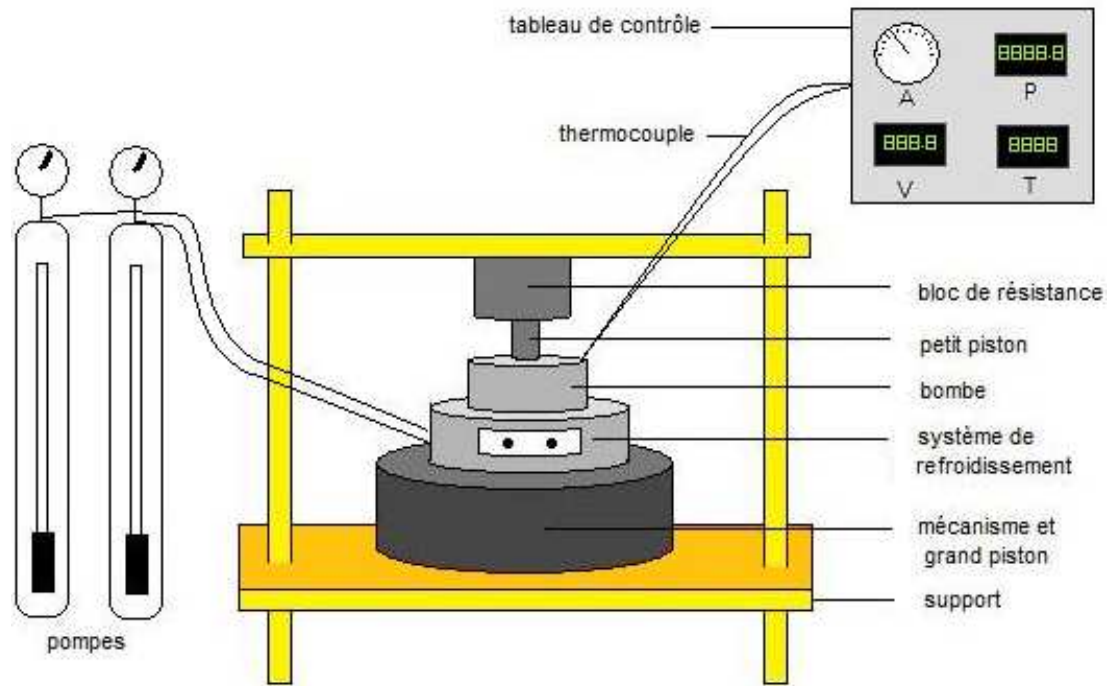


Figure 27 : Schéma du dispositif de la presse piston-cylindre.

Les produits utilisés pour la synthèse des échantillons analogues aux chondrites à enstatite se composent de 74% de verre CI (Tableau 8) obtenu avec le four vertical (cf. 3.1.1), de 21% de FeS et de 5% de Si métallique (les cartographies X des analogues des EC obtenus sont présentées en annexe 3 et 4)

Tableau 8. Composition du verre de type CI obtenu avec le four vertical et utilisé pour les analogues de chondrites à enstatite (Thibault et Walter, 1995).

| Verre de type CI | Si | Al | Fe | Mg | Ca | O |
|------------------|-------|------|------|-------|------|-------|
| Wt% | 24,00 | 0,99 | 4,88 | 22,10 | 2,16 | 45,87 |

Ce mélange de poudres a été finement broyé. Il est contenu dans une capsule en graphite (3 mm x 4 mm), elle-même placée au sein d'un montage optimisé pour obtenir une pression hydrostatique et la température désirée au cœur de l'échantillon. Le four en graphite utilisé est conique afin de limiter les gradients de température. La cellule de pyrex contribue à l'isotropie de la pression (Figure 28).

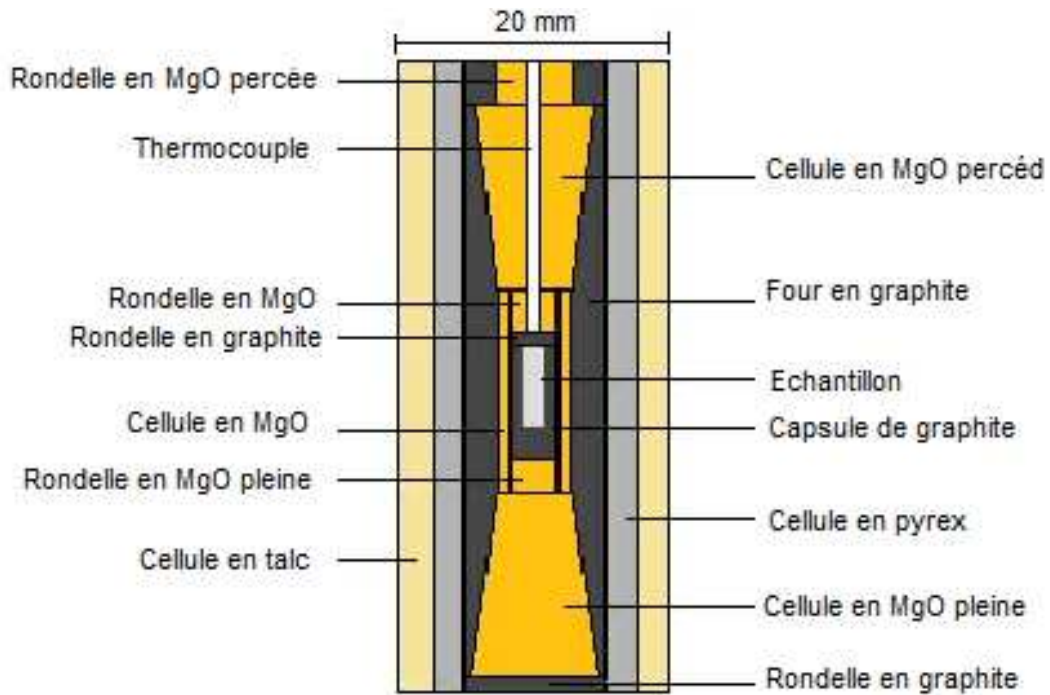


Figure 28 : Schéma expliquant l'assemblage utilisé pour effectuer les échantillons en presse piston-cylindre.

Plusieurs types d'échantillons ont été synthétisés en presse piston-cylindre afin d'explorer les différents assemblages minéralogiques présents dans les chondrites à enstatite (la composition des différents échantillons réalisés est détaillée en annexe 2). Pour finir, nous avons également réalisés des changements dans les assemblages piston cylindre afin d'empêcher ou de limiter l'oxydation systématique de certains de nos échantillons. Pour cela, un double chargement réalisé avec un réducteur (ici le silicium métallique) au-dessus et en-dessous de l'échantillon a permis de limiter l'oxydation de la phase métallique, sans toutefois l'empêcher complètement.

2.1.3. Fusion en lévitation

La technique développée par Louis Henet au laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CNRS CEMHTI, Orléans, France) est basée sur la lévitation aérodynamique associée à un chauffage par laser CO₂. Cette procédure permet de former des gouttes liquides flottant sur un jet de gaz. Trois lasers orientés différemment sont utilisés une distribution homogène de la température pouvant aller jusqu'à 3000°C. La température apparente de l'échantillon est mesurée avec un pyromètre optique. Deux caméras vidéo permettent de suivre le déroulement de la chauffe. L'installation de lévitation est incluse dans une chambre à vide, permettant de travailler sous atmosphère contrôlée (Henet *et al.*, 2006).

Cette méthode nous a permis de synthétiser l'alliage Fe-Si sous atmosphère réductrice (flux d'argon pur contenant 0,05 ppm d'oxygène en impureté), évitant ainsi les problèmes d'oxydation obtenus en presse piston-cylindre (cf. annexes 5 et 6)

Les échantillons ont d'abord été chauffés à l'aide d'une buse en cuivre afin d'obtenir une forme à peu près arrondie des produits de départ, permettant ensuite d'effectuer une expérience stable à très haute température avec une buse en aluminium. Les échantillons sont en effet très mobiles en condition de synthèse (sous jet de gaz et à très haute température), c'est pourquoi le premier recuit à plus faible température est une étape importante.

2.2. Protocole de bioaltération

Ce paragraphe présente succinctement le protocole de bioaltération : notamment les souches bactériennes, le dispositif expérimental et la composition du milieu de culture utilisés au cours de ma thèse.

2.2.1. Souches bactériennes

Dans cette étude, les différents échantillons ont été placés au contact de deux souches bactériennes différentes : *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM n°14882) et *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSM n°14887).

Acidithiobacillus ferrooxidans

La souche *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSM n°14882) été obtenue auprès de la Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ, Allemagne). Elle a été cultivée en aérobiose avant expérience dans une solution de 0,2 g.L⁻¹ de K₂HPO₄ (source de phosphore), de 0,4 g.L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄ (source d'azote), de 0,4 g.L⁻¹ de MgSO₄ 7H₂O (source de magnésium) et de 8 g.L⁻¹ de FeSO₄ 7H₂O (source de fer). De façon à ce que la croissance bactérienne soit optimale, le milieu de culture est enrichi à 1mL.L⁻¹ d'une solution diluée d'éléments traces (Tableau 9) puis son pH est ajusté à ~2 à l'aide d'acide sulfurique dilué.

Tableau 9. Composition de la solution mère d'éléments traces utilisée pour le milieu de culture (d'après la solution modifiée de Stergar et Zagorc Koncan, 2002).

| Solution mère d'éléments traces | MnCl ₂ , 4H ₂ O | H ₃ BO ₃ | ZnCl ₂ | CuCl ₂ | Na ₂ MoO ₄ , 2H ₂ O | CoCl ₂ , 6H ₂ O | NiCl ₂ , 6H ₂ O |
|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| mg.L ⁻¹ | 50 | 5 | 5 | 3 | 1 | 100 | 10 |

Acidithiobacillus thiooxidans

La souche *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSM n°14887) a elle-aussi été obtenue auprès de la DSMZ. Elle a été cultivée en aérobiose avant expérience dans une solution de 3.5 g.L⁻¹ de K₂HPO₄ (source de phosphore), de 0,3 g.L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄ (source d'azote), de 0,5 g.L⁻¹ de MgSO₄, 7H₂O (source de magnésium), de 0,018 g.L⁻¹ de FeSO₄, 7H₂O (source de fer), de 0,25 g.L⁻¹ de CaCl₂, 7H₂O (source de calcium) et de 10 g.L⁻¹ de thiosulfates (source de soufre). Le milieu de culture est lui aussi enrichi à 1mL.L⁻¹ d'une solution diluée d'éléments

traces afin d'optimiser la croissance bactérienne (Tableau 2) puis son pH est ajusté à ~4,5 à l'aide d'acide sulfurique dilué.

Ensemencement bactérien

Afin de limiter la contamination chimique du milieu de bioaltération lors de l'introduction d'inoculum de la pré-culture bactérienne, nous avons utilisé un protocole de filtration qui permet d'introduire des bactéries en limitant la contamination due à cet inoculum (Santelli *et al.*, 2001). Dans un premier temps, 250 mL de la préculture bactérienne sont filtrés deux fois sur des filtres papier (pores de 10 μm de diamètre), permettant ainsi d'éliminer un maximum des grosses particules de la solution. Dans un second temps, le filtrat est de nouveau filtré sur des membranes de polycarbonate permettant de séparer les bactéries de la solution. La membrane de polycarbonate est ensuite introduite dans un tube stérile avec 5 mL d'eau ultra pure puis placée sous ultra-sons durant 7 minutes afin de décoller les bactéries de la membrane. La présence des bactéries est ensuite contrôlée par coloration de Gram d'un échantillon de la suspension bactérienne.

2.2.2. Dispositif expérimental

Durant chacune de ces expériences, six flacons en polycarbonate sont placés sur une plaque agitatrice (vitesse 100 tours.min⁻¹) et à une température de 19°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) pendant une durée allant de 10 à 15 jours. Chacun de ces flacons contient 75 mL de milieu de culture (cf. 3.3.3) et un tube de polypropylène contenant les phases étudiées sous forme de poudre et sous forme de grain ou de plaquette (Figure 29). Ces tubes ont été au préalable perforés, afin que les échantillons puissent être en contact direct avec le milieu. Les deux types d'échantillons (poudre et grain/plaquette) ont été analysés car une poudre a une surface spécifique rapport surface/volume plus important et s'altère donc plus rapidement qu'un échantillon massif (plaquette ou grain) pour un temps équivalent. Cette altération rapide des poudres permet ainsi de connaître la cinétique de lixiviation de ces expériences de bioaltération et de la comparer à une modélisation thermodynamique, comme celle que nous avons effectuée avec le programme Jchess (cf 2.3.7). L'altération des échantillons massifs autorise quant à elle d'effectuer une caractérisation des phases altérées sans préparation spécifique de l'échantillon, ce qui permet de préserver au mieux la pellicule d'altération.

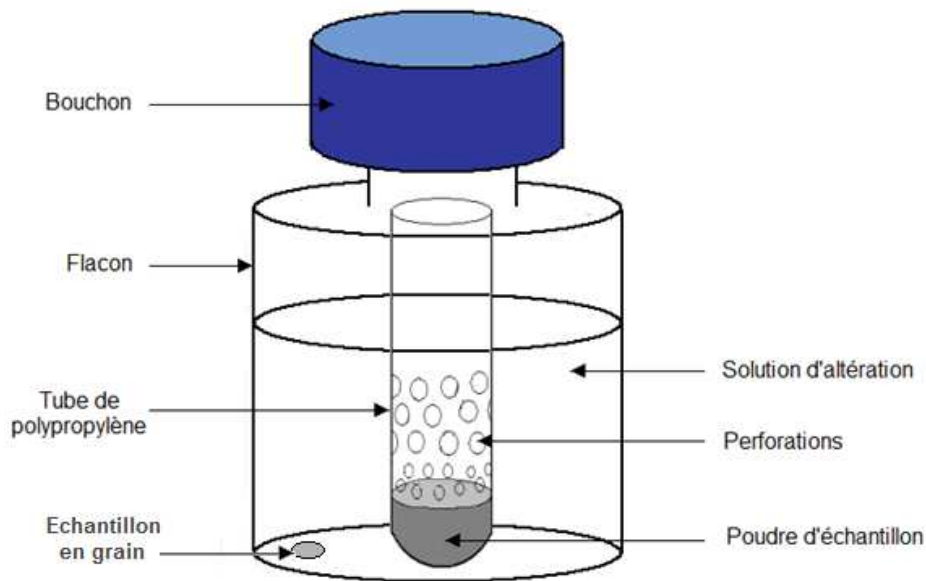


Figure 29 : Schéma d'un bioréacteur contenant les poudres de l'étude.

Toutes ces expériences ont fait l'objet de duplicas afin de s'affranchir des possibles artefacts. Deux flacons servent ainsi de témoins abiotiques, deux flacons sontensemencés par la souche bactérienne *Acidithiobacillus ferrooxidans* et deux autres par la souche bactérienne *Acidithiobacillus thiooxidans*. Les témoins abiotiques sont indispensables permettent de différencier l'altération liée aux bactéries de celle liée à la chimie du milieu de culture.

Comme nous l'avons déjà mentionné, il a été indispensable dans le cadre de cette étude d'altérer et bioaltérer seules, certaines phases présentes dans les analogues de chondrites à enstatite.

Afin d'éviter toute contamination par d'autres souches bactériennes que celles de l'étude, la mise en place des poudres dans chacun des tubes et des grains dans chacun des bioréacteurs est réalisée dans un environnement rendu stérile par la proximité d'un bec bunsen. Les bouchons des flacons ne sont pas complètement vissés—de manière à pouvoir laisser passer l'oxygène nécessaire aux bactéries.

Les échantillons piston cylindre sont découpés en tranche à l'aide d'une tronçonneuse de précision à meule diamantée (minitom de STRUERS). Ils subissent ensuite les mêmes procédés d'altération et de bioaltération que les poudres ou cristaux de phase pure.

Afin d'éviter toute pollution liée à la perforation des tubes, ces derniers ont été préalablement nettoyés à l'acide nitrique dilué puis rincés plusieurs fois à l'eau pure. Ils ont ensuite été placés dans une autoclave à 120°C pendant 20 minutes. Ce procédé de

stérilisation utilise la vapeur d'eau saturée sous pression : la chaleur associée à la pression provoque une dénaturation protéique par hydrolyse partielle des chaînes peptidiques et permet ainsi la destruction de germes potentiels.

2.2.3. Milieu de culture

Afin de permettre le bon développement de la souche bactérienne durant notre expérience, celle-ci doit se trouver en présence d'une source de magnésium, d'azote et de phosphore. En conséquence, le milieu de culture (500 mL) est composé de 0,2 g de sulfate de magnésium heptahydraté (source de magnésium), de 0,2 g de sulfate d'ammonium (source d'azote) et de 0,2 g de dihydrogénophosphate de potassium (source de phosphore). De même que pour le milieu de culture de la souche bactérienne, le milieu de culture de l'expérience est enrichi à 1mL.L^{-1} d'une solution diluée d'éléments traces (Tableau 9) puis son pH est ajusté à ~2 à l'aide d'acide sulfurique dilué.

Il est important de noter que les sources de fer et de soufre réduit nécessaires à *Acidithiobacillus ferrooxidans* et *Acidithiobacillus thiooxidans* n'entrent pas dans la composition de ce milieu de culture. Le but est en effet de priver la bactérie d'éléments indispensables à son métabolisme de façon à ce qu'elle aille les puiser dans nos échantillons, en les placants donc en condition de stress. Notons toutefois que le milieu de culture contient des résidus de fer provenant des produits du milieu de culture. Mais leur teneur étant relativement faible (<10 ppm), cela n'aura pas ou peu d'influence sur les processus de biolatération et les analyses associées de lixiviats.

Cependant, nos premières expériences avec suivi cinétique ont révélé un problème lié à ce milieu de culture : trop riche en phosphates, il donnait lieu à des précipitations bloquant et perturbant l'altération (cf. annexe 8). Ce phénomène de précipitation a été confirmé par la caractérisation des échantillons au MET et au MEB. Nous avons résolu ce problème grâce à la réalisation d'un nouveau milieu de culture cette fois-ci appauvri en phosphate : 84 mg.L^{-1} de NaHCO_3 , 132 mg.L^{-1} de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et de $17,4\text{ mg.L}^{-1}$ de K_2HPO_4 (Santelli et al., 2001).

2.3. Méthodes d'analyse des échantillons

Nous allons présenter succinctement les méthodes analytiques utilisées dans cette étude pour caractériser nos échantillons avant comme après altération et bioaltération. Nous verrons plus en détails la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie Raman qui sont les deux méthodes d'analyse dominantes de cette thèse. Ces différentes techniques analytiques ont permis d'obtenir une caractérisation chimique, texturale et structurale de tous nos échantillons. Les résultats des différentes méthodes ont été croisés afin de vérifier leurs cohérences.

Les échantillons massifs (plaquettes et grains) sont préparés sous la forme de sections polies sur une face. Auparavant ils sont découpés en fines sections à l'aide de la tronçonneuse de précision minitom de STRUERS du laboratoire puis polies. Le polissage de la surface se fait avec des pâtes diamantées de granulométrie décroissante (9, 6, 3 et 1 μm) et sous l'éthanol absolu (pour éviter la dissolution des mono-sulfures).

2.3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage permet d'observer et d'analyser la matière à l'échelle microscopique mais aussi d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents dans la matière analysée.

Ce microscope est composé d'un canon à électrons, d'une colonne électronique avec des lentilles électromagnétiques, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions, des détecteurs (d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés) permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon et d'un système de pompes à vide. En mode rétrodiffusé, on obtient donc un contraste chimique, dépendant de la masse atomique des éléments observés, les zones contenant des atomes légers (Z faible comme l'oxygène par exemple) apparaissant en plus sombre que les atomes ayant une masse plus importante (comme le fer par exemple). Le mode électrons secondaires permet l'observation de la morphologie de surface (répartition et reliefs) avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique.

L'analyse des rayons X par dispersion d'énergie (analyse EDX) permet de faire une analyse chimique élémentaire de l'échantillon : chaque rayon X qui est réémis dans le volume de pénétration des électrons est analysé par un détecteur en fonction de son énergie. Il est

également possible de faire des cartographies élémentaires. En chaque point de l'image balayée, un spectre est acquis. En fonction de la hauteur du pic une brillance de pixel est attribuée permettant d'obtenir ainsi une cartographie pour chaque élément.

Le microscope électronique à balayage numérique utilisé est un Ultra55 de ZEISS (Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, Ivry, France) équipé d'un détecteur EDX (Silicon Drift Detector de Brücker). Le faisceau d'électron est généré par une pointe de tungstène à une tension accélératrice de 15 kV. L'analyse quantitative consiste à mesurer successivement l'intensité du rayonnement (ou pic) considéré émis par l'échantillon et un échantillon référence (aussi appelé standard ou témoin) de composition connue. Pour cela, on dispose d'un ensemble de minéraux homogènes, de composition chimique bien déterminée, et également de métaux purs : FeSi pour Fe, periclase (MgO) pour O et Mg, wollastonite (CaSiO₃) pour Ca et Si, KCl pour K, pyrite (FeS₂) pour S, alumine (Al₂O₃) pour Al, Cr pur pour Cr, Mn pur pour Mn.

2.3.2. Microsonde électronique

La microsonde permet d'identifier et de quantifier les éléments présents dans l'échantillon. Ce dernier est irradié par un faisceau électronique, accéléré sous des tensions variant de quelques keV à 50 keV. Les rayons X ainsi produits sont analysés par un spectromètre dispersif en longueur d'onde (WDS, pour wavelength dispersive spectroscopy), c'est-à-dire que les photons X sont séparés par diffraction sur un cristal. Par la suite les intensités des différents rayons X caractéristiques de chaque élément présent dans l'échantillon sont comparées aux intensités des mêmes radiations émises par un échantillon standard de concentration connue pour chaque élément considéré.

La microsonde utilisée est une CAMECA SX50 (Service de Microanalyse CAMPARIS, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France) fonctionnant généralement sous une tension de 15 kV et un courant de 40 nA. Les éléments majeurs analysés pour les échantillons de cette thèse sont Fe, Mg, Ca, Si, Al, Na, S et Ni et les éléments mineurs K, Cr, Mn et Ti. Comme pour l'analyse quantitative du MEB, on dispose de standards : hématite (Fe₂O₃) pour Fe, periclase (MgO) pour Mg, wollastonite (CaSiO₃) pour Ca et Si, corundum (Al₂O₃) pour Al, oligoclase (Na, Ca) (Si, Al)₄O₈ pour Na, pyrite (FeS₂) pour S, bunsenite (NiO) pour Ni, KCl pour K, Cr pur pour Cr, pyrophanite (MnTiO₃) pour Mn et Ti pur pour Ti. Le temps de mesure varie généralement entre 10s et 60s en fonction des éléments à analyser.

Le principal avantage de la microsonde électronique est sa grande sensibilité alliée à une résolution spectrale comprise entre 5 et 60 eV. Ces qualités permettent une bonne détectabilité des pics (i.e. le rapport signal/bruit) sur une large gamme d'énergie (100 eV- 10 keV), avec des limites de détection de quelques ppm dans le meilleur des cas.

2.3.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman apporte des informations complémentaires à celles obtenues au MEB et au MET. Elle permet en effet d'identifier des phases ou des composés chimiques mais aussi de déterminer la structure moléculaire d'un échantillon.

Le principe de la spectroscopie Raman consiste à exciter l'échantillon en focalisant sur lui un faisceau monochromatique (ν_0) et à analyser la lumière diffusée. Le processus mis en jeu est le suivant: lors de la collision entre le photon incident et une molécule, il y a diffusion élastique ou inélastique. Dans le premier cas, on parle d'une diffusion de Rayleigh ; le système excité retourne à son état vibrationnel initial et la fréquence du rayonnement diffusé est la même que celle du faisceau incident. Dans le cas d'une diffusion inélastique, la liaison vibrationnelle ne revient pas à son état de vibration initial et il y a émission de photons à deux fréquences caractéristiques appelées « Raman Stokes » et « Raman anti-Stokes ». Ces fréquences correspondent respectivement à $\nu_{rs} = \nu_0 - \nu_v$ et $\nu_{ras} = \nu_0 + \nu_v$, où la fréquence ν_v représente la transition entre les différents niveaux d'énergie de vibration. La variation d'énergie observée pour le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée (Figure 30). Un spectre Raman présente différentes bandes caractéristiques de la liaison chimique excitée, situées symétriquement de part et d'autre de la longueur d'onde excitatrice (Muñoz, 2003) (Figure 31).

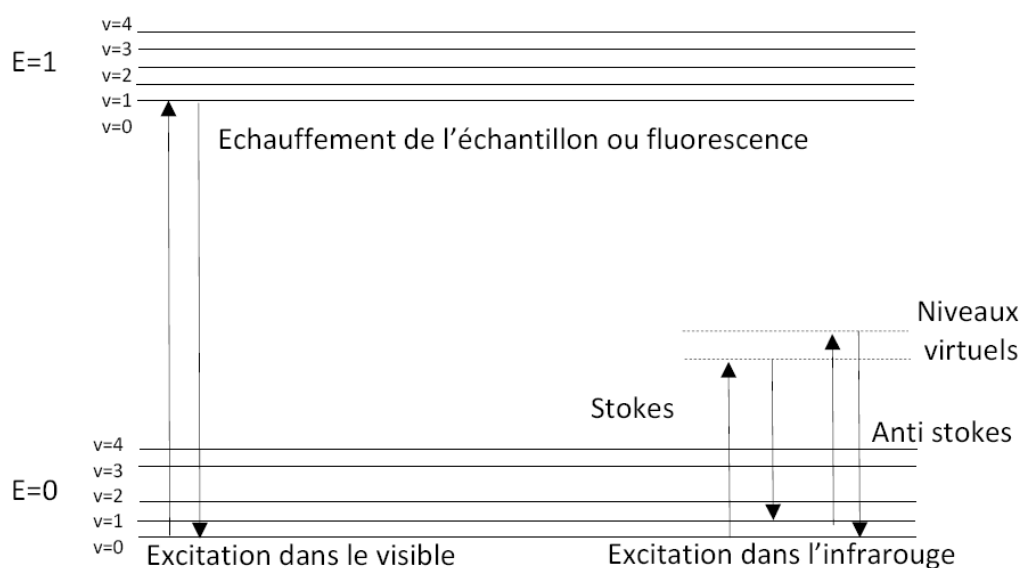


Figure 30 : Diagramme de Jablonski : évolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser (Merad, 2010)

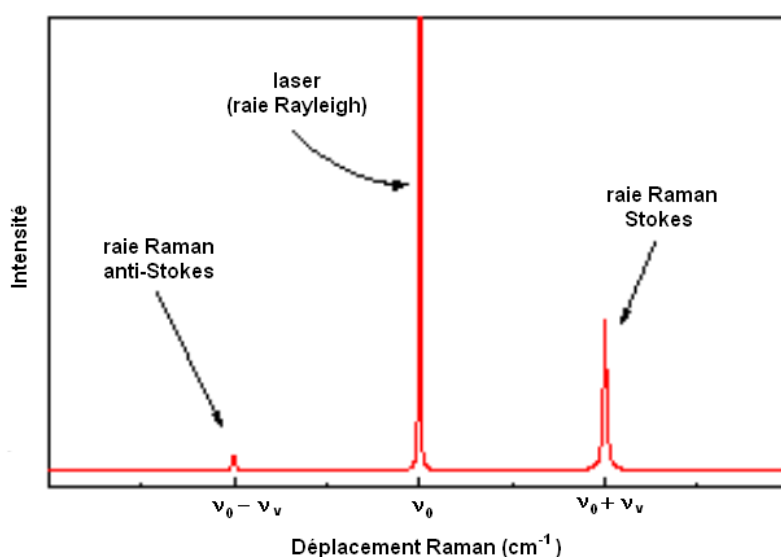


Figure 31 : Exemple de spectre Raman avec les différentes bandes caractéristiques de la liaison chimique excitée.

Un des désavantages rencontrés avec la spectroscopie de Raman est la fluorescence. Lorsque ce phénomène de fluorescence se produit, son intensité est tellement importante qu'elle « écrase » le signal Raman de l'échantillon. Toutefois, l'effet Raman étant indépendant de la longueur d'onde excitatrice utilisée, le choix d'une longueur d'onde adéquate permet de s'affranchir de cet effet.

Les spectromètres de Raman utilisés dans le cadre de notre étude sont un Jobin-Yvon T64000 (Institut de Physique du Globe de Paris, France) et un Renishaw InVia (ENS Paris).

La longueur d'onde « excitatrice » utilisée pour l'acquisition de spectres est de 514 cm^{-1} et est générée par un laser argon ionisé, ce qui correspond à l'émission dans le visible d'un rayonnement vert.

2.3.4. Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique moléculaire et structurale. Cette méthode se base sur la diffraction d'un faisceau de rayons X par la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés). Ce phénomène est un phénomène de diffusion cohérente et élastique, l'onde diffractée résultant de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Elle dépend donc de la structure cristallographique. La direction du faisceau diffracté est reliée à la distance inter-réticulaire par la loi de Bragg : $2d \sin\theta = n\lambda$ où λ est longueur d'onde du rayonnement diffracté, n l'ordre de diffraction, θ l'angle du faisceau diffracté et d la distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant (Figure 32).

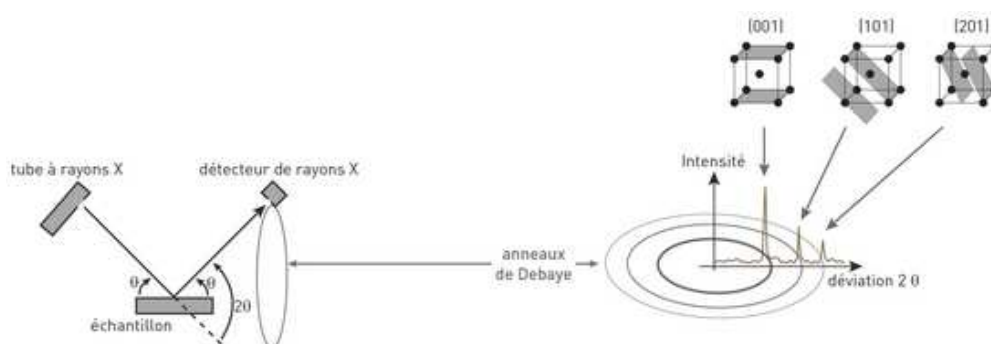


Figure 32 : Schéma du principe d'analyse en diffraction des rayons X (www.neel.cnrs.fr).

En raison de leur structure désordonnée, les amorphes produisent un halo de diffusion, contrairement aux cristaux qui donnent des pics étroits et intenses. La diffraction des rayons X nécessite en effet un ordre à longue distance qui est absent dans le cas de composés amorphes.

Le diffractomètre utilisé est un D8 Advance de BRUKER. (Laboratoire Géomatériaux et environnement, Université Paris Est Marne la Vallée). Les différents échantillons ont été au préalable broyés afin d'obtenir une poudre fine et homogène. Les analyses ont été effectuées par Jamila Zilaf et Gilles Catillon.

2.3.5. La méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La méthode BET (Brunauer *et al.*, 1938) est une technique d'analyse pour mesurer la surface spécifique d'un matériau. La mesure de la surface spécifique de même que la dimension des pores, volume et diamètre, est basée sur l'adsorption physique d'un gaz (ici l'argon) à la surface et dans les pores de l'échantillon à basse température.

Le concept de la méthode BET est fondé sur l'adsorption multicouche d'un gaz sur le matériau. Cette méthode s'appuie sur la théorie de Langmuir basée sur l'adsorption monocouche. Elle permet d'obtenir une théorie sur l'adsorption multicouche avec les hypothèses suivantes:

- les molécules de gaz sont adsorbés physiquement sur un solide en fines couches ,
- il n'y a pas d'interaction entre chaque couche d'adsorption, et
- la théorie de Langmuir peut être appliquée à chaque couche.

Les mesures BET permettent d'obtenir les surfaces spécifiques ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) des échantillons sous forme de poudre. Ces données sont indispensables pour les modélisations cinétiques par le logiciel JChess (cf § 2.3.6) et ont été obtenues sur une Belsorp mini II.

2.3.6. Analyse des lixiviats

Après chaque expérience, les lixiviats des différents échantillons font l'objet d'un prélèvement. Le but est d'analyser leurs compositions et d'observer l'impact de l'altération chimique puis biologique sur la chimie du milieu. Dans un premier temps, les pH des différents milieux sont relevés. Le but est de s'affranchir d'un éventuel changement de pH entre les milieux biotique et abiotique afin d'établir une comparaison optimale entre les altérations chimique et biologique.

Chromatographie ionique

La chromatographie ionique est fondée sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution sur une colonne chromatographique où circule en continu un éluant. Cette méthode est adaptée à l'analyse des anions et cations majeurs des eaux naturelles et permet ici de doser les anions

sulfates. L'échantillon une fois injecté, les ions sont fixés sélectivement sur la colonne chromatographique. L'éluant circulant en permanence sur la colonne, les ions sont ensuite progressivement « décrochés » en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation (Hedrick et Behymer, 2005). Chaque espèce ionique est ainsi séparée. Un détecteur de conductivité est placé en sortie de colonne est utilisé avec ce type de chromatographie vu la nature ionique des analytes. La concentration de l'espèce ionique dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité.

La chromatographie ionique utilisée est un modèle DIONEX ICS-1000.

Emission Atomique à Source Plasma Couplée par Induction.

Les échantillons des lixiviats des différentes expériences sont analysés par Emission Atomique à Source Plasma Couplée par Induction (ICP-AES). Le plasma est produit par un phénomène d'induction dans une torche localisée à l'intérieur d'une bobine. Il est amorcé grâce à une décharge électrique qui produit des électrons libres et des ions d'argon. Ces espèces sont soumises au champ magnétique créé dans la bobine d'induction. L'échantillon est entraîné dans le plasma. Les métaux sont atomisés, puis ionisés à des températures pouvant atteindre 10000 K. Ils émettent des photons (énergie lumineuse) à des longueurs d'onde qui leur sont spécifiques. La lumière émise est séparée par un réseau dispersif et son intensité est mesurée à l'aide d'un détecteur. Les concentrations des éléments sont déterminées en comparant les intensités lumineuses respectives de l'échantillon et des solutions étalons.

Le spectromètre utilisé est un modèle Optima 4300 DW de Perkin Elmer (Plasma argon/azote) du Laboratoire de Chimie et Microbiologie des Eaux de Poitiers. Les analyses ont été effectuées sur les éléments Cu, Ni, Mn, Mg, Fe, P, Si, S, Ca, K et Na qui ont des seuils de détection différents compris entre 5 et 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$. En effet ces éléments sont des composants importants de nos échantillons. Une solution standard multi-éléments (CaPurAn) dans 5% HNO_3 est utilisée pour faire une gamme d'étalonnage (5 étalons). Tous les échantillons sont analysés sur cette gamme d'étalonnage. Il est à noter qu'avant l'analyse, les échantillons contenant des bactéries ont été filtrés. Pour vérifier la fiabilité de la mesure, une solution multi éléments NIST 1640 est utilisée.

Modélisation JChess

Les modélisations cinétiques présentées dans cette étude ont été faites avec le logiciel JCHESS 2.0 (Chemical Equilibrium of Species and Surfaces) (Van der Lee, 2001) en utilisant la base de données thermodynamiques CHESS (tdb). Ainsi il nous a été possible de déterminer les vitesses de dissolutions et la nature des précipitations qui ont eu lieu au cours de nos expériences.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

B

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309.

Brunet, F., Bagdassarov, N., Miletich, R., (2003). Na₃Al₂(PO₄)₃, a fast sodium conductor at high pressure : in-situ impedance spectroscopy characterisation and phase diagram up to 8 Gpa. *Solid State Ionics*, 159, 35-47.

H

Hedrick, E. Behymer, T. (2005). Determination of Perchlorate in Drinking Water by Ion Chromatography with Suppressor Conductivity and Electrospray Ionization Mass Spectroscopy.

Hennet, L., Pozdnyakova, I., Bytchkov, A., Cristiglio, V., Palleau, P., Fischer, H.E., Cuello, G.J., Johnson, M., Melin, P., Zanghi, D., Brassamin, S., Brun, J.F., Price, D.L., Saboungi, M.L., (2006). Levitation apparatus for neutron diffraction investigations on high temperature liquids. *Review of scientific instruments* 77, 053903
Javoy, M., (1999). Chemical Earth models. *Earth & Planetary Sciences*, 329, 537-555.

M

Merad, L., (2010). Etude spectroscopie Raman et modélisation d'une résine composite RTM. Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, Sciences des matériaux, physique, 130 p.

Muñoz, M., (2003). Comportement d'éléments formateurs et modificateurs de réseau dans les magmas hydratés. Thèse de Doctorat, Université Marne la Vallée, géomatériaux, 260 p.

S

Santelli, C.M., Welch, S.A, Westrich, H.R., Banfield, J.F., (2001). The effect of Fe-oxidizing bacteria on Fe-silicate mineral dissolution. *Chemical. Geology*. 180, 99-115.

Stergar, V., Zagorc Koncan, J., (2002). The determination of anaerobic biodegradability of pharmaceutical waste using advanced bioassay technique. *Chemical and Biochemical engineering*, 16, 17-24.

T

Thibault, Y., Walter, M., (1995). The influence of pressure and temperature on the metal-silicate partition coefficients of nickel and cobalt in a model C1 chondrite and implications for metal segregation in a deep magma ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 991-1002.

V

Van der Lee, J., De Windt, L., (2002). *CHESS Tutorial and Cookbook*. Updated for version 3.0, Paris.

Chapitre III :

LE SOUFRE DANS LES CHONDRITES A ENSTATITE

3.1. Introduction.

Cette partie de ma thèse concerne l'étude Raman des sulfures présents dans les météorites à enstatite. Nous avons pu identifier et comprendre le signal Raman de ces sulfures dont l'étude n'avait jusqu'ici jamais été faite de façon systématique du fait de la difficulté d'obtenir un signal Raman. Notre étude a donc permis de mettre en évidence les réponses Raman des phases telles que l'oldhamite (CaS), la niningérite (MgS), la troilite (FeS), l'alabandite (MnS) et la daubreelite (FeCr₂S₃). Les signaux Raman de ces phases sont obtenus via l'activation des modes infra-rouge du fait d'une légère modification de la symétrie dans le réseau cristallin. Cette étude a donc permis d'obtenir des données fondamentales pour identifier les phases via la spectroscopie Raman mais aussi de comprendre l'origine des signaux Raman obtenus.

3.2. Publication soumise à Meteoritics.

RAMAN SPECTROSCOPIC PROPERTIES AND RAMAN IDENTIFICATION OF CAS-MGS-MNS-FES-CR₂S₃ SULFIDES.

**Caroline Avril¹, Valérie Malavergne¹, Razvan Caracas², Brigitte Zanda³,
Bruno Reynard², Emeline Charon⁴, Fabrice Brunet⁵, Stephan Borensztajn⁶,
Sylvain Pont³, Martine Tarrida¹ and François Guyot⁷.**

¹Université Paris Est-Marne La Vallée, Laboratoire des Géomatériaux et Environnement, Champs-sur-Marne, 77454 Cedex, France.

² Laboratoire de Géologie, ENS Lyon-CNRS15 parvis des Italiens, 69342 Lyon Cedex 07, France.

³ Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris, 64 rue Buffon, 75005 Paris, Laboratoire de Géologie.

⁴ ENS Paris-CNRS, 24 rue Lhomond, 75005 Paris, France.

⁵ ISTERre, Maison des Géosciences, UMR CNRS 5275, 381 rue de la Piscine 38400 Saint-Martin d'Hères, France.

⁶Laboratoire d'Interface et Systèmes Electrochimiques, UPR15 CNRS, 4 place Jussieu 75252 Paris, France.

⁷IMPMC/IPGP, 4 place Jussieu 75252 Paris, France.

Abstract = 250 words

Main text = 3907 words

9 Tables

7 Figures

Abstract :

Raman spectroscopic properties of oldhamite (CaS), niningerite (MgS), alabandite (MnS), troilite (FeS) and daubreelite (Cr_2FeS_4) sulfides have been studied. These sulfides are generally found in enstatite meteorites. 3 enstatite chondrites, 3 aubrites and one anomalous ungrouped enstatite meteorite have been chosen for this study. In parallel, we have studied a selection of synthetic samples ranging from pure end-members (CaS or FeS or MgS and MnS) up to complex solid solutions (Fe, Mg, Ca)S. The main characteristics features of the Raman spectra of each sulfide are: for the MgS-rich sulfides two main frequencies: 360 and 470 cm^{-1} ; for the CaS-rich sulfides three main frequencies: 185, 205 and 285 cm^{-1} ; for the MnS-rich sulfides two main frequencies: 250 and 370 cm^{-1} but a last important band at 655 cm^{-1} appears with in the MnS end-member; for the Cr-rich sulfides three main frequencies: 255, 290 and 365 cm^{-1} ; for the troilite three main frequencies: 160, 290 and 335 cm^{-1} and sometimes a last one at 240 cm^{-1} . In all the Raman spectra a 160 cm^{-1} frequency was present and could not be used to discriminate between the different sulfide compositions. In theory, none of the cubic monosulfides oldhamite, niningerite or alabandite should be Raman active because of their rocksalt structure. As each monosulfide is in reality a complex solid solution, it leads to a symmetry breaking. We have interpreted the experimental measurements based on the numerical results from ab initio calculations. These calculations have shown that certain infrared vibrational modes become Raman active.

1. INTRODUCTION

The Raman spectroscopy, which is based on the Raman effect, provides information on the interactions of electromagnetic radiation from samples, which are lighted up with a monochromatic light, a laser source. These electromagnetic radiations are linked to vibrational and rotational effects, and also to lattice dynamics of crystals (e.g. Toplis and Reynard, 2000; Zucker and Shim, 2009). A laser source is focused through a microscope on the sample surface, then the scattered light relative to that from the laser, is collected and analyzed. The collected Raman spectra help to identify particular molecular units and polyhedra in the samples and the link between them (e.g. Toplis and Reynard, 2000; Zucker and Shim, 2009). Raman spectroscopy studies have shown a lot of applications in mineralogy and geochemistry (e.g. McMillan and Hofmeister, 1988; Wang et al, 1999; White, 2008), but also in material sciences in general (e.g. Soong and Farmer, 1978; Weber and Merlin, 2000; Toplis and Reynard, 2000). This spectroscopic method has the advantage to be a simple, fast and generally non-destructive way to characterize materials. In this work, we will focus on the Raman spectroscopy properties of particular sulfides: the monosulfide series CaS-MgS-MnS related to the troilite FeS and daubreelite FeCr₂S₄.

In these last decades, there is an increasing interest in understanding the occurrence of sulfur-rich compounds: in magma or meteorite related environments and in material sciences as metallurgy (e.g. Sinyakova and Kosyakov, 2001; Holzheid and Grove, 2002; Keil, 2007; Liu et al, 2007). Indeed, the degassing of sulfur from volcanoes plays an important role in the atmospheric properties, and thus in the geochemical cycling in the Earth system (e.g. Farquhar et al, 2002; Moretti and Ottonello, 2005; Liu et al, 2007). Sulfur can take a large number of oxidation states, from 2- to 6+, it exists as several gaseous and crystallized species. Because of this large range of possible oxidation states, it remains a difficult element to study.

The sulfides compounds are important phases in meteorites (e.g. Keil, 1989, 2007). More specifically, the major part of sulfur in meteorites is found either in troilite FeS or in other sulfide phases like oldhamite CaS, niningerite MgS, alabandite MnS, daubreelite Cr₂FeS₄ (e.g. Keil, 1968, 1989, 2010; Lauretta et al, 1997). Troilite FeS is the most common and abundant form of sulfides in meteorites. The troilite has a NiAs-type (B8, space group *P6₃/mmc*) structure in which Fe and S atoms are in sixfold coordination with nearest neighbors (e.g. Farrell et al, 2002). The monosulfide series XS (X represents Ca or Mg or Mn) are almost exclusively found in enstatite meteorites, which are the most reduced naturally-occurring

materials of the solar system (Keil, 1968). The XS phase is an ionic monosulfide with the halite structure (B1, space group $Fm\bar{3}m$), placing S and X^{2+} in an ideal octahedral coordination. Careful examinations of these monosulfides have shown that each is indeed a complex solid solution in which the major substituting cations are Ca, Mg, Mn and Fe (e.g. Keil, 1968; Skinner and Luce, 1971). Although these compounds are important for the mineralogy and petrology of planetary mantles (e.g. Siebert et al, 2004; Gaillard and Scaillet, 2009) and even in interstellar space (e.g. Lauretta et al, 1997; Pasek et al, 2005), the characterization of their Raman spectra is still lacking.

In this study, we propose to fill this gap by presenting collected and calculated Raman spectra of oldhamite CaS, niningerite MgS, daubreelite Cr_2FeS_4 , troilite FeS and alabandite MnS. Then, we try to describe the way in which the substituting cations Mg, Ca, Mn, Fe or Cr alter the Raman spectroscopic properties of pure sulfides: CaS, MgS, MnS, FeS and Cr_2S_3 . Finally we propose a scheme for determining these sulfides based on Raman spectra.

We work on natural and synthetic samples. Indeed, enstatite meteorites have large grains of sulfides, but these grains can be easily altered and they show compositional gradients. We have thus completed the work accomplished with meteorites by the same study performed with equilibrated synthetic samples. The first synthetic samples are powders (from GoodfellowTM with purities of over 99.99%) of pure CaS, MnS, FeS and Cr_2S_3 . Other samples, with solid solutions of (Fe, Mg, Ca)S are obtained experimentally, which allows easily to keep sulfur and reducing conditions during the heating. Finally, for several compositions along the (Mg,Ca)S solid solution we complement the experimental study with the theoretical determination of the Raman spectra based on first-principles calculations for the following compositions : MgS, CaS and the solid solution (Mg,Ca)S.

2. NATURAL AND SYNTHETIC SAMPLES

2.1. Natural samples

We study seven polished sections of enstatite meteorites. Enstatite meteorites comprise two groups: chondrites (E chondrites: EC) and achondrites (aubrites) and ungrouped meteorites, which have anomalous characteristics. EC are divided into EL chondrites with low metal contents and EH chondrites with high metal abundances (e.g. Sears et al, 1982; Keil, 1968, 1989; Kong et al, 1997; Patzer et al, 2001). The dominant mineral of EL and EH is a nearly

FeO-free enstatite. Other main components are Si-bearing kamacite and troilite. Aside from these main constituents, different sulfides were identified as mentioned above. Aubrites, like EC, mainly consist of nearly FeO-free enstatite, kamacite and troilite. They also contain other sulfides such as oldhamite, niningerite, alabandite and daubreelite. Enstatites in aubrites underwent igneous processes, which suggested that EC's could be precursors of aubrites (e.g. Keil, 1989; McCoy et al, 1999). Some enstatite meteorites show intermediate chemical and textural characteristics between EC and aubrites. They shared chemical features of EC (like EL) whereas their textures reveal parallels to aubrites (Patzner et al, 2001; 2002). These anomalous meteorites have been classified as ungrouped enstatite-rich meteorites (Grossmann, 2000; Grossmann and Zipfel, 2001).

Seven sections of enstatite meteorites were borrowed from the Museum National d'Histoire Naturelle de Paris (Paris, France). Sections of three EC, three aubrites and one anomalous enstatite chondrite were chosen because of their large sulfide-rich areas, which were observed using petrographic and electronic microscopies. The details (names and type) of these meteorites are given in Table 1. Typical microstructures found with sulfides are shown in Fig. 1 and Fig. 2.

2.2. Synthetic samples

The synthetic samples are powders (from GoodfellowTM with purities of over 99.99%) of pure CaS, MnS, FeS and Cr₂S₃. The other synthetic samples were performed in two different apparatus: an end-loaded and a non-end loaded piston-cylinder apparatus (at the Ecole normale supérieure de Paris, France and at the NASA Johnson Space Center, Houston, Texas, USA, respectively). The samples were loaded in conventional high-pressure assemblies consisting of pyrex-talc or BaCO₃ as pressure transmitting medium (e. g. McDade et al, 2002), MgO internal parts, graphite furnace and capsule. Temperatures were measured with Pt/PtRh₁₀ or W₅Re/W₂₆Re thermocouple, separated from the capsule by an alumina or graphite disc. Details of these presses are given in Musselwhite et al (2006), Filiberto et al (2008) and Brunet et al (2003). In order to obtain different textures in the sulfides of our samples, the experiments were quenched fast or slowly (see Table 3). We quench by switching off the electrical power or according to a controlled temperature ramp. The samples

were then decompressed, mounted in epoxy, sliced, and polished for analysis. All the experimental details can be found in Malavergne et al (2007).

The starting materials of these piston-cylinder experiments were an assemblage of: (1) a silicate glass, which has the composition of a simplified CI chondrite (e.g. Malavergne et al, 2007), (2) a troilite FeS from GoodfellowTM with a purity of over 99.99%, (3) a metallic Si from GoodfellowTM with a purity of over 99.99%. The composition of the silicate glass is reported in Table 2. These compounds were ground together to fine powder (< 5 μm) under acetone using an agate mortar and a pestle. All the details of these samples are given in Malavergne et al (2011), and are summarized in Table 3. Typical textures of these samples are shown in Fig. 3. We found powders of pure CaS (GoodfellowTM with a purity of over 99.99%) but it was impossible to find and purchase directly some MgS from chemical companies. We have thus performed PC experiments from mixtures of FeS and Mg powders and obtained pure MgS and Fe as final products (see Table 3). The Raman spectra collected directly from the powders of CaS and FeS. We have also performed piston cylinder experiments with pure CaS and pure FeS powders as starting materials (Table 3) and obtained good Raman data with these samples.

3. ANALYTICAL AND SIMULATION METHODS

3.1. Scanning electronic Microscopy (SEM)

Natural and synthetic samples were carbon-coated, and then studied by SEM (ultra55, Zeiss) operating at 15 kV and a working distance of 8 mm. Qualitative and quantitative chemical analyses were acquired thanks to a Silicon Drift Detector (SDD) (Brücker). Chemical compositions of each sulfide phases were then acquired by energy dispersive X-ray analysis with SDD detector. SEM calibration was made from different standards: wollastonite for Si and Ca, MgO for Mg and O, FeSi for Fe, Cr for Cr, Mn for Mn and pyrite for S.

3.2. Electron probe microanalyzer

CAMECA SX-50 and SX-100 electron probe microanalyzers (EPMA), equipped with wavelength dispersive X-ray spectrometer (WDX) were used to analyze the samples. Four monochromators detected the first order reflection of $K\alpha$, $M\alpha$ or $M\beta$ emission lines: TAP for Mg, Al, Si, PET for Ca, S, and LLIF for Fe. The counting times for the major elements were

10s or 20s and a typical beam current of 10 nA was used at 15 kV with a minimum spot size of 1 μm . The major elements were analyzed first with these conditions. The trace elements were analyzed with EPMA under a counting time of 120s with a current of 40 nA and an accelerating voltage of 15 kV. The standards used were Fe_2O_3 for Fe, clinopyroxene or diopside for Si, Ca and Mg, orthoclase for Al, MnTiO_3 for Mn, pyrite for S, Cr_2O_3 for Cr, V_2O_3 for V.

3.3. Raman spectroscopy

Raman microspectrometry studies were performed in ambient conditions by using a Renishaw INVIA spectrometer equipped with an Ar laser source (514.5 nm), focused through a Leica (x50) magnification objective. Raman spectra were collected with 90-960s data point acquisition in time, in the frequency range 70–1000 cm^{-1} . In order to avoid heating effects, very low laser incident power of 2 mW was used. The Rayleigh scattering component was removed by a Notch filter, and the Raman-scattered light was dispersed by a holographic grating with 1800 lines/mm and detected by a CCD camera. Two other Raman spectrometers were also used: T64000 Jobin-Yvon-Horiba equipped with an Ar laser source Coherent and LabRam HR800 Jobin-Yvon equipped with an Ar laser source Spectra-Physics 2018. Raman spectra were collected under the same conditions.

3.4. Raman and IR simulations

First-principles were performed calculations using the density-functional theory (DFT) (Kohn and Sham, 1965) and the density-functional perturbation theory (DFPT) (Baroni et al., 2001, Gonze et al., 2002, 2005) in the ABINIT implementation (Gonze et al., 2002, 2005a, 2009, Veithen et al., 2005) with planewaves and norm-conserving pseudopotentials (Payne et al., 1992, Troullier and Martins, 1991). We employ a 4 times shifted 8x8x8 grid of special \mathbf{k} -points (Monkhorst and Pack, 1976) for the CaS and MgS end-members, and correspondingly smaller for supercells. We use several supercells along the (Ca,Mg)S solid solution to study the effect of the chemical composition on the Raman spectra. We employ a 38 Hartrees (1Hartree=27.2116 eV) cutoff for the kinetic energy. We determine the Raman spectra, with both peak position and intensity, in the framework of DFPT. For more details the reader is encouraged to check the WURM database description (Caracas and Bobocioiu, 2011) or the original paper of the implementation (Veithen et al., 2005).

4. RESULTS

4.1. General features of the sulfides assemblages.

4.1.1. In meteorites

Generally, oldhamites, niningerites, alabandites and daubreelites are in close association with troilite and kamacite (Fig. 1) like it has already been described in literature (e.g. Keil, 1968, 1989, 2007; Brearly and Jones, 1998). Sometimes, grains of oldhamite and alabandite have also been observed out of metal, in the enstatite matrix, like in Aubres or Bustee (Fig.1). Different textures have been observed in the grains of sulfides. First, the grains of sulfides are well defined and chemically homogeneous (for the major elements) like in Zaklodzie, Pesyanoe, Aubres, Butsee (Fig.1). Secondly, planar or roughly spherical exsolutions of sulfides or metal have been characterized in sulfide grains (Fig. 2): lamellae and spherical exsolutions of troilite and kamacite in oldhamite or niningerite (Saint Sauveur, Sahara 97158), lamellae exsolutions of daubreelite in alabandite or troilite (El Atchane, Pesyanoe). Similar observations have already been reported in literature (e.g. Keil, 1968, 2007; Brearley and Jones, 1998 and references there in) and could be interpreted as the result of the cooling history of the meteorite. This has been confirmed by our recent experiments (Malavergne et al 2011). The compositions of the sulfides are generally homogeneous in the aubrites studied here, but are more variable for the enstatite chondrite of this study. The general information about the meteorites studied in this work are given in Table 1 and the average chemical composition of their sulfides are reported in Table 4. The Raman spectroscopic data have been collected in sulfide grains with no exsolutions or far enough from exsolutions.

4.1.2. In the piston-cylinder (PC) experiments

Chemical and textural details of these synthetic samples are described elsewhere Malavergne et al (2007). The presence of the silicate and metal in the samples has no effect on the Raman signal. The silicate phases are pyroxene and quenched melt depending on the temperature. Evidence of silicate melt is seen above 1350°C. The metal phases of the PC samples contain some Si, like in enstatite meteorites, showing that the redox conditions were reduced during the heating.

The textures of the sulfide assemblages found in the PC samples are similar to those observed in meteorites. The sulfides (oldhamite or niningerite sulfides) are in close association with troilite and metal (Fig. 3). Grains of oldhamite or niningerite sulfides could be found in the silicate matrix without metal or troilite connection (Fig. 3), in agreement with observations on meteorites. The compositions of the sulfides from PC experiments (reported in Table 5) are generally different from the natural oldhamite but are close to natural niningerite. Troilites in our samples has very low Cr and have no Ti on the contrary to the troilites observed in the meteorites of this study. Indeed, Ti was not added in the starting materials of our experiments and only very few amount of Cr (less than 0.1wt%). The composition of the sulfides, just like the two other phases present in the samples (silicate and metal), are homogeneous, except for the samples that have undergone a slow quench (see Table 3) in which small chemical heterogeneities could be observed. Chemical homogeneity shows that the equilibrium has been reached in these phases during the heating stage of our experiments.

4.2. Raman spectra

4.2.1. Oldhamite, CaS-rich sulfide

Figure 4 shows the measured room temperature Raman spectra of oldhamite. These spectra correspond to synthetic and natural oldhamites. Both synthetic and natural samples exhibit low-frequency peaks at 160, 185, 205 and 285 cm^{-1} for all spectra. The Raman peaks at 185 and 205 cm^{-1} , present in natural oldhamite spectra, are probably overlapped by a first Raman line at 225 cm^{-1} in the spectra of $(\text{Ca}_{0.60} \text{Mg}_{0.36} \text{Fe}_{0.04})\text{S}$ found in the sample #ENS5-2. We observed four peaks in this spectrum at 160, 225, 290 and 360 cm^{-1} . We had a lot of difficulties to collect good quality spectra from pure synthetic powder of CaS. We thus performed a PC sintering of pure CaS. With this PC sample, it has been possible to collect a good Raman spectrum (Fig. 4b), which was very similar to natural oldhamite, which is not supposed to form at high pressure.

4.2.2. Niningerite, MgS-rich sulfide

The Raman spectra of natural niningerites have two specific bands at 225 and 285 cm^{-1} (Fig. 5). The intensity of the Raman peak at 225 cm^{-1} is enhanced by the presence of iron. We observed the same Raman peaks in synthetic niningerite spectrum with new Raman bands at 360 and 470 cm^{-1} . The higher-frequency Raman peaks at 360 cm^{-1} and 470 cm^{-1} decrease or disappear when the Fe concentration increases. Previous Raman measurements performed on $(\text{Mg}_{0.92} \text{Fe}_{0.04} \text{Ca}_{0.03} \text{Mn}_{0.01})\text{S}$ (Siebert et al., 2004) yield similar patterns. They obtained 5 Raman bands around: 220, 360, 470 and 650 cm^{-1} , and the main frequency at 290 cm^{-1} . Those results are in very good agreement with our data.

4.2.3. Troilite, FeS sulfide

Figure 6 shows the room temperature Raman spectra measured at room temperature of troilite. The spectra are dominated by the peaks at 160, 290 and 335 cm^{-1} . The Raman peaks at 160 and 290 cm^{-1} are not always observed. The Raman frequency peak at 335 cm^{-1} is slightly shifted in the spectrum obtained from a synthetic powder of troilite. We observe also new Raman peak at 240 cm^{-1} in spectra (Fig. 6 b and c) collected from synthetic troilites in PC samples (#ENS3-1 and #ENS5). It is important to mention the difficulties to collect good quality spectra for troilite: some pure synthetic powders of FeS did not give any Raman signals, the same for grains from natural or synthetic samples. The first spectra (a) of Fig. 6 has been collected from a pure synthetic powder of FeS, but others powders from certain chemical companies yield no signal (even if each time the X-ray diffraction pattern could be assigned to troilite).

4.2.4. Daubreelite FeCr_2S_4 and Cr_2S_3

Figure 7 shows the Raman spectra measured at room temperature of Cr-rich sulfides. The spectra correspond to natural daubreelite in Bustee (a), Pesyanoe (b) and Aubres (c). All the spectra exhibit peaks Raman line at 160, 255, 290 and 365 cm^{-1} for all spectra. A Raman peak is also observed at 550 cm^{-1} in the spectrum of pure Cr_2S_3 powder.

4.2.5. Alabandite, MnS-rich sulfide

The Raman spectrum measured at room temperature of synthetic MnS powder, is dominated by the peak at 655 cm^{-1} , as illustrated in Figure 8. Additionally, these spectra have low intensity peaks around 250 and 370 cm^{-1} . When Fe concentration increase, new peaks are observed at 230 , 285 cm^{-1} (Fig. 8b and c) and the Raman peak at 370 cm^{-1} vanishes. We observe the same spectra for daubreelite in El Atchane and Sahara meteorites.

4.3. Theoretical spectra of Oldhamite CaS, Niningerite MgS and (Mg,Ca)S

The results obtained from the simulations are summarized in Table 7. The MgS and CaS end-member terms have one T_u , triply-degenerate, IR-active mode and no Raman-active mode. For the solid solution we consider various ordered configurations with 7:1 and 3:1 cation ratios. Because of the symmetry breaking, they remove the T_u degeneracy and yield both IR- and Raman-active modes. In general our calculations are in good agreement with the measurements on almost pure phases (Kimura et al 2005, Kaneko et al 1982). The calculations and experiments for the intermediate terms of the solid solution are more difficult to compare, as explained in the following section

5. DISCUSSION

None of the cubic ideal end-member terms, MgS, CaS and MnS, are Raman active because of the symmetry – $Fm\bar{3}m$ with rocksalt structure. However, each monosulfide is in reality a complex solid solution in which the major substituting cations are Ca, Mg, Mn and Fe (e.g. Skinner and Luce, 1971). These chemical substitutions promote domain formation that lead to symmetry breaking. The result is that certain vibrational modes become Raman active through local symmetry breaking as seen in Figure 4, 5 and 8. In some particular cases it is then possible to describe the way in which the substituting cations Mg, Ca, Mn or Fe change the Raman spectra of pure sulfides: CaS, MgS, MnS, FeS. Similar attempts have been already performed, but on a more limited scale. For example crystallographic defects have been characterized in CaS: sulfur and calcium vacancies (Auzins et al, 1963; Ghosh and Paney, 1982). Ravindra and Sivaraman (1991) reviewed results of spectroscopic studies on sulfides (particularly CaS and MgS) and show how intrinsic defects and impurities alter their physical properties.

The fig. 9 illustrates the Raman spectra of the (Mg, Fe, Ca)S solid solution for various Fe concentrations. Due to the constant presence of Ca, it is impossible to isolate just the effect of Mg and Fe. However, we observe that the Mg-rich sulfide component has a main broad Raman frequency domain in the 285-300 cm^{-1} range and a second set of modes around 470 cm^{-1} . The increase of the iron concentration is correlated with the decrease of the intensity of the second Raman domain and the relative increase of the frequencies lower than about 160 cm^{-1} . The experimental Raman spectra exhibit also many of the IR-active peaks predicted in, suggesting that the IR modes are activated by the above-mentioned symmetry breaking. For example, the 160 cm^{-1} mode is observed in each Raman spectrum, but only within the (Mg, Fe, Ca)S solid solution and not in the end-member terms.

White et al (2009) published different Raman spectra of sulfides and elemental sulfur. They found that elemental sulfur S_8 in orthorhombic structure has two main Raman modes at 219 and 472 cm^{-1} with other Raman-active modes at 153, 187, 219, 246, 437 and 472 cm^{-1} . They attributed the 100-300 cm^{-1} bands to S-S-S bending and the bands in the 400-500 cm^{-1} region to S-S stretching. Sphalerite (Zn,Fe)S (cubic, $F43m$) exhibit similar features, with bands at 298, 329, 340 and 350 cm^{-1} . The former two bands are Fe-S bands and the latter Zn-S. Its polymorph, Wurtzite ((Zn, Fe)S) (hexagonal, $P6_3mc$) has again similar modes at 294, 308, 326, 352, 1167 cm^{-1} . Based on their suggestions we can assign the Raman modes in the 160-280 cm^{-1} range to Fe-S bands and the modes in the 280-350 cm^{-1} range as well as the 470 cm^{-1} band to Mg-S.

For Ca-rich sulfides, the main Raman peaks are at 160, 185 and 215 cm^{-1} . The infra-red (IR) spectra of CaS and MgS have been measured and present one peak at 250 cm^{-1} for CaS (Kaneko et al, 1982) and two peaks at 311 and 250 cm^{-1} for MgS (Kimura et al, 2005). Pandey and Sivaraman (1991) suggest that the optical phonon in CaS could be treated as the central-force model since a classical oscillator model yielded a phonon frequency of about 229 cm^{-1} . These results are in good agreement with our IR calculations.

It is then possible to use this starting Raman data base to identify the different sulfides found in enstatite meteorites or more generally in reduced sulfur-rich chemical systems. The MgS-rich sulfides or niningerite-like sulfides have two main characteristic frequencies: 360 and 470 cm^{-1} . The CaS-rich sulfides or oldhamite-like sulfides have three main frequencies: 185, 205 and 285 cm^{-1} which can be assigned obviously to CaS contribution only. The MnS-rich sulfides or alabandite-like sulfides have two main frequencies: 250 and 370 cm^{-1} in

alabandites found in meteorites, but could have a last important band at 655 cm^{-1} in pure MnS system. The Cr-rich sulfides or daubreelite-like sulfides have three main characteristic frequencies: 255, 290 and 365 cm^{-1} . The FeS-rich sulfides or troilite-like sulfides have the following main frequencies: 160, 290 and 335 and sometimes 240 cm^{-1} , but troilite remains the most difficult sulfide phase to identify with this method. In almost all the Raman spectra, the 160 cm^{-1} frequency is present and could not be used to discriminate between the different sulfide compositions.

6. REFERENCES

- Auzins A., Ortan J.W., Wert J.E., 1963, *Paramagnetic Resonance*, 1, 90 Academic Press New York.
- Baroni, S., de Gironcoli, S., Dal Corso, A., and Giannozzi, P. (2001) Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73, 515–562.
- Berthet S., Malavergne V., Richter K., 2009, evolution of Indarch (EH4 chondrite) at 1 GPa and high temperature: implications for early planetary differentiation processes., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 6402-6420.
- Brearly A.J. and Jones R.H, 1998, Chondritic meteorites, *Planetary materials, Reviews in Mineralogy*, 36, Papike Ed., 250-398.
- Brunet F., Bagdassarov N., Miletich R., 2003, $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, a fast sodium conductor at high pressure: in-situ impedance spectroscopy characterisation and phase diagram up to 8 GPa, *Solid state ionics*, 159, 35-47.
- Caracas, R., and Bobocoiu, E. (2011) The WURM project - a freely available web-based repository of computed physical data for minerals, *American Mineralogist*, 96, 437-444.
- Caracas, R., and Gonze, X. (2010) Lattice Dynamics and Thermodynamical Properties. In Chaplot, S.L., Mittal, R., and Choudhury, N. (Eds.) *Thermodynamic Properties of Solids: Experiment and Modeling*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim.

- Farquhar J., Wing B.A., McKeegan K.D., Harris J.W., Cartigny P., Thiemens M.H., 2002, Mass-independent sulfur of inclusions in diamond and sulfur recycling on early Earth, *Science*, 298, 2369-2372.
- Farrell S.P., Fleet M.E., Stekhin I.E., Kravtsova A., Soldatov A.V., Liu X., 2002, Evolution of local electronic structure in alabandite and niningerite solid solutions (Mn,Fe)S, (Mg,Mn)S, (Mg,Fe)S using sulfur K- and L-edge XANES spectroscopy, *American Mineralogist*, 87, 1321-1332?
- Filiberto J., Treiman A., and Le L., 2008, Crystallization experiments on a Gusev Adirondack Basalt Composition. *Meteoritics and Planetary Science*, 43, 1137-1146.
- Gaillard F., Scaillet B., 2009, the sulfur content of volcanic gases on Mars, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 270, 34-43.
- Ghosh P. K., Pandey R., 1982, Thermoluminescence due to intrinsic point defects in polycrystalline calcium sulphide, *J. Phys. C*, 15, 5875.
- Gonze, X., and Lee C. (1997) Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 55, 10355–10368.
- Gonze, X., Beuken, J.-M., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G.-M., Sindic, L., Verstraete, M., Zerah, G., Jollet, F., Torrent, M., Roy, A., Mikami, M., Ghosez, Ph., Raty, J.-Y., and Allan, D. C. (2002) First-principle computation of material properties the ABINIT software project. *Comput. Materials Science*, 25, 478–492.
- Gonze, X., Rignanese, G.-M., Verstraete, M., Beuken, J.-M., Pouillon, Y., Caracas, R., Jollet, F., Torrent, M., Zerah, G., Mikami, M., Ghosez, Ph., Veithen, M., Raty, J.-Y., Olevano, V., Bruneval, F., Reining, L., Godby, R., Onida, G., Hamann, D. R., and Allan, D. C. (2005) A brief introduction to the ABINIT software package. *Z. Kristallogr.*, 220, 558-562.
- Gonze, X., Rignanese, G.-M., Caracas, R. (2005a) First-principles studies of the lattice dynamics of crystals, and related properties. *Z. Kristallogr.* 220, 458–472.
- Gonze, X., Amadon, B., Anglade, P.-M., Beuken, J.-M., Bottin, F., Boulanger, P., Bruneval, F., Caliste, D., Caracas, R., M. Côté, Deutsch, T., Genovesi, L., Ghosez, Ph., Giantomassi, M., Goedecker, S., Hamann, D.R., Hermet, P., Jollet, F., Jomard, G., Leroux, S., Mancini,

- M., Mazevet, S., Oliveira, M.J.T., Onida, G., Pouillon, Y., Rangel, T., Rignanesi, G.-M., Sangalli, D., Shaltaf, R., Torrent, M., Verstraete, M.J., Zerah G., and Zwanziger, J.W. (2009) ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties, *Comp. Phys. Commun* 180, 2582-2615.
- Grossmann J.N., 2000, The meteoritical bulletin, N°84, *Meteorit. Planet. Sci.*, 35 (Suppl.), A199-A225.
- Grossmann J.N., and Zipfel J., 2001, The meteoritical bulletin, N°85, *Meteorit. Planet. Sci.*, 36 (Suppl.), A293-A322.
- Holzheid A., Grove T.L., 2002, Sulfur saturation limits in silicate melts and their implications for core formation scenarios for terrestrial planets, *American Mineralogist*, 87, 227-237.
- Kaneko Y., Morimoto K., Koda T., 1982, *J. phys. Soc. Japan*, 51, 2247.
- Keil K., 1968, Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites, *J. Geophys. Res.*, 73, 6945-6976.
- Keil K., 1989, Enstatite meteorites and their parent bodies, *Meteoritics*, 24, 195-208.
- Keil K., 2007, Occurrence and origin of keilite, (Fe_{>0.5}, Mg_{<0.5})S, in enstatite chondrite impact-melt rocks and impact-melt breccias, *Chemie der Erde*, 67, 37-54.
- Kimura Y., Kurumada M., Tamura K., Koike C., Chihara H. and C. Kaito, 2005, Laboratory production of magnesium sulfide grains and their characteristic infrared spectra due to shape, *Astronomy & Astrophysics*, 442, 507-512.
- Kong P., Mori T., Ebihara M., 1997, Compositional continuity of enstatite chondrites and implications for heterogeneous accretion of the enstatite chondrite parent body, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 4895-4914.
- Khon et Sham 1965
- Lauretta D.S., Lodders K., Fegley B.Jr, 1997, Experimental simulations of sulfide formation in the solar nebula, *Science*, 277, 358-360.
- Liu Y., Samaha N-T., Baker D.R., 2007, Sulfur concentration at sulfide saturation (SCSS) in magmatic silicate melts, *Geochimica. Cosm. Acta*, 71, 1783-1799.

- Malavergne V., Berthet S., Righter K., 2007, Formation of CaS-MgS in enstatite chondrites and achondrites as a function of redox conditions and temperature: constraints on their evolution in a planetesimal and in a proto-planet., LPSC XXXVIII, #1737.
- Malavergne V, Tarrida M., Combes R., Bureau H., J. Jones, C. Schwandt 2007, New High-Pressure and High-Temperature Metal/Silicate partitioning of U and Pb : Implications for the Cores of the Earth and Mars, *Geochimica. Cosm. Acta*, 71, 2635-2655.
- Malavergne V., Berthet S., Righter K., 2007, Formation of CaS-MgS in enstatite chondrites and achondrites as a function of redox conditions and temperature: constraints on their evolution in a planetesimal and in a proto-planet., LPSC XXXVIII, #1737.
- McDade P., Wood B.J., Van Westrenen W., Brooker R., Gudmundsson G., Soulard H., Najorka J. and Blundy J. (2002) Pressure correction for a selection of piston-cylinder cell assemblies, *Mineralogical Magazine* 66(6), 1021-1028.
- McMillan P.F., Hofmeister A.M., 1988, Infrared and Raman spectroscopy. In FC Hawthorne, Ed, *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*, 18, 99-159. Reviews of Mineralogy, Mineralogy Society of America, Chantilly, Virginia.
- Monkhorst, H.J., and J.D. Pack (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* 13, 5188-5192.
- Moretti R., Ottonello G., 2005, Solubility and speciation of sulfur in silicate melts: the conjugated toop-samis-flood-grjotheim (CTSFG) model, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 801-823.
- Musselwhite, D.S., H.A. Dalton, W.H. Keifer and A.H. Treiman, 2006, Experimental Petrology of the Basaltic Shergottite Yamato 980459: Implications for the Thermal Structure of the Martian Mantle, *Meteoritics and Planet. Sci.*, 41, 1271-1290.
- Pasek M.A., Milsom J.A., Ciesla F.J., Lauretta D.S., Sharp C.M., Lunine J.I., 2005, Sulfur chemistry with time-varying oxygen abundance during Solar System formation, *Icarus*, 175, 1-14.
- Patzer A., Hill D.H., Boynton W.V., Franke L., Schultz L., Jull T.A.J., McHargue L.R., Franchi I.A., 2002, Itqiy: a study gases and oxygen isotope including its terrestrial age and composition with Zaklodzie, *Meteorit. Planet. Sci.*, 37, 823-833.

- Patzer A., Hill D.H., Boynton W.V., 2001, Itqiy: a metal-rich enstatite meteorite with achondritic texture, *Meteorit. Planet. Sci.*, 36, 1495-1505.
- Payne et al., 1992
- Ravindra P. and Sivaraman S., 1991, Spectroscopic properties of defects in alkaline-earth sulfides, *J. Phys. Chem. Solids*, 52, 211-225.
- Sears D.W.G., Kallemeyn G.W., Wasson J.T., 1982, The compositional classification of chondrite-II. The enstatite chondrite groups, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 597-608.
- Skinner B.J., Juce F.D., 1971, Solide solutions of the type (Ca, Mg, Mn, Fe)S and their use as geothermometers for the enstatite chondrites, *American Mineralogist*, 56, 1269-1296.
- Siebert J., Malavergne V., Guyot F., Combes R., Martinez I., 2004, The behaviour of sulphur in metal-silicate core segregation experiments under reducing conditions. *Phys. Earth Planet. Int.* 143-144, 433-443.
- Soong R., Farmer V.C., 1978, The identification of sulfide minerals by infrared spectroscopy. *Mineral Mag*, 42, M17-M20.
- Sinyakovo E.F., Kosyakov V.I., 2001, 600°C section of the Fe-FeS-NiS-Ni phase diagram, *Inorganic Materials*, 37, 1130-1137.
- Toplis M.J., Reynard B., 2000, Temperature and time-dependent changes of structure in phosphorus containing aluminosilicate liquids and glasses: in situ Raman spectroscopy at high temperature, *J. non-crystalline solids*, 263-264, 123-131.
- Troullier, N., and Martins, J.L. (1991) Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys Rev B* 43, 1993-2006.
- Veithen, M., Gonze, X., and Ghosez, Ph. (2005) Non-linear optical susceptibilities, Raman efficiencies and electrooptic tensors from first-principles density functional perturbation theory. *Phys. Rev. B* 71, 125107.
- Wang A., Jolliff B.L., Haskin L.A., 1999, Raman spectroscopic characterization of a Martian SNC meteorite: Zagami, *J. Geophys. Res.*, 104, 8509-8519.

Weber W.H., Merlin R., 2000, Raman scattering in materials science, 492p. Springer, New York.

White S.N., 2008, Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold minerals, Chem. Geology,

Zucker R. and Shim S-H, 2009, In situ Raman spectroscopy of MgSiO₃ enstatite up to 1550K, American Mineralogist, 94, 1638-1646.

Tables

Table 1: Names and type of the enstatite meteorites used in this study.

| Meteorite | Type | Observed sulfides in the section |
|---------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Saint Sauveur | EH5 | Troilite, alabandite, daubreelite, oldhamite, niningerite |
| El Atchane | EL6 | Troilite, alabandite, daubreelite, oldhamite |
| Sahara 97158 | EH3 | Troilite, alabandite, daubreelite, oldhamite, niningerite |
| Aubres | Aubrite | Troilite, alabandite, oldhamite |
| Bustee | Aubrite | Troilite, alabandite, daubreelite, oldhamite |
| Peysyanoë | Aubrite | Troilite, alabandite, daubreelite, oldhamite |
| Zakłodzie | anomalous enstatite meteorites | Troilite, ferro-alabandite |

Table 2: composition of the simplified CI glass used as starting silicate in our experiments (see Malavergne et al, 2007 for details).

| Wt% | Glass |
|--------------------------------|-------|
| SiO ₂ | 50.8 |
| Al ₂ O ₃ | 3.7 |
| FeO | 6.2 |
| MgO | 36.3 |
| CaO | 3.0 |

Table 3:

| Sample | P (GPa) | T (°C) | duration | Observed phases |
|----------|---------|----------|------------|-------------------------------|
| #H151 | 1 | 1450 | 1h40mn | Met-SL-px-sulf |
| #H154 | 1 | 1300 | 2 h | Met-px-sulf |
| #ENS 3-2 | 1 | 1200 | 7 days | SiO ₂ -px-sulf-Met |
| #ENS 3-1 | 1 | 1200 | 7 days | SiO ₂ -px-sulf-Met |
| #ENS 3-3 | 1 | 1200 | 7 days | pure MgS- Fe |
| #ENS 180 | 0.8 | 1000 | 3 days | pure CaS |
| #ENS 184 | 0.8 | 800 | 3 days | pure FeS |
| #ENS 1 | 1 | 1000 | 6 days | SiO ₂ -px-sulf-Met |
| #ENS 8 | 0.8 | 1180 | 7 days | px-sulf-Met |
| #ENS 204 | 0.8 | 1200 | 10 days | SiO ₂ -px-sulf-Met |
| #H242 | 1 | 1300(1) | 124 mn (1) | Met-SL-sulf-px |
| #H170 | 1 | 1400(2) | 150 mn (2) | Met-SL- sulf-px |
| #ENS 5-1 | 1 | 1200 (3) | 7 days (3) | SiO ₂ -px-sulf-Met |
| #ENS 5-2 | 1 | 1200 (3) | 7 days (3) | SiO ₂ -px-sulf-Met |

Met : metal; SL : silicate liquid, Px : pyroxene, sulf : (Mg,Ca,Fe)S, (1) 1h at 1700°C following by a slow quench in 150 mn up to 1300°C, (2) 1h at 1700°C following by a slow quench in 110 mn up to 1400°C, (3) 96 h at 1200°C following by a slow quench in 66h up to 610°C. All experimental details are given in Malavergne et al (2011).

Table 7: Calculated IR frequencies (in cm^{-1}). In theory, these frequencies are not active in Raman. K et al, 2005; Kimura et al, 2005.

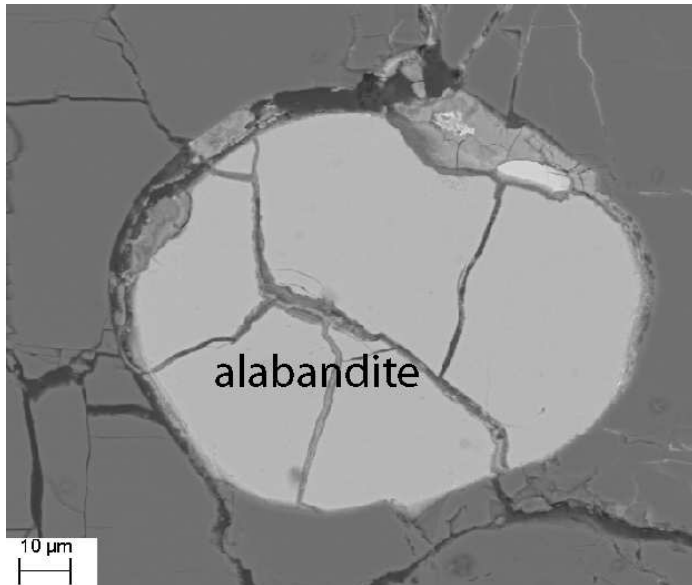
MgS IR

| (K et al, MgS 2005) | $\text{Mg}_{0.875}\text{Ca}_{0.125}\text{S}$ | $\text{Mg}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{S}$ | $\text{Mg}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{S}$ | $\text{Mg}_{0.125}\text{Ca}_{0.875}\text{S}$ | CaS |
|---------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|----------|
| | | | 75 (TO) | | |
| | 123 | 112-113 | 113 | 117 | |
| | | | 118 (LO) | | |
| | 126 | 121 | 122 (TO) | 121 | |
| | | | 150 (LO) | 148 | |
| | 158 | | | 154 (TO)-158 (LO) | |
| | 169 | 173 | 178 (TO) | 179 | |
| | 182 | | 181 (LO) | 186 | |
| | 192 | 191 | | 189 | |
| | 194 | | | | |
| | 217 | 203 | | 202 (TO) | |
| | | | | 222 (LO)-225 | |
| | 232 (TO) | 236 | | 229 | |
| 250 | 248 | | | 243 | 252 (TO) |
| 262 | 261 | | | | |
| | 271 (TO) | (LO)-273 | | 272(TO) | |
| | 283 | | | 283-285-289 (TO) | |
| | | | 286 (TO) | 290(LO)-298 (TO) | |
| | | | 299 | | |
| | | | 308 (LO) | | |
| 311 | 327 (LO)- 332 | 319 (LO) | 311 (TO) | | |
| | 352-353 | | | | 356 (LO) |
| | 356 | | 372 (LO) | 364 (LO) | |
| 400 | 406 (LO) | 396 | | | |
| | | 426 | | | |
| 460 | | | | | |

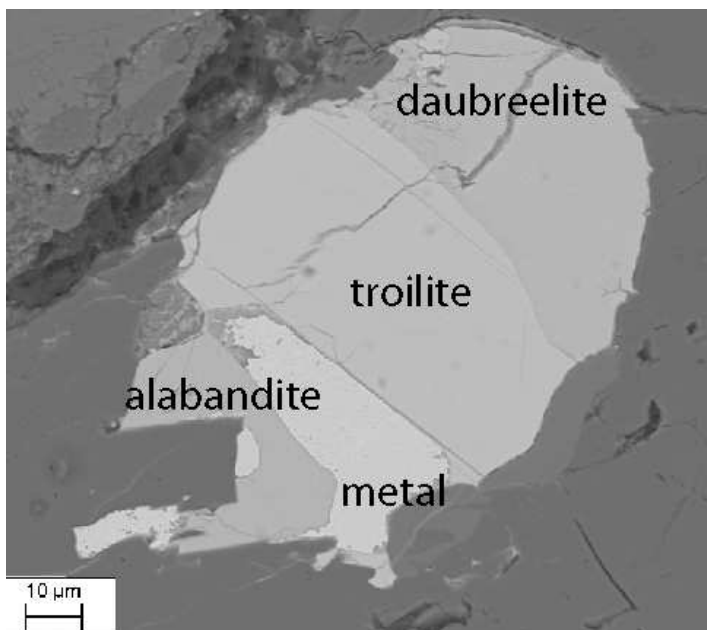
Figures and figure captions.

Figure 1 : Scanning Electron Microscopy (SEM) images showing: (a) a grain of alabandite in the silicate matrix in Bustee, (b) association of different sulfides (daubreelite, troilite, alabandite) with kamacite in Bustee, grains of oldhamite in close association with troilite and metal (c) in Sahara 97158 and (d) association of alabandite, troilite and kamacite in Zaklodzie.

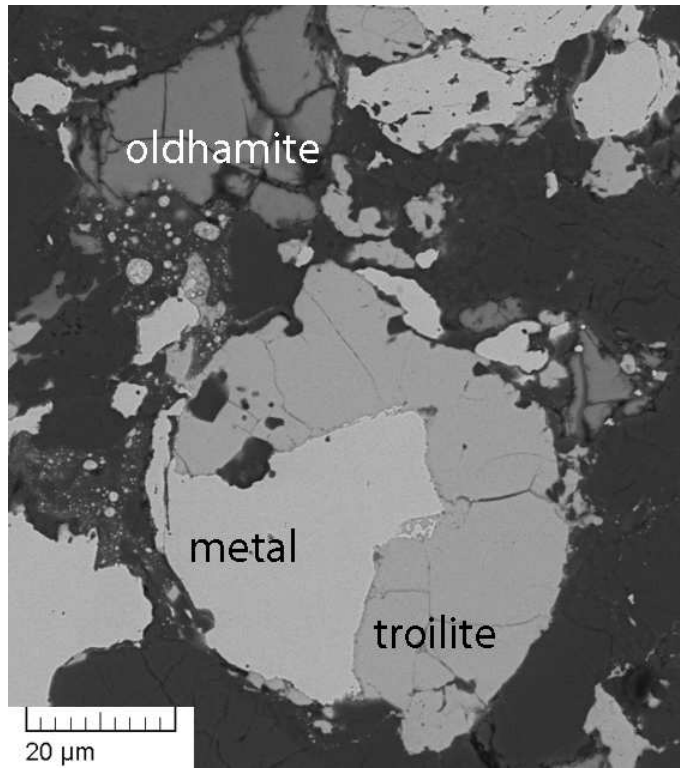
(a)



(b)



(c)



(d)

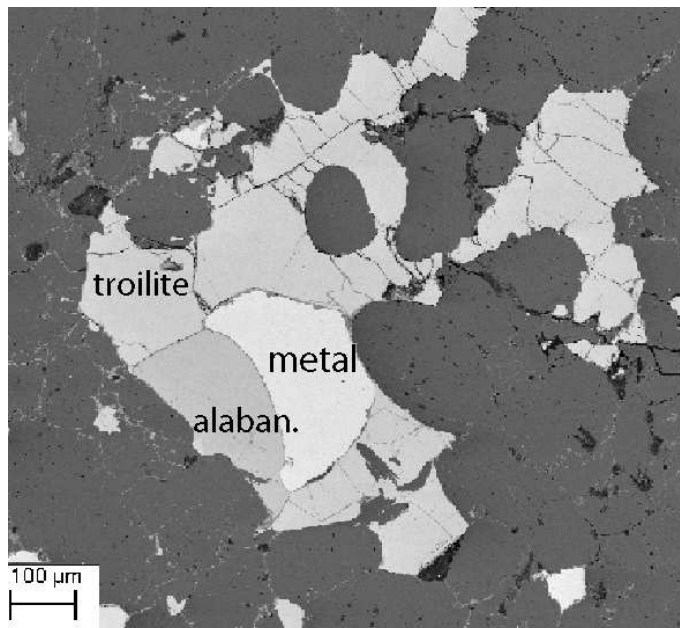
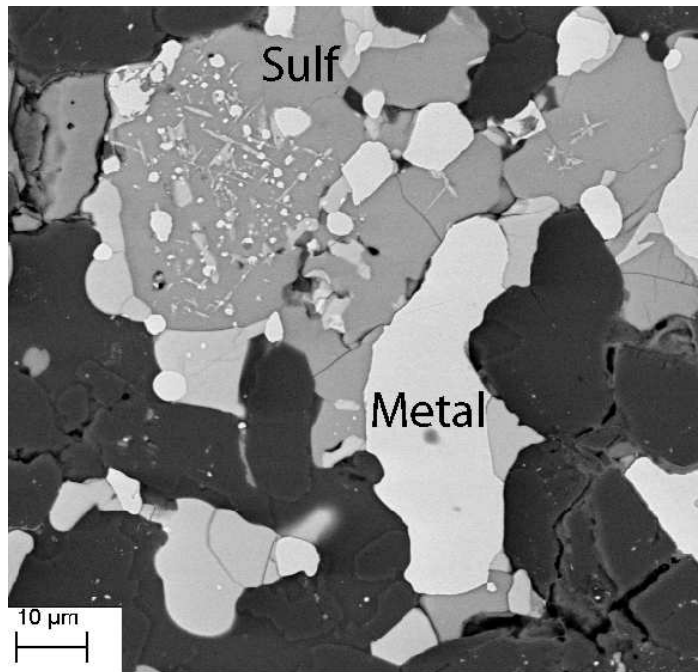
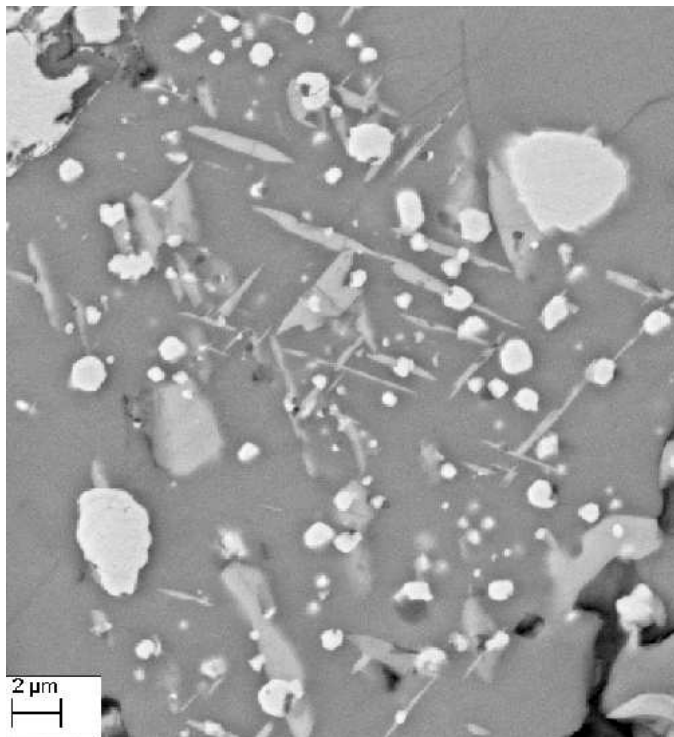


Figure 2: SEM images showing: (a) spherical exsolutions of troilite and kamacite in niningerite (labelled "sulf") in Saint Sauveur, (b) a zoom of these exsolutions which occur following two directions, (c) lamellae exsolutions of daubreelite in troilite in El Atchane.

(a)



(b)



(c)

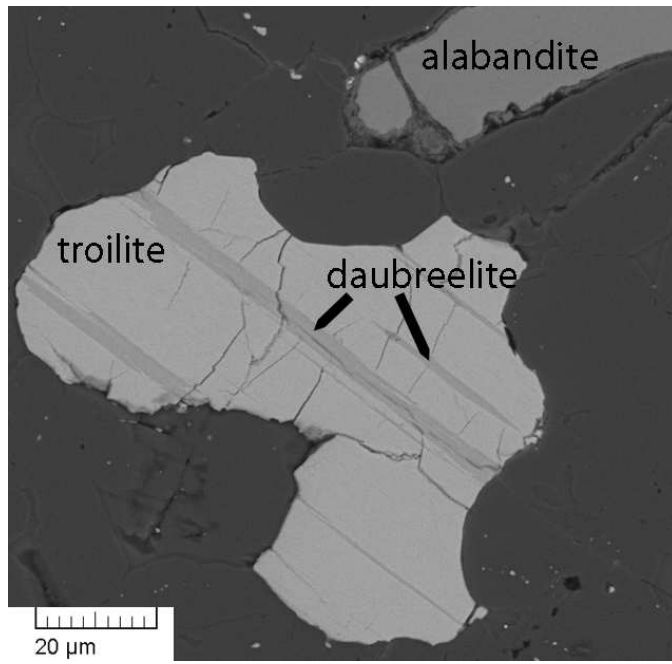
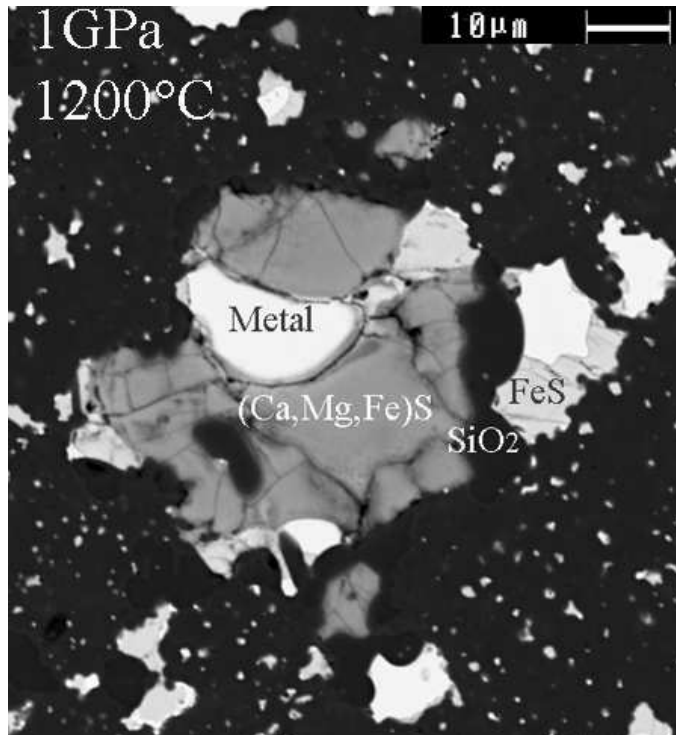


Figure 3: SEM images showing: (a) grains of (Ca,Mg,Fe)S in contact with metal and troilite in the sample #ENS3-2 , (b)) grains of (Ca,Mg,Fe)S in the silicate matrix in the sample #ENS145

(a)



(b)

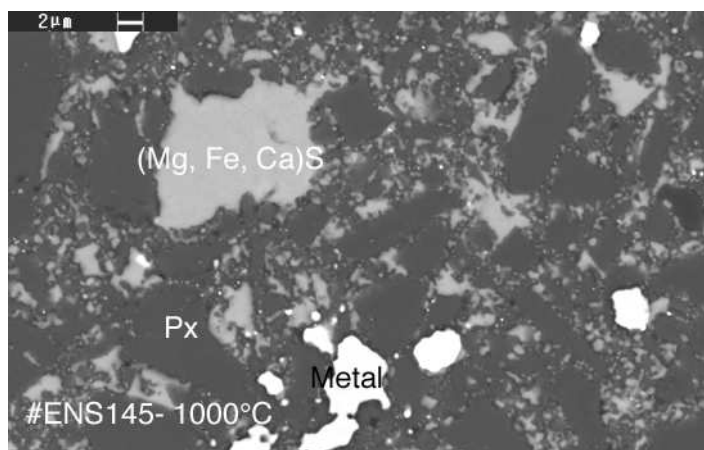


Figure 4: Raman spectra of synthetic and natural oldhamites in the region 40 - 590 cm^{-1} (a) $(\text{Ca}_{0.60} \text{Mg}_{0.36} \text{Fe}_{0.04})\text{S}$ found in the sample #ENS5-2, (b) pure CaS obtained in sample #ENS180, (c) and (d) correspond to natural oldhamites respectively in Pesyanoe and Bustee meteorites.

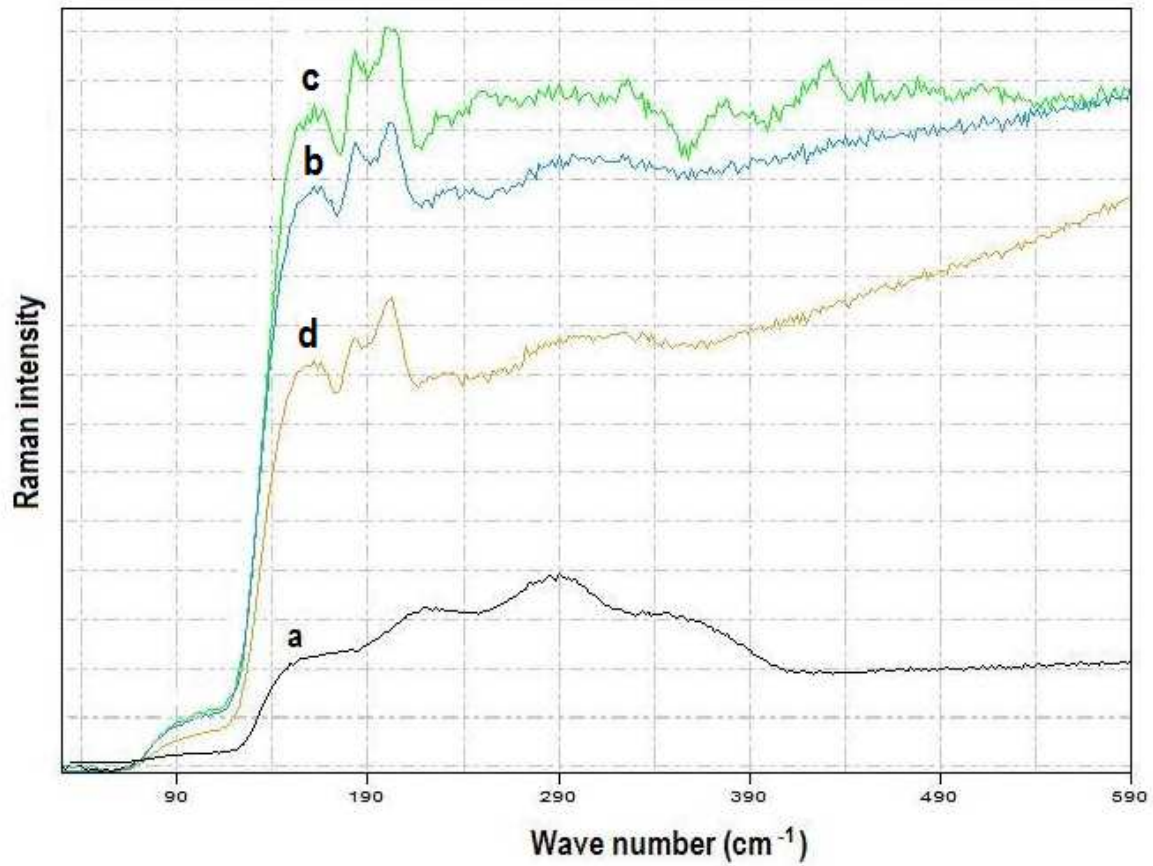


Figure 5: Raman spectra of synthetic and natural niningerites in the region 70 - 990 cm^{-1} . Corresponds to (a) pure MgS of the sample #ENS3-3, (b) $(\text{Mg}_{0.71} \text{Fe}_{0.17} \text{Ca}_{0.12})\text{S}$ found in the sample #170, (c) $(\text{Mg}_{0.63} \text{Fe}_{0.20} \text{Ca}_{0.17})\text{S}$ found in the sample #154, (d) $(\text{Mg}_{0.92} \text{Ca}_{0.05} \text{Fe}_{0.02})\text{S}$ found in the sample #151, (e) $(\text{Mg}_{0.40} \text{Ca}_{0.35} \text{Fe}_{0.24} \text{Mn}_{0.01})\text{S}$ found in the sample #ENS3-1 (f) $(\text{Mg}_{0.73} \text{Fe}_{0.16} \text{Mn}_{0.11})\text{S}$ found in Sahara 97096.

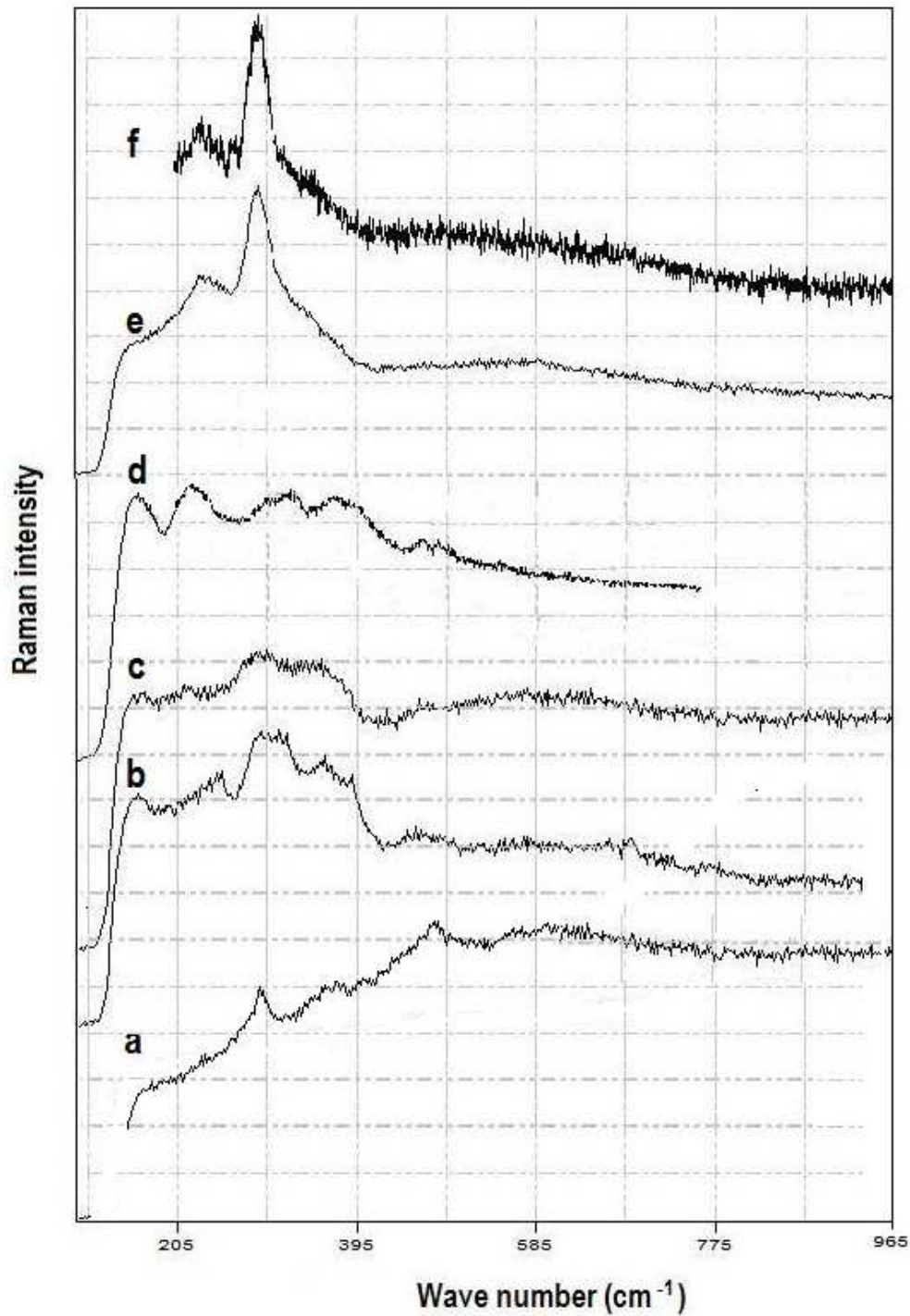


Figure 6: Raman spectra of synthetic and natural troilites in the region $70 - 990 \text{ cm}^{-1}$ from (a) a pure synthetic powder of FeS, (b) FeS in the sample #ENS5-1, (c) FeS in the sample #ENS3-1, (d) FeS in the sample #ENS3-2, (e) FeS in the sample #ENS3-1, grains of natural troilite in: (f) Bustee, (g) Aubres and (h) Sahara.

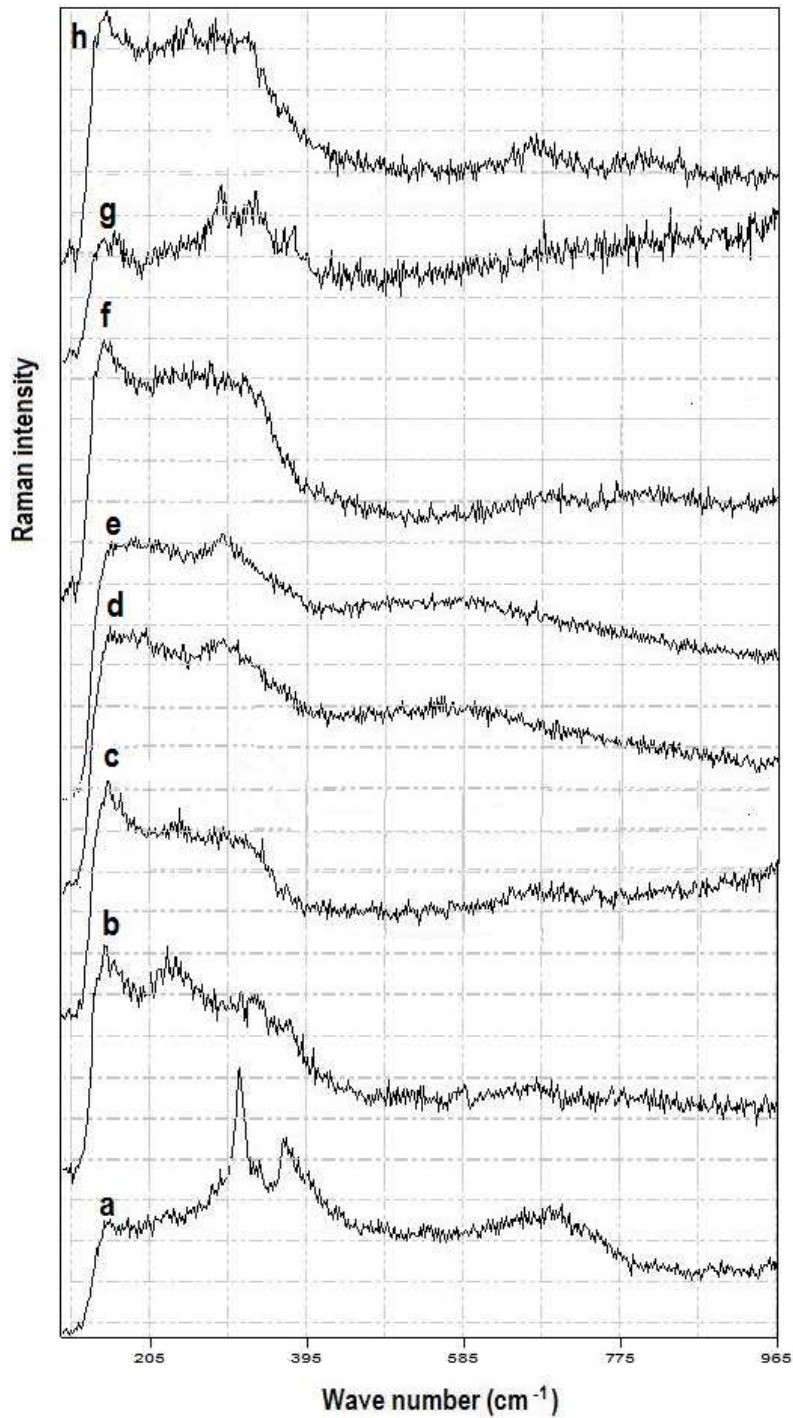


Figure 7: Raman spectra in the region $70 - 960 \text{ cm}^{-1}$ of synthetic Cr_2S_3 powder (a) and natural daubreelites FeCr_2S_4 in (b) Bustee, (c) Pesyanoe and (d) Aubres meteorites.

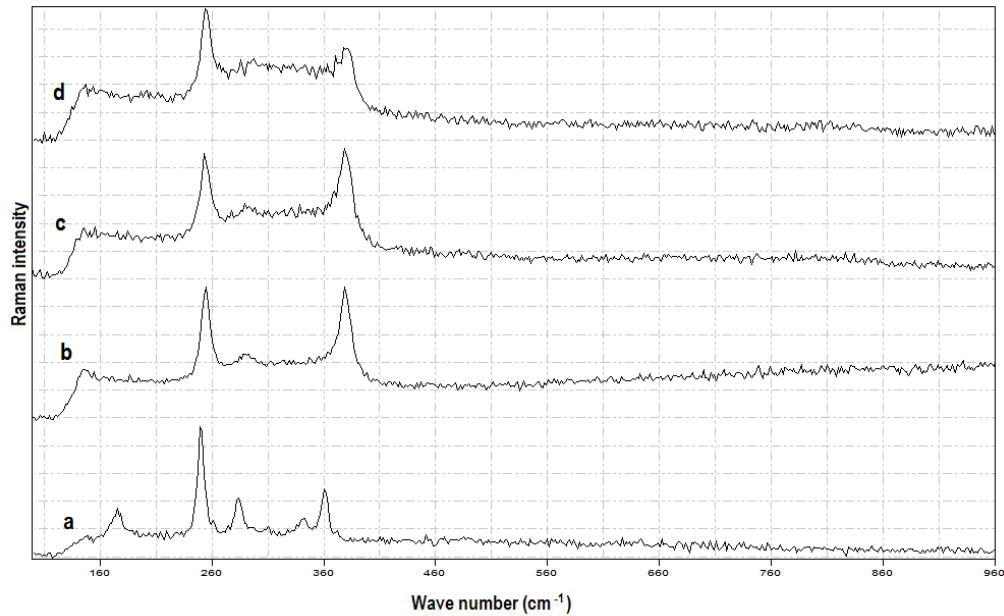


Figure 8: Raman spectra of synthetic and natural alabandites in the region $70 - 990 \text{ cm}^{-1}$. (a) synthetic powder of pure MnS , (b) $(\text{Mn}_{0.64} \text{Fe}_{0.21} \text{Mg}_{0.15})\text{S}$ in Bustee, (c) $(\text{Mn}_{0.72} \text{Fe}_{0.23} \text{Mg}_{0.04} \text{Ca}_{0.01})\text{S}$ in Pesyanoe, (d) $(\text{Mn}_{0.74} \text{Fe}_{0.22} \text{Mg}_{0.04})\text{S}$ in Bustee.

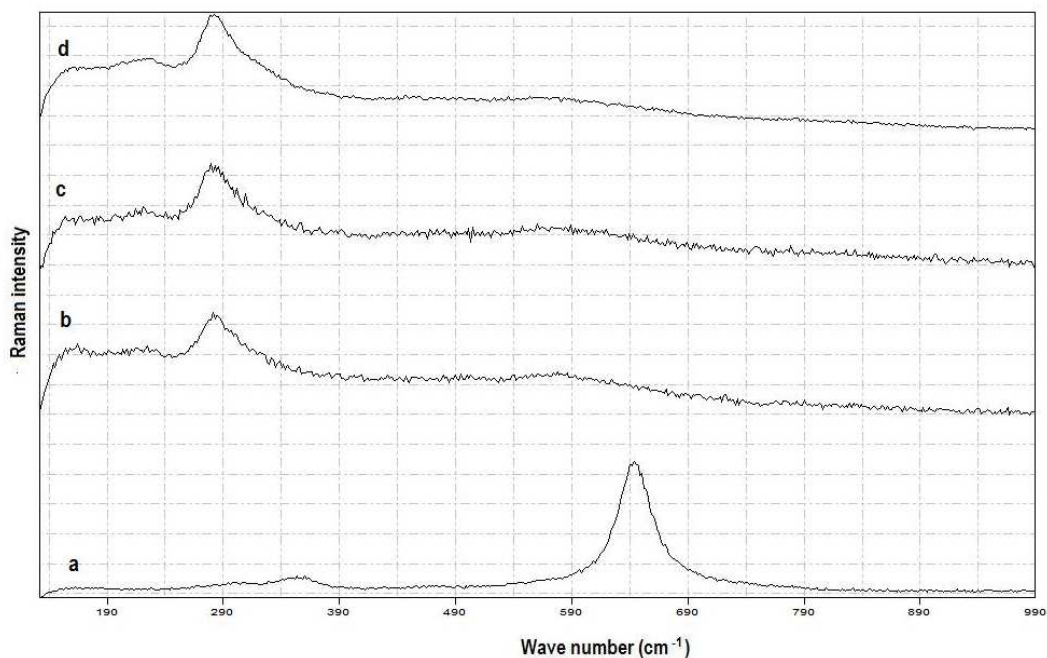
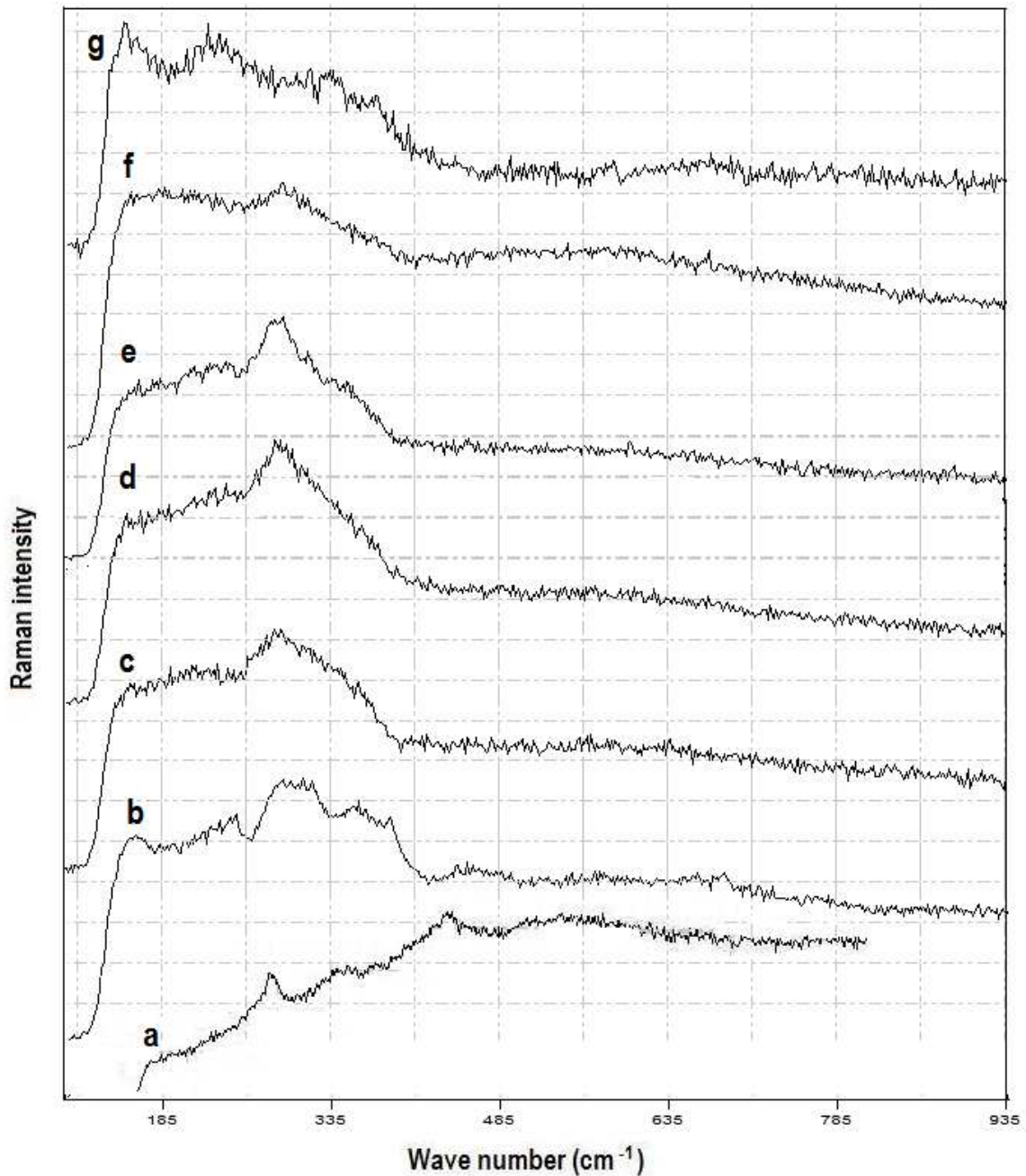


Figure 9: Raman spectra of (a) pure MgS of the sample #ENS3-3 (b) $(\text{Mg}_{0.71} \text{Fe}_{0.17} \text{Ca}_{0.12})\text{S}$ found in the sample #170, (c) $(\text{Mg}_{0.40} \text{Ca}_{0.35} \text{Fe}_{0.24} \text{Mn}_{0.01})\text{S}$ found in the sample #ENS3-1 (d) $(\text{Mg}_{0.36} \text{Fe}_{0.29} \text{Ca}_{0.35})\text{S}$ grain of the sample #ENS5-1 FeS in the sample #ENS3-1 et (e) $(\text{Mg}_{0.53} \text{Fe}_{0.44} \text{Ca}_{0.02})\text{S}$ grain of the sample ENS1 (f) grains of natural troilite in Aubres (g) FeS in the sample #ENS5-1.



Chapitre IV :

***BIOALTERATION DES PHASES
MAJEURES ET/OU CLEF DES
CHONDRITES A ENSTATITE***

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus après altération et bioaltération en aérobiose par les souches *Acidithiobacillus ferrooxidans* et *Acidithiobacillus thiooxidans*, à pH = 2 et T = 20°C des analogues de chondrites à enstatite et de chacune des phases majeures de cet analogue (Enstatite, FeS et FeSi). Nous présentons également les résultats d'altération et bioaltération de l'olivine, car comme nous l'avons dit précédemment, bien qu'elle soit très rarement observée dans les chondrites à enstatite, l'olivine est également très présente dans beaucoup d'autres chondrites comme les chondrites ordinaires (Rubin, 1990). Elle est, de plus, apparue au cours du processus de synthèse des analogues de chondrite à enstatite.

4.1. Influence des bactéries oxydant le fer et le S sur la dissolution de l'olivine et de l'enstatite

4.1.1. Introduction.

La première partie de ce travail concerne l'altération et la bioaltération à pH = 2 de l'olivine et de l'enstatite. Nos résultats montrent que la dissolution de l'olivine ($\sim 10^{-10}$ mol/cm²/s) est 100 fois plus rapide que celle de l'enstatite ($\sim 10^{-13}$ mol/cm²/s). La dissolution du Fe est plus rapide que celle du Mg. Le pH ayant varié au cours des différentes expériences, nous avons dû procéder à une normalisation à un même pH afin de pouvoir comparer les différentes vitesses de dissolution. Après normalisation de ces vitesses, il apparaît que la dissolution de l'olivine est plus rapide en milieu abiotique qu'en milieu biotique. Dans ces expériences, la dissolution de l'enstatite est fortement passivée. Elle est plus rapide en présence de *A. ferrooxidans* qu'en présence de *A. thiooxidans* ou qu'en milieu abiotique. La dissolution de l'enstatite se révèle être non stoechiométrique, dans les expériences biotiques comme abiotiques. Ce résultat s'explique notamment par la formation d'une couche épaisse de silice (~ 10 nm) à la surface de l'échantillon qui produit vraisemblablement la passivation. Contrairement à l'enstatite, l'olivine se dissout de façon stoechiométrique dans les expériences biotiques comme abiotiques. On observe également une précipitation d'une phase secondaire à la surface de l'échantillon vraisemblablement un phyllosilicate de type proto-serpentine. Les deux souches bactériennes utilisées au cours de notre étude catalysent l'oxydation du fer présent dans l'olivine. Cette oxydation entraîne la formation d'oxyhydroxydes de fer ralentissant la dissolution de l'olivine sans pour autant la stopper. L'oxydation du fer par la souche bactérienne *A. thiooxidans* est inattendue. Le mécanisme d'oxydation mis en jeu reste encore inconnu mais pourrait impliquer des espèces intermédiaires produites par *A. thiooxidans*. Les deux souches *A. ferrooxidans* et *A.*

thiooxidans ont montré de l'activité biologique sur le substrat olivine qui était la seule source de fer (formation de biofilm, turbidité du milieu, oxydation du fer (II)). Par contre, seule *A. ferrooxidans* a montré des traces d'activité dans le cas de l'enstatite.

REFERENCES

Rubin, A.E., (1990). Kamacite and olivine in ordinary chondrites : Intergroup and intragroup relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1217-1232.

4.1.2. Publication en cours de soumission

**THE EFFECT OF FE AND S-OXIDIZING BACTERIA
ON THE DISSOLUTION OF OLIVINE AND
ENSTATITE.**

**Caroline AVRIL¹, Valérie MALAVERGNE¹, Eric D. VAN
HULLEBUSCH¹, Stephan BORENSZTAJN², Jérôme LABANOWSKI³ and
François GUYOT^{4,5}**

¹ Université Paris-Est, Laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE), EA4508, 5 boulevard Descartes, 77454 Marne-la-Vallée Cedex 2, France.

² Laboratoire d'Interface et Systèmes Electrochimiques, UPR15 CNRS, 4 place Jussieu 75252 Paris, France.

³ Université de Poitiers, Laboratoire de Chimie et Microbiologie de l'Eau, UMR CNRS 6008, 40 avenue du recteur Pineau, 86022 Poitiers, France.

⁴ IMPMC Université Pierre et Marie Curie, UMR CNRS 7590. 4 place Jussieu 75252 Paris, France.

⁵ Université Paris Diderot, IPGP, 1 rue Jussieu 75005 Paris

Abstract = 171 words

Main text = 3392 words

4 Tables

11 Figures

ABSTRACT

Natural olivine and enstatite were altered in solutions containing iron oxidizing bacteria (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) and sulfur oxidizing bacteria (*Acidithiobacillus thiooxidans*). Abiotic alteration was also systematically studied under similar acidic (pH between 1 and 2) conditions. Activities of the two bacterial strains could be detected by the formation of biofilms observed at mineral surfaces and by increased turbidity in the media. In both abiotic and microbial experiments, olivine dissolution was found more than one hundred times faster than that of enstatite. Dissolution of enstatite stopped presumably because of the formation of a passivating silica-rich layer. In the case of olivine, a secondary magnesium-rich phase precipitated at late stages of the alteration experiment. The major qualitative difference between microbial and abiotic olivine experiments is that no Fe^{2+} oxidation was observed in abiotic experiments whereas massive oxidation of Fe^{2+} occurred in the case of *A. ferrooxidans* but also, unexpectedly, in presence of *A. thiooxidans*. Iron oxidation and subsequent formation of iron hydroxides may explain the slower dissolution rates observed in biotic olivine dissolution experiments.

KEY WORDS

Fe-oxidizing bacteria ; Bioalteration ; Olivine, Enstatite ; *Acidithiobacillus ferrooxidans* ; *Acidithiobacillus thiooxidans*

1. INTRODUCTION

Microorganisms interact with materials in natural and synthetic environments, altering their physical and chemical states. Materials are able to affect microbial growth, activity and survival (e.g. Gadd, 2010). A significant number of studies has been focused on Fe-silicate dissolution (e.g. Wogelius and Walter, 1992; Knauss *et al.*, 1993; Westrich *et al.*, 1993; Chen and Brantley, 1998; Oelkers and Schott, 2001; Stopar *et al.*, 2006; Daval *et al.*, 2011) but few of them were dedicated to olivine bioweathering (e.g. with *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Santelli, 2001; Welch et Banfield, 2002; Herrera *et al.*, 2004) and to enstatite or pyroxenes bioweathering (e.g. Herrera *et al.*, 2004; Benzerara *et al.*, 2004). In those studies, the main biological effect was the slow down the alteration kinetics presumably by protection mechanisms of the mineral surface.

The aim of this study has been to investigate the bioweathering of silicate minerals containing Fe^{2+} by two lithotrophic bacterial strains and to understand differences in dissolution rates between these experiments and abiotic controls. Enstatite and olivine are the most abundant minerals of the upper mantle (e.g. Gaul *et al.*, 2000) and are present in volcanic rocks. Studying their alteration in general and particularly their bioweathering is of great importance for better understanding global geochemical cycles.

We used iron-oxidizing bacteria (*Acidithiobacillus ferrooxidans*), hereafter named *A. ferrooxidans* mainly because Fe^{2+} is a major constituent of San Carlos olivine and San Carlos enstatite, but also because it plays a significant role in sustaining rocks-related ecosystems and has been suggested as important for the study of early life (Cairns-Smith *et al.*, 1992; Guiliani *et al.*, 1997). Although these microorganisms may have limited importance in silicate mineral alteration compared to the effect of heterotrophic prokaryotes, fungi and plants, it is likely that they, or related strains, have been important in earlier geologic periods (Santelli *et al.*, 2001) or in specific contexts such as the deep biosphere or other highly mineralized environments. We also used a closely related bacterial strain (*Acidithiobacillus thiooxidans*), hereafter named *A. thiooxidans*, which is normally not able to oxidize iron, for evaluating the specific role of the iron oxidizing metabolism on the alteration kinetics and mechanisms. Pure cultures of *A. ferrooxidans* and *A. thiooxidans* were used in the experiments. The culture media were initially Fe-deficient in order to maximize the bacterial extraction of this element from the minerals. Abiotic alteration controls were also systematically studied. All experiments were characterized before and after alteration using scanning electron

microscopy (SEM) Raman spectroscopy and X-Ray diffraction. Compositions in major and trace elements were analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) in filtered leachates recovered from the experiments.

2. EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL PROCEDURES

2.1. Minerals

We used natural crystals of San Carlos olivine from Arizona (MgO = 47.5 wt%, FeO = 13.7 wt%, SiO₂ = 38.5 wt%, Al₂O₃ = 0.3wt%) corresponding to the ideal formula (Mg_{0.86}Fe_{0.14})₂SiO₄ and natural crystals of San Carlos enstatite (MgO = 32.5 wt%, FeO = 7.5 wt%, SiO₂ = 54.4 wt%, Al₂O₃ = 5.6 wt%) corresponding to the ideal formula (Mg_{0.85}Fe_{0.1}Al_{0.05}) (Si_{0.95}Al_{0.05})O₃. These minerals were examined optically for surface fractures, inclusions, and internal cloudiness to select crystals without apparent defects. Some crystals were crushed, sieved at 100 µm, washed with ultrapure ethanol and characterized by X-ray diffraction and Raman spectrometry. Specific surfaces of the powders measured by BET (Brunauer, Emmett and Teller method) yielded values of 0.15 m²/g for San Carlos olivine and 0.55 m²/g for San Carlos enstatite. Millimeter-sized crystals polished on one face were also used in the experiments together with the powders in order to study more easily crystal surfaces.

2.2. Bacteria

Chemoautotrophic iron- and/or sulphur- oxidizing bacteria, *A. ferrooxidans* and *A. thiooxidans* were used in the biotic experiments. Both are considered to be representative of primitive contemporary strains of the first oxygenic phototrophic organisms (Cairns-Smith *et al.*, 1992; Guiliani *et al.*, 1997). They are known to play a role in formation of acid mine drainage sites from sulfidic mine wastes (e.g. Toniazzo *et al.*, 1996).

A. ferrooxidans (DSM 14882) was cultured at 20°C and pH~2 and shaken at 100 rpm. Culture medium consisted of 0.2 g/L K₂HPO₄, 0.4 g/L (NH₄)₂SO₄, 0.4 g/L MgSO₄·7H₂O, 8 g/L FeSO₄·7H₂O, 1mL/L solution of trace elements (from Stergar and Zagorc Koncan, 2002) (Table 1) in autoclaved distilled water.

A. thiooxidans (DSM 14887) was cultured at 20°C and pH~4,5 and shaken at 100 rpm. Culture medium consisted of 0.3 g/L (NH₄)₂SO₄, 0.5 g/L MgSO₄·7H₂O, 0.018 g/L

FeSO₄·7H₂O, 0.25g/L CaCl₂·7H₂O, 10 g/L Na₂S₂O₃ sodium thiosulfate, 1mL/L solution of trace elements (from Stergar and Zagorc Koncan, 2002) (Table 1) in autoclaved distilled water.

The bacteria were separated from their culture media by a series of filtrations. The culture medium with bacteria was initially filtered using 10 µm pore size paper filter to separate out most iron hydroxide precipitates from the medium and bacteria. The filtrate was collected and then, filtered again using an autoclaved 0.22 µm polycarbonate filter to collect the bacterial cells. This filter was flushed with several milliliters of distilled water to remove residual dissolved Fe from the bacterial cells. The filter with bacterial cells was placed in ultra sonic box (Santelli *et al.*, 2001) in pure distilled water. This solution was then examined by the Gram staining method for bacterial cells and for iron precipitates.

2.3. Alteration experiments

Dissolution experiments were carried out in bioreactors shaken at 100 rpm during 15 days at 20°C (Fig. 1). Powder samples and millimeter-sized crystals were used and were placed in polypropylene tubes which were added to 75 mL of solution in acid-washed and sterilised polycarbonate flasks. The solutions used for all biological and chemical experiments consisted of 84 mg/L NaHCO₃, 132 mg/L (NH₄)₂SO₄, 17.4 mg/L K₂HPO₄ and ultra pure water (5.5·10⁻⁶ S·m⁻¹). Initial solution pH was adjusted at 2 with dilute H₂SO₄ (Santelli *et al.*, 2001). This medium was chosen because it provides trace of inorganic nutrients required by the lithotrophic microorganisms without severely complicating the solution chemistry of the dissolution experiments (i.e. sulfates and phosphates precipitation). The culture media were initially Fe-deficient in order to maximize the bacterial extraction of this element from the solid material. Duplicates of each experiment were made.

2.4. Characterization and analytical procedures

2.4.1. Analyses of fluids

For each type of experiment, San Carlos olivine or San Carlos Enstatite, abiotic or biotic, 5 mL of aqueous samples were collected periodically using a micropipette. Fresh culture medium was added after sampling. Then aqueous samples were filtered through a PTFE filter with a pore size of 0.22 μm and then analyzed by ICP-AES for Mg, Fe and Si. The analytical uncertainties in the measurements were better than 5% based on repeated analyses of standard solutions and blank.

2.4.2. Scanning Electron Microscopy

Powders and millimeter-sized grains were recovered at the end of each experiment, oven-dried during 24-48 hours at 25°C. They were fixed on an adhesive carbon support, carbon-coated, and then studied by SEM (Ultra 55 ZEISS) operating at 15 kV and a working distance of 8 mm. Qualitative and semiquantitative chemical analyses were acquired by energy dispersive X-ray analysis (Silicon Drift Detector, Bruker)

2.4.3. Thermodynamic and kinetic modeling

The aqueous iron, magnesium and silica concentrations served as input to the geochemical code CHESS using a thermodynamic data base close to EQ 3-6 (van der Lee and De Windt, 2002). The CHESS code was also used to model the release rates of iron and magnesium in all of our experiments for comparison with dissolution data from the literature (Table 2).

3. RESULTS

The pH evolution in the course of the experiments is given in Figure 2. The initial pH of alteration solutions was of 2 and decreased quickly to values between 1.2 and 1.6 due to interaction of the solution with the mineral powders and/or with the metabolic activity of the inoculated bacteria.

Fe, Mg and Si concentrations in olivine alteration solutions are given in Fig. 3. They increase during the first hours of the experiment and then at a slower rate until 96 hours (Fig. 3). Then these concentrations decrease and stabilize at 20 mg/L for Fe, 50 mg/L for Mg and 35 mg/L for Si corresponding to 50% olivine dissolution. This decrease and stabilization can be understood by the precipitation of a secondary phase of Mg/Si stoichiometry close to that of olivine. We also observe a slight decrease of concentrations with time due to the dilution by addition of fresh media. Initial dissolution rates are of $5.8 \cdot 10^{-10}$ mol/cm²/s for the forsterite component and $1.5 \cdot 10^{-9}$ mol/cm²/s for the fayalite component in biotic experiments, slightly faster than in the abiotic one ($4.6 \cdot 10^{-10}$ mol/cm²/s for the forsterite component and $1 \cdot 10^{-9}$ mol/cm²/s for the fayalite component). However, since the pH of the different experiments are not strictly equal, it is not possible to intercompare them accurately. That is why a pH correction factor was applied to dissolution rates in order to intercompare them at the same pH conditions. Indeed, Chen and Brantley (2000) showed that forsteritic olivine dissolution at 25°C can be expressed using the equation (1) :

$$r = 10^{-11} (a_{\text{H}^+})^{0,49} \quad (1)$$

where r is the rate, expressed in mol of forsteritic olivine/cm²/s and a_{H^+} protons activity.

Stopar *et al.* (2006) showed that fayalite dissolution at 25°C can be expressed using the equation (2) :

$$r = 1.1 \cdot 10^{-10} (a_{\text{H}^+})^{0,69} \quad (2)$$

where r is the rate, expressed in mol fayalite olivine/cm²/s and a_{H^+} protons activity.

The pH correction factor can be expressed using the following equation (3) for the forsterite component and equation (4) for the fayalite component :

$$r_{\text{corrected}} = r_{\text{initial}} (a_{\text{H}^+ \text{ corrected}} / a_{\text{H}^+ \text{ initial}})^{0,49} \quad (3)$$

$$r_{\text{corrected}} = r_{\text{initial}} (a_{\text{H}^+ \text{ corrected}} / a_{\text{H}^+ \text{ initial}})^{0,69} \quad (4)$$

After this correction, the initial dissolution rates normalized at pH 2 are given in Table 3). The dissolution rate uncertainties were determined from ICP data uncertainties.

Dissolution of olivine was found to be stoichiometric in all experiments. [Mg]/[Si] and [Fe]/[Si] slopes remain close to the stoichiometric slopes of San Carlos olivine ([Mg]/[Si] = 1.7 and [Fe]/[Si] = 0.3) (Fig. 4.a and Fig. 4.b).

SEM images of the surfaces of olivine powder recovered after 15 days from the different experiments are shown in Figure 5. We can observe a secondary phase in both the biotic and abiotic experiments. This precipitate is thin and fragile under the electron beam.

Upon bioweathering, the powder turned to orange colour in *A. ferrooxidans* experiments (Fig 6.b) and less pronounced in *A. thiooxidans* experiments (Fig 6.c), reflecting oxidation of some ferrous iron to ferric iron. In abiotic controls, powders maintained the initial green colour (Fig 6.a). During the olivine bioweathering, media turned turbid in contrast to the abiotic case. Bacteria and biofilms were observed by SEM in olivine experiments inoculated with *A. ferrooxidans* (Fig 7.a) and *A. thiooxidans* (Fig 7.b). SEM images of the surface of olivine millimeter-sized crystals recovered after 15 days from the different experiments are shown in Figure 8. In abiotic controls, olivine surface shows numerous classical dissolution features such as etch pits (Fig. 8.a and Fig.8.b). Some iron sulfates have precipitated (Fig. 8.c). After bioweathering with *A. ferrooxidans*, samples were almost integrally covered by a secondary Mg and Si-rich layer (Fig. 8.d, 8.e). Iron oxides or hydroxides were also observed (Fig. 8.f). After bioweathering with *A. thiooxidans*, samples were also almost totally covered by an Mg and Si-rich layer (Fig 8.g and Fig 8.h) whereas iron oxide or hydroxides formed patches (Fig 8.i).

Fe, Mg and Si concentrations in enstatite alteration solutions are given in Fig. 9. Release to solution is significant only in the first 72 hours of the experiment. Then the concentrations stabilize. Like in olivine experiments, we observe a slight decrease of concentrations with time due to the dilution by addition of fresh culture medium. Fit of the data shows that during the first hours, dissolution rate is of about $2.3 \cdot 10^{-13}$ mol/cm²/s for the enstatite component and $1.6 \cdot 10^{-12}$ mol/cm²/s for the ferrosilite component. Initial dissolution rate during the first hours

seems to be slightly faster in biotic experiments ($2.9 \cdot 10^{-13}$ mol/cm²/s for the enstatite component and $2.1 \cdot 10^{-12}$ mol/cm²/s for the ferrosilite component) than in the abiotic one ($1.7 \cdot 10^{-13}$ mol/cm²/s for the enstatite component and $1.2 \cdot 10^{-12}$ mol/cm²/s for the ferrosilite component). However, like in olivine experiment, the pH of the different experiments are not strictly equal; it is thus not possible to intercompare them accurately. A correction factor was applied to enstatite dissolution rates in order to intercompare them at the same pH conditions. Oelkers and Schott (2001) showed that enstatite dissolution at 25°C can be expressed using the equation (5) :

$$r = k (a_{\text{H}^+})^{0,25} \quad (5)$$

where r is the rate, expressed in mol enstatite /cm²/s, k a constant, and a_{H^+} protons activity.

In the literature, there is no expression of the ferrosilite dissolution rate. We thus used equation (5) for modeling the pH effect on the ferrosilite dissolution rate. The correction used are expressed with the following equation (6) for both enstatite and ferrosilite components

$$r_{\text{corrected}} = r_{\text{initial}} (a_{\text{H}^+ \text{ corrected}} / a_{\text{H}^+ \text{ initial}})^{0,25} \quad (6)$$

After this correction, the initial dissolution rates normalized at pH 2 are given in Table 4. The dissolution rate uncertainties were determined from ICP data uncertainties.

Dissolution of enstatite was found to be not stoichiometric in both biotic and abiotic experiments. [Mg]/[Si] and [Fe]/[Si] slopes are two times larger than stoichiometric slopes of San Carlos enstatite composition ([Mg]/[Si] = 1 and [Fe]/[Si] = 0.2) (Fig 10.a and Fig 10.b). Unlike in the olivine, no colour difference was observed between biotic and abiotic experiments. However, during the enstatite bioweathering with *A. ferrooxidans*, medium turned turbid in contrast to abiotic and biotic with *A. thiooxidans* experiments. SEM images of the surface of enstatite millimeter-sized crystals recovered after 15 days from the different experiments are shown in Fig. 11. After weathering with abiotic medium and after bioweathering with *A. thiooxidans*, the enstatite surface was more altered than after bioweathering with *A. ferrooxidans* (Fig 11.a, Fig 11.b). Corrosion pits at enstatite surface were less numerous and less deep at the end of biotic with *A. ferrooxidans* experiment than at the end of other ones.

The differences between abiotic and biotic experiments (turbidity, colour, presence of biofilm and of bacteria) show that bacteria have been active during some of the dissolution experiments. With olivine, active bacteria have been observed in experiments inoculated either with *A. ferrooxidans* or *A. thiooxidans*. In contrast to olivine experiment, no bacterial activity could be detected in enstatite experiment with *A. thiooxidans*. Indeed there was no difference in the surface of enstatite samples or in chemical composition of leachates between abiotic experiments and biotic experiments with *A. thiooxidans*. Biofilm presence was confirmed by high C content in EDS analysis. In San Carlos olivine experiments, biofilm presence was pervasive.

4. DISCUSSION

4.1. Features common to biotic and abiotic experiments

In both biotic and abiotic conditions, olivine dissolves faster than enstatite, which is consistent with literature (Table 2). Indeed Table 2 shows that for similar pH and temperatures, olivines dissolution rates are 10 to 10^5 times faster than pyroxenes ones.

Dissolution of enstatite is not stoichiometric in both biotic and abiotic experiments. This can be well explained by silica precipitation at the enstatite surface. This silica layer combined to the low amount of enstatite dissolution yielded to non stoichiometric elemental ratios in solution. This silica layer stopped dissolution of enstatite after 96 hours by passivating its surface. By comparing effective silica concentration in solution with what should be in solution if stoichiometric dissolution had occurred, we calculate that a silica layer of about 10 nm thickness should be present at the enstatite surface. Precipitation of silica is indeed expected by Jchess modeling after 60 hours of dissolution which is consistent with the observations.

No passivation occurred in the case of San Carlos olivine experiment. After 96 hours, the decrease of Fe, Mg and Si concentrations indicates precipitation of a secondary phase in both biotic and abiotic experiments. This precipitate could be phyllosilicates like talcum or proto-serpentine whose stoichiometries are close to those of olivine ($[Mg]/[Si] = 1.7$ and $[Fe]/[Si] = 0.3$) (Delvigne *et al.*, 1979; Eggleton, 1984; Smith *et al.*, 1987; Delvigne, 1998). Jchess modeling did not predict phyllosilicate precipitation at this pH. However the database used did not contain proto-serpentines, which may explain this discrepancy.

4.2. Differences between biotic and abiotic experiments

Bacterial activities, i.e. turbidity in the medium, observations of biofilm and of bacteria at mineral surfaces, are detected in each experiment seeded with *A. ferrooxidans*. Interestingly, *A. thiooxidans* which is not supposed to grow in absence of a sulphur source, also showed signs of biological activity in the case of olivine dissolution. This might be due to a sulfur stock present in the inoculated bacteria. Iron oxidation from Fe^{2+} to Fe^{3+} was evidenced in presence of the two bacterial strains whereas it was absent or negligible in the abiotic case. Oxidation of Fe^{2+} of the olivine by *A. thiooxidans* was expected and has been observed in previous studies (Santelli *et al.*, 2001). It was less expected with *A. Thiooxidans* which might be able to oxidize iron(II) using intermediate species possibly in Fenton-like reactions. Formation of iron oxides patches, observed with *A. Thiooxidans* are consistent with preferential localization of bacteria on defaults at the surface (Ann and Friedman, 2000).

Biofilms were formed in most of the biotic experiments. These biofilms were indeed observed at the surface of olivine (Fig. 7.e and 7.h). Their relatively small effect on dissolution rates suggests that their porosity did not prevent most of ionic exchanges with the solution. Biofilms were not observed at the enstatite surfaces. They might be too thin and fragile and thus lost when the samples were recovered.

In the San Carlos olivine experiments, the initial dissolution rates, which were pH normalized, were faster in abiotic conditions than in biotic ones. The most likely interpretation is that iron oxy-hydroxides formed because of Fe^{2+} oxidation, which contributed to slow down olivine dissolution by protecting the surface in agreement with a previous study by Santelli *et al.* (2001) on fayalite. However in the present study, this difference is less significant than in the work of Santelli *et al.* (2001) probably due the lower iron content of the San Carlos olivine. Slowing down of dissolution related to oxidation of iron(II) and precipitation of ferric hydroxides has been proposed in several biotic and abiotic studies (Smith *et al.*, 1987, Wogelius and Walther, 1992 ; Santelli *et al.*, 2001, Benzerara *et al.*, 2004). Santelli *et al.*, (2001) showed that addition of Fe^{3+} in the abiotic experiment achieved similar effect on the dissolution rate of fayalite. In the San Carlos enstatite experiments, a completely different mechanism must be invoked because the dissolution rate during the first hours is faster in the biotic experiments, especially in the case of *A.*

ferrooxidans. A modification of the properties of the passivating silica layer in the presence of bacteria, especially *A. ferrooxidans*, may explain this effect.

5. CONCLUSION

This study confirms that olivine initial dissolution rates ($\sim 10^{-10}$ mol/cm²/s) are faster than those of enstatite ($\sim 10^{-13}$ mol/cm²/s) at pH = 2. Initial dissolution rates of the ferrous endmembers are faster than those of the magnesian endmembers. San Carlos olivine dissolution rate normalized to a same pH is faster in abiotic experiments than in biotic ones. San Carlos enstatite dissolution rate is smaller in abiotic and biotic experiments with *A. thiooxidans* than in biotic with *A. ferrooxidans*.

Dissolution of enstatite is not stoichiometric in both biotic and abiotic experiments. There is a silica precipitation at the enstatite surface. This precipitation layer would have a thickness of 10 nm which stops dissolution. Dissolution of olivine is stoichiometric in both biotic and abiotic experiments. A secondary phase, possibly a proto-serpentine, eventually precipitates in both biotic and abiotic experiments.

A. ferrooxidans and *A. thiooxidans* were both able to induce oxidation of ferrous iron of the olivine. Iron oxy-hydroxides thus formed and contributed to slow down olivine dissolution in agreement with a previous study by Santelli *et al.* (2001) on fayalite. Iron(II) oxidation by *A. thiooxidans* was rather unexpected. The yet unknown mechanism might involve intermediate species produced by *A. thiooxidans*. Both bacterial strains were found to be active in the presence of olivine. *A. ferrooxidans* was also active in the presence of enstatite.

6. ACKNOWLEDGEMENTS

We gratefully acknowledge Gilles Catillon for X-ray diffraction analyses, Dik Fandeur and Damien Daval for BET analyses and Emeline Charon and Martine Tarrida for assistance with Raman spectroscopy measurements.

REFERENCES

- An, Y.H., Friedman, R.J., (2000). Handbook of bacterial adhesion: Principles, methods and applications. Humana Press Inc., ISBN 0-896-03794-0 644 p.
- Banfield, J.F., Ferruzzi, C.G., Casey, W.H., Westrich, H.R., (1995). HRTEM study comparing naturally and experimentally weathered pyroxenoids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 19-31.
- Benzerara, K., Barakat, M., Menguy, N., Guyot, F., De Luca, G., Audrain, C., Heulin, T., (2004). The pyroxene surface showed an amorphous layer that was more developed than that of abiotic control samples processed under the same conditions. *Geomicrobiology Journal*, 21, 5, 341-349.
- Cairn-Smith, A.G., Hall, A.J., Russel, M.J., (1992). Mineral theories of the origin of life and an iron sulfide example. *Origins life evolution biosphere*, 22, 161-180.
- Chen, Y., Brantley, S.L., (1998). Diopside and anthophyllite dissolution at 25°C and 90°C and acid pH. *Chemical geology*, 147, 233-248.
- Chen, Y., Brantley, S.L., (2000). Dissolution of forsteritic olivine at 65°C and 2<pH<5. *Chemical geology*, 165, 267-281.
- Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., Hellmann, R., (2011). Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂. *Chemical Geology*, 284, 193-209.
- Delvigne, J., Bisdorf, E. B. A., Sleeman J., Stoops, G., (1979). Olivines, their pseudomorphs and secondary products. *Pédologie* 29, 247-309.
- Delvigne, J. (1998). Atlas of Micromorphology of Mineral Alteration and Weathering. *The Canadian Mineralogist*, Special Publication 3, 495 pp.
- Eggleton, R.A., (1984). Formation of iddingsite rims on olivine: a transmission electron microscope study. *Clays and Clay Minerals*, 32, 1-11.

- Gadd, G.M., (2010). Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. *Microbiology*, 156, 609-643.
- Gaul, O.F., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Pearson, N.J., (2000). Mapping olivine composition in the lithospheric mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 182, 223-235.
- Guiliani, N., Bengrine, A., Borne, F., Chippaux, M., Bonnefoy, V., (1997). Alanyl-tRNA synthetase gene of the extreme acidophilic chemolithoautotrophic *Thiobacillus ferrooxidans* is highly homologous to *alaS* genes from all living kingdoms but cannot be transcribed from its promoter in *Escherichia coli*. *Microbiology*, 143, 2179-2187.
- Herrera, L.K., Arroyave, C., Guimet, P., Gomez de Saravia, S., Videla, H., (2004). Biodeterioration of peridotite and other constructional materials in a building of the Colombian cultural heritage. *International biodeterioration & biodegradation*, 54, 2-3, 135-141.
- Knauss, K.G., Nguyen, S.N., Weed, H.C., 1993. Diopside dissolution kinetics as a function of pH, CO₂, temperature, and time. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 285-294.
- Oelkers, E.H., Schott, J., (2001). An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochimica et cosmochimica acta*, 65, 8, 1219-1231.
- Oelkers, E.H., (2001). An experimental study of forsterite dissolution rates as a function of temperature and aqueous Mg and Si concentrations. *Chemical Geology*, 175, 485-494.
- Rimstidt, J.D., Dove, P.M., (1986). Mineral/solution reaction rates in a mixed flow reactor: wollastonite hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 2509-2516.
- Santelli, C.M., Welch, S.A., Westrich, H.R., Banfield, J.F., (2001). The effect of Fe-oxidizing bacteria on Fe-silicate mineral dissolution. *Chemical. Geology*, 180, 99-115.
- Smith, K.L., Milnes, A.R., Eggleton, R.A., (1987). Weathering of basalt: formation of iddingsite. *Clays and Clay Minerals*, 35, 418-428.

- Stergar, V., Zagorc Koncan, J., (2002). The determination of anaerobic biodegradability of pharmaceutical waste using advanced bioassay technique. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 16, 17-24.
- Stopar, J.D., Taylor, G.J., Hamilton, V.E., Browning, L., (2006). Kinetic model of olivine dissolution and extent of aqueous alteration on Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 6136-6152.
- Toniazzo, V., Mustin, C., Vayer-Besancon, M., Erre, R., Berthelin, J., (1996). An XPS and AFM coupled study of air and bio-oxidized purite surfaces. Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments. In : *Proceedings of an International Symposium on the Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments*, second ed. Nancy, France.
- Van der Lee, J., De Windt, L., (2002). CHESS Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0., Paris.
- Welch, S.A., Bandfield, J.F., (2002). Modification of olivine surface morphology and reactivity by microbial activity during chemical weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2, 213-221.
- Westrich, H.R., Cygan, R.T., Casey, W.H., Zemitis, C., Arnold, G.W., (1993). The dissolution kinetic of mixed-cation orthosilicate minerals. *American Journal of Science*, 293, 869-893.
- Wogelius, R.A., Walther, J.V., (1992). Olivine dissolution kinetics at near-surface conditions. *Chemical Geology*, 97, 101-112.
- Xie, Z., Walther, J.V., (1994). Dissolution stoichiometry and adsorption of alkali and alkaline earth elements to the acid-reacted wollastonite surface at 25 degrees C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2587-2598.

Table 1. Composition of the solution of trace elements (from modified solution of Stergar and Zagorc Koncan, 2002).

| Compound | MnCl ₂ , 4H ₂ O | H ₃ BO ₃ | ZnCl ₂ | CuCl ₂ | Na ₂ MoO ₄ , 2H ₂ O | CoCl ₂ , 6H ₂ O | NiCl ₂ , 6H ₂ O |
|------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|
| Mass concentration mg.L ⁻¹ | 50 | 5 | 5 | 3 | 1 | 100 | 10 |

Table 2. Olivine and pyroxenes dissolution rates at pH 2.

| Mineral | Compositions | Weathering conditions | Dissolution rates (mol. cm ⁻² . s ⁻¹) | References |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| | | | pH 2 | |
| Diopside | (Ca _{0.8} Mg _{0.8} Fe _{0.2} Al _{0.1}) Si ₂ O ₆ | T=25°C | 8.8 x 10 ⁻¹⁵ | Knauss <i>et al.</i> , 1993 |
| | | T=70°C | 1.4 x 10 ⁻¹³ | Knauss <i>et al.</i> , 1993 |
| | | T=25°C | 1.3 x 10 ⁻¹⁵ | Chen and Brantley, 1998 |
| | | T=90°C | 9 x 10 ⁻¹⁴ | Chen and Brantley, 1998 |
| Anthophyllite | (Mg _{5.7} Fe _{1.0} Al _{0.1}) Si _{7.8} O ₂₂ (OH) ₂ | T=25°C T=90°C | 1.3 x 10 ⁻¹⁷ 9 x 10 ⁻¹⁵ | Chen and Brantley, 1998 |
| MnSiO ₃ | (Ca _{0.3} Mn _{2.2} Zn _{0.4} Al _{0.1}) Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ | T=25°C | 2.9 x 10 ⁻¹⁴ | Banfield <i>et al.</i> , 1995 |
| Wollastonite | CaSiO ₃ | T=22,5°C | 6 x 10 ⁻¹¹ | Rimstidt and Dove, 1986 |
| | | T=25°C | 6.6 x 10 ⁻¹³ | Xie, 1994 |
| Bramble enstatite | (Mg _{1.7} Fe _{0.28} Ca _{0.01})Si ₂ O ₆ | T=70°C | 3.6 x 10 ⁻¹³ | Oelkers and Schott, 2001 |
| Olivine | Fo100 | T=-50°C | 1.59 x 10 ⁻¹⁷ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 |
| | | T=5°C | 7.58 x 10 ⁻¹⁴ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 |
| | | T=100°C | 4.78 x 10 ⁻¹⁰ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 |
| | Fo100 | T=25°C | 1 x 10 ⁻¹³ | Oelkers, 2001 |
| | | T>25°C | 1 x 10 ⁻¹² | Oelkers, 2001 |
| | Fo91 | T=25°C | 1 x 10 ⁻¹³ | Wogelius and Walter, 1992 |
| | Fo65 | T=-50°C | 4.41 x 10 ⁻¹⁷ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 |
| | | T=5°C | 2.1 x 10 ⁻¹³ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 |
| | | T=100°C | 1.33x 10 ⁻⁹ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 |
| | Fa100 | T=-50°C | 9.65 x 10 ⁻¹⁷ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 |
| T=5°C | | 4.61 x 10 ⁻¹³ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 | |
| T=100°C | | 2.91 x 10 ⁻⁹ | Stopar <i>et al.</i> , 2006 | |
| Fa100 | T=25°C | 10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻¹¹ | Westrich <i>et al.</i> , 1993 | |

Table 3. Fayalite and forsterite initial dissolution rates during abiotic, biotic with *A. ferrooxidans* and biotic with *A. thiooxidans* experiments. Number in parentheses indicate the uncertainty on the last digit.

| | dissolution rate (10^{-10} mol/cm ² /s) | | |
|------------|-------------------------------------------------------|-----------------|------------------|
| | abiotic | biotic with A.F | biotic with A.T. |
| Forsterite | 2.9 (1) | 2.4 (1) | 2.2 (1) |
| Fayalite | 5.3 (2) | 4.2 (3) | 3.9 (1) |

Table 4. Enstatite and ferrosilite initial dissolution rates during abiotic, biotic with *A. ferrooxidans* and biotic with *A. thiooxidans* experiments. Number in parentheses indicate the uncertainty on the last digit.

| | dissolution rate (10^{-13} mol/cm ² /s) | | |
|-------------|-------------------------------------------------------|-----------------|------------------|
| | abiotic | biotic with A.F | biotic with A.T. |
| Enstatite | 1.2 (3) | 2.1 (3) | 1.8 (3) |
| Ferrosilite | 9.0 (2) | 15.0 (2) | 13.0 (2) |

Figure captions.**Fig. 1 Schematic drawing of the (Bio)weathering experimental setup**

Fig. 2 pH evolution (a) in San Carlos olivine experiment abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans*, (▲) biotic with *A. thiooxidans* (○) (b) in San Carlos enstatite experiment abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans*, (▲) biotic with *A. thiooxidans* (○).

Fig. 3 San Carlos olivine dissolution (a) Total Fe concentration : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans*, (▲) biotic with *A. thiooxidans* (○). (b) Mg concentration : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans*, (▲) biotic with *A. thiooxidans* (○). (c) Si concentration : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans* (▲), biotic with *A. thiooxidans* (○) experiments.

Fig. 4 (a) Aqueous Mg concentrations plotted as a function of aqueous Si concentrations for the different olivine experiments : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans* (▲), biotic with *A. thiooxidans* (○). Dissolution is essentially stoichiometric, the slope of the linear regression (1.78) being very close to the stoichiometric ratio olivine (Mg/Si=1.7). (b) Aqueous Fe concentrations plotted as a function of aqueous Si concentrations for the different olivine experiments: abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans* (▲), biotic with *A. thiooxidans* (○). Dissolution is essentially stoichiometric, the slope of the linear regression (0.32) being very close to the stoichiometric slope of olivine (Fe/Si=0.3).

Fig. 5 Backscattered scanning electron microscope images of San Carlos olivine powder after bioweathering with *A. thiooxidans*. The surfaces powders are characterized by secondary precipitates. Same precipitation was observed after weathering and bioweathering with *A. ferrooxidans*.

Fig. 6 Optical microscope images of San Carlos powdersgrain after weathering and bioweathering with *A. ferrooxidans* and *A. thiooxidans*. (a) In abiotic controls, powders maintain their initial green colour. (b) Upon bioweathering with *A. ferrooxidans*, the powder turned to orange colour. (c) Upon bioweathering with *A. thiooxidans*, the powder turned to orange less pronounced.

Fig. 7 Secondary scanning electron microscope images of San Carlos olivine millimeter-sized grains and powder after bioweathering with *A. ferrooxidans* and *A. thiooxidans*. (a) Biofilm and bacteria are observed after olivine bioweathering with *A. ferrooxidans*. (b) Biofilm, bacteria and bacteria print are observed after olivine bioweathering with *A. thiooxidans*. These two pictures reflect bacteria activities.

Fig. 8 Backscattered and secondary scanning electron microscope images of San Carlos olivine millimeter-sized grain after weathering and bioweathering with *A. ferrooxidans* and *A. thiooxidans*. (a) Olivine reacted in abiotic experiment. The surface is clean, no secondary phases are observed. (b) The surfaces are characterized by very extensive etching and deep holes but no channels like in Santelli (2001) (c) Iron sulfates deposited on the surface. (d) Olivine reacted in biotic experiment with *A. ferrooxidans*. The surface is completely recovered by secondary phase (e) This secondary phase is an Mg and Si-rich layer. (f) iron oxides or hydroxydes are observed. (g) Olivine reacted in biotic experiment with *A. thiooxidans*. The surface is partially covered by a secondary phase which forms patches (h) Like in experiment with *A. ferrooxidans*, olivine surface is also totally covered by an Mg and Si-rich layer. (i) Iron oxides patches are observed.

Fig. 9 San Carlos enstatite dissolution (a) Total Fe concentration : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans*, (▲) biotic with *A. thiooxidans* (○). (b) Mg concentration : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans*, (▲) biotic with *A. thiooxidans* (○). (c) Si concentration : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans* (▲), biotic with *A. thiooxidans* (○) experiments.

Fig. 10 (a) Aqueous Mg concentrations plotted as a function of aqueous Si concentrations for the different enstatite experiments: abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans* (▲) biotic with *A. thiooxidans* (○). Dissolution is not stoichiometric, the slope of the linear regression (2.37) being very different to the stoichiometric slope of enstatite (Mg/Si=1). (b) Aqueous Fe concentrations plotted as a function of aqueous Si concentrations for the different enstatite experiments: abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans* (▲), biotic with *A. thiooxidans* (○).

Fig. 11 Backscattered scanning electron microscope images of San Carlos enstatite millimeter-sized grains after abiotic alteration and bioweathering with *A. ferrooxidans* with numerous etch pits (a) and *A. thiooxidans* (b). Etch pits are less numerous and shallower than with *A. thiooxidans*.

Figure 1

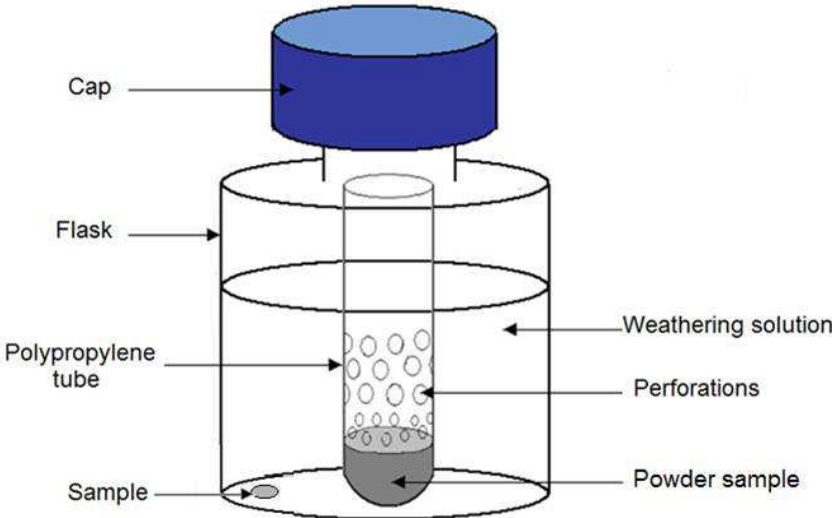


Figure 2.a

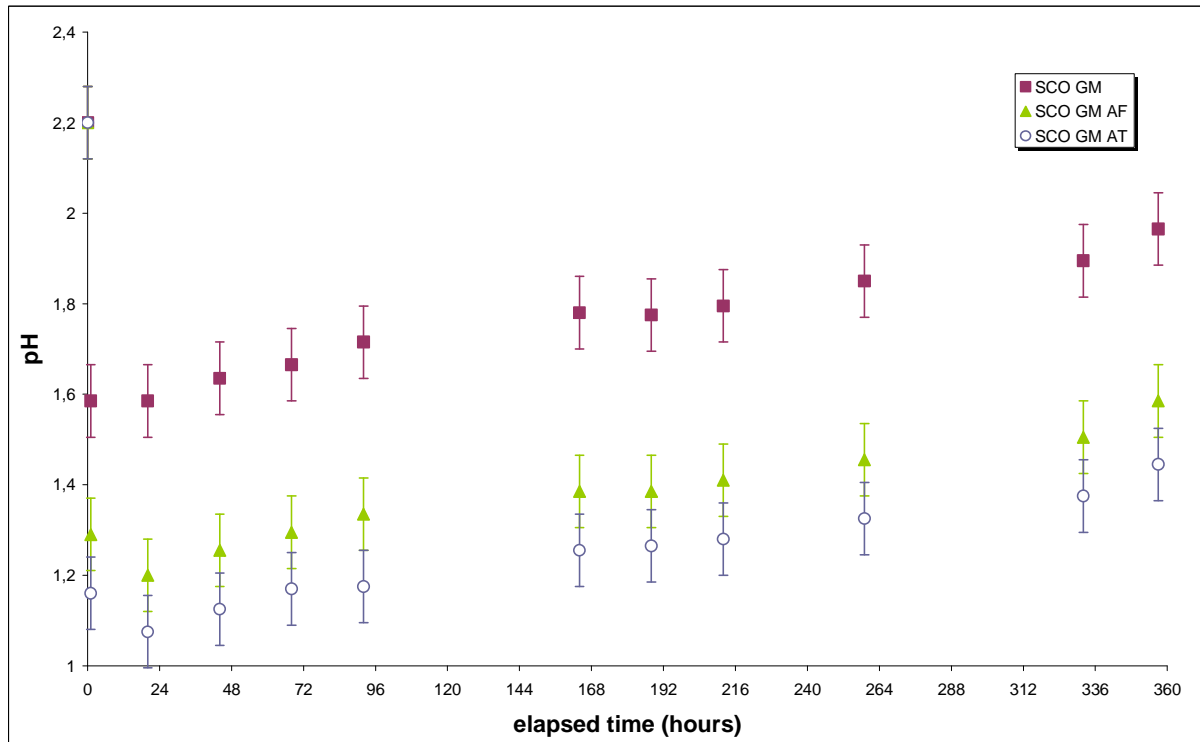


Figure 2.b

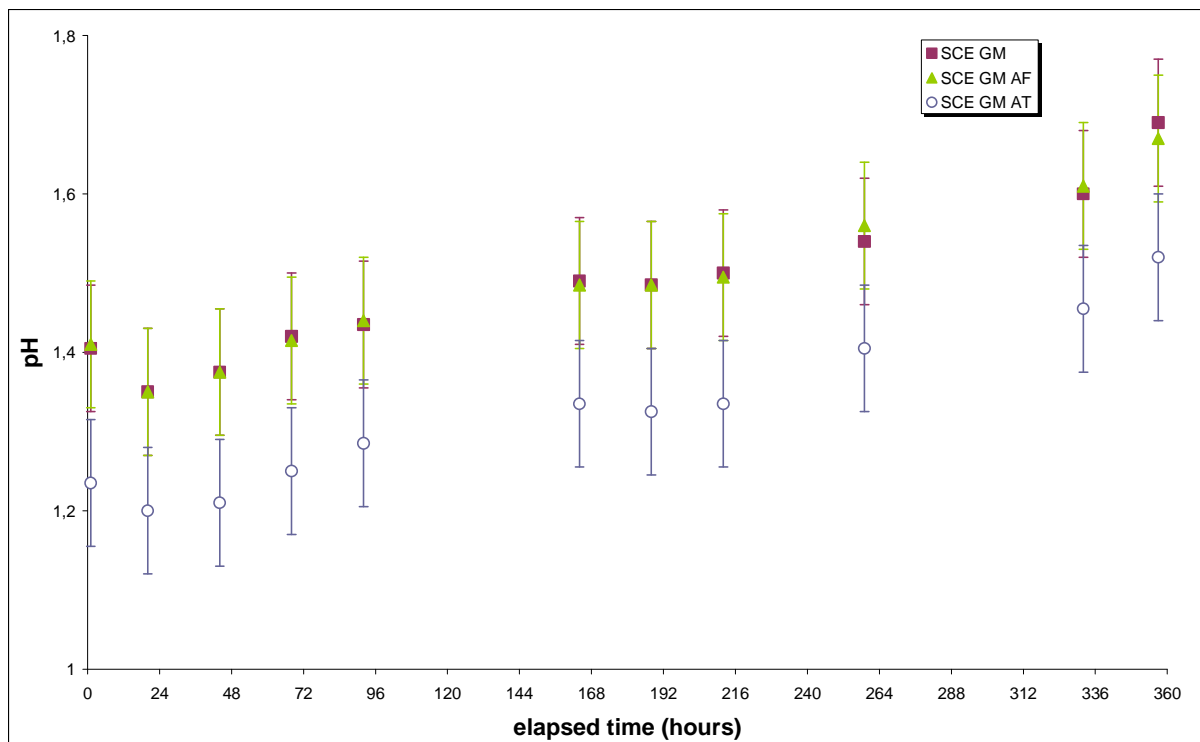


Figure 3.a

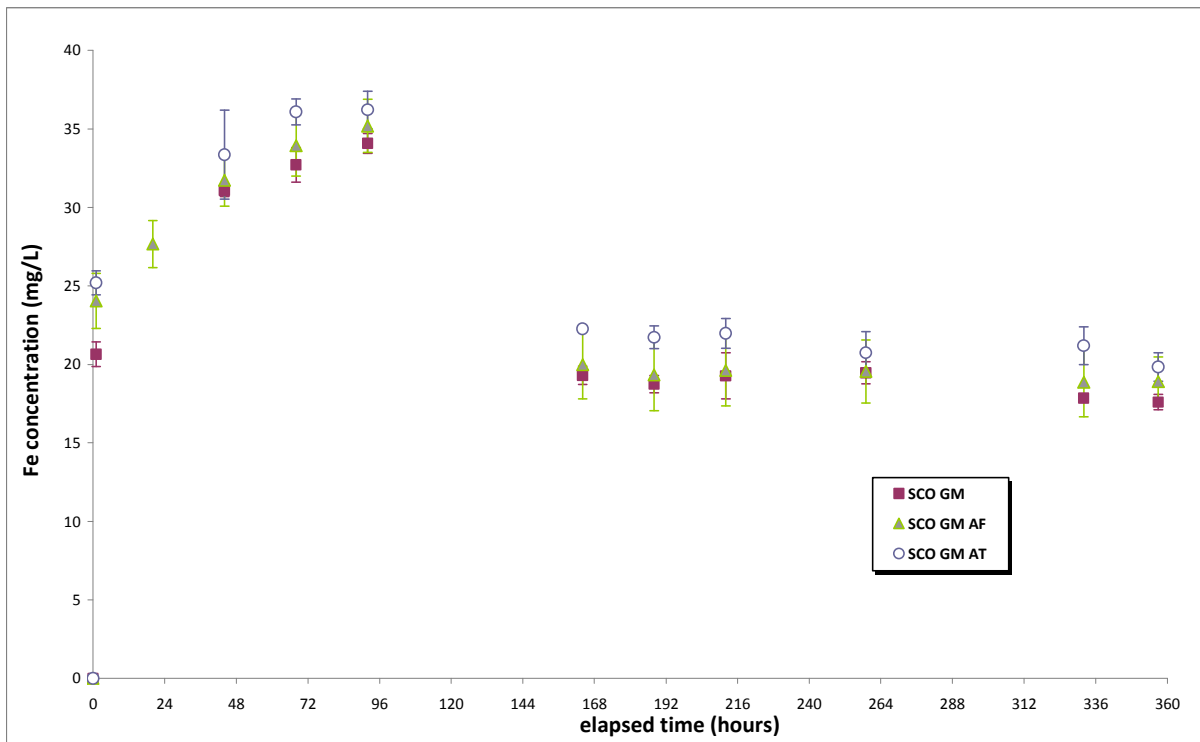


Figure 3.b

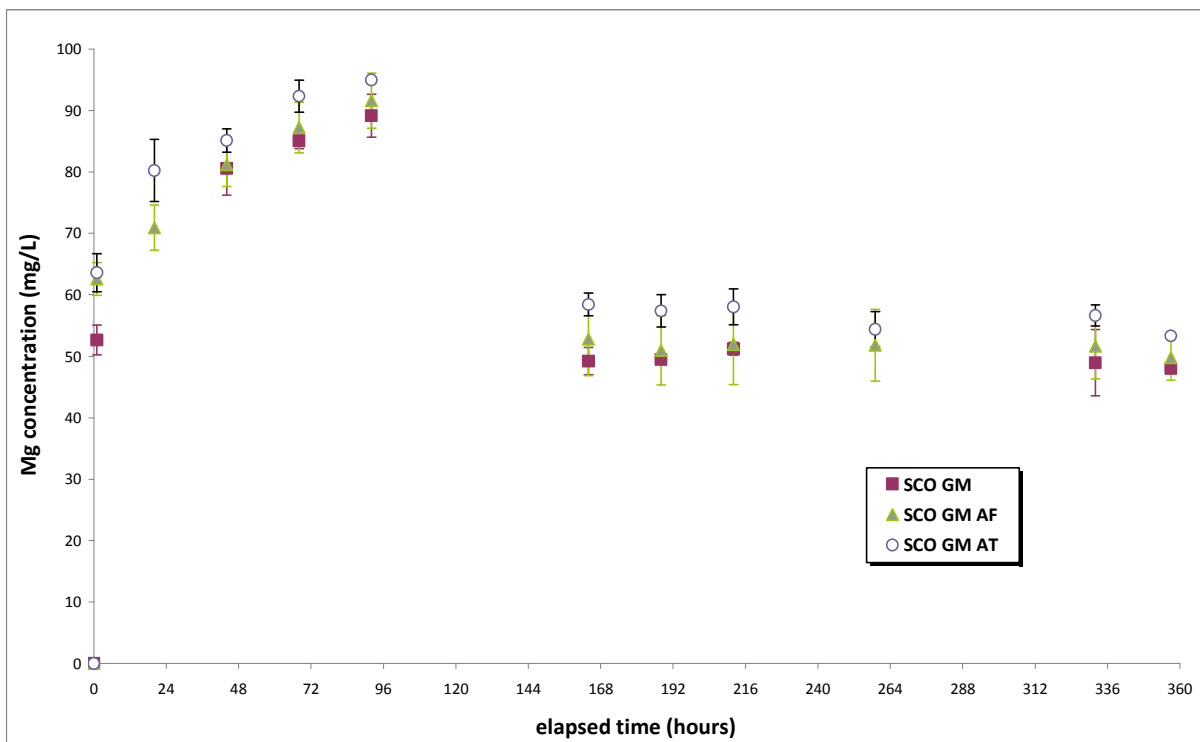


Figure 3.c

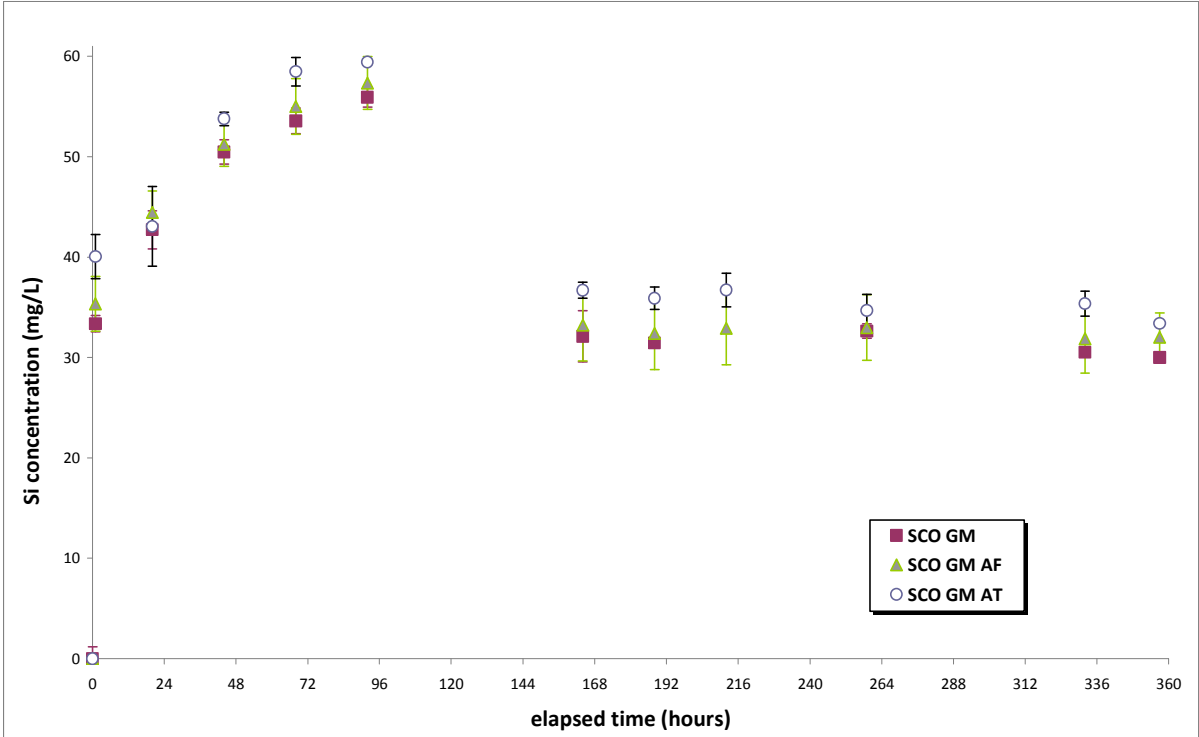


Figure 4.a

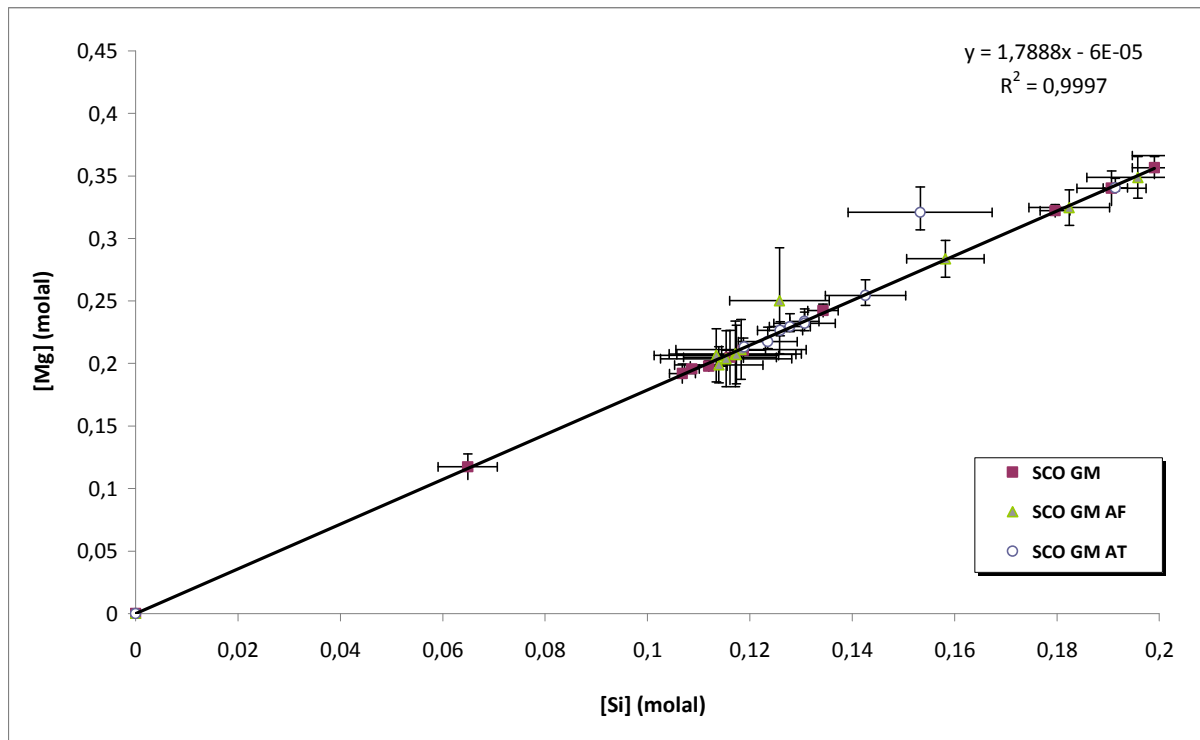


Figure 4.b

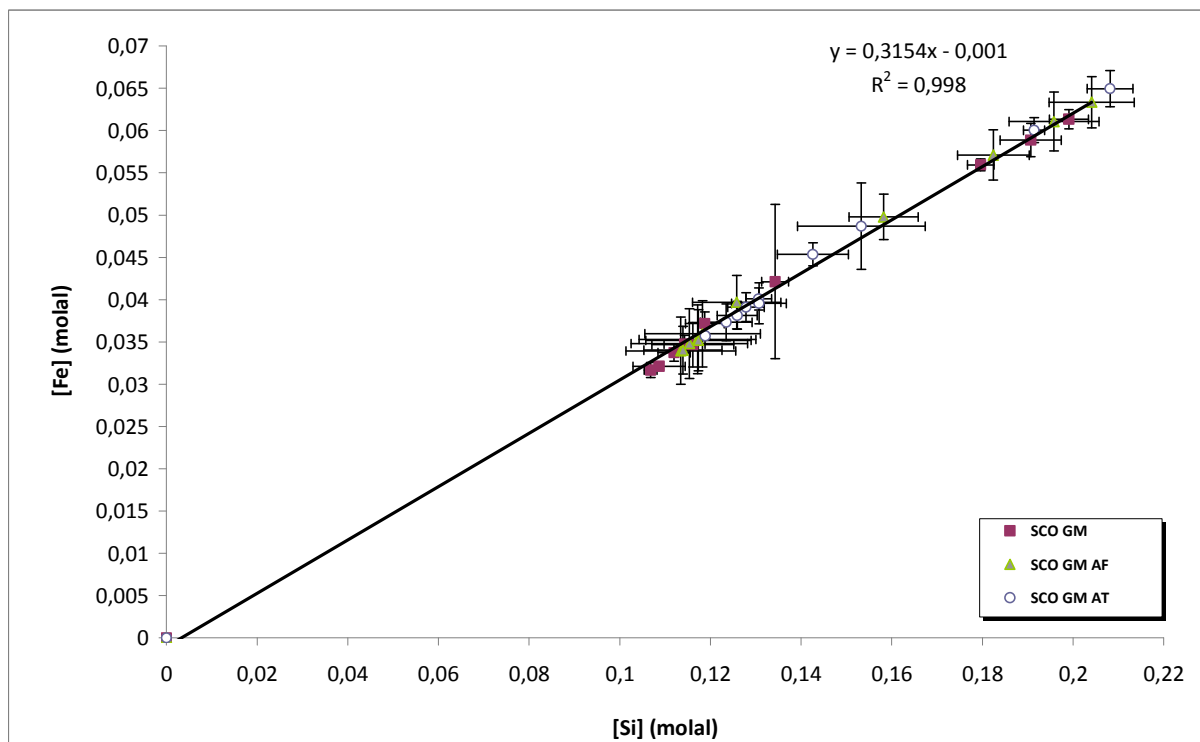


Figure 5.a

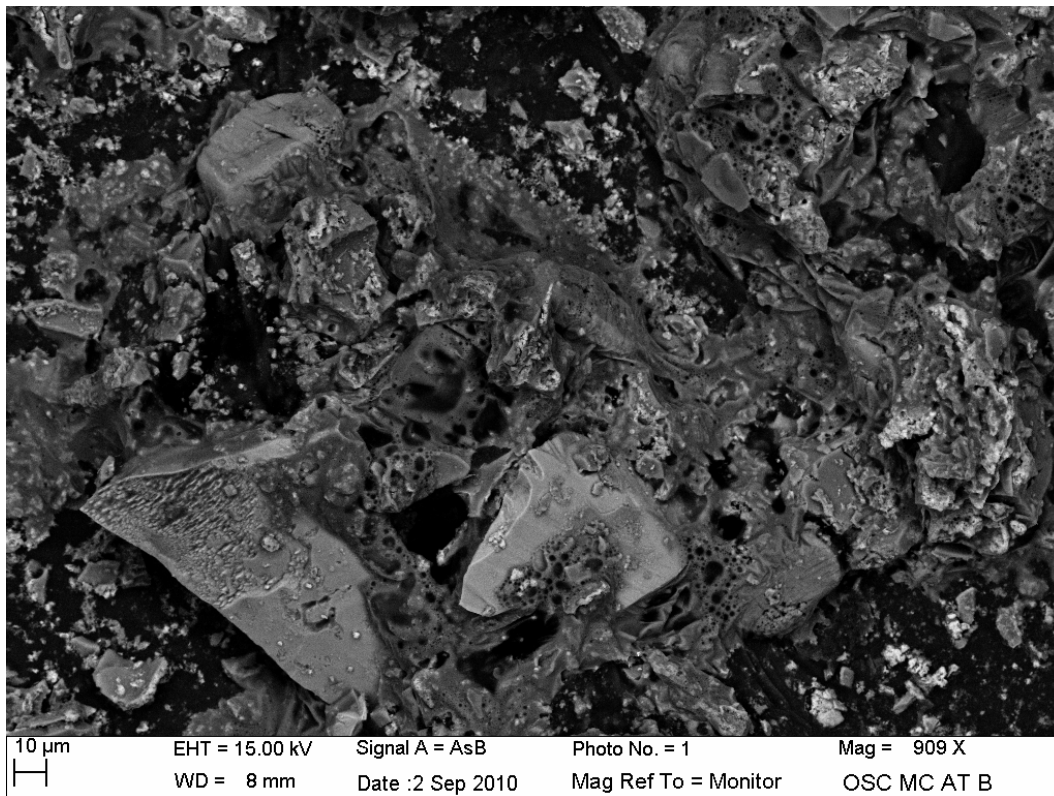


Figure 5.b

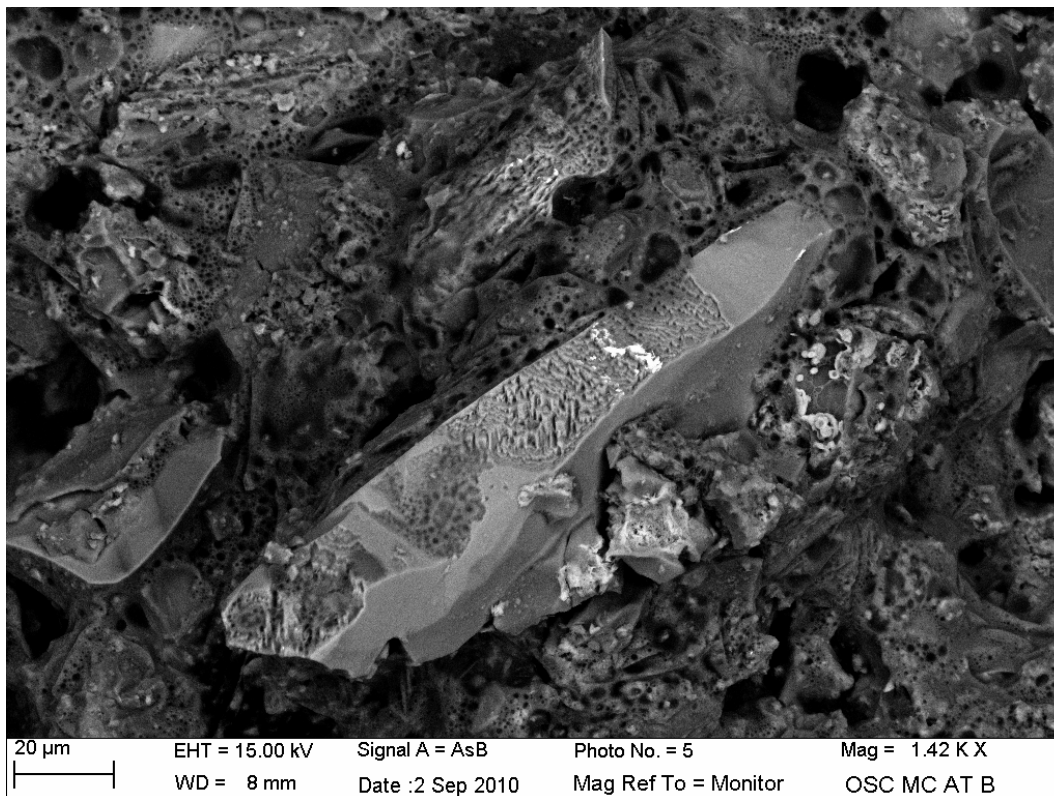


Figure 6.a



Figure 6.b



Figure 6.c



Figure 7.a

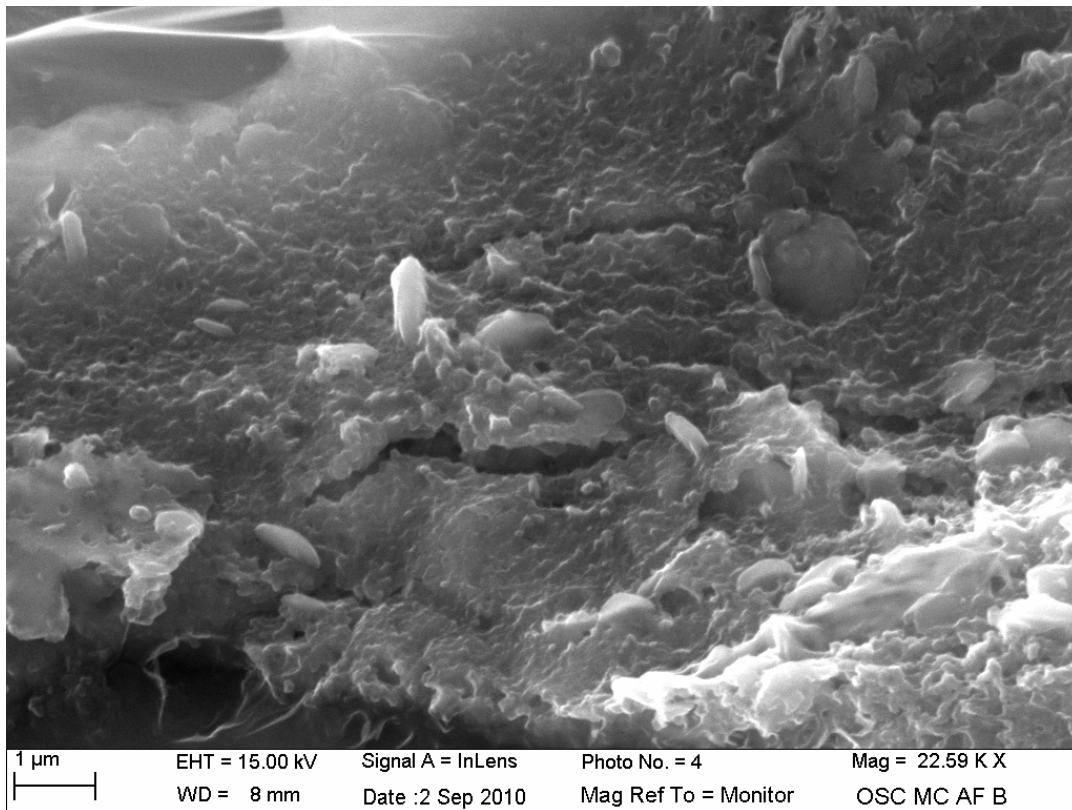


Figure 7.b

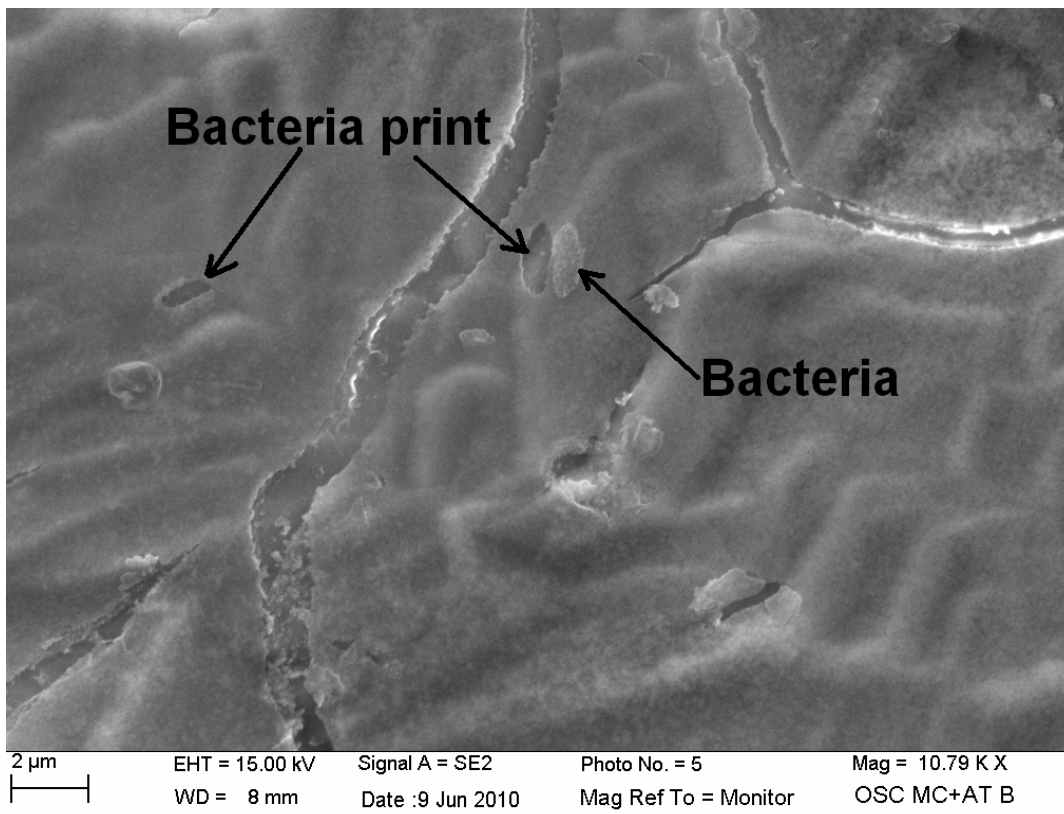


Figure 8.a

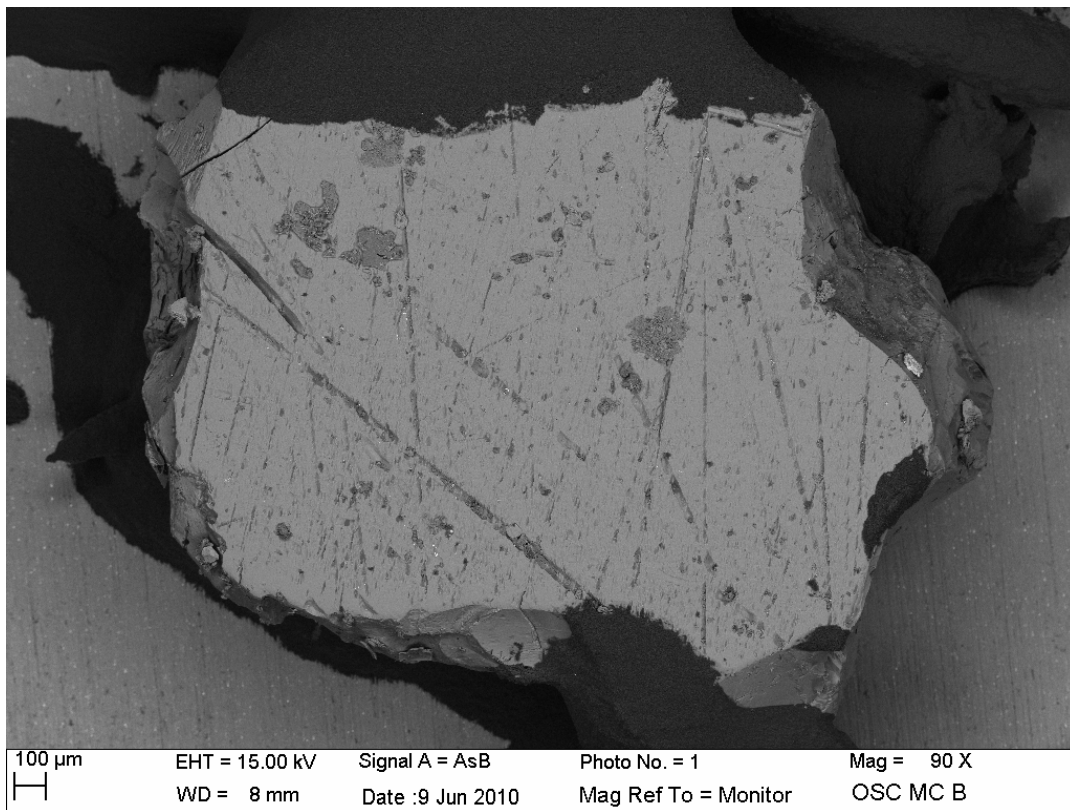


Figure 8.b

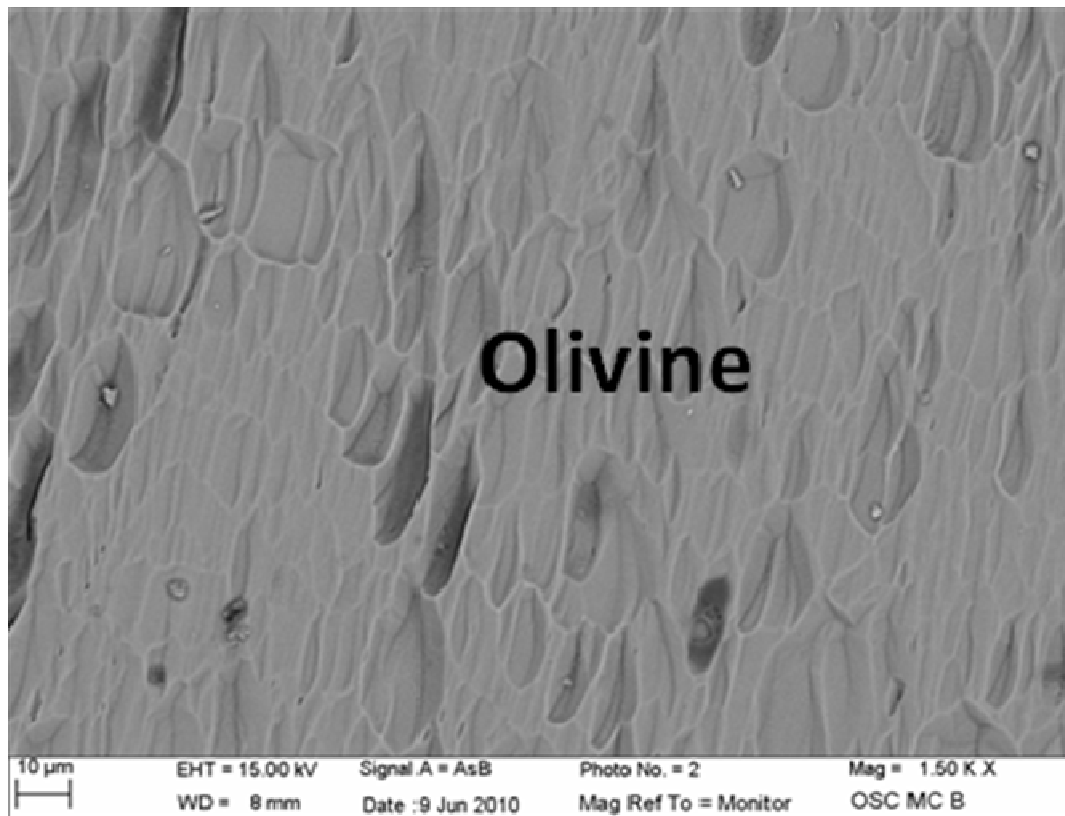


Figure 8.c

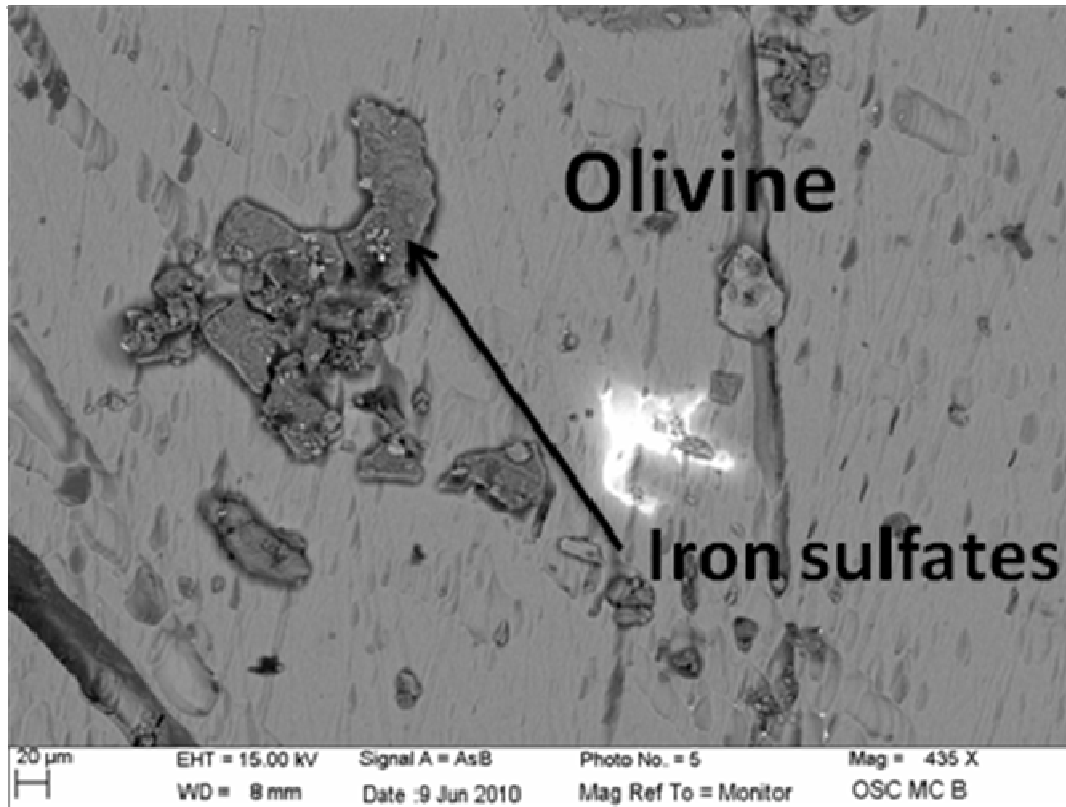


Figure 8.d

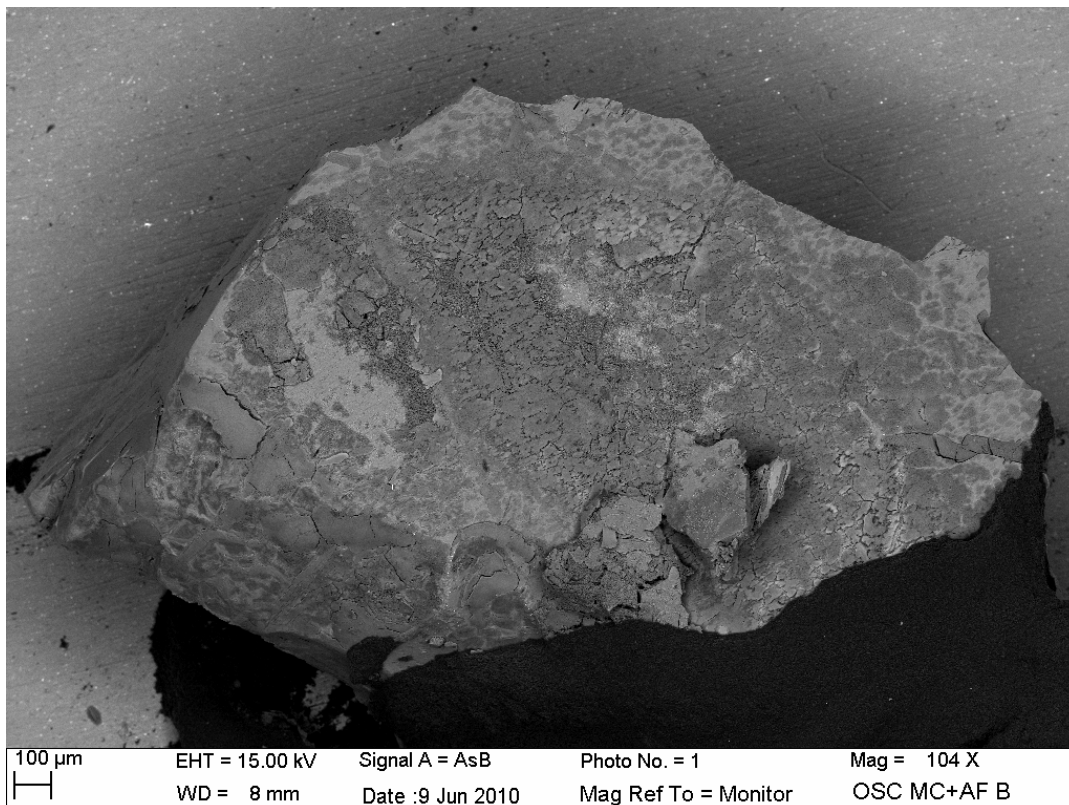


Figure 8.e

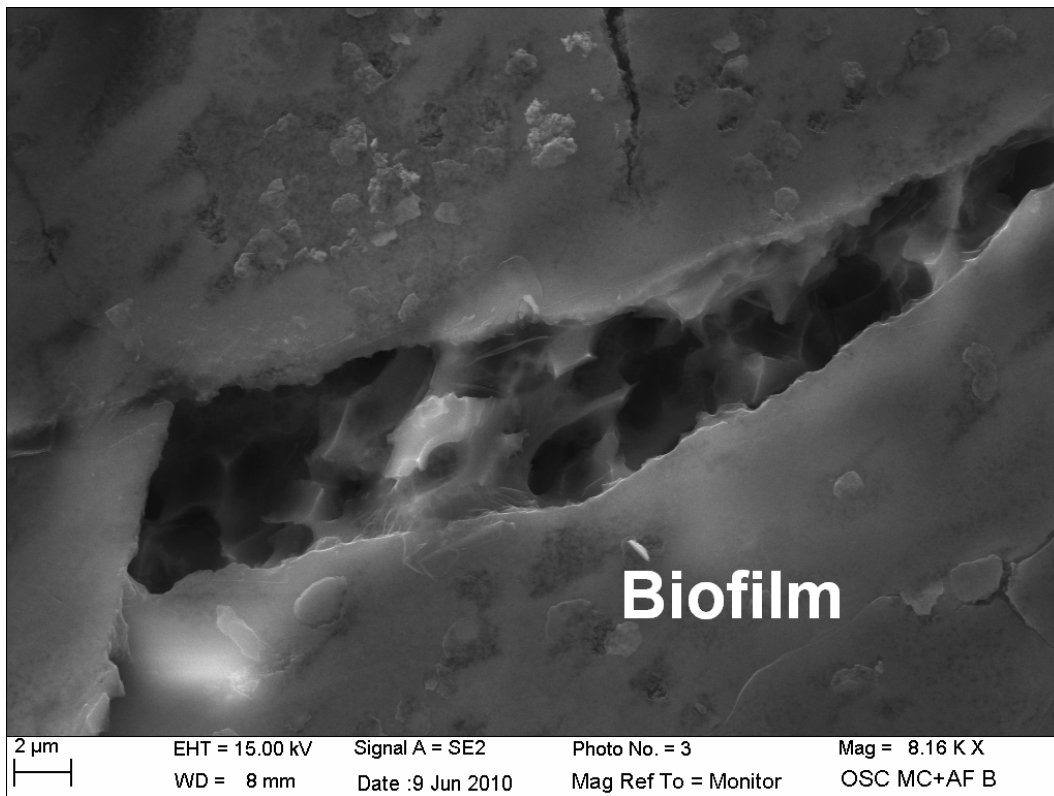


Figure 8.f

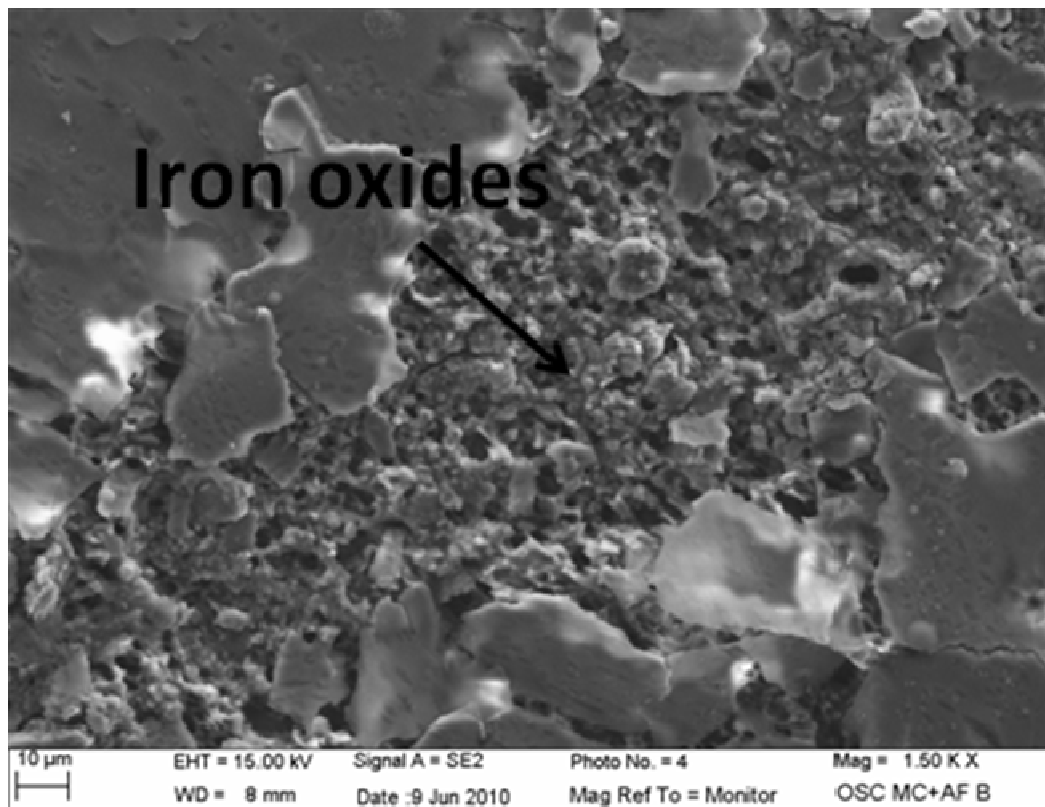


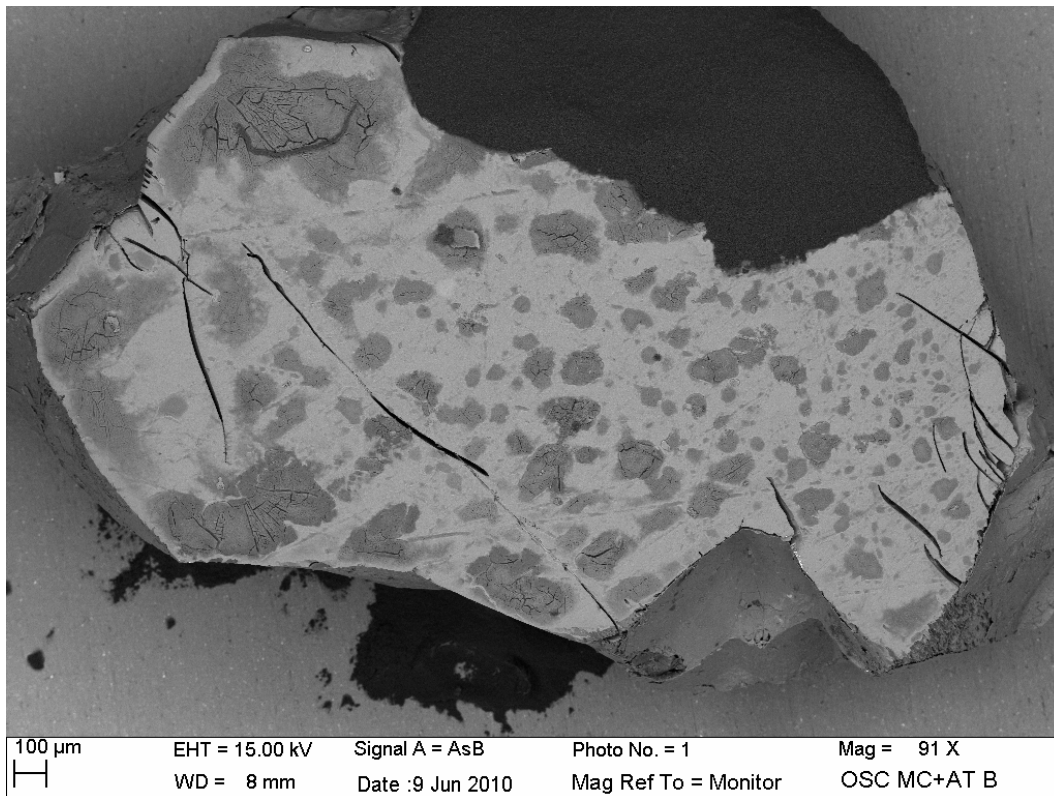
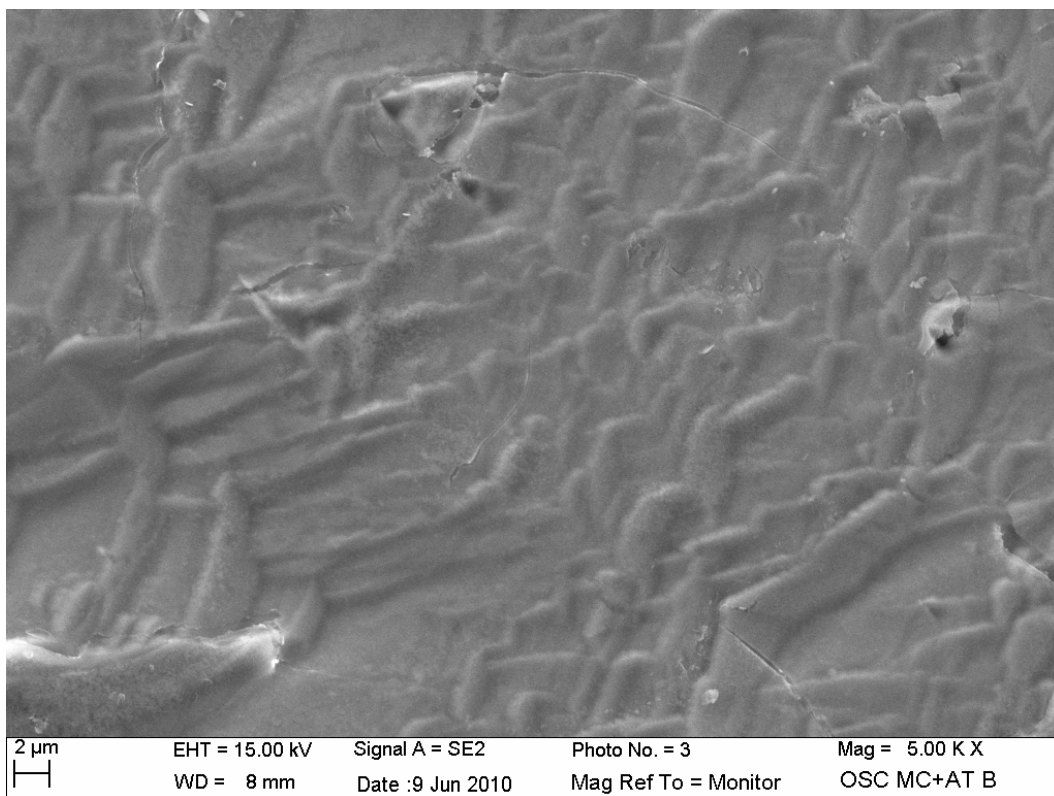
Figure 8.g**Figure 8.h**

Figure 8.i

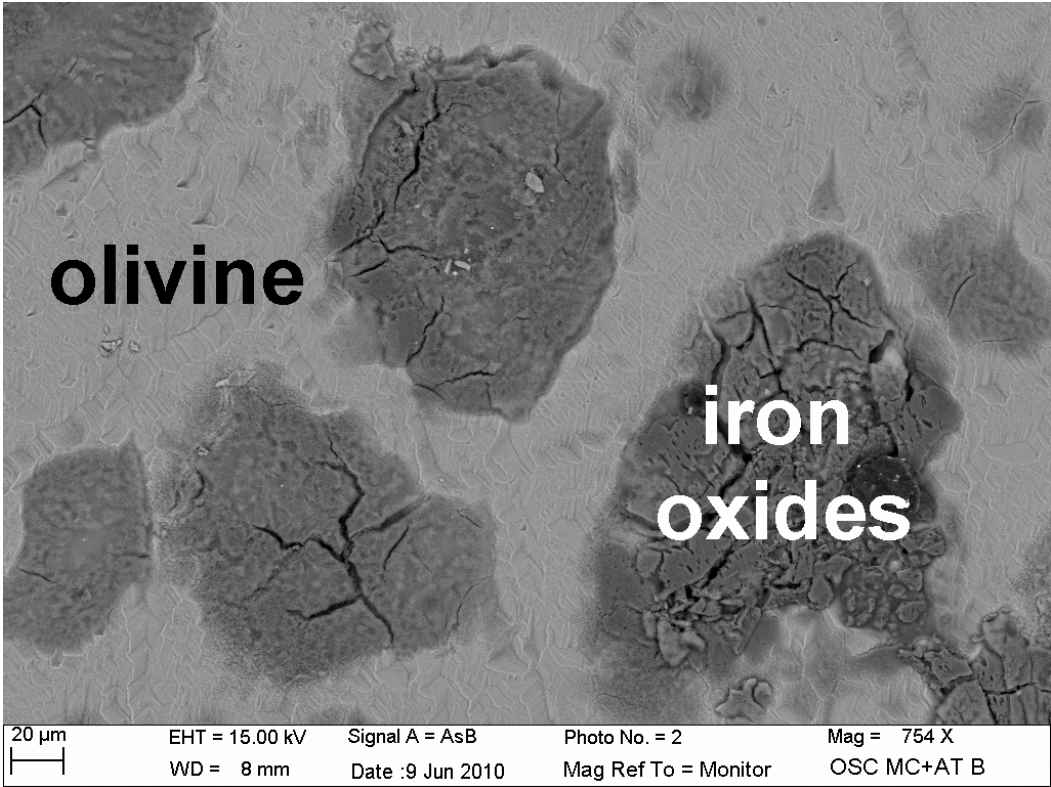


Figure 9.a

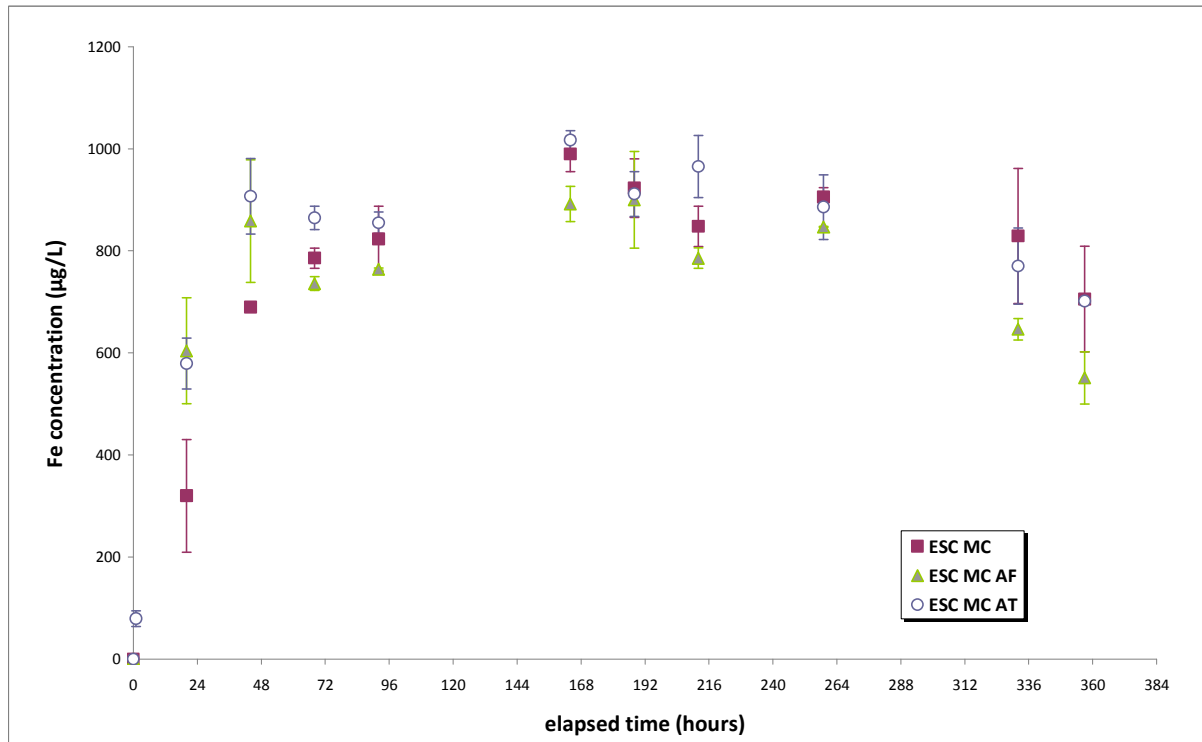


Figure 9.b

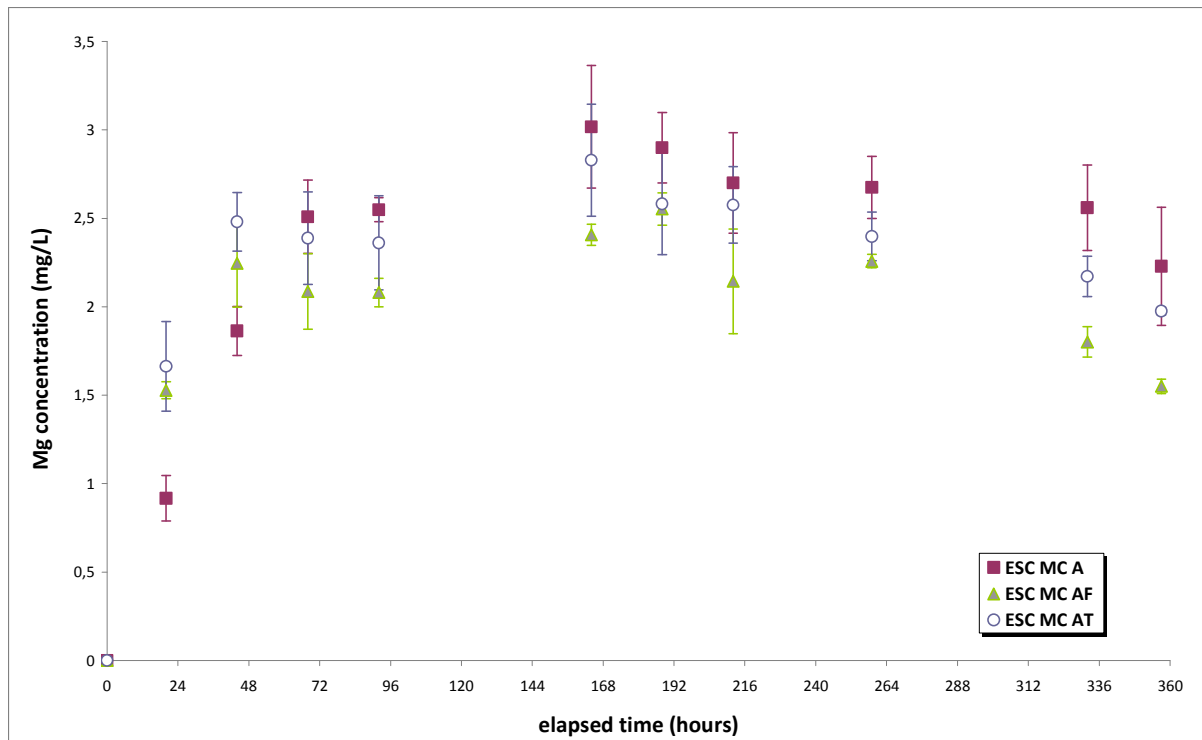


Figure 9.c

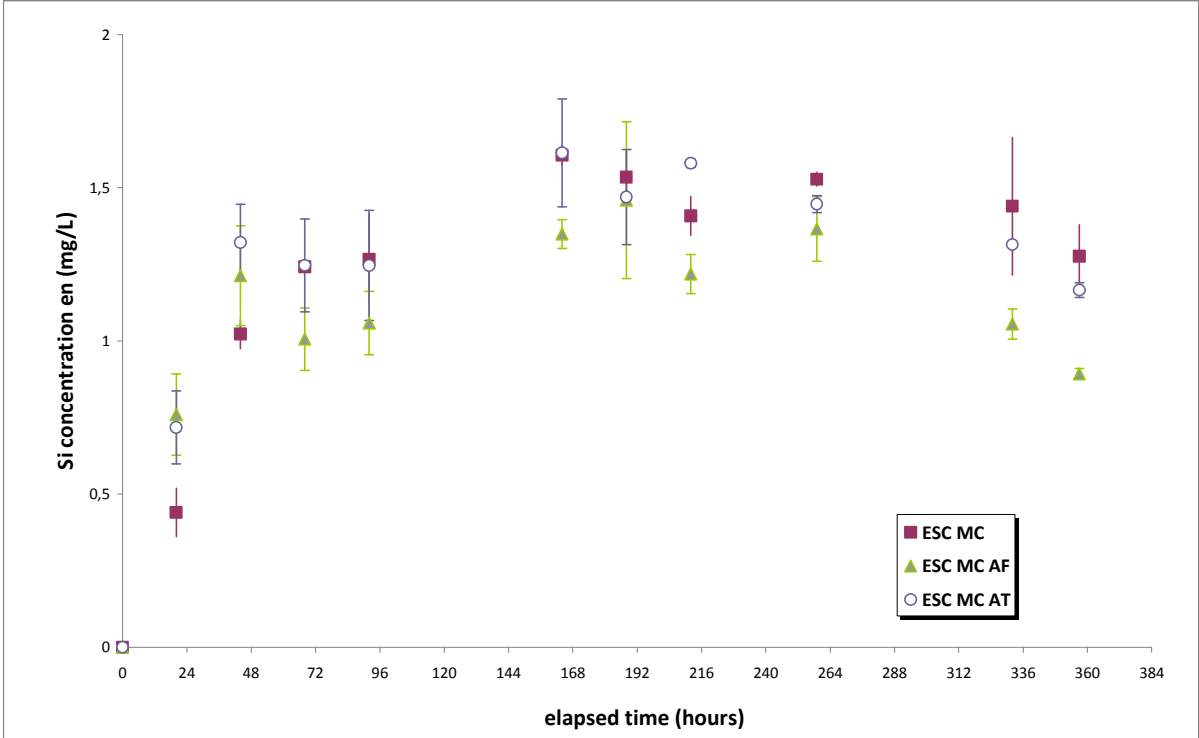


Figure 10.a

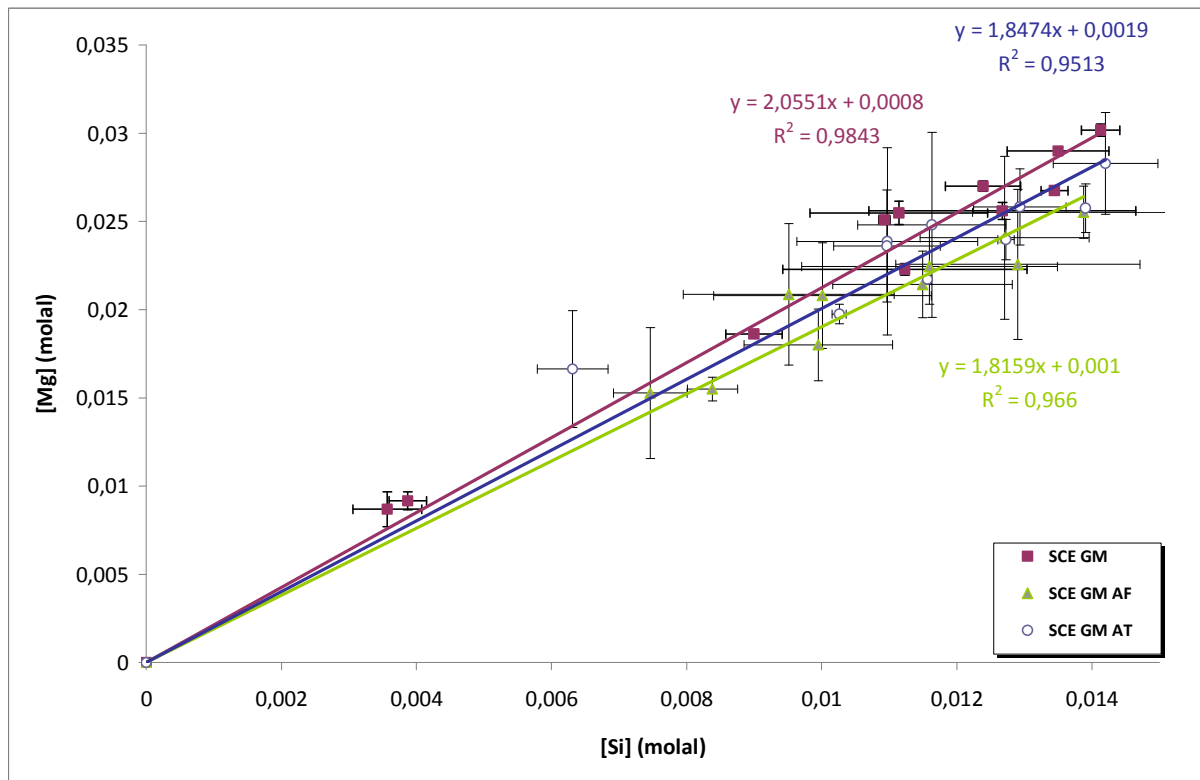


Figure 10.b

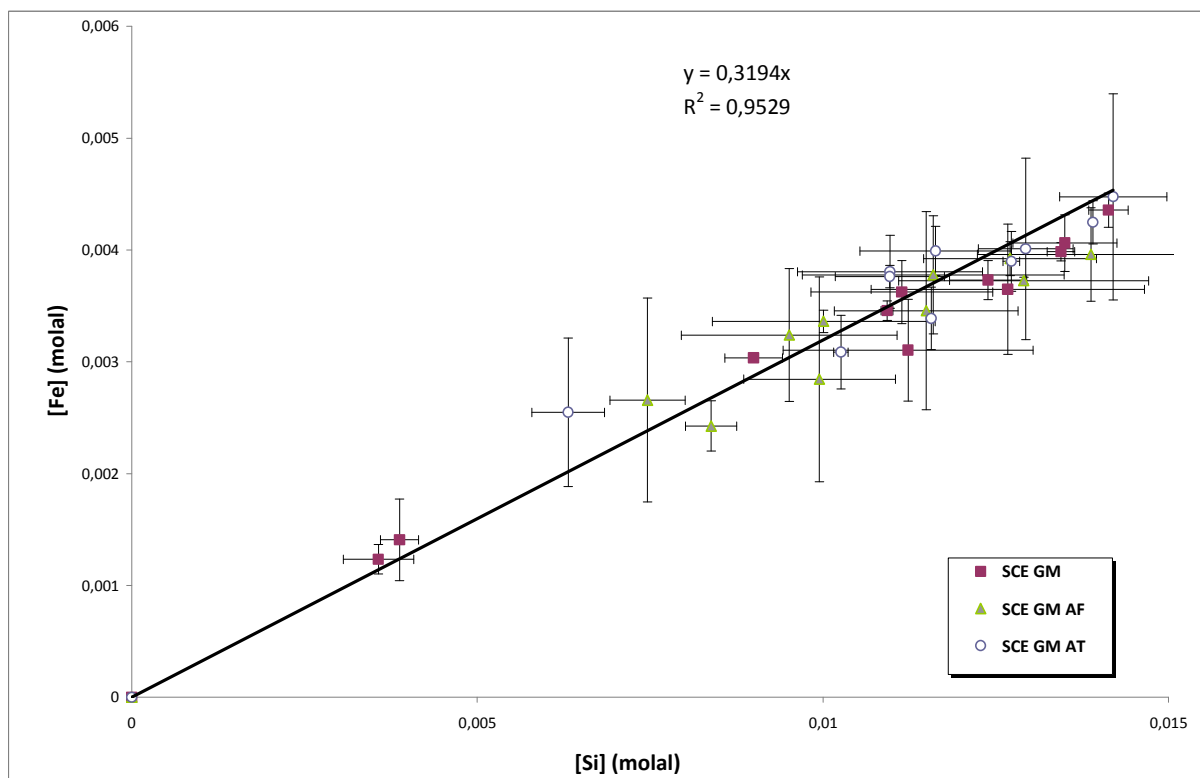


Figure 11.a

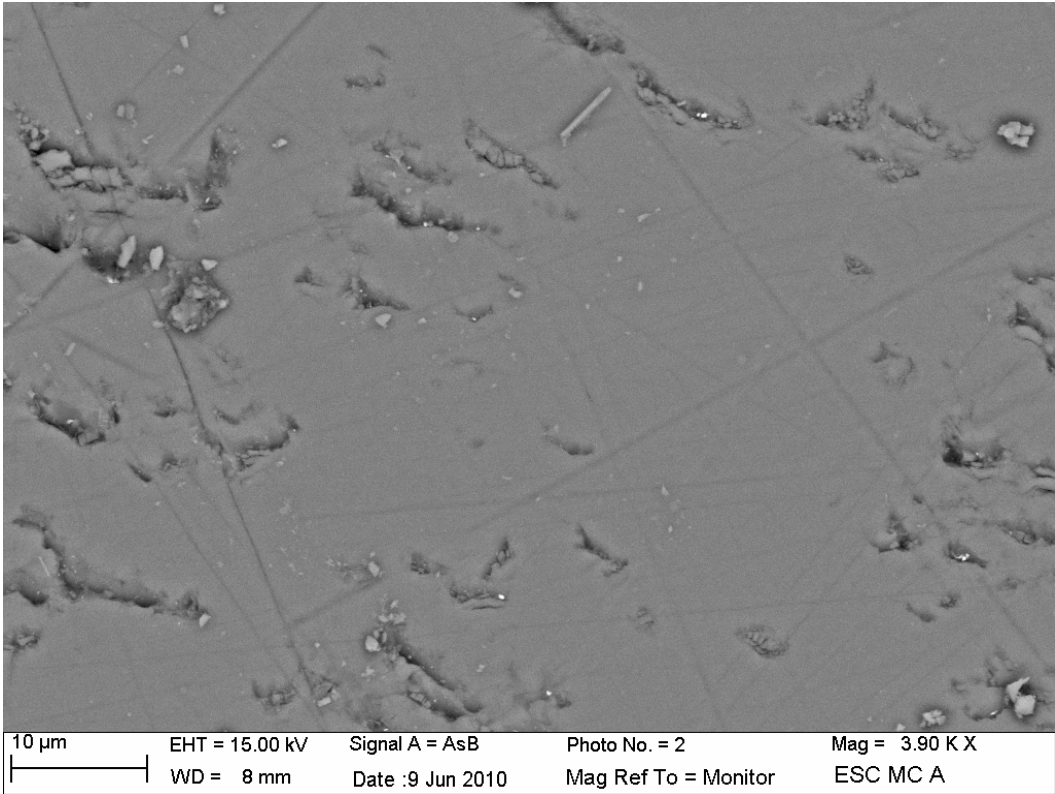
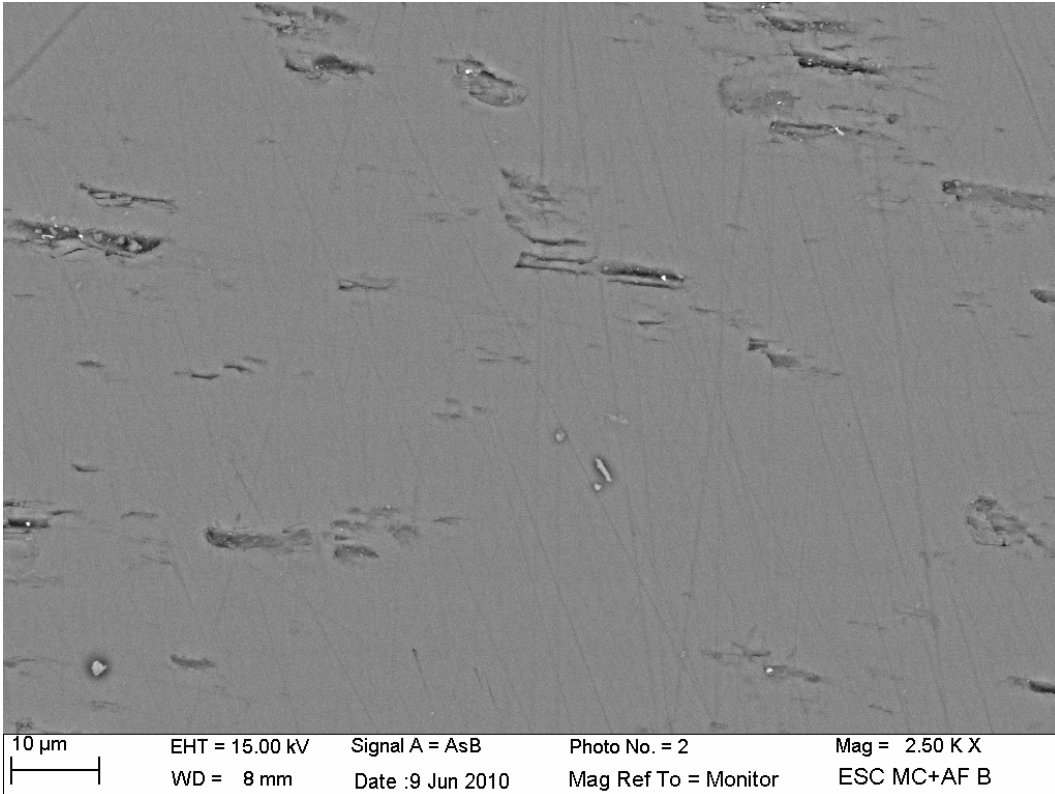


Figure 11.b



4.2. Influence des bactéries oxydant le fer et le soufre sur l'altération de matériaux chondritiques

4.2.1. Introduction

La seconde partie de ce travail concerne l'altération et la bioaltération à $\text{pH} \approx 2$ de l'analogue de chondrite à enstatite synthétisé en piston cylindre au cours de ce travail de thèse. Les cinétiques de dissolution des phases principales de la chondrite : FeS, alliage Fe-Si (synthétisé dans un système de lévitation) et enstatite (résultats présentés dans la partie précédente) ont également été étudiées et sont présentés dans l'article . Les résultats sur phases séparées montrent que les dissolutions biotique et abiotique de la troilite sont plus rapides que celles de l'enstatite et de l'alliage Fe-Si. Par contre, lors de la dissolution de l'analogue, la troilite se dissout bien plus lentement que dans les expériences sur phases séparées alors que l'enstatite se dissout plus vite. Le ralentissement dans le cas de la troilite est expliqué par la dissolution rapide des monosulfures oldhamite CaS et niningerite MgS qui entraînent une saturation en sulfure de la solution. La dissolution plus rapide de l'enstatite traduit probablement une silice moins passivante dans les expériences sur l'analogue que sur l'enstatite pure. La présence d'une phase mineure pré-existante de SiO_2 dans la chondrite pourrait avoir facilité la nucléation de la silice issue de la dissolution, limitant ainsi la formation d'une couche passivante. La présence d'ions sulfure ou sulfate dans le milieu d'altération de l'analogue a aussi été susceptible de modifier les caractéristiques des couches de silice. Ces résultats nous rappellent que la prédiction quantitative des cinétiques de dissolution d'un assemblage multiphase exigera une très bonne connaissance des états de surface de tous les minéraux impliqués.

La dissolution de l'alliage Fe-Si se révèle être non stoechiométrique que ce soit en conditions biotiques ou abiotiques. Ce résultat s'explique notamment par la formation d'une couche de silice à la surface de l'échantillon provoquée par l'oxydation du silicium de l'alliage. Par contre, aux échelles de temps de ces expériences, le fer métallique de l'alliage n'est visiblement oxydé qu'en conditions biotiques. Comme nous l'avons vu précédemment dans les expériences avec l'olivine, l'oxydation du fer par la souche bactérienne *A. thiooxidans* est inattendue. Le mécanisme d'oxydation mis en jeu reste encore inconnu mais pourrait impliquer des espèces intermédiaires produites par *A. thiooxidans*.

Les deux souches bactériennes ont montré de l'activité biologique, en particulier la formation de biofilms, lors des expériences sur l'analogue de chondrite à enstatite. Ces bactéries ont donc pu utiliser la météorite reconstituée comme un substrat pour une certaine forme de développement. Ces bactéries ont dans tous les cas accéléré les cinétiques de dissolution de la chondrite et de ses phases principales prises séparément. La situation est donc différente de celle de l'olivine où ces micro-organismes induisaient un ralentissement. Il est possible que l'oxydation du fer (0), du fer (II) et des ions sulfures explique l'accélération. La passivation partielle provoquée par les oxydes/hydroxydes de fer proposée dans le cas de l'olivine serait dans le cas de la chondrite plus que compensée par l'oxydation accrue du sulfure en sulfate permettant d'abaisser l'activité des sulfures en solution et augmentant ainsi leur dissolution et par la corrosion de l'alliage Fe-Si accrue en présence de bactéries au métabolisme oxydant.

4.2.2. Publication soumise a Chemical Geology

ALTERATION OF REDUCED CHONDRITIC MATERIAL BY IRON AND SULPHUR OXIDIZING BACTERIA

Caroline AVRIL¹, Valérie MALAVERGNE^{1*}, Eric D. VAN HULLEBUSCH¹, Stephan BORENSZTAJN², Fabrice BRUNET³, Jérôme LABANOWSKI⁴, Louis HENNET⁵ and François GUYOT^{6,7}

¹ Université Paris-Est, Laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE), EA4508, 5 boulevard Descartes, 77454 Marne-la-Vallée Cedex 2, France.

² Laboratoire d'Interface et Systèmes Electrochimiques, UPR15 CNRS, 4 place Jussieu 75252 Paris, France.

³ ISTerre, CNRS – Université Joseph Fourier, Maison des Géosciences, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France.

⁴ Université de Poitiers, Laboratoire de Chimie et Microbiologie de l'Eau, UMR CNRS 6008, 40 avenue du recteur Pineau, 86022 Poitiers, France.

⁵ Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, UPR 3079 CNRS et université d'Orléans, 1d avenue de la recherche scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France.

⁶ IMPMC UMR 7590, UPMC, 4 place Jussieu 75005 Paris, France.

⁷ Université Paris Diderot, IPGP, 1 rue Cuvier 75005 Paris, France

*Corresponding author: Valerie.Malavergne@univ-mlv.fr

Tel : +33 1 49 32 90 36 ; Fax +33 1 49 32 91 37

Abstract = 296 words

Main text = 4233 words

4 Tables

10 Figures

ABSTRACT

Alteration of a synthetic enstatite chondrite and of its three separated main mineral phases, troilite, Fe-Si alloy and enstatite, was investigated under acidic conditions (pH ~ 2) using batch reactors under biotic and abiotic oxic conditions. Iron oxidizing bacteria (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) and sulfur oxidizing bacteria (*Acidithiobacillus thiooxidans*), were individually inoculated above sintered or powdered minerals. Samples were characterized before and after alteration using scanning electron microscopy. The compositions in major and trace elements of the filtered leachates recovered from the experiments were analyzed by ion coupled plasma atomic emission spectroscopy for various run durations.

Under both biotic and abiotic oxic conditions, troilite dissolves faster than Fe-Si alloy and enstatite when separated phases are considered ($\sim 3 \times 10^{-10}$ mol/cm²/s for troilite, $\sim 5 \times 10^{-11}$ mol/cm²/s for Fe-Si alloy and $\sim 1 \times 10^{-13}$ mol/cm²/s for enstatite). The surfaces of FeS, FeSi, enstatite and monosulfide submitted to alteration in the enstatite chondrite analogue were estimated. Finally the calculated dissolved concentrations of Fe, Mg, Si were estimated using dissolution data obtained on separated mineral phases and then compared with concentrations actually measured in the alteration leachates of the synthetic chondrite. We found that dissolution of troilite is slower in the multiphasic assemblage than predicted using separated phases data whereas dissolution of enstatite is faster.

Oxidation of silicon from the Fe₈₂Si₁₈ alloy to silica occurred in all experiments whereas iron oxidation was evidenced only in presence of the two bacterial strains. When the synthetic chondrite was used as a mineral substrate, iron and sulphide oxidizing bacterial strains showed some activity leading particularly to biofilm formation. These bacteria have also been shown to increase the dissolution rates of the synthetic chondrite sample and of its major separated phases. This acceleration is proposed to be related to iron(0), iron(II) and sulphide oxidation which are faster in presence of bacteria.

KEY WORDS

Fe-oxidizing bacteria ; bioalteration ; Enstatite chondrite ; Fe-Si alloy ; troilite ; enstatite

1. INTRODUCTION

Enstatite chondrites (EC) are among the most reduced materials found in the solar system. They could have played a key role as primitive materials to form the Earth and Mercury (Wänke and Dreibus, 1988; Javoy, 1995, Zolotov, 2011, Malavergne et al, 2010). EC belong to the only chondrite group which is isotopically identical to the Earth. This group also displays Earth-like redox characteristics (Javoy et al., 2010). As the EC represent one of the most reduced existing complex natural materials, it is interesting to study their alteration under the oxidizing conditions encountered on the Earth surface. The alteration of such meteoritic materials has been investigated in the present paper under Earth-surface like conditions, i.e., either in abiotic oxic conditions or in the presence of aerobic lithoautotrophic microorganisms (bacteria). This present study aims to give indications about the evolution of those rare materials at the Earth surface and hopefully will provide original data about oxidative alteration of complex highly reduced materials which is of interest in corrosion studies. Studying the aqueous alteration of EC will also give important information about the low temperature evolution of these potentially important planetary building blocks. Moreover, the search for specific signatures of their bio-alteration will be helpful for the astrobiological issue of detecting traces of life in such reduced materials. The present study first focus on Fe and S because these two elements are major constituents of EC. In order to better understand the multiphasic EC alteration, the three main EC forming minerals were studied individually : enstatite (San Carlos enstatite), FeS (troilite) and Fe-Si alloy, which were both synthesized separately (piston-cylinder and levitation apparatuses, respectively). All these minerals were submitted to aqueous alteration with or without bacteria. Numerous literature data exist about pyrite FeS₂ weathering (Singer and Stumm, 1970; Ehrlich, 1995; Toniazzo et al., 1996; Fowler et al., 1999; Gleisner and Herbert, 2002; Rodriguez et al., 2003; Crundwell, 2003; Gleisner et al., 2006; Brunner et al., 2008; Liu et al., 2008) and about troilite FeS weathering (Steger and Desjardins, 1978; Steger, 1982; Orlova et al., 1989; Thomas et al., 2000; Thomas et al., 2003; Chiriță and Descostes, 2006 ; Giavano et al., 2011). Despite the fact that there is no published studies on the bioweathering of EC, it was shown recently that iron can act as a source of energy for microorganisms from both iron meteorites and carbonaceous chondrites in aerobic and anaerobic conditions with possible implications for life on the early Earth (González-Toril et al., 2005; Gronstal et al., 2009).

As microorganisms can use different compounds like nitrogen, phosphorus, metals or sulfur as a source of electron or nutrients (Konhauser, 2007), it is expected that they are involved in natural alteration processes of fallen meteorites. A synthetic EC analogue with a simplified and well-defined composition and mineralogy was used in this study. Pure cultures of iron oxidizing bacteria (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) and of sulfur oxidizing bacteria (*Acidithiobacillus thiooxidans*), were used for the bioweathering experiments. The culture media were initially Fe and S-deficient in order to maximize the bacterial extraction of these elements from the starting solid material. Abiotic alteration was also systematically studied. All experiments were characterized before and after alteration using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction. Compositions in major and trace elements were analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) in filtered leachates recovered from different bioweathering experiments.

2. EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL PROCEDURES

2.1. Simplified CI chondritic glass

Analogues of EC were synthesized from a simplified devolatilized CI chondritic glass (Thibault and Walter, 1995). This glass (Table 1) was obtained using a vertical furnace (Gero HTRV).

Glass samples were prepared from powdered oxides and carbonates. The starting materials (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgCO_3 , and CaCO_3) were dried overnight, weighted, mixed in an agate mortar and placed in a platinum crucible. The crucible was placed in the high temperature furnace and heated up to 600°C in 2 hours. Temperature was held to 600°C for 1 hour to initiate decarbonation. The temperature was then increased up to 1650°C and maintained at this temperature for 2 hours in order to obtain a homogeneous liquid. The sample was then quenched by dipping the crucible bottom into water. The CI chondritic glass was dark grey and contained some SiO_2 and olivine crystals.

2.2. EC analogues

The synthesis of EC analogues was performed at 0.8 GPa and 1620°C (one hour) or 1350°C (160 hours) in a piston-cylinder apparatus (ENS-Paris, Fig. 1). Experimental details are given in Brunet et al. (2003). The simplified CI glass (74 wt.%) mixed with FeS (21 wt.%) and pure Si (5 wt.%) was used as starting material. These EC analogues were shown to

contain the main forming-minerals of E chondrites (Malavergne *et al.*, 2007) (Fig. 1a): enstatite (Fig. 1b), Si-rich kamacite (between 3 and 6 wt% of Si) (Fig. 1b, c, d), troilite, SiO₂ and monosulfides such as oldhamite or niningerite (Fig. 1c).

2.3. Enstatite

We used natural crystals of San Carlos enstatite (MgO = 32.5 wt%, FeO = 7.5 wt%, SiO₂ = 54.4 wt%, Al₂O₃ = 5.6 wt%) corresponding to the ideal formula (Mg_{0.85}Fe_{0.1}Al_{0.05}) (Si_{0.95}Al_{0.05})O₃. These minerals were carefully examined optically: their surface, inclusions, and internal cloudiness were inspected in order to select crystals without defects. Some of these crystals were crushed, sieved at 100 μm, washed with ultrapure ethanol and characterized by X-ray diffraction and Raman spectrometry. Specific surfaces of the powders measured by BET (Brunauer, Emmett and Teller method) yielded values of 0.55 m²/g.

2.4. FeS

Commercial FeS powder (Sigma-Aldrich 99.9 % purity) was used. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analyses confirmed the purity of the sample, particularly there was no oxygen contamination. Specific surfaces of the powders measured by BET yielded values of 0.43 m²/g. For some experiments (lesquelles?), FeS was sintered at 0.8 GPa and 1200°C (60 hours) from

2.5. Fe-Si alloy

Fe₈₂Si₁₈ alloy was synthesized using a levitation apparatus associated with a CO₂ laser heating. A mixture of metallic Fe and Si powders was used as starting material. The very first step of this synthesis consisted in the elaboration of pellets from this assemblage of powders. Parts of these pellets were partially melted in a large copper nozzle to obtain a rough spherical shape. During the second step, these spheres were placed in an aluminium nozzle in order to obtain a stable levitation. The last step was the melting of these levitated spheres during few minutes at 1800°C. In all steps, the levitation chamber was first evacuated and further filled with pure Ar (with less than 0.05 ppm O) in order to prevent oxidation of Fe or Si. All the laser heating levitation apparatus procedure is given in Hennet *et al.* (2006). Energy dispersive X-ray analyses (EDS) analyses performed in scanning electron microscopy (SEM) showed that these alloys contained no oxygen in contrast to Fe-Si samples obtained in previous

attempts with piston cylinder. Méthode pour calculer la surface de FeSi mis dans les manip d'altération.

2.6. Bacteria

Chemolithoautotrophic iron- and/or sulphur- oxidizing bacteria, *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A. ferrooxidans*) and *Acidithiobacillus thiooxidans* (*A. thiooxidans*) were used in the biotic experiments. These bacteria are considered to be good models of lithoautotrophic organisms contemporary of the first oxygenic phototrophic organisms (Cairns-Smith et al., 1992; Guiliani et al., 1997). They are known to play a role in the formation of acid mine drainage from sulfidic mine wastes (e.g. Toniazzo et al., 1996).

A. ferrooxidans (DSM 14882) was cultivated at 20°C and pH~2 and shaken at 100 rpm. *A. ferrooxidans* culture media consist of 0.2 g/L K₂HPO₄, 0.4 g/L (NH₄)₂SO₄, 0.4 g/L MgSO₄, 7H₂O, 8 g/L FeSO₄, 7H₂O, 1 mL/L solution of trace elements (from Stergar and Zagorc Koncan, 2002) (Table 2) and autoclaved, distilled water.

A. thiooxidans (DSM 14887) was cultivated at 20°C and pH~4.5 and shaken at 100 rpm. *A. thiooxidans* culture media consist of 0.3 g/L (NH₄)₂SO₄, 0.5 g/L MgSO₄, 7H₂O, 0.018 g/L FeSO₄, 7H₂O, 0.25g/L CaCl₂, 7H₂O, 10 g/L Na₂S₂O₃ sodium thiosulfate, 1 mL/L solution of trace elements (from Stergar and Zagorc Koncan, 2002) (Table 2) and autoclaved, distilled water.

The bacteria were separated from their culture media by successive filtrations. The culture media with bacteria was initially filtered using 10 µm pore size paper filter to separate out the iron hydroxide precipitates from the media and bacteria. The filtrate was collected and then, filtered again using an autoclaved 0.22 µm polycarbonate filter to collect the bacterial cells. This filter was flushed with several milliliters of distilled water to remove residual dissolved Fe from the bacterial cells. The polypropylene tube containing the filter with bacterial cells was placed in ultra sound water bath (Santelli et al., 2001). The tube solution was then examined by the Gram staining method for bacterial cells and for presence of iron precipitates.

2.7. Alteration experiments

Sample dissolution experiments were carried out in bioreactors shaken at 100 rpm during 10 - 15 days at 20°C (Fig. 2). Studied samples were mainly millimeter-sized polished

on one side. FeS powder (average grain size of 100 μm) was also used as starting material. In both cases, samples were placed in perforated polypropylene tubes which were added to 75 mL of solution in acid-washed and sterilised polycarbonate flasks. The solutions used for all biotic and abiotic experiments consisted of 84 mg/L NaHCO_3 , 132 mg/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and 17.4 mg/L K_2HPO_4 and filtered ultrapure water. The initial pH of the solution was adjusted to 2 units with dilute H_2SO_4 (Santelli et al., 2001). This medium was chosen because it provides trace of inorganic nutrients required by the lithoautotrophic microorganisms without severely complicating the solution chemistry in the dissolution experiments, i.e. it avoids most sulfates and phosphates precipitation. The growth media were initially Fe- and S-deficient in order to maximize the bacterial extraction of these elements from the studied samples.

2.8. Characterization and analytical procedures

2.8.1. Analyses of fluids

For each experiment made with FeS, $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ or synthetic EC, 5 mL of aqueous samples were collected periodically for 10 days using micropipette. Equivalent volume of fresh medium was added after sampling. Aqueous samples were filtered through a PTFE filter with a pore size of 0.22 μm and then analyzed by ICP-AES (Perkin-Elmer Optima 6300) for Mg, Fe and Si. The analytical uncertainties in the measurements were better than 7% based on repeated analyses of standard solutions and blank.

2.8.2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Recovered samples were oven-dried during 24-48 hours at 25°C. Then, they were fixed on an adhesive carbon support, carbon-coated, and studied by SEM (Ultra 55 ZEISS) operating at 15 kV. Qualitative and semi quantitative chemical analyses were acquired by energy dispersive X-ray analysis (Silicon Drift Detector, Bruker).

2.8.3. Thermodynamic and kinetic modeling

The aqueous iron, magnesium and silica concentrations served as input to the geochemical code CHESS, which used a thermodynamic database close to EQ 3-6 (van der Lee and De Windt, 2002). The CHESS code was used to model the release rates of iron and magnesium in all of our experiments for comparison with dissolution data from the literature. It was also used to model the interference effect of CaS and MgS on the FeS dissolution.

3. EXPERIMENTAL RESULTS

During abiotic and biotic experiments with FeS, Fe₈₂Si₁₈ alloy and synthetic EC, pH was stable between 2.2 and 2.3, in contrast to enstatite experiments.

3.1. Troilite, FeS

The iron concentrations of the solution of the troilite dissolution experiments are given in Fig. 3. The release of iron into the solution occurred quickly during the first 24 hours of the experiment. Then iron concentration stabilized at 35 mg/L corresponding to the dissolution of 34 wt% of troilite. We observed a slight decrease of the concentrations with time due to the dilution by addition of fresh culture medium. The initial troilite dissolution rate during the first hours was slower in abiotic experiment ($2.6(\pm 0.1) \times 10^{-10}$ mol/cm²/s) than in the biotic experiments with *A. ferrooxidans* ($3.4(\pm 0.1) \times 10^{-10}$ mol/cm²/s) and with *A. thiooxidans* ($4.6(\pm 0.1) \times 10^{-10}$ mol/cm²/s). SEM images of troilite surfaces (millimeter-sized sintered platelets) after 10 days of experiments are shown in Fig. 5. In abiotic samples, the surface was completely covered with a thick layer of secondary phases (Fig. 4a) likely made of iron oxides and/or hydroxides (Fig. 4b). Iron phosphates also precipitated onto the surface (Fig. 4c). After bioweathering with *A. ferrooxidans*, sample surface was clean and no secondary phases were observed (Fig. 4d). After bioweathering with *A. thiooxidans*, samples were partially covered by patches of iron sulfates (Fig. 4e-g).

3.2. Fe₈₂Si₁₈ alloy

Fe and Si concentrations in the Fe₈₂Si₁₈ alloy alteration solutions are given in Fig. 5. These concentrations increased during the first 167 hours and then slowly decreased until the end of experiments. As mentioned previously, this slight decrease with time was due to the dilution by addition of fresh medium compensating for the periodic 5 mL sampling. The Fe and Si concentrations in the solution were higher in biotic experiments. Fe₈₂Si₁₈ alloy dissolution rate during the first hours was slower in abiotic experiments ($4.1(\pm 0.1) \times 10^{-11}$ mol/cm²/s) than in the biotic ones with *A. ferrooxidans* ($4.5(\pm 0.1) \times 10^{-11}$ mol/cm²/s) and with *A. thiooxidans* ($7.6(\pm 0.2) \times 10^{-11}$ mol/cm²/s) (Fig. 5). These dissolution rates were calculated assuming that the sample surface area corresponds to its geometrical surface. Dissolution of Fe₈₂Si₁₈ alloy was not stoichiometric in all experiments. [Fe]/[Si] ratio was about two times larger than the stoichiometric one ([Fe]/[Si] = 4.4) (Fig. 6) indicating preferential Fe dissolution. SEM images of the surfaces of Fe₈₂Si₁₈ alloys recovered after 14 days from the

different experiments are shown in Fig. 8. In abiotic conditions, the surface was completely covered with a SiO_2 layer (Fig. 7a) along with $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{15}$, which was Si-depleted compared to the initial alloy (Fig. 7b). After bioweathering with *A. ferrooxidans* and with *A. thiooxidans*, the sample surface was only partially covered by an SiO_2 layer (Fig. 7c) like in abiotic experiment. There were also some tiny iron phosphates, which were not stable under the electron beam, at the surface of this layer (Fig. 7d). Under the SiO_2 layer, iron oxides and/or hydroxydes formed (Fig. 7e) with *A. ferrooxidans*. These iron oxides occurred as patches (~80 μm in diameter) with *A. thiooxidans* (Fig. 7f).

3.3. EC analogue

The Fe, Mg and Si concentrations in synthetic EC alteration solutions are given in Fig. 8. These concentrations increased quickly during the first 167 hours and then slowed down but kept increasing until the end of the experiment. The release of Mg, Fe and Si in the solution was larger in biotic experiments than in abiotic ones and was faster in presence of *A. thiooxidans* than with *A. ferrooxidans* with a well-pronounced effect for Mg release. $[\text{Mg}]/[\text{Si}]$ and $[\text{Fe}]/[\text{Si}]$ ratio during synthetic E-chondrite experiments are shown in Fig. 9. Compared to EC composition ($[\text{Mg}]/[\text{Si}] = 0.93$), Mg was released preferentially compared to Si, especially in biotic alteration experiments with *A. thiooxidans* ($[\text{Mg}]/[\text{Si}] = 12.6$) and, to a lesser extend with *A. ferrooxidans* and abiotic ones ($[\text{Mg}]/[\text{Si}] = 3.6$) (Fig 9a). A remarkable characteristic of alteration experiments with the EC analogue was the very low amount of Fe released into the solution. $[\text{Fe}]/[\text{Si}]$ ratios were of 0.007 in abiotic experiment and of 0.005 in biotic ones (Fig 9b). $[\text{Fe}]/[\text{Si}]$ ratios in the solution were hundred times smaller than in the EC solid sample ($[\text{Fe}]/[\text{Si}] = 0.5$). SEM images of the surfaces of synthetic EC recovered after 14 days from the different experiments are shown in Fig. 10. In all experiments, monosulfides (Mg,Fe,Ca)S were no longer present (Fig. 10a). In those dissolution holes, tiny globules of iron oxides and needles of iron and magnesium sulfates (Fig. 10b, Fig. 10d and Fig. 10h) formed. In the abiotic experiments, the surface of Fe-Si alloy seemed to be unchanged and still contained 82 wt % of Fe in contrast to the biotic experiments where the Fe-Si alloys were altered into iron oxides and/or hydroxides (Fig. 10c). The tiny globules of iron oxides and/or hydroxides were bigger in biotic experiments than in abiotic ones (Fig. 10e and Fig. 10g). Patches of iron oxides were observed at the surface of the Fe-Si alloys (Fig. 10f).

4. DISCUSSION

4.1 Features common to biotic and abiotic experiments

Under both biotic and abiotic conditions on separated mineral phases, troilite dissolved faster than the two other major phases in the EC analogue: $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ alloy and enstatite (Table 3). The dissolution curve of the troilite powder could be modeled using the Chess code (Fig. 3) yielding a constant rate of 5×10^{-11} mol/cm²/s at pH 2.2. Thomas et al. (2000) have shown that for similar pH and temperatures, troilite dissolution rates were of more than 10^{-8} mol.cm⁻².s⁻¹ which is 10^2 times faster. This difference could be due to differences in oxygen concentration between this study and the ones of Thomas et al. (2000) who used deoxygenated solution obtained by purging with Ar.

Dissolution of $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ alloy was not stoichiometric in both biotic and abiotic experiments. This is consistent with the precipitation of SiO_2 onto the alloy surface (Fig. 7), which combined to the low amount of $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ alloy dissolution yields to non-stoichiometric elemental ratios in solution. SiO_2 precipitation during Fe-Si alloy dissolution has already been characterized in previous studies (Ban et al., 1979). It is due to oxidation of silicon from the alloy which occurs abiotically or in presence of bacterial strains.

The expected releases of Mg, Fe and Si from the EC analogue in the solution were calculated from the dissolution rates measured on each separated major phase of the E chondrite (i.e. enstatite, metal, sulfide) using the same experimental setup (Fig. 9). Using SEM images of the altered samples, we determined the surfaces of FeS, Fe-Si alloy, enstatite and monosulfide submitted to alteration in the EC analogue (Table 4). The software performed binarization of the image of the surface relative to the image of one particular phase and next calculated the percentage of pixels obtained in this phase relative to the total surface. Then from the dissolution kinetics measured in single phase experiments, we deduced step-by-step how much Fe, Mg and Si should be dissolved in the multiphase assemblage. Finally the concentrations thus calculated were compared with the actually measured concentrations.

The aqueous Mg and Si concentrations after EC analogue dissolution were larger than expected, in contrast to the Fe concentrations which were much smaller, by a factor of six hundred than predicted by the relative abundances of each phase present in the analogue. A first explanation could be sought in relation with the very fast dissolution of the monosulfide phases of the analogue. . Indeed, modeling troilite dissolution in presence of a monosulfide such as MgS results in slowing down the FeS dissolution rate by two orders of magnitude.

This is not sufficient, however, to understand the single phase vs multiphase results since our experiments gave a difference in rates by ten orders of magnitude. Therefore, the slow down of troilite dissolution in the EC analogue when compared with the dissolution rate of a pure FeS phase has to be ascribed to more complex kinetic phenomenon. A discrepancy between BET specific surfaces (used in pure FeS dissolution experiments) and geometric surfaces (used for evaluating FeS dissolution rate in the multiphase sample) could explain part of the gap but it is unlikely to account for the observed ten orders difference.

By contrast, the Si and Mg concentrations obtained from the synthetic EC dissolution showed that the dissolution of enstatite was much faster in experiments conducted on pure enstatite. This phenomenon might be due to structural differences in the SiO₂ phases between the two experiments. In the case of pure enstatite, the slow dissolution could tentatively be attributed to the formation of a silica passivating layer as it has been regularly reported in literature for different minerals (e.g. Siegel and Pfannkuch, 1984 ; Kakizawa et al., 2001 ; Kodama et al., 2008 ; Dopson and Lövgren, 2009 ; Daval et al, 2009). In the presence of sulphide and/or sulphate ions, the silica layers might change its properties and thus may prevent passivation. This change was visible in the case of *A. thiooxidans* which would be accounted for by a possible significant role of sulphate ions in the structure of the silica layer. The presence of a pre-existing SiO₂ phase in the synthetic EC might also have facilitated SiO₂ nucleation and stopped the formation of a silica passivation layer at the surface of enstatite.

Further structural studies of FeS and enstatite surfaces in both separated phases and multiphase samples should be done in the future for interpreting that phenomenon

4.2. Differences between biotic and abiotic experiments

Bacterial activity (i.e. turbidity in the medium, biofilm and cells observed on the mineral surfaces) was observed in the EC experiments inoculated with *A. ferrooxidans* and *A. thiooxidans*. As the alteration solutions were chemically very simple and depleted in iron and sulphur, it shows that the two bacterial strains were able to sustain some metabolic activity using a complex mineralogical assemblage like the one found in enstatite chondrites as energy source. In Fe₈₂Si₁₈ alloy experiments, biofilms might have been hidden under or within the thick silica layer. In troilite experiments, biofilms were certainly very thin and fragile and

were thus lost when samples were recovered. There are still no published data on biotic troilite dissolution in presence of *Acidithiobacillus thiooxidans* and/or *Acidithiobacillus ferrooxidans*. However, Giaveno et al. (2011) showed that archaeas from *Sulfolobales* genus could dramatically speed up the dissolution kinetic of troilite at 65°C over a 70 days experiment. In parallel, several studies have shown that in presence of *thiobacillus spp* bacteria, dissolution rate of pyrite is faster than in their absence (Olson, 1991; Gleisner and Herbert, 2002; Gleisner et al., 2006). This phenomenon has been tentatively related to local pH increase by bacterial action at the pyrite surface (Gleisner et al., 2006). A similar effect could account for the results of the present study.

Iron oxidation at the surface of the Fe₈₂Si₁₈ alloy was observed in presence of the two bacterial strains. The presence of iron oxides/hydroxides in biotic experiment with *A. ferrooxidans* and the presence of patches of iron oxides/hydroxides with *A. thiooxidans* showed that some oxidation occurred whereas these phases were absent or negligible in the abiotic case. Oxidation of iron from the Fe₈₂Si₁₈ alloy by *A. thiooxidans* was not expected : this bacterial strain might oxidize iron using intermediate reactive species possibly in Fenton-like reactions. Furthermore, *A. thiooxidans* was not supposed to grow in absence of a sulphur source. This might be due to a sulfur-stock present in the inoculated bacteria. Oxidation of metallic iron by *A. ferrooxidans* was already reported in the literature (e.g. Magnin et al., 1994).

With the three starting materials used in this study, sulfates were mostly, although not exclusively, observed in experiments with *A. thiooxidans*, which is consistent with the reported metabolism of this bacterial strain. Formation of iron sulphate patches, observed at the surface of FeS was consistent with preferential localization of bacteria on defaults at the surface (Ann and Friedman, 2000). Upon alteration of the EC analogue by *A. thiooxidans*, the presence of Mg led to the formation of Mg-Fe bearing sulphates. The texture of this sulphate indicated that it was probably an Mg-Fe bearing jarosite. Jarosite is also predicted to precipitate according to the thermodynamic modeling of the solution by Chess. The filamentous texture of this possible jarosite associated to coccoid-shaped iron oxides/hydroxides (Fig 10c,e,i) is interesting for astrobiological issues because these textures of alteration of a chondrite could be mistaken with bacterial or fungal remnants. This was particularly spectacular in Fig. 10d which corresponds to an entirely abiotic experiment.

In troilite, Fe₈₂Si₁₈ alloy, enstatite and EC experiments, initial dissolution rates were faster in biotic conditions than in abiotic ones (Table 3). In biotic experiment with *A. thiooxidans*, dissolution rate of troilite and Fe₈₂Si₁₈ alloy were faster than with *A. ferrooxidans*. Sulphide oxidation to sulphate by *A. thiooxidans* was probably the accelerating mechanism of troilite dissolution.

5. CONCLUSIONS

This study showed that in both biotic and abiotic conditions, troilite dissolved faster than $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ alloy and enstatite when separated mineral phases were considered. However, during the synthetic EC dissolution there was a slower dissolution of troilite and a faster dissolution of enstatite than in the separate dissolution studies of troilite and enstatite, which were performed using the same experimental setup of batch dissolution. The presence of a pre-existing minor SiO_2 phase in the synthetic EC might have facilitated the SiO_2 nucleation and thus prevented the formation of a silica passivation layer at the surface of enstatite. This result enforces the well known caveat that quantitative predictions of dissolution rates for complex multiphase materials using dissolution laws measured on separated mineral phases require a detailed knowledge of the structure of all mineral surfaces in a given experiment.

Dissolution of $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ alloy was not stoichiometric in both biotic and abiotic experiments. This was consistent with the observed silica precipitation at the $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ alloy surface due to the oxidation of silicon under all experimental conditions investigated here. Iron oxidation at the surface of $\text{Fe}_{82}\text{Si}_{18}$ alloy was evidenced only when one of the two bacterial strains was present. Iron oxidation by *A. thiooxidans* was rather unexpected. The yet unknown mechanism might involve intermediate reactive species produced by *A. thiooxidans*.

Iron and sulphide oxidizing bacterial strains shown some activity, characterized by biofilm formations, with a solid substrate made of an EC analogue. These bacteria accelerated the dissolution rates of the chondrite analogue. This acceleration is proposed to be related to iron(0), iron(II) and sulphide oxidation which occur mostly in the presence of the bacteria.

REFERENCES

- Ban, T., Bohnenkam, K., Engell, H.J., 1979. The formation of protective films on iron-silicon alloys. *Corros. Sci.* 19, 4, 283-293.
- Brunet, F., Bagdassarov, N., Miletich, R., 2003. $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$, a fast sodium conductor at high pressure : in-situ impedance spectroscopy characterisation and phase diagram up to 8 Gpa. *Solid State Ionics* 159, 35-47.
- Brunner, B., Yu, J.Y., Mielke, R.E., MacAskill, J.A., Madzunkov, S., McGenity, T.J., Coleman, M., 2008. Different isotope and chemical patterns of pyrite oxidation related to lag and exponential growth phases of *Acidithiobacillus ferrooxidans* reveal a microbial growth strategy. *Earth. Planet. Sc. Lett.*, 270, 63-72.
- Chiriță, P., Descostes, M., 2006. Anoxic dissolution of troilite in acidic media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 294, 2, 376-384.
- Cairn-Smith, A.G., Hall, A.J., Russel, M.J., 1992. Mineral theories of the origin of life and an iron sulfide example. *Origins life evolution biosphere*, 22, 161-180.
- Crundwell, F.K., 2003. How do bacteria interact with minerals? *Hydrometallurgy* 71, 75-81.
- Daval, D., Martinez, I., Corvisier, J., Findling, N., Goffé, B., Guyot, F., 2009. Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. *Chem. Geology*, 265, 63-78.
- Dopson, M., Lövgren, L., 2009. Silicate mineral dissolution in the presence of acidophilic microorganisms: Implications for heap bioleaching. *Hydrometallurgy*, 96, 288-293.
- Ehrlich, H.L., 1995. How microbes influence mineral growth and dissolution. *Chem. Geol.* 132, 5-9.
- Fowler, T.A., Homes, P.R., Crundwell, F.K., 1999. Mechanism of pyrite dissolution in the presence of *thiobacillus ferrooxidans*. *Appl. Environ. Microbiol.* 7, 65, 2987-2993.
- Giaveno, M.A., Pettinari, G., González Toril, E., Aguilera, A., Urbietta, M.S., Donati, E., 2011. The influence of two thermophilic consortia on troilite (FeS) dissolution. *Hydrometallurgy*, 106, 1-2, 19-25.

- Gleisner, M., Herbert, R.B., 2002. Sulfide mineral oxidation in freshly processed tailings: batch experiment. *J. Geochem. Explor.* 76, 3, 139-153.
- Gleisner, M., Herbert, R.B., Frogner Kockum, P.C., 2006. Pyrite oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* at various concentrations of dissolved oxygen. *Chem. Geol.* 225, 1-2, 16-29.
- González-Toril, E., Martínez-Frías, J., Gómez, J.M.G., Rull, F., Amils, R. 2005. Iron meteorites can support the growth of acidophilic chemolithoautotrophic microorganisms. *Astrobiology* 5, 406-414.
- Gronstal, A., Pearson, V., Kappler, A., Dooris, C., Anand, M., Poitrasson, F., Kee, T.P., Cockell C.S., 2009. Laboratory experiments on the weathering of iron meteorites and carbonaceous chondrites by iron-oxidizing bacteria. *Meteoritics and Planetary Science* 44, 2, 233-247.
- Guiliani, N., Bengrine, A., Borne, F., Chippaux, M., Bonnefoy, V., 1997. Alanyl-tRNA synthetase gene of the extreme acidophilic chemolithoautotrophic *Thiobacillus ferrooxidans* is highly homologous to *alaS* genes from all living kingdoms but cannot be transcribed from its promoter in *Escherichia coli*. *Microbiology* 143, 2179-2187.
- Hennet, L., Pozdnyakova, I., Bytchkov, A., Cristiglio, V., Palleau, P., Fischer, H.E., Cuello, G.J., Johnson, M., Melin, P., Zanghi, D., Brassamin, S., Brun, J.F., Price, D.L., Saboungi, M.L., 2006. Levitation apparatus for neutron diffraction investigations on high temperature liquids. *Rev. Sci. Instrum.* 77, 053903-053907.
- Javoy, M., 1999. Chemical Earth models. *Earth Planet. Sc. Lett.* 329, 537-555.
- Javoy, M., 1995. The integral enstatite chondrite model. *Geophys. Res. Lett.* 22, 16, 2219-2222.
- Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andrault, D., Sanloup, C., Moreira, M., Labrosse, S., Jambon, A., Agrinier, P., Davaille, A., Jaupart, C., 2010. The chemical composition of the Earth : Enstatite chondrite models. *Earth Planet. Sc. Lett.* 293, 259-268.
- Kakizawa, M., Yamasaki, A., Yanagisawa, Y.A., 2001. Decrease of dissolution rate with time ascribed to SiO₂ deposition. *Energy.* 26, 341-354.

- Kodama, S., Nishimoto, T., Yamamoto, N., Yogo, K., Yamada, K., 2008. Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution, *Energy*. 33, 776-784.
- Konhauser, K.O., 2007. Introduction to geomicrobiology. Blackwell Science Ltd, Oxford, 425 pp.
- Liu, R., Wolfe, A.L., Dzombak, D.A., Stewart, B.W., Capo, C.R., 2008. Comparison of dissolution under oxic acid drainage conditions for eight sedimentary and hydrothermal pyrite samples. *Environ. Geol.* 56, 1, 171-182.
- Malavergne V., Berthet S., Righter K., 2007. Formation of CaS-MgS in enstatite chondrites and achondrites as a function of redox conditions and temperature: constraints on their evolution in a planetesimal and in a proto-planet, LPSC XXXVIII, #1737.
- Oelkers, E.H., Schott, J., (2001). An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 8, 1219-1231.
- Olson, G.J., 1991. Rate of pyrite bioleaching by *Thiobacillus ferrooxidans* : results of an interlaboratory comparison. *Appl. Environ. Microbiol.* 57, 3, 642-644.
- Orlova, T.A., Stupnikov, V.M., Krestan, A.L., 1989. Mechanism of oxidative dissolution of sulphides. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* 61, 2172-2177.
- Rodriguez, Y., Ballester, A., Blazquez, M.L, Gonzalez, F., Muñoz, J.A., 2003. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy*, 71, 37-46.
- Santelli, C.M., Welch, S.A, Westrich, H.R., Banfield, J.F., 2001. The effect of Fe-oxidizing bacteria on Fe-silicate mineral dissolution. *Chem. Geol.* 180, 99-115.
- Siegel, H.O. Pfannkuch, D.I, 1984. Silicate mineral dissolution at pH 4 and near standard temperature and pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 197-220.
- Singer, P.C, Stumm, W., 1970. Acidic mine drainage. *Science* 167, 1121-1123.

- Stergar, V., Zagorc Koncan, J., 2002. The determination of anaerobic biodegradability of pharmaceutical waste using advanced bioassay technique. *Chemical and Biochemical Engineering*, 16, 17-24.
- Steger, H.F., Desjardins, L.E., 1978. Oxidation of sulphide minerals: VI. Pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite. *Chem. Geol.* 23, 225-237.
- Steger, H.F., 1982. Oxidation of sulfide minerals: VII. Effect of temperature and relative humidity on the oxidation of pyrrhotite. *Chem. Geol.* 35, 281-295.
- Thomas, J.E., Smart, R.St.C., Skinner, W.M., 2000. Kinetic factors for oxidative and non-oxidative dissolution of iron sulphides. *Mineral. Eng.* 13, 10-11, 1149-1159.
- Thomas, J.E., Skinner, W.M., Smart, R.St.C., 2003. A comparison of the dissolution behaviour of troilite with other iron (II) sulfides : Implications of structure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 831-843.
- Toniazzo, V., Mustin, C., Vayer-Besancon, M., Erre, R., Berthelin, J., 1996. An XPS and AFM coupled study of air and bio-oxidized pyrite surfaces. Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments. In : *Proceedings of an International Symposium on the Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments*, second ed. Nancy, France.
- Thibault, Y., Walter, M., 1995. The influence of pressure and temperature on the metal-silicate partition coefficients of nickel and cobalt in a model C1 chondrite and implications for metal segregation in a deep magma ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 59, 991-1002.
- Thomas, J.E., Smart, R.St.C., Skinner, W.M., 2000. Kinetic factors for oxidative and non-oxidative dissolution of iron sulphides. *Mineral. Eng.* 13, 10-11, 1149-1159.
- Van der Lee, J., De Windt, L., 2002. *CHESSTutorial and Cookbook*. Updated for version 3.0, Paris.
- Wänke, H., Dreibus, G., Jagoutz, E., 1984. *Mantle chemistry and accretion history of the Earth*, Arch. Geochem. Springer-Verlag, Berlin, 1-24.

Table 1. Simplified CI chondritic glass composition (Thibault and Walter, 1995) in Wt% of elements

| CI chondritic glass | Si | Al | Fe | Mg | Ca | O |
|---------------------|------|-----|-----|------|-----|------|
| Wt% | 24.0 | 1.0 | 4.9 | 22.1 | 2.2 | 45.9 |

Table 2. Composition of the solution of trace elements (from modified solution of Stergar and Zagorc Koncan, 2002).

| Compound | MnCl ₂ , 4H ₂ O | H ₃ BO ₃ | ZnCl ₂ | CuCl ₂ | Na ₂ MoO ₄ , 2H ₂ O | CoCl ₂ , 6H ₂ O | NiCl ₂ , 6H ₂ O |
|---------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| Mass concentration mg.L ⁻¹ | 50 | 5 | 5 | 3 | 1 | 100 | 10 |

Table 3. Troilite, Fe₈₂Si₁₈ alloy and Enstatite dissolution rate during abiotic, biotic with *A. ferrooxidans* and biotic with *A. thiooxidans* experiments. Numbers in parentheses indicate the uncertainty on the last digit.

| | Dissolution rate (mol/cm ² /s) | | |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | Abiotic | Biotic with A.F | Biotic with A.T. |
| Troilite | 2.6×10^{-10} (1) | 3.4×10^{-10} (1) | 4.6×10^{-10} (1) |
| Fe ₈₂ Si ₁₈ alloy | 4.1×10^{-11} (1) | 4.5×10^{-11} (1) | 7.6×10^{-11} (2) |
| Enstatite | 1.2×10^{-13} (3) | 2.1×10^{-13} (3) | 0.18×10^{-13} (3) |

Table 4. Troilite, Fe-Si alloy and Enstatite surfaces initially submitted to alteration in the EC analogue (data obtained from analysis of SEM images).

| | Surface submitted to alteration (in separate phase) | Surface submitted to alteration (in EC analogue) | Ratio phase Surface in EC analogue / Separate phase surface |
|------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Enstatite | 121 cm ² | 0.027 cm ² | 0.00022 |
| FeS | 51.2 cm ² | 0.0027 cm ² | 0.000053 |
| FeSi | 0.159 cm ² (calculated from half sphere) | 0.0065 cm ² | 0.041 |

Figure captions.

Fig. 1 Backscattered scanning electron microscope images of synthetic E-chondrite before alteration (a) overview of the sample, (b) enstatite and Si-rich kamacite (between 3 and 6 wt% of Si), (c) (Mg, Fe, Ca)S monosulfides.

Fig. 2 Sketch of the alteration experiment. Powder (in the case of FeS) is placed in the perforated polypropylene tube whereas bulk samples are at the bottom of the flask. Solids are immersed in 75 mL of aqueous solution.

Fig. 3 Fe release from troilite (a) Total Fe concentration : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans*, (▲) biotic with *A. thiooxidans* (○). Shaded line : result obtained with Chess geochemical code.

Fig. 4 Backscattered and secondary electrons scanning electron microscope images of troilite millimeter-sized grain after weathering and bioweathering with *A. ferrooxidans* and *A. thiooxidans*. (a) Troilite reacted in abiotic experiment. The surface is completely covered by a secondary phase (b) This secondary phase is thick (~5 μm) and dominated by iron and oxygen. (c) Iron phosphates are also observed. (d) Troilite reacted in biotic experiment with *A. ferrooxidans*. No secondary phases are observed. (e) Troilite reacted in biotic experiment with *A. thiooxidans*. The surface is partially covered by a secondary phase which forms patches. (f) Patches are observed at different formation stages. (g) These patches are composed of iron sulfates.

Fig. 5 Fe and Si release from Fe-Si alloy. (a) Total Fe concentration : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans* (▲), biotic with *A. thiooxidans* (○). (b) Si concentration : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans* (▲), biotic with *A. thiooxidans* (○).

Fig. 6 Aqueous Fe concentrations plotted as a function of aqueous Si concentrations for the different Fe-Si alloy experiments : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans* (▲), biotic with *A. thiooxidans* (○). Dissolution is not stoichiometric, the slope of the linear regression (8.1 for abiotic and biotic with *A. ferrooxidans* experiments and 7.1 for biotic with *A. thiooxidans* experiment) being very different to the stoichiometric slope of Fe-Si alloy (Fe/Si=5.66).

Fig. 7 Backscattered electrons scanning electron microscope images of Fe-Si alloy after abiotic alteration and bioweathering with *A. ferrooxidans* and *A. thiooxidans*. (a) Fe-Si alloy reacted in abiotic experiment. The sphere surface is completely covered by a secondary phase. This secondary phase is a very thick silica layer. (b) Under it, EDS analysis shows Si-depleted Fe-Si alloy. (c) Fe-Si alloy reacted in biotic experiment with *A. ferrooxidans* and with *A. thiooxidans*. The surface is partially covered by a secondary phase. (d) Like in abiotic experiment, this secondary phase is silicon-rich. There are also some thin iron phosphates at the surface of this silica layer. (e) Under it Fe-Si alloy and iron oxides are observed. (f) These iron oxides form patches with *A. thiooxidans*.

Fig. 8 Mg, Fe and Si release from synthetic E-chondrite. (a) Total Mg concentration : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans* (▲), biotic with *A. thiooxidans* (○). (b) Fe concentration : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans*, (▲) biotic with *A. thiooxidans* (○). (c) Si concentration : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans* (▲), biotic with *A. thiooxidans* (○). We determined the surfaces of FeS, FeSi, enstatite and monosulfide submitted to alteration in the EC analogue. We deduced step by step how many Fe, Mg and Si were dissolved per surface unit. Finally we calculated dissolved concentrations predicted for each surface of each phase in the EC analogue which we then compared with measured concentrations.

Fig. 9 (a) The aqueous Mg concentrations plotted as a function of the aqueous Si concentrations for the different synthetic E-chondrite experiments : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans* (▲), biotic with *A. thiooxidans* (○). There is preferential Mg release compared to Si, especially in biotic experiment with *A. thiooxidans*. (b) The aqueous Fe concentrations plotted as a function of the aqueous Si concentrations for the different synthetic E-chondrite experiments : abiotic (■), biotic with *A. ferrooxidans* (▲), biotic with *A. thiooxidans* (○). There is preferential Fe release compared to Si, especially in abiotic experiment.

Fig. 10 Backscattered and secondary electrons scanning electron microscope images of synthetic E-chondrite analogue after weathering and bioweathering with *A. ferrooxidans* and *A. thiooxidans*. (a) The E-chondrite analog reacted in abiotic experiment. (Mg, Fe, Ca)S monosulfides are no longer present and replace with holes (black in the picture). (b) In sulfides holes, we observe tiny globules of iron oxides and many sticks of iron and magnesium sulfates. These observations are confirmed by EDS analysis. (c) The Fe-Si alloys are altered in iron oxides contrary to abiotic experiment. (d) In sulfides holes, we observe

biofilm and many sticks of iron and magnesium sulfates. (e) and tiny globules of iron oxides which are bigger than in abiotic conditions. (f) We observe patches of iron oxides at the surface of Fe-Si alloys. These globules have the same size than in biotic experiment with *A. ferrooxidans*. (g) In the sulfides holes, we observe biofilm, tiny globules of iron oxides and (h) many sticks of iron and magnesium sulphates.

Figure 1.a

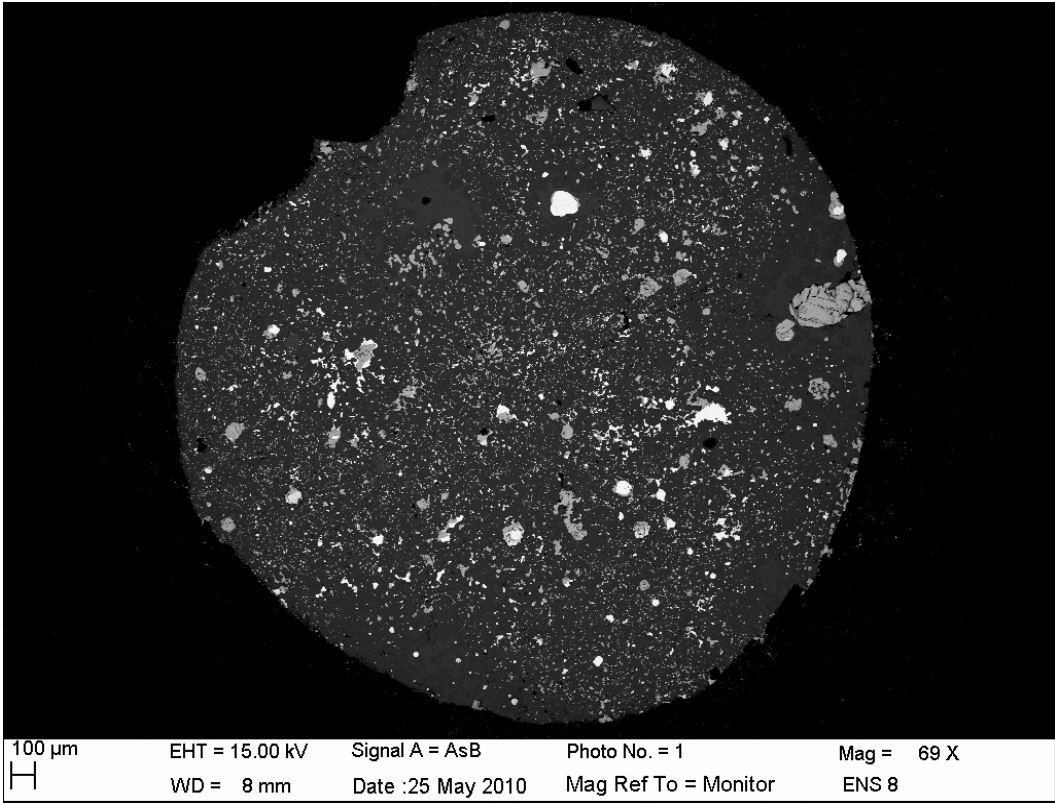


Figure 1.b

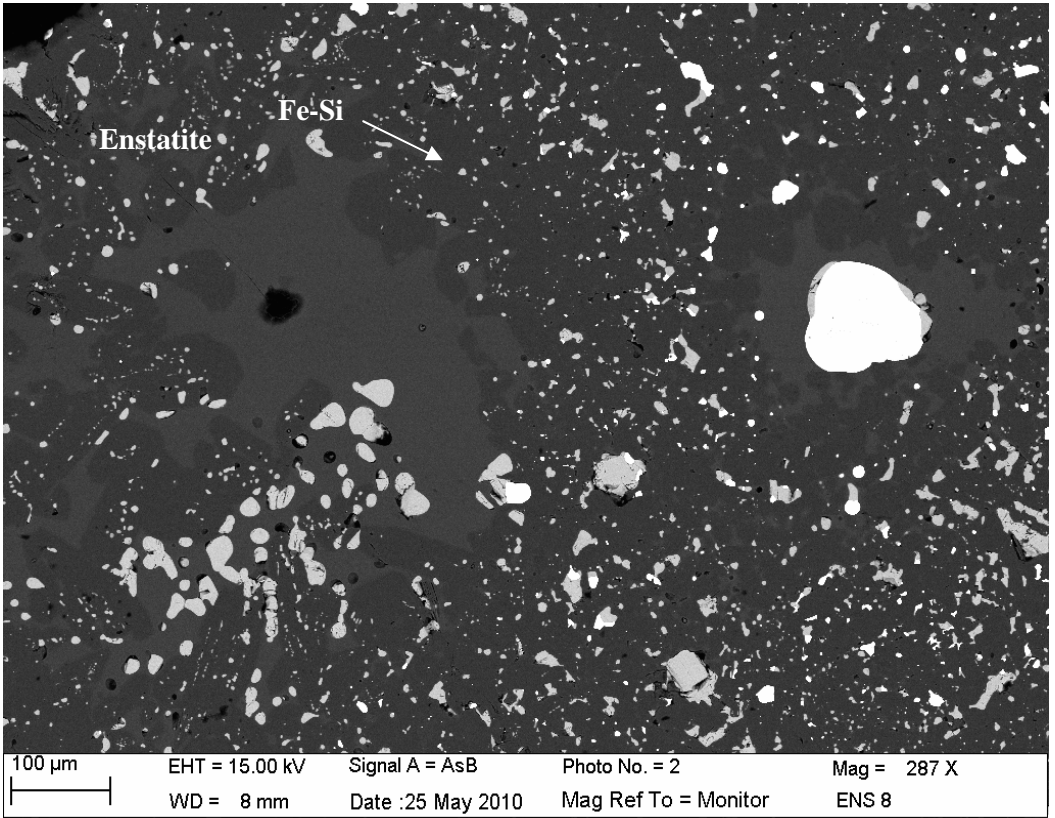


Figure 1.c

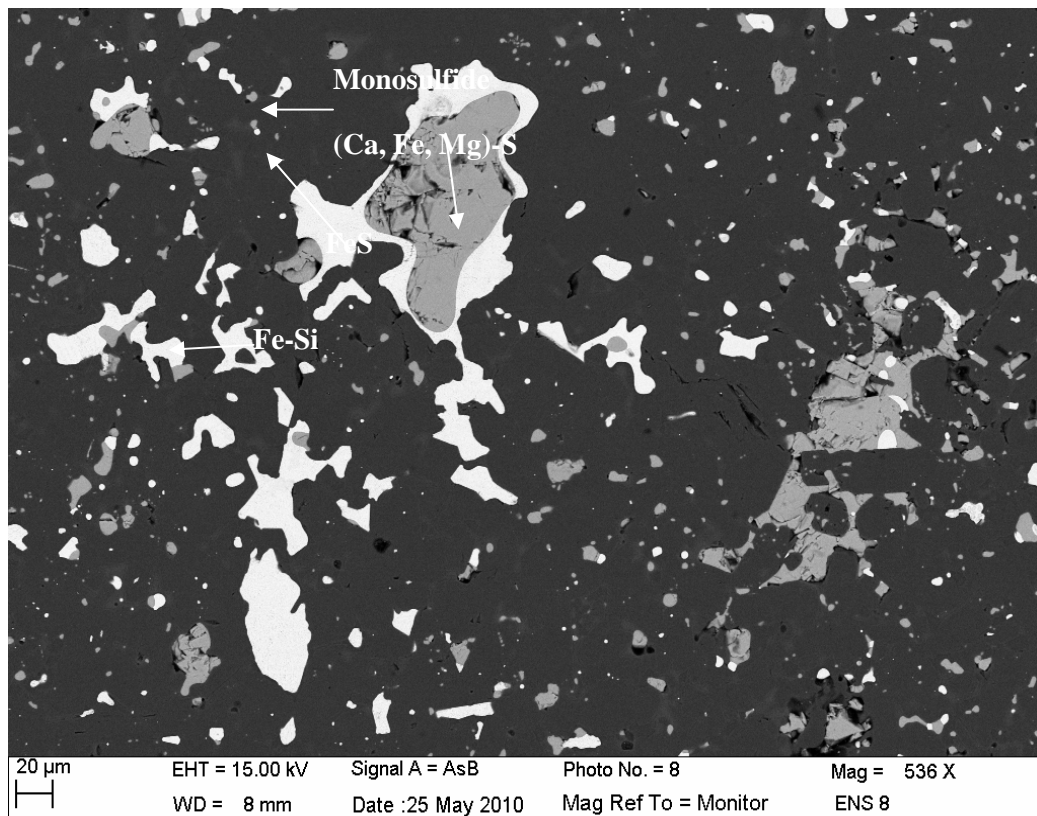


Figure 2

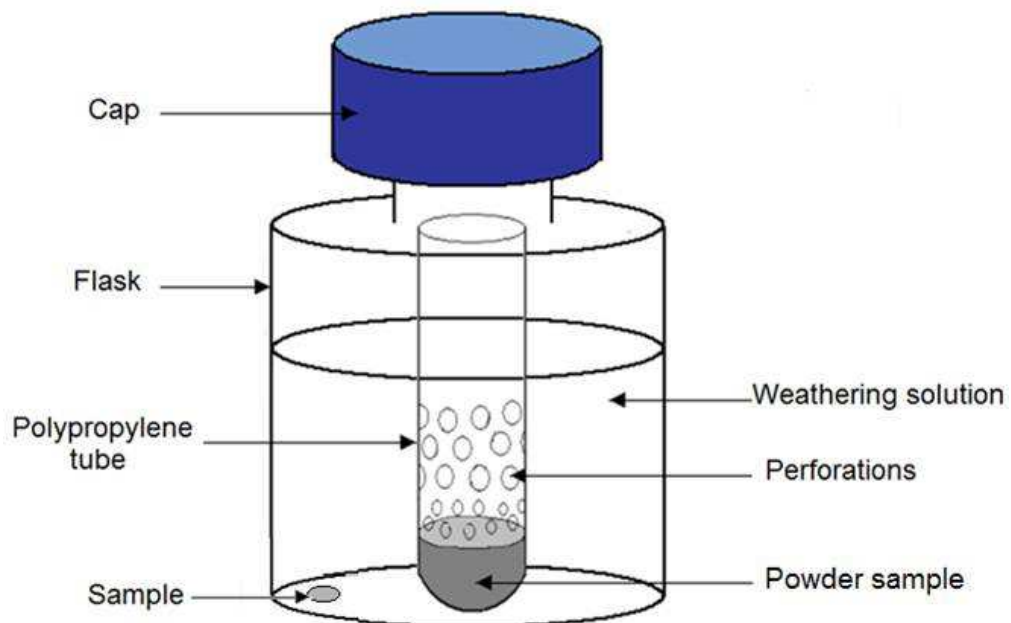


Figure 3.

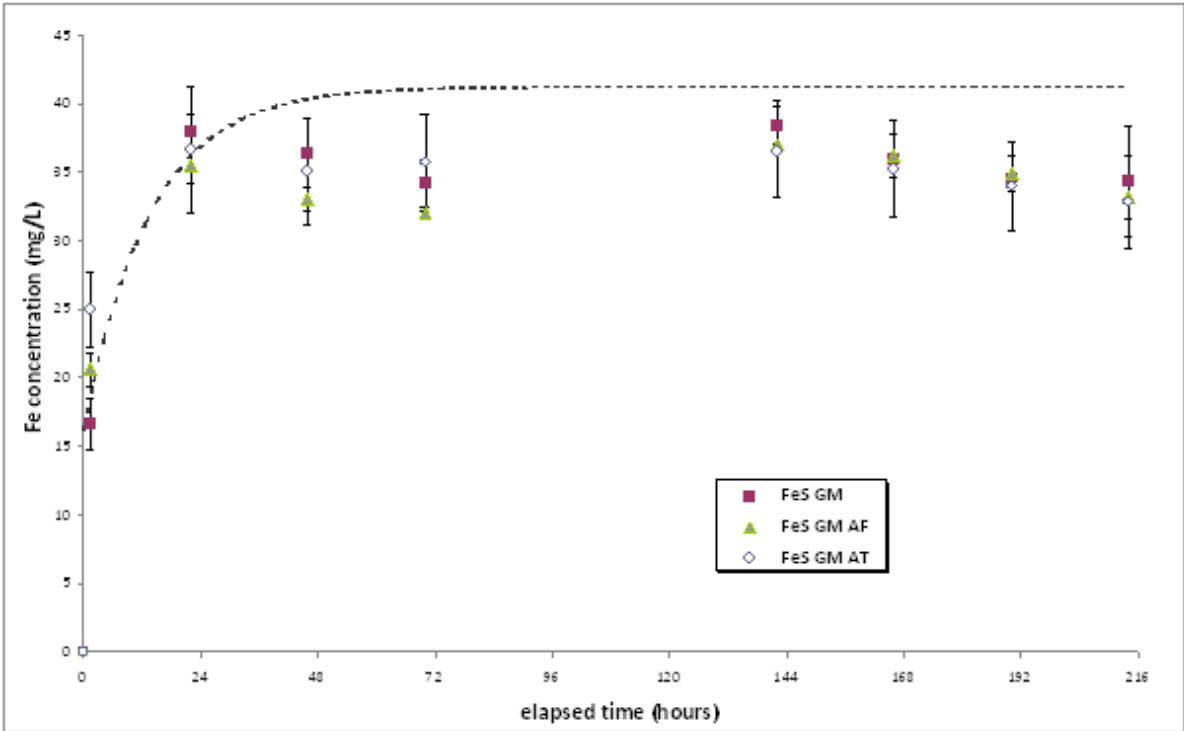


Fig. 4.a

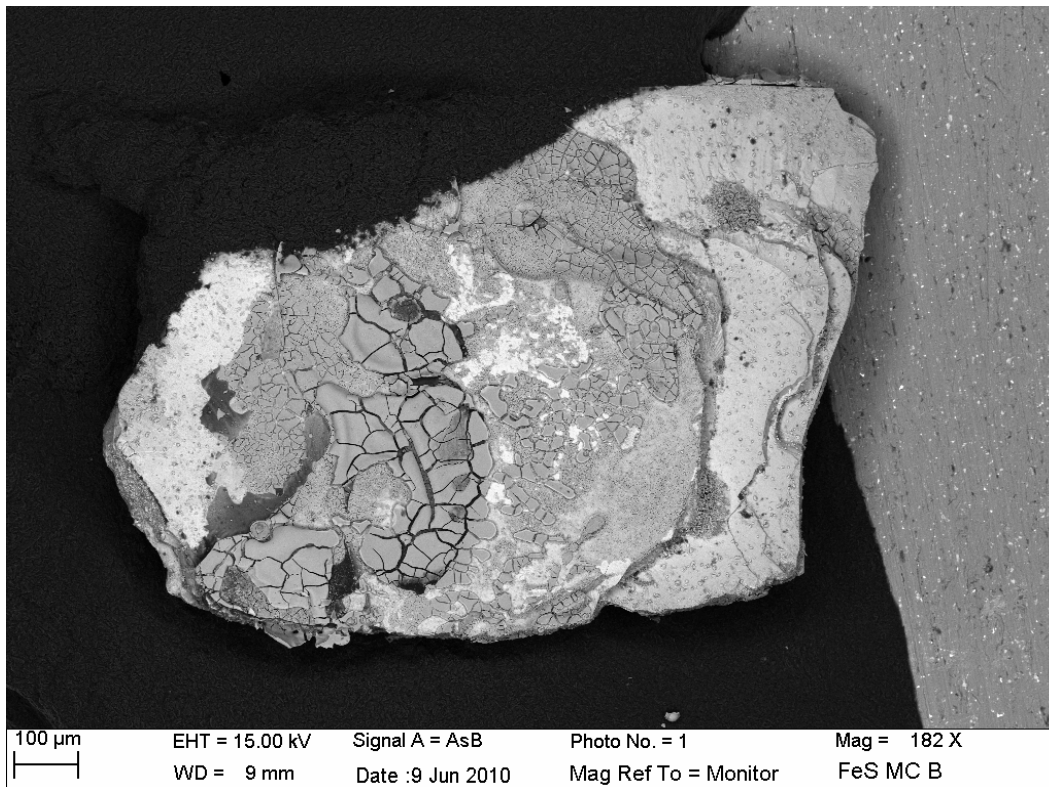


Fig. 4.b

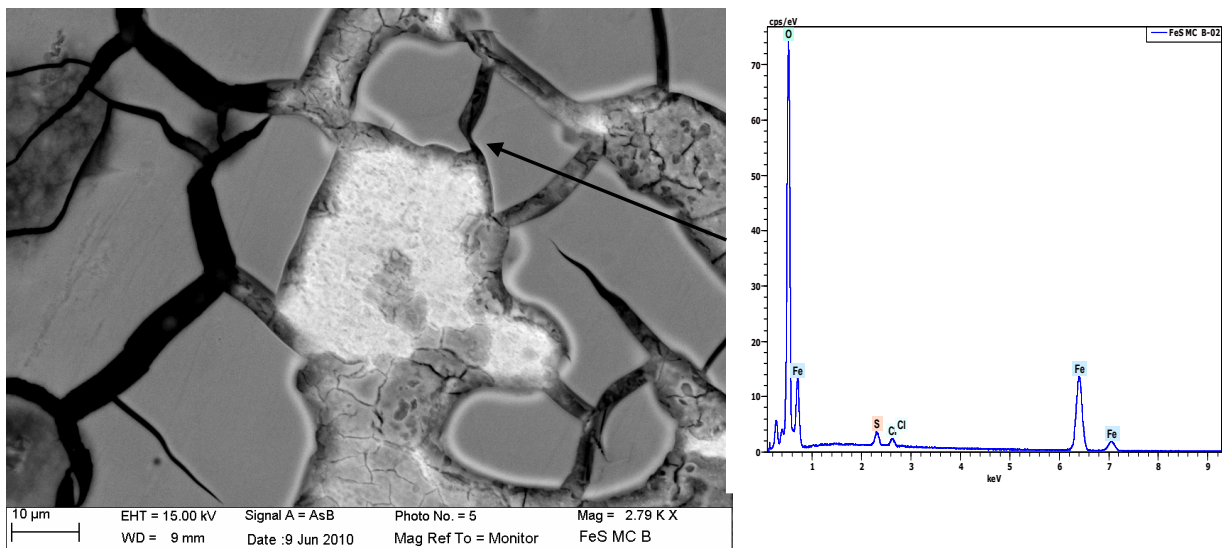


Fig. 4.c

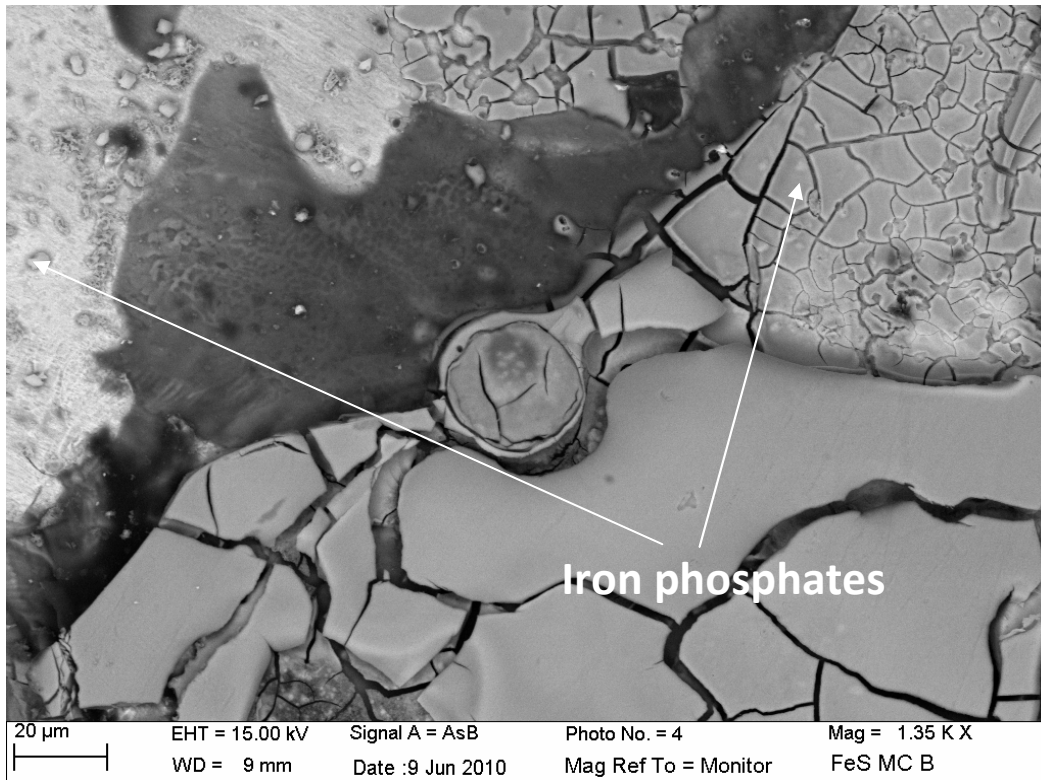


Figure 4.d

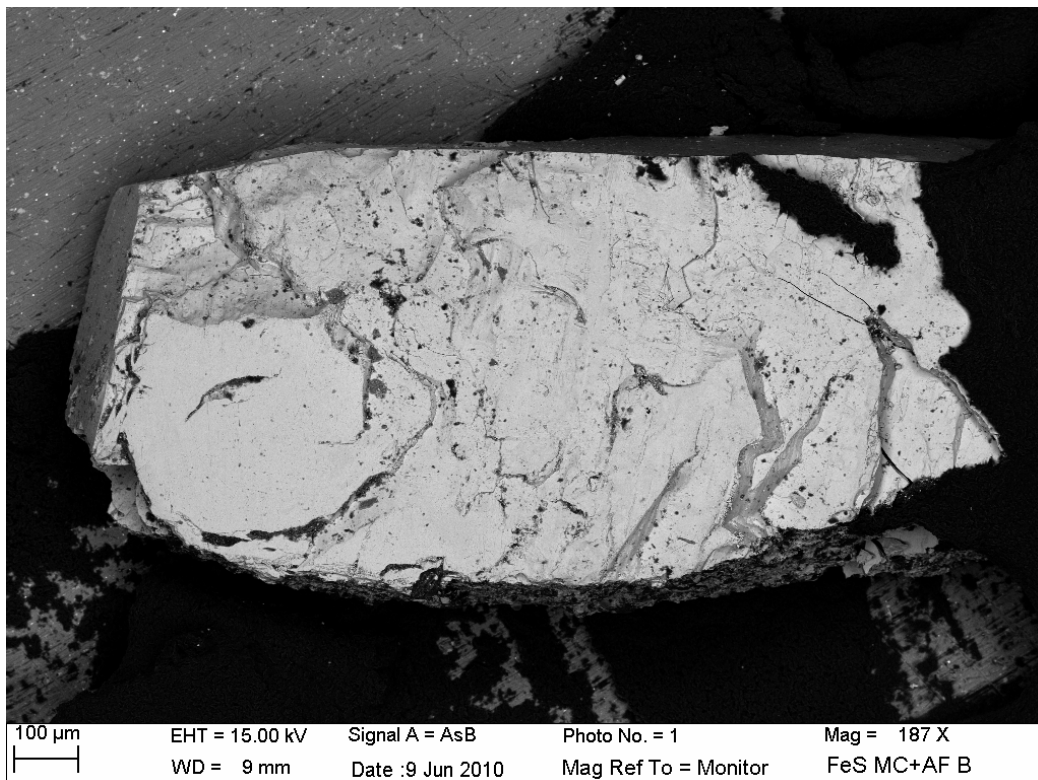


Figure 4.e

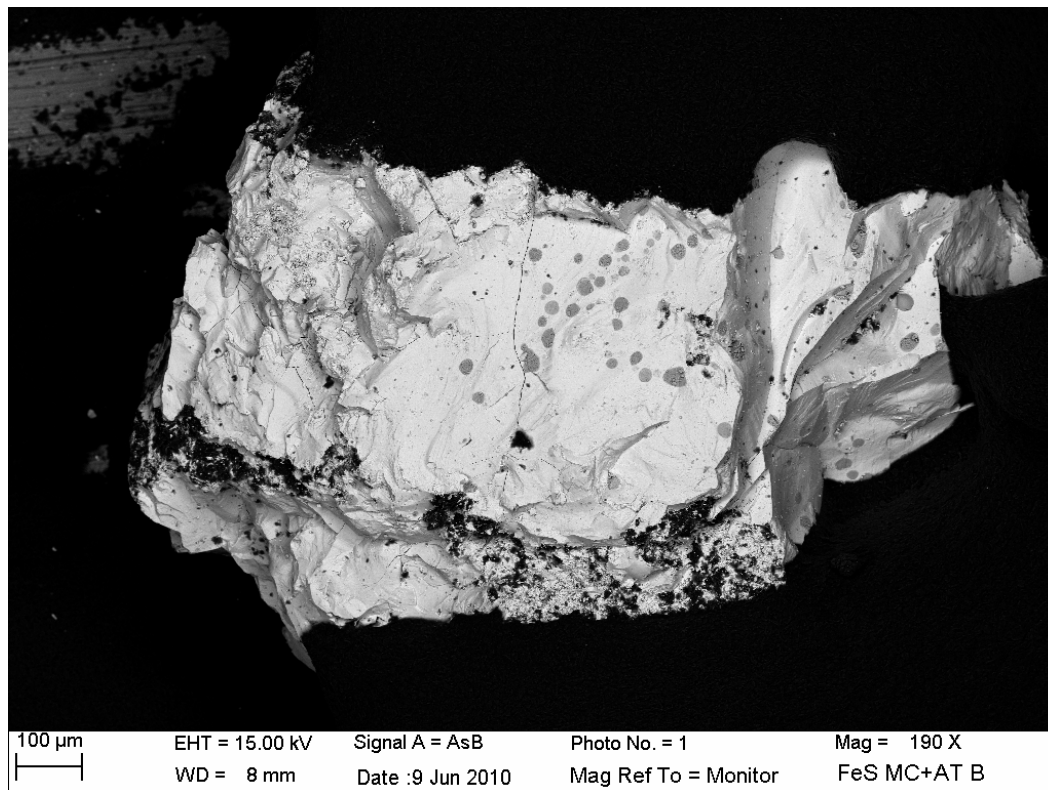


Figure 4.f

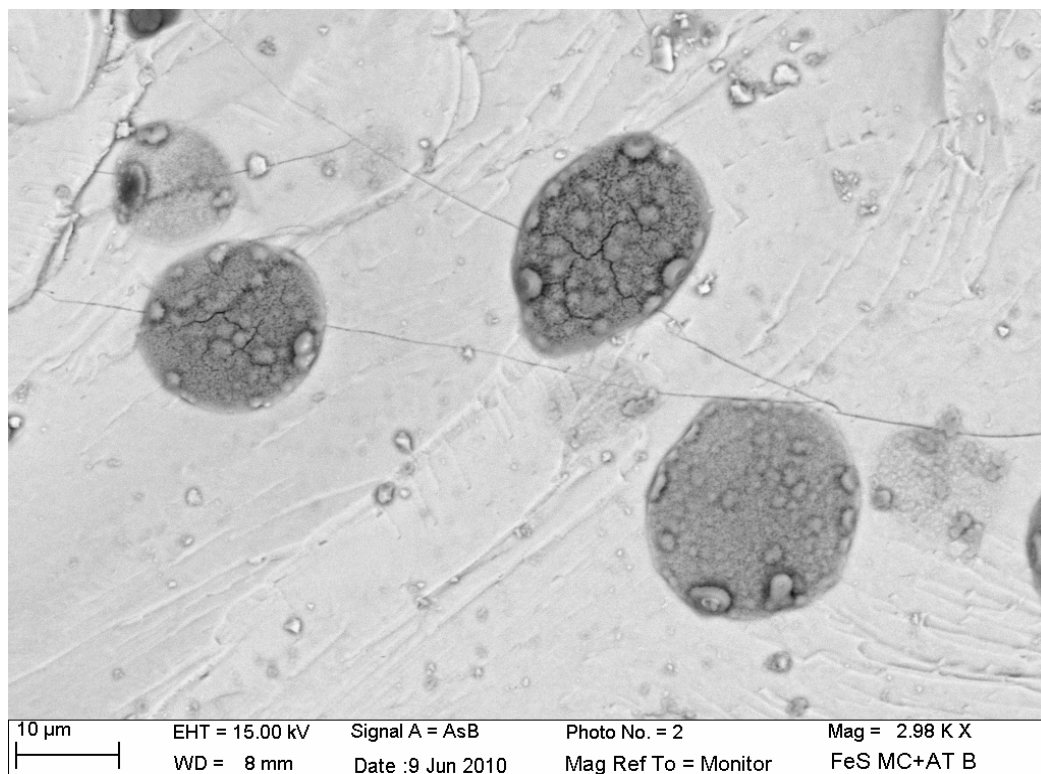


Figure 4.g

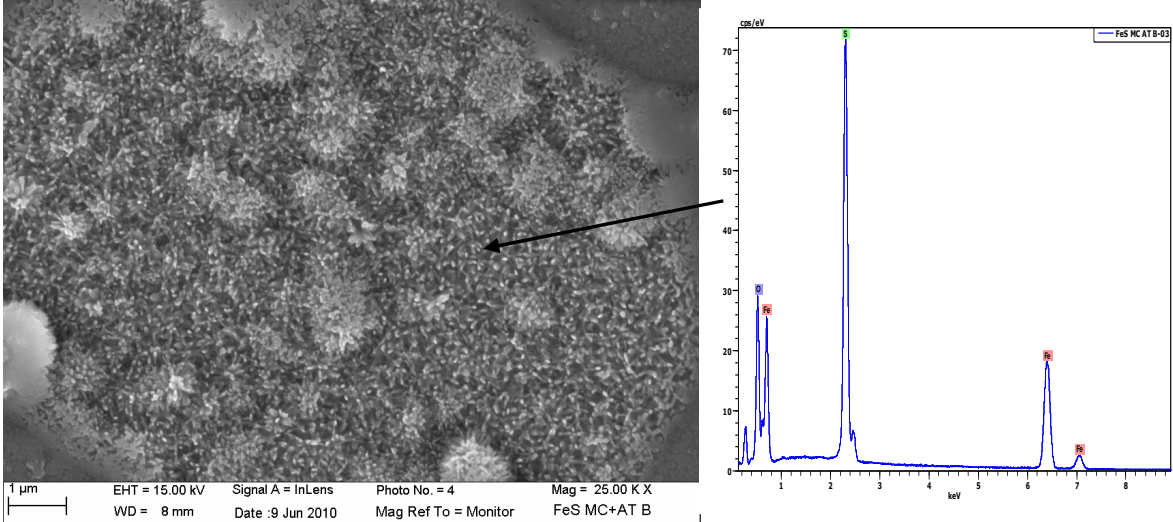


Figure 5.a

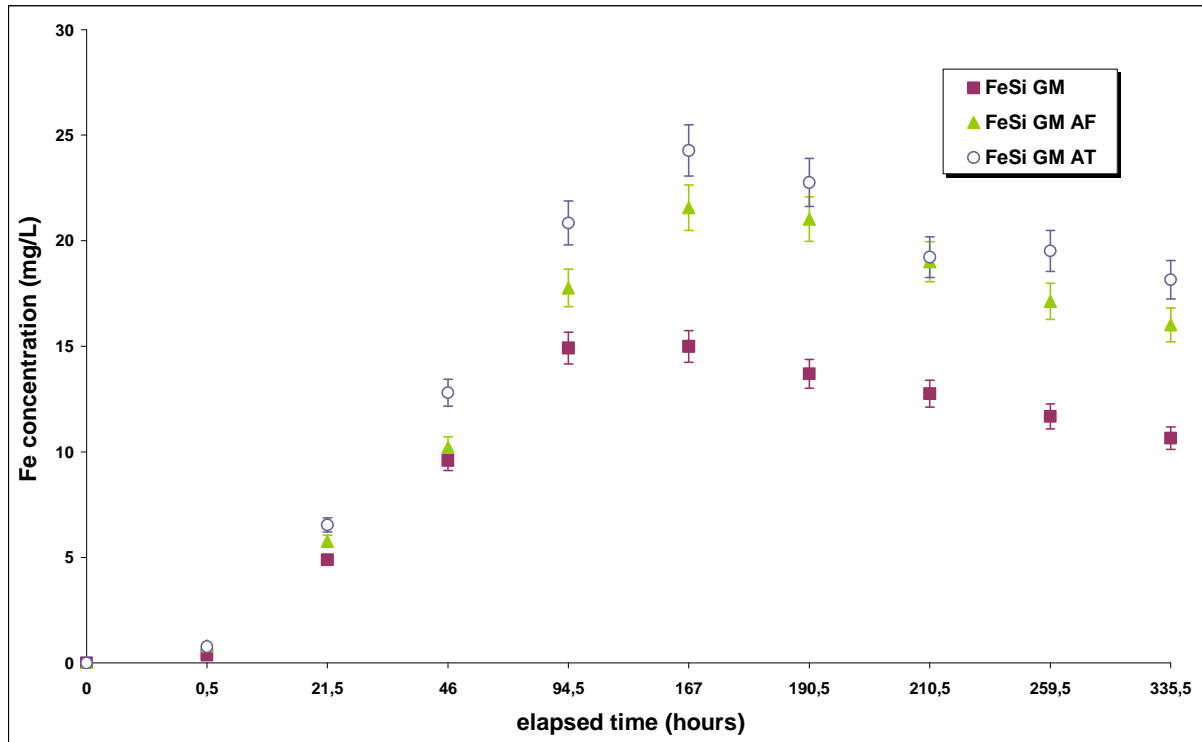


Figure 5.b

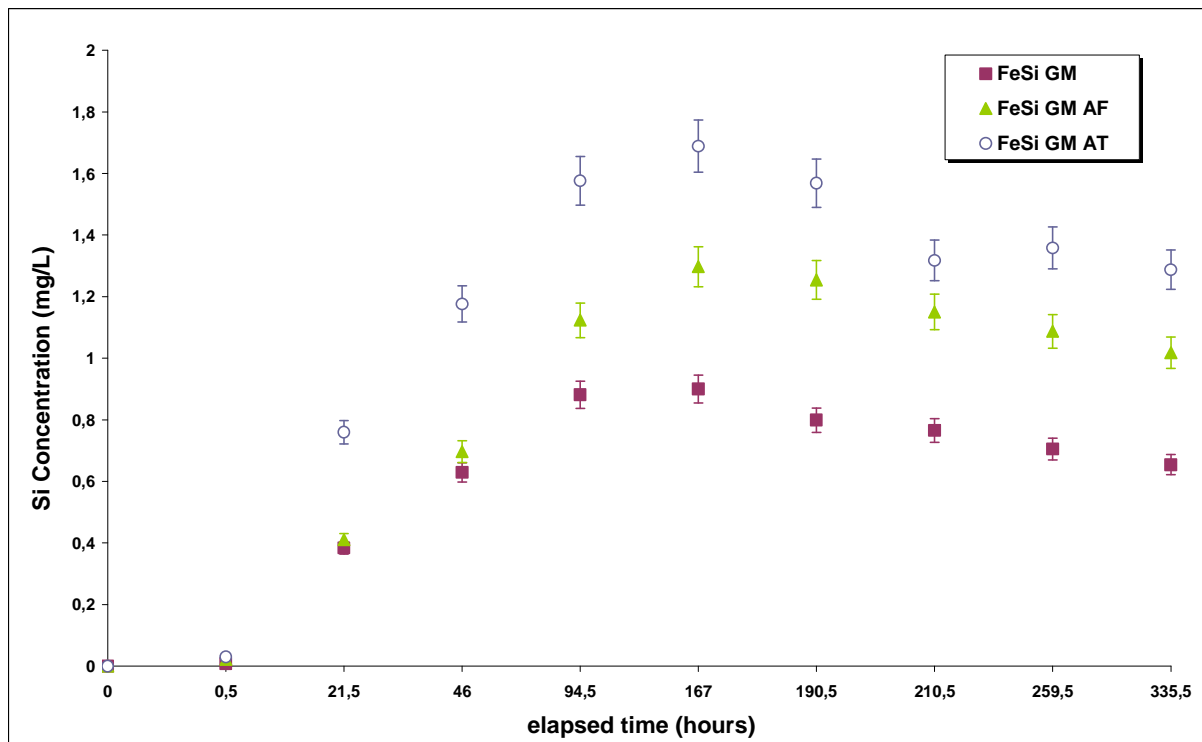


Figure 6

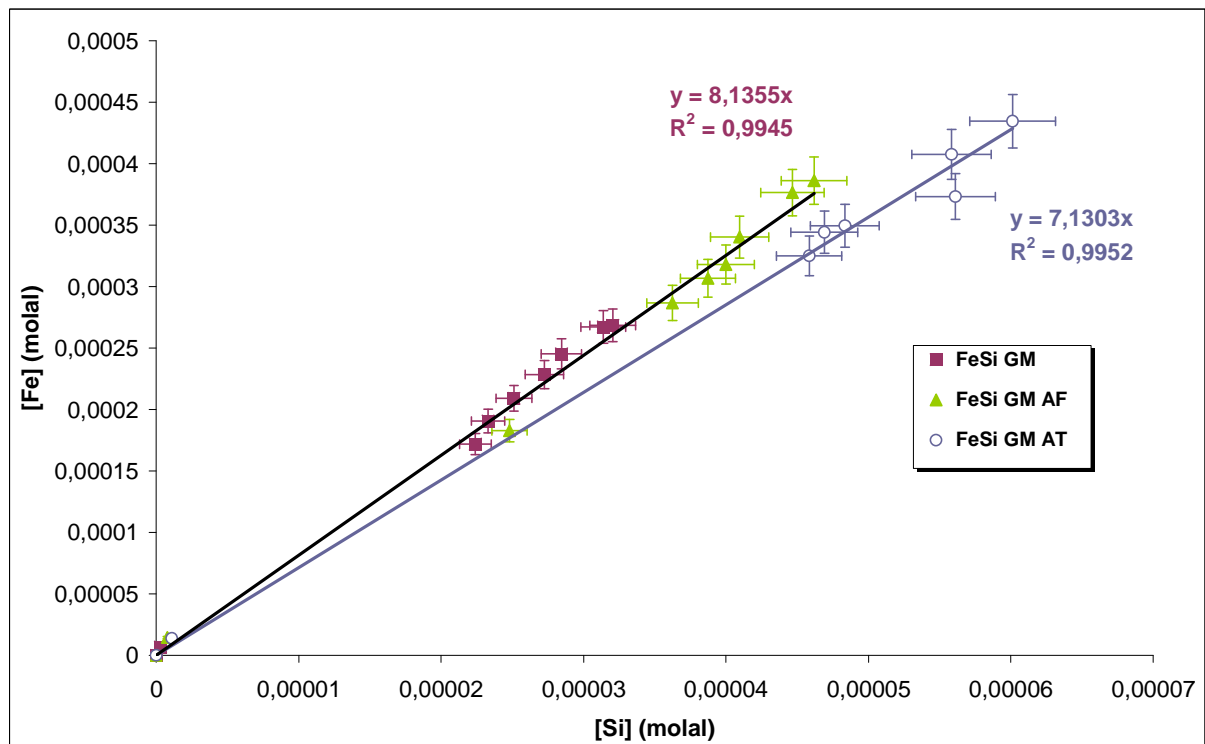


Figure 7.a

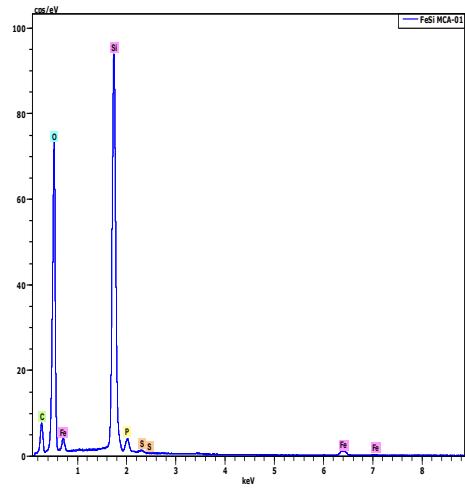
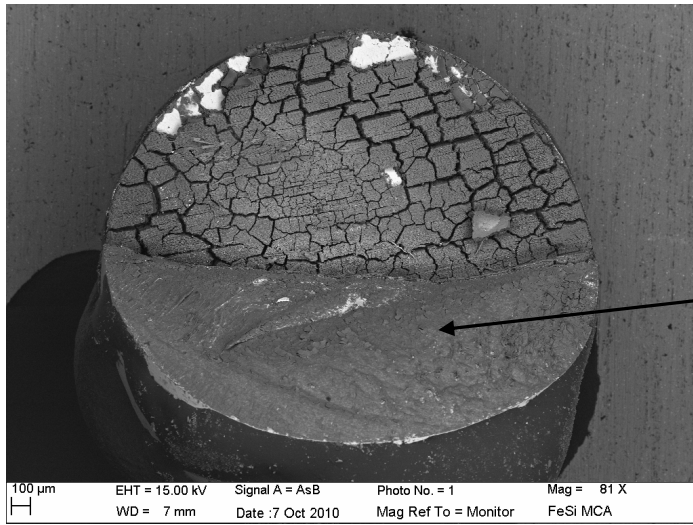


Figure 7.b

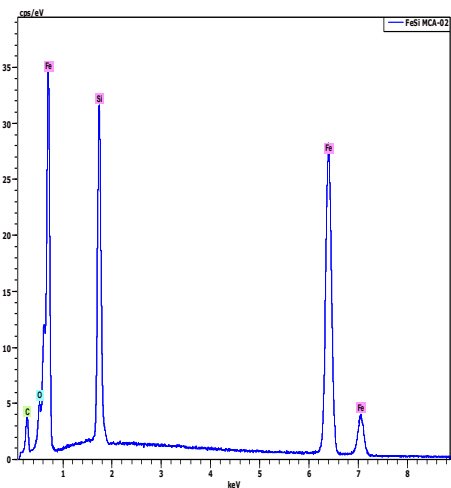
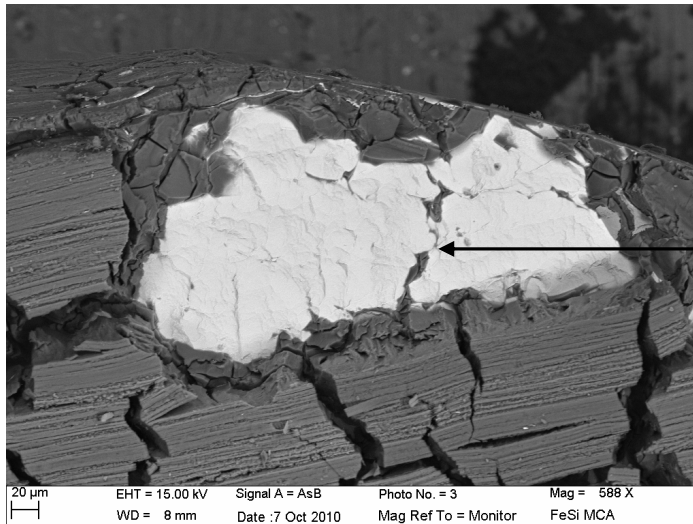


Figure 7.c

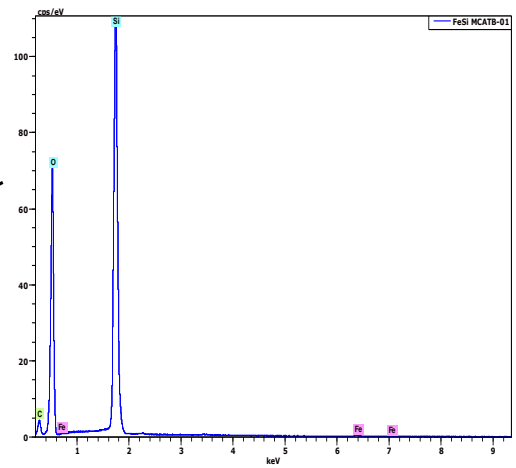
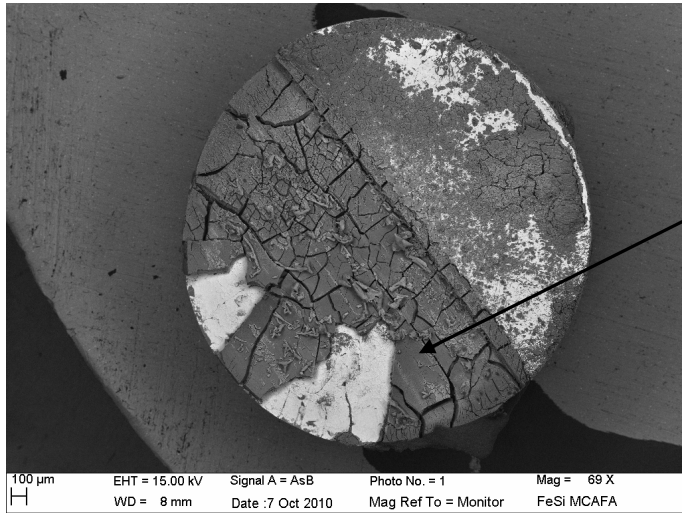


Figure 7.d

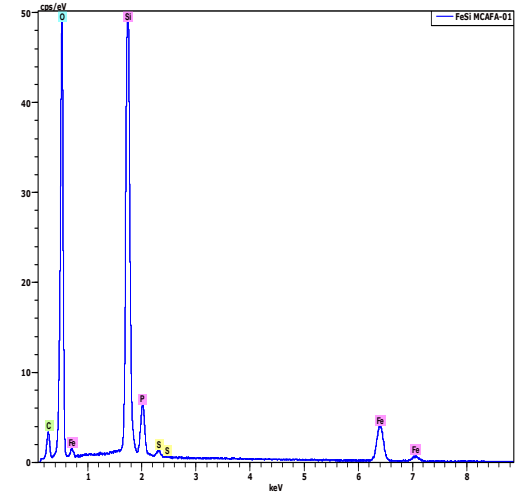
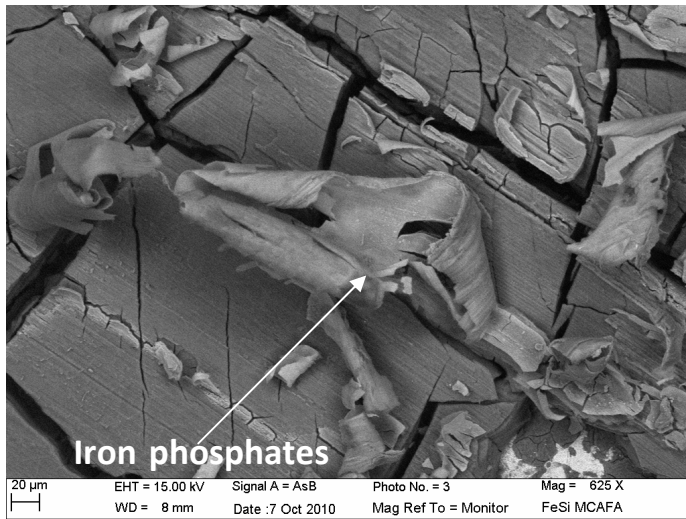


Figure 7.e

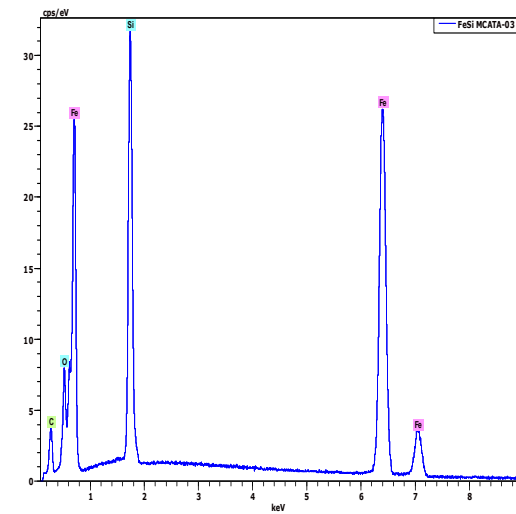
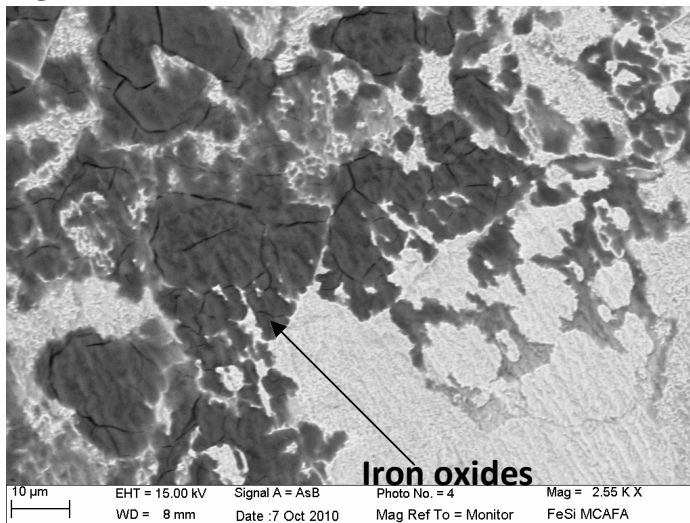


Figure 7.f

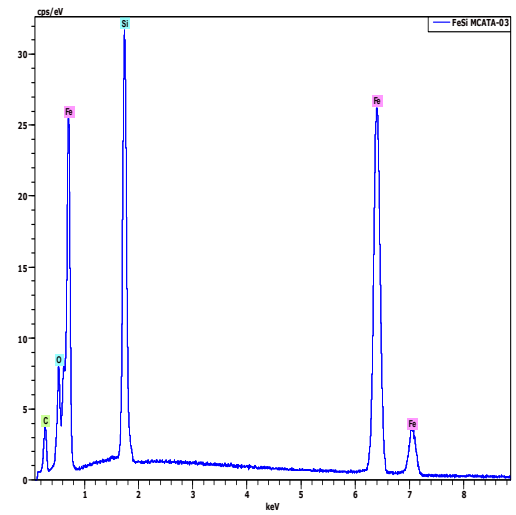
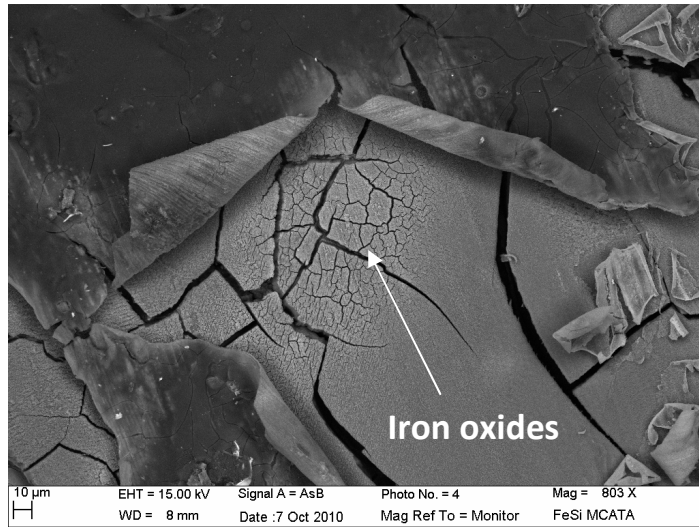


Figure 8.a

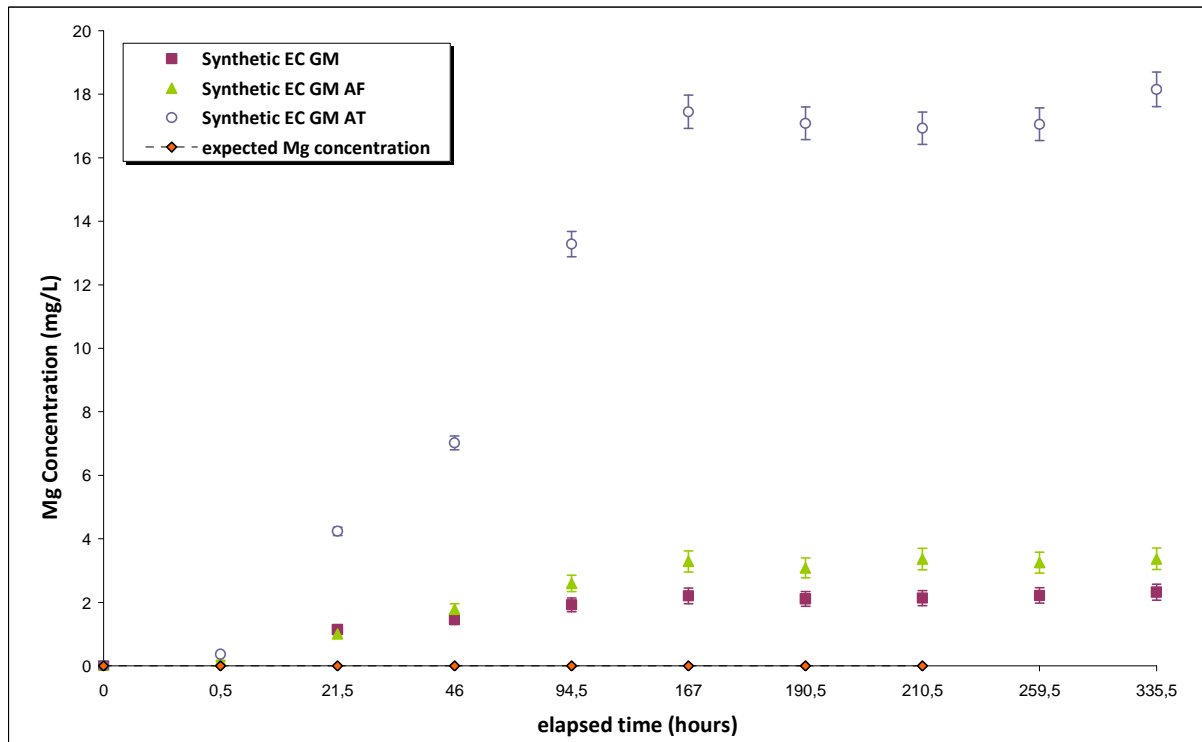


Figure 8.b

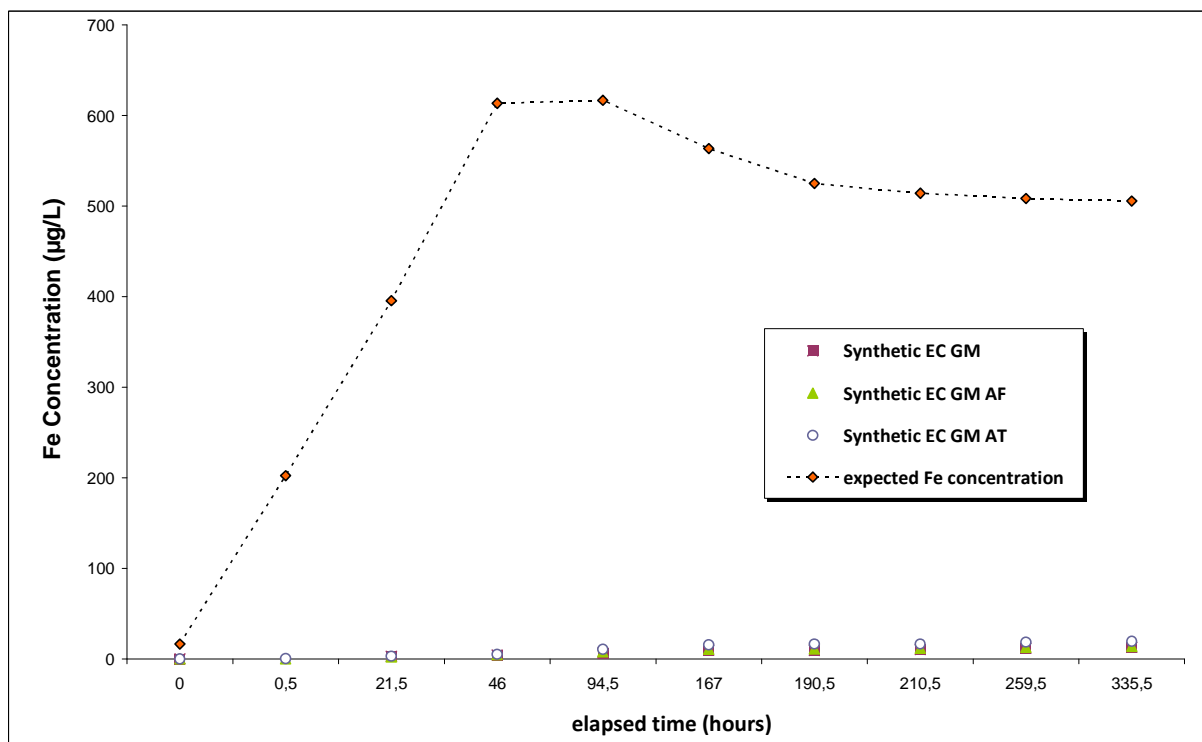


Figure 8.c

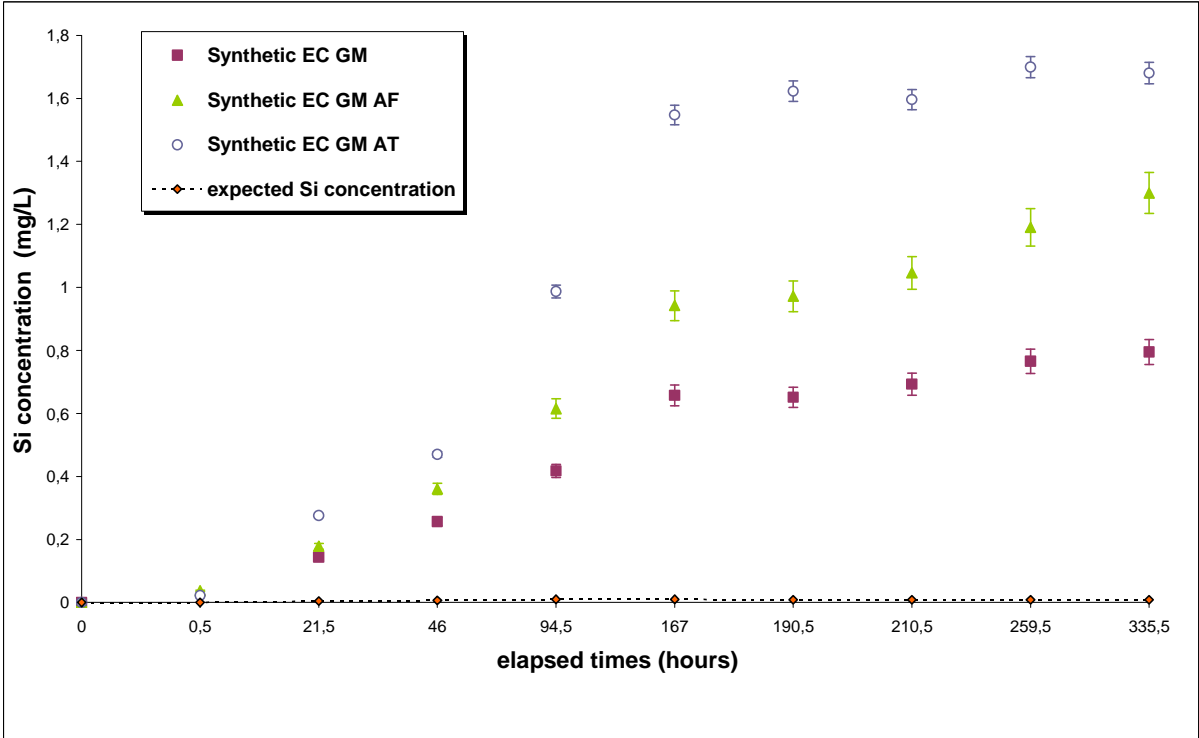


Figure 9.a

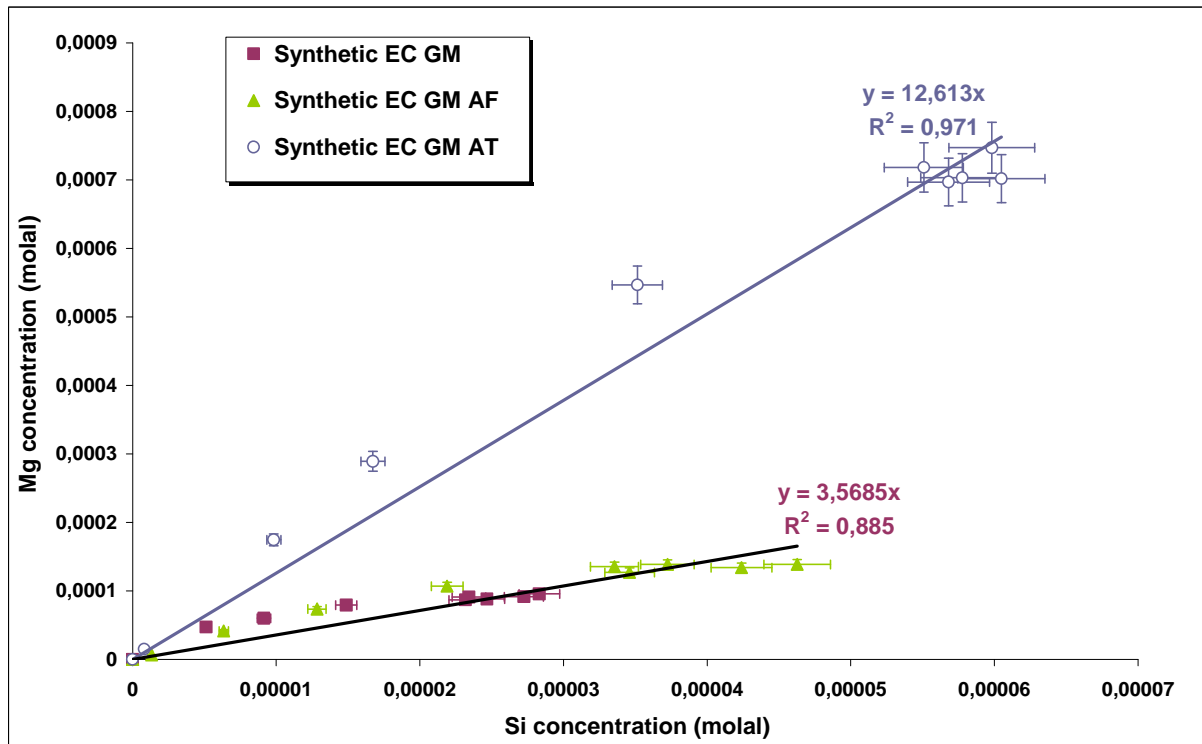


Figure 9.b

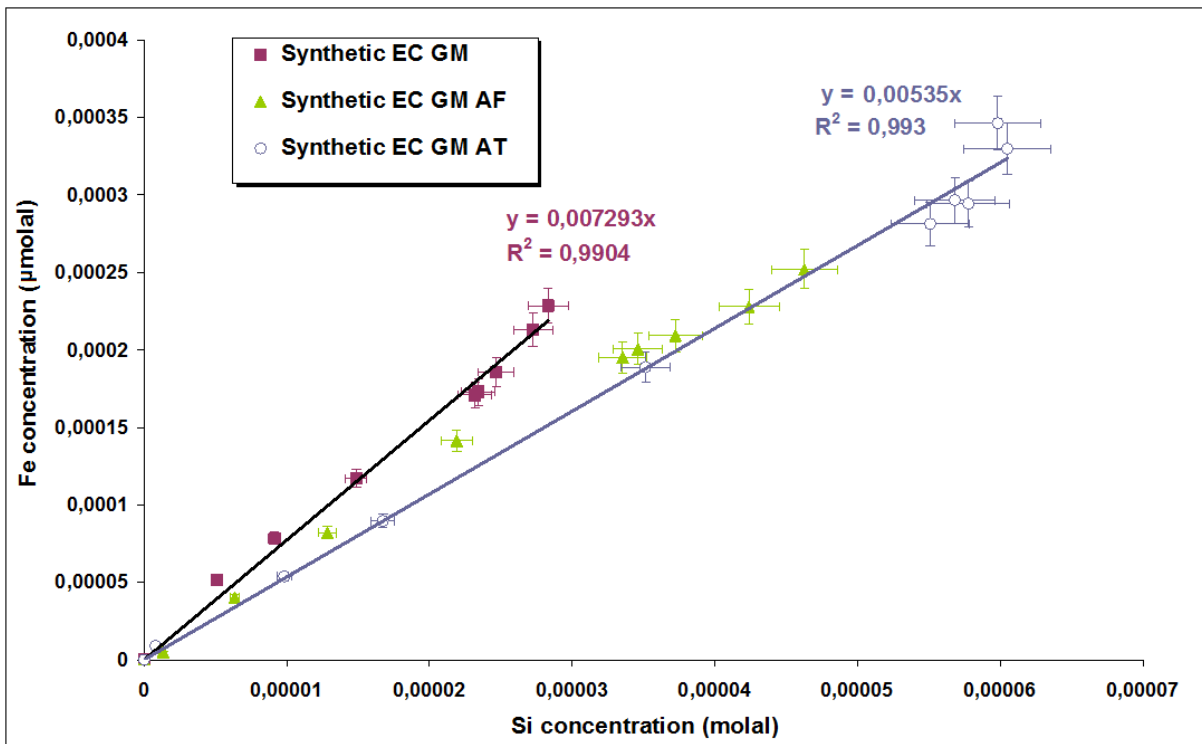


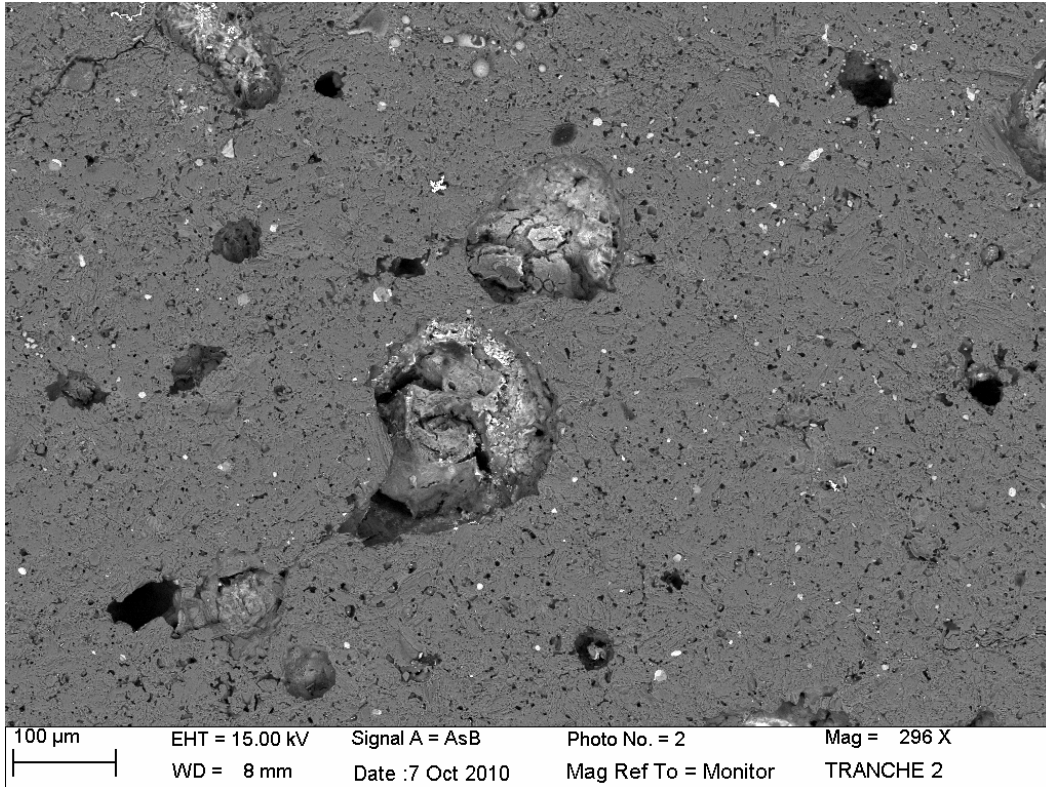
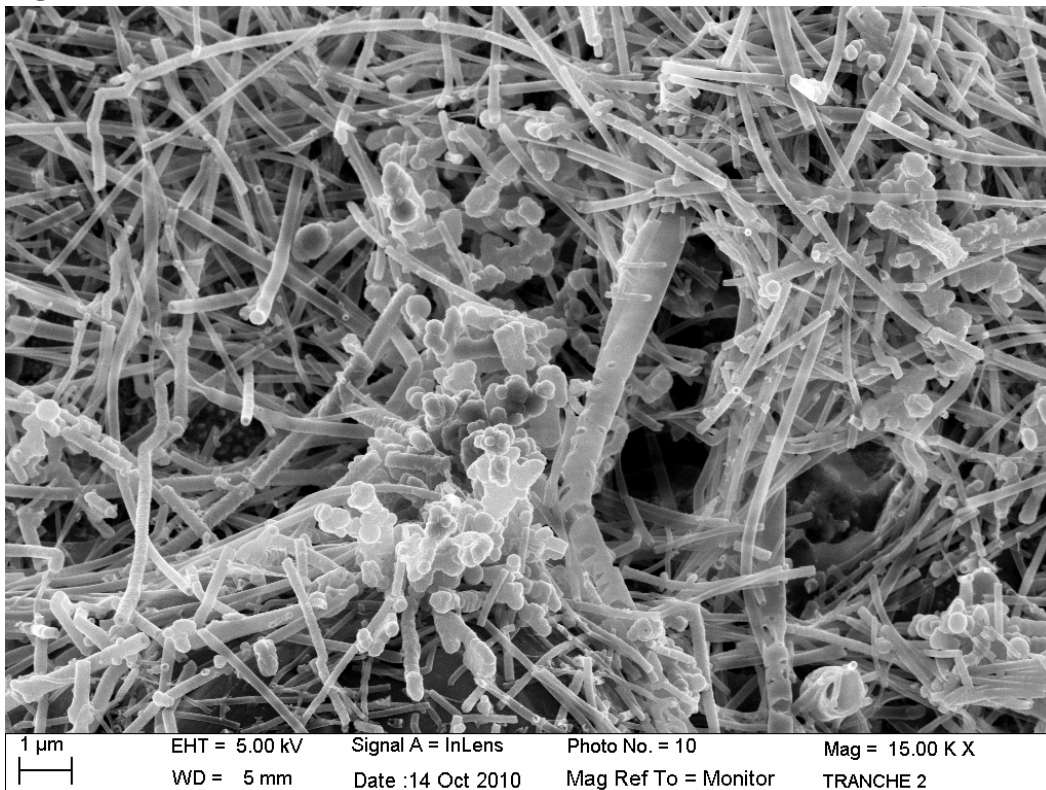
Figure 10.a**Figure 10.b**

Figure 10.c

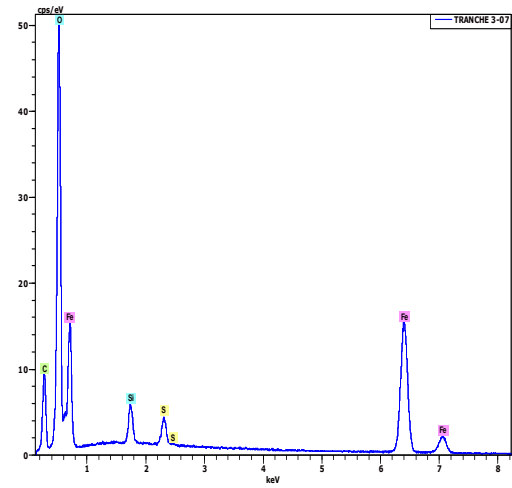
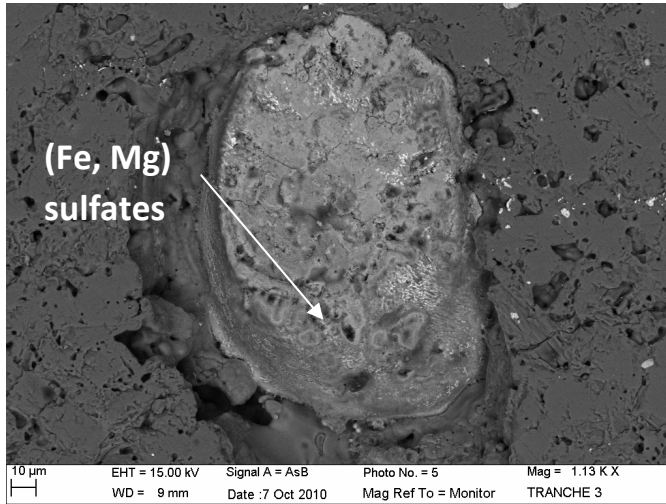


Figure 10.d

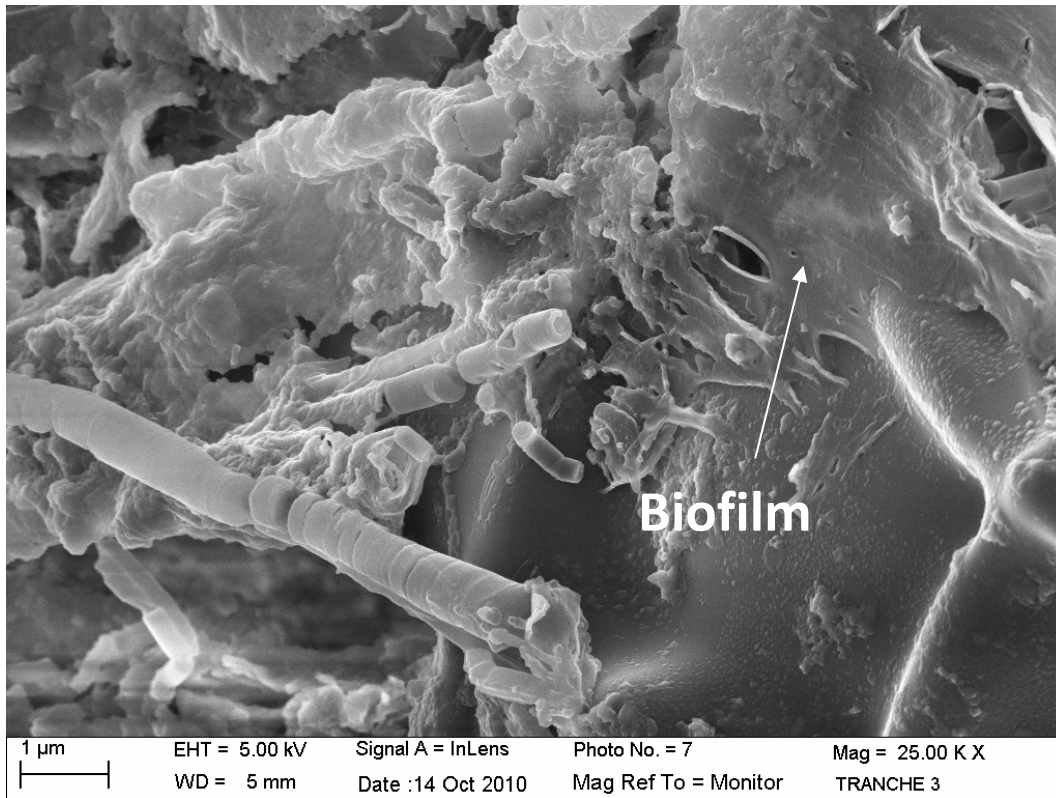


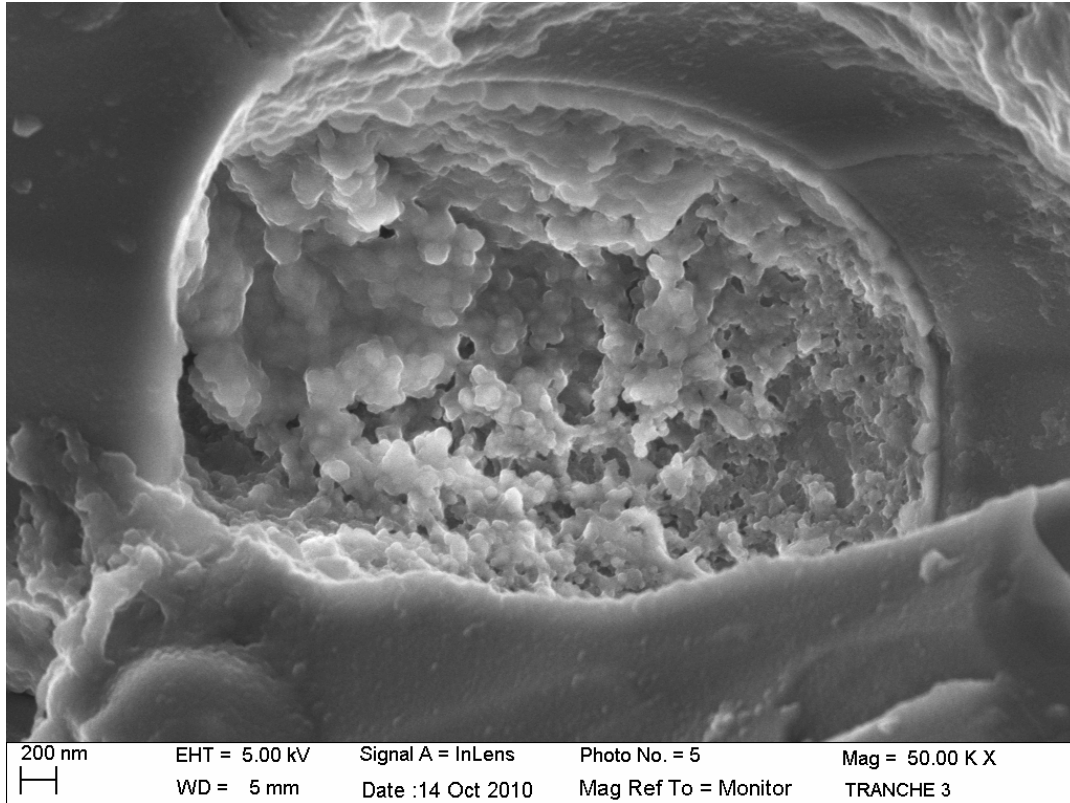
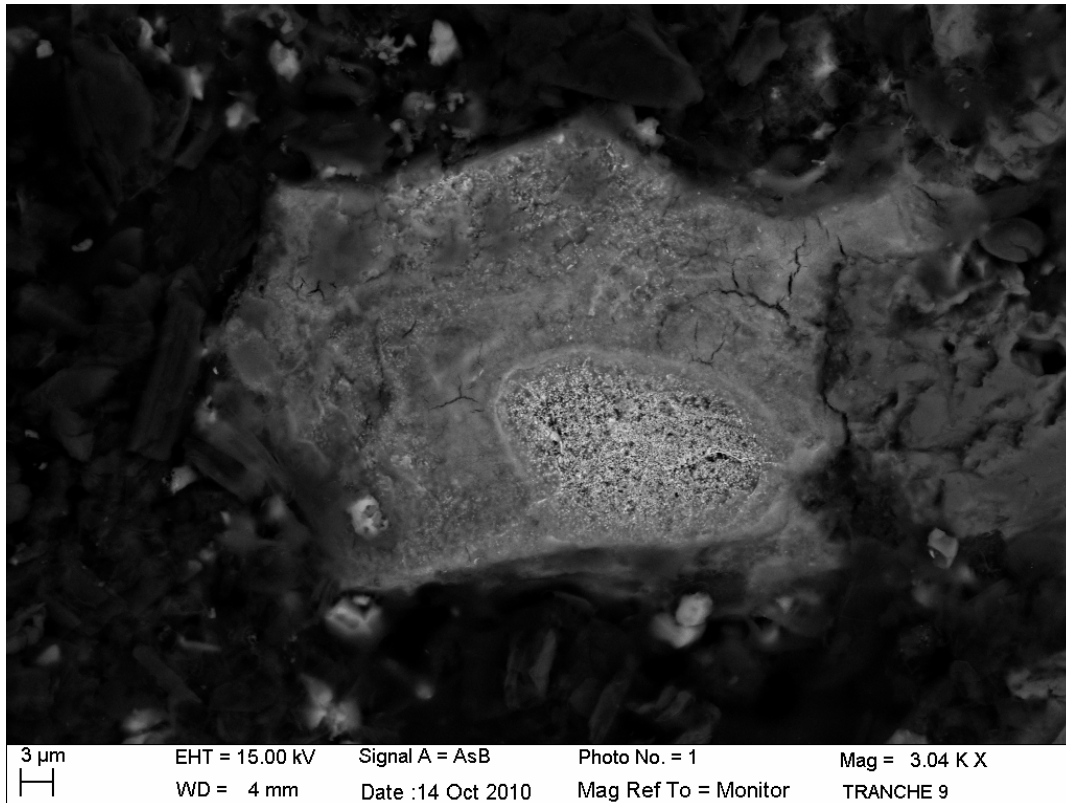
Figure 10.e**Figure 10.f**

Figure 10.g

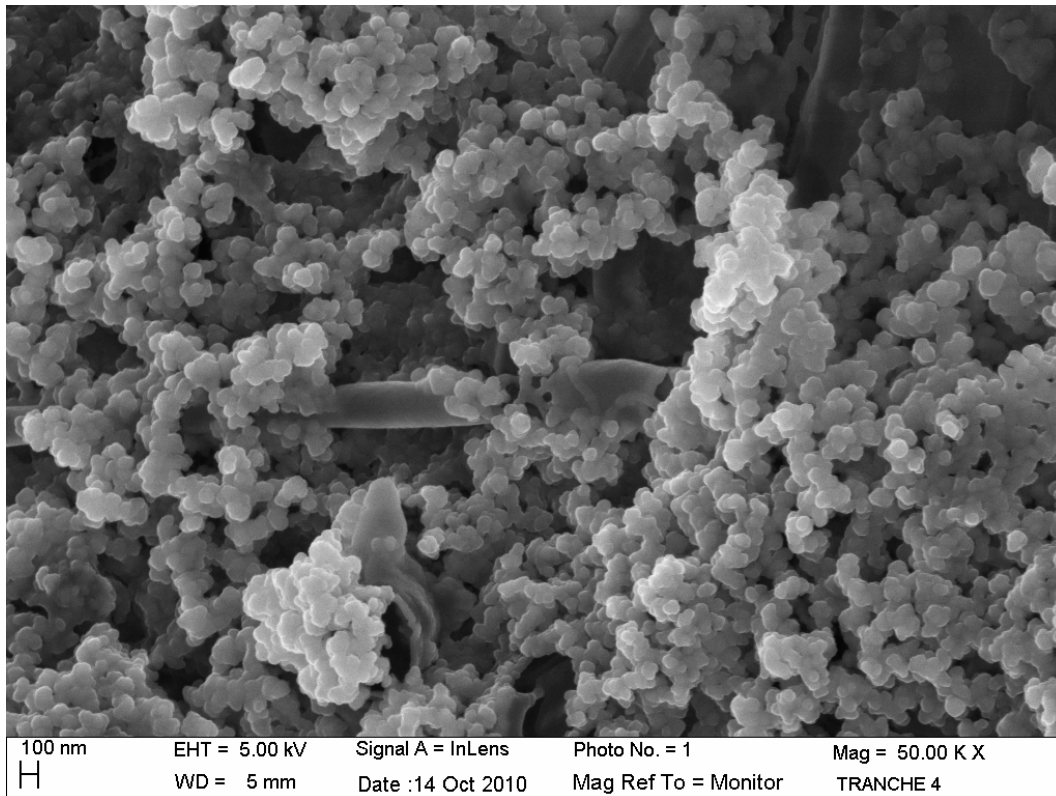
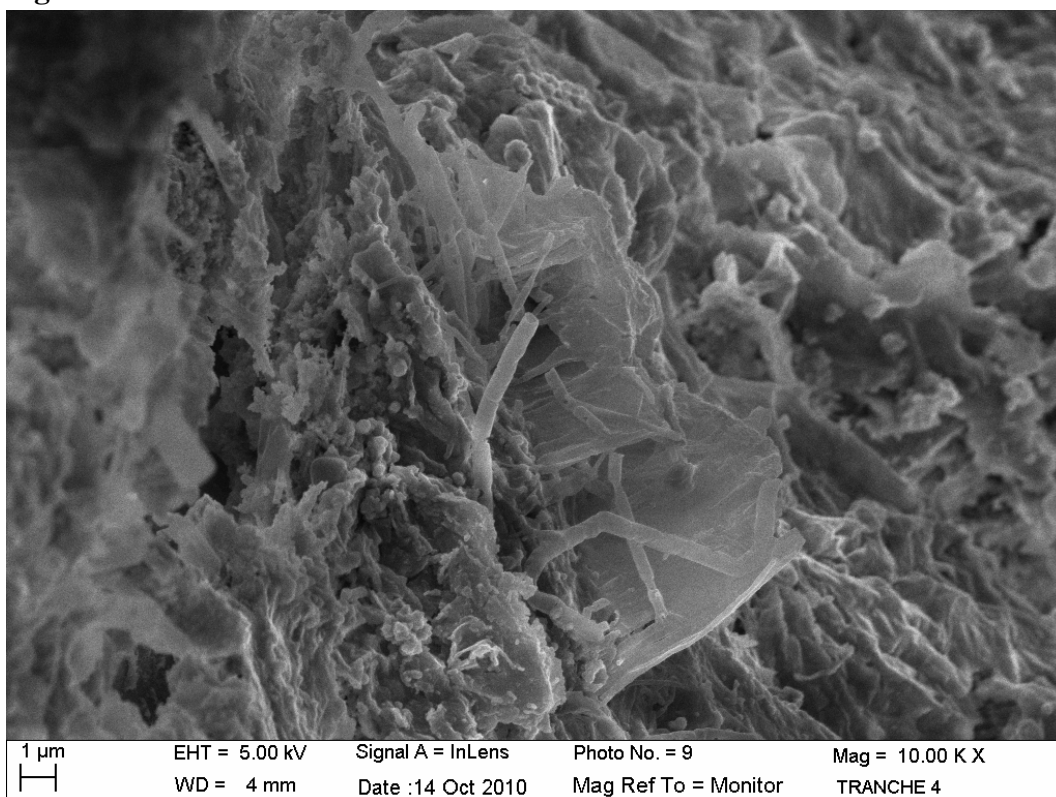


Figure 10.h



CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le travail effectué au cours de ma thèse s'est divisé en deux parties complémentaires. Dans un premier temps, nous avons synthétisé et caractérisé une chondrite à enstatite reconstituée. En étudiant cet objet, nous avons pu identifier et comprendre le signal Raman des sulfures présents dans les météorites à enstatite. Aucune étude n'avait jusqu'ici été faite de façon systématique sur ce type de phases du fait de la difficulté d'obtenir un signal Raman. Notre étude a donc permis de mettre en évidence les réponses Raman des phases telles que l'oldhamite (CaS), la niningerite (MgS), la troilite (FeS), l'alabandite (MnS) et la daubreelite (FeCr₂S₃). Les signaux Raman de ces phases sont obtenus via l'activation des modes infra-rouge du fait d'une légère modification de la symétrie dans le réseau cristallin. Cette étude a donc permis d'obtenir des données fondamentales pour identifier les phases via la spectroscopie Raman mais aussi de comprendre l'origine des signaux Raman obtenus.

Dans un second temps, nous avons utilisé cet analogue pour comprendre le processus de (bio)altération des chondrites à enstatite dans les conditions terrestres actuelles, donc en aérobiose. Une étude utilisant une véritable chondrite à enstatite aurait été envisageable mais plus difficile à interpréter en raison de la complexité des objets, et plus stressante en raison de leur rareté. Des analogues de chondrites à enstatite, chacune des phases majeures de cet analogue (enstatite, FeS et alliage Fe-Si) et aussi de l'olivine ont donc été altérés abiotiquement et bioaltérés par les souches *Acidithiobacillus ferrooxidans* et *Acidithiobacillus thiooxidans*, à pH ≈ 2 à T = 20°C.

Que l'on soit en condition abiotique ou en présence des bactéries, les résultats obtenus sur les phases minérales séparées montrent que les vitesses de dissolution de l'olivine (peu présente dans les chondrites à enstatite mais majeure dans les chondrites ordinaires et le manteau terrestre) et de la troilite ($\sim 10^{-10}$ mol/cm²/s) sont 100 fois plus rapides que celles de l'enstatite et l'alliage Fe-Si ($\sim 10^{-13}$ mol/cm²/s). Ces résultats sont cohérents avec les données précédentes de la littérature lorsqu'elles existent. L'enstatite est visiblement passivée par une couche de silice qu'il faudrait visualiser en MET sur coupe FIB dans la suite de ce travail. Il serait également intéressant de caractériser par MET la couche de silice qui se développe sur l'alliage Fe-Si pour examiner sa porosité et bien qualifier son rôle passivant. La surface de l'olivine ne semble pas passivée et il serait également intéressant d'observer par FIB-MET les

caractéristiques de la silice non passivante qui y est probablement présente. Dans le cas de l'olivine, après la dissolution totale ou quasi totale des grains, nous avons mis en évidence la précipitation d'une phase secondaire, vraisemblablement un phyllosilicate de type serpentine non prédit par les codes géochimiques que nous avons utilisés et qu'il serait intéressant de caractériser par une combinaison de Raman, de spectroscopie Infra-Rouge et de MET.

En opposition avec ce qui a été observé sur les phases séparées, les cinétiques de dissolution sont très différentes lorsque les différentes phases sont associées dans l'analogue de chondrite à enstatite : la troilite se dissout bien plus lentement que dans les expériences sur phases séparées alors que l'enstatite se dissout plus vite. Cette observation est avérée que l'on soit en conditions biologiques ou abiotiques. Le ralentissement dans le cas de la troilite est expliqué par la dissolution rapide des monosulfures (Mg, Fe, Ca)S de type oldhamite et niningerite qui entraînent une saturation en sulfure de la solution. Il serait intéressant de réaliser des expériences de dissolution de FeS avec différentes activités d'ions sulfures en solution pour tester cette hypothèse. La dissolution plus rapide de l'enstatite traduit probablement une silice moins passivante dans les expériences sur l'analogue que sur l'enstatite pure. La présence d'une phase mineure pré-existante de SiO₂ dans la chondrite pourrait avoir facilité la nucléation de la silice issue de la dissolution, limitant ainsi la formation d'une couche passivante. La présence d'ions sulfure ou sulfate dans le milieu d'altération de l'analogue a aussi été susceptible de modifier les caractéristiques des couches de silice. Ces résultats nous rappellent que la prédiction quantitative des cinétiques de dissolution d'un assemblage multiphase exigera une très bonne connaissance des états de surface de tous les minéraux impliqués. A cet égard, il serait très intéressant de caractériser la surface de l'enstatite par FIB-MET dans les expériences sur enstatite, sur l'analogue et éventuellement sur de nouveaux échantillons faits à partir d'enstatite sans fer.

Les deux souches bactériennes ont montré de l'activité biologique, en particulier la formation de biofilms, essentiellement lors des expériences sur l'olivine et sur l'analogue de chondrite à enstatite. Ces bactéries ont donc pu utiliser ces deux substrats minéraux pour une activité biologique. Dans une suite de ce travail, il serait important de caractériser quantitativement cette activité biologique dans chaque cas en combinant des mesures de densité optique des solutions et des analyses de carbone organique total des échantillons. Un

autre point important serait d'évaluer l'impact de l'ensemencement initial bactérien via une étude de densité optique et de voir le rôle que jouerait celui-ci sur les vitesses initiales de dissolution.

Dans le cas de l'alliage Fe-Si, l'oxydation du silicium en silice se produit en conditions biologiques ou abiotiques. Par contre, aux échelles de temps de ces expériences, le fer métallique de l'alliage n'est visiblement oxydé qu'en conditions biotiques. Un des points très importants observés lors de notre étude de bioaltération est en effet la capacité d'oxydation du fer présent dans l'olivine, la troilite et l'alliage Fe-Si par les deux souches bactériennes *A. ferrooxidans* et *A. thiooxidans*, alors que cette oxydation ne se produit pas de manière détectable en conditions abiotiques. Les deux souches sont également associées à des productions accrues de sulfates manifestées par des précipitations de sulfates de fer ou de type jarosite. L'oxydation du fer entraîne la formation d'oxy-hydroxydes de fer qui ralentissent la dissolution dans le cas de l'olivine mais accélèrent la corrosion de l'alliage Fe-Si. Le mécanisme d'oxydation du fer par la souche *A. thiooxidans* reste encore inconnu mais pourrait impliquer des espèces intermédiaires. La reconstitution des phénomènes d'oxydation du fer par *A. thiooxidans*, peut être par des processus de type Fenton, mériterait d'être comprise grâce à des expériences purement abiotiques impliquant le fer et des espèces contenant du soufre. L'oxydation même limitée des sulfures en sulfates par les deux souches explique probablement l'effet positif biologique sur la vitesse de dissolution de FeS par abaissement de l'activité des ions sulfures en solution. Une perspective de ce travail serait de reprendre l'ensemble des expériences en effectuant un suivi systématique du fer (II)/fer (III) et des concentrations et spéciations du soufre.

Le résultat tangible principal de cette étude est de fournir un outil pour estimer la durée de vie des différentes phases et de la chondrite elle-même après sa chute sur Terre donc en milieu oxique. Les caractéristiques de l'objet couplées aux cinétiques mesurées dans ce travail pourront être utilisées pour faire ces estimations. Les effets correctifs lorsque l'on passe des phases pures à l'assemblage, mesurés dans cette étude, pourront être appliqués. Au premier abord, l'effet biologique, s'il a bien été mesuré dans notre étude, ne semble pas très important. En fait, il l'est probablement plus qu'on ne peut le penser dans la mesure où une chondrite à enstatite tombant sur Terre sera probablement rapidement colonisée par des souches ferroxydantes et sulfoxydantes (ce qui constituerait d'ailleurs une étude intéressante en soi), celles-ci entraîneront vraisemblablement le pH à prendre rapidement des valeurs acides rendant pertinentes les conditions d'altération étudiées dans cette thèse. Notre étude a

également permis d'obtenir et d'interpréter à l'échelle du MEB les principales phases et microstructures qui se développent lors de l'altération abiotique ou biologique de la chondrite à enstatite. Cela constituera une référence utile par rapport à des observations sur météorites. Que ce soit sur les aspects cinétiques ou d'observation des phases, l'impact de l'étude dépasse la problématique des uniques chondrites à enstatite. Celles ci sont en effet un prototype de matériaux réduits associant métal, sulfures et silicates qui sont intéressants dans plusieurs domaines des sciences de la Terre (par exemple le devenir de conteneurs métalliques enfouis).

Au delà des matériaux réduits, l'altération de chondrites C1 ou C2 qui contiennent aussi du FeS (elles contiennent des silicates hydratés, de la magnétite et de la troïlite (e.g. Remusat, 2007) serait très intéressante à étudier avec *A. ferrooxidans* et *A. thiooxidans*. En effet ces météorites, qui représentent le pôle oxydé des chondrites alors que les EH sont le pôle réduit sont considérées comme les chondrites les plus primitives (e.g. Javoy, 1999). Comme leur nom l'indique, les météorites carbonées sont riches en carbone (jusqu'à 5 % en masse). Ce carbone se trouve sous différentes formes : carbonates, grains de carbure de silicium, diamants, grains de graphite mais le plus souvent sous forme de matière organique. Nous avons en fait déjà synthétisé à l'aide de la presse piston-cylindre de l'ENS, un assemblage chimique proche d'un analogue de chondrite de type CI simplifié en composition et en minéralogie puisqu'il ne contient ni carbone ni argiles. Cet échantillon se compose de 80% de verre CI et de 20% de FeS. Nous avons volontairement mis une grande quantité de FeS dans cette poudre de départ par rapport à une vraie CI afin de mieux comprendre les phénomènes d'altération et bioaltération de la troïlite dans un matériaux de départ oxydé : sans fer métal et monosulfures. Cette expérience de piston-cylindre a été comprimée jusqu'à 0,8 GPa et chauffé à 1200°C pendant 11 jours. Cet échantillon contient différents types de silicates tels que de l'olivine, du pyroxene et du diopside en équilibre avec du FeS (Figure 33).

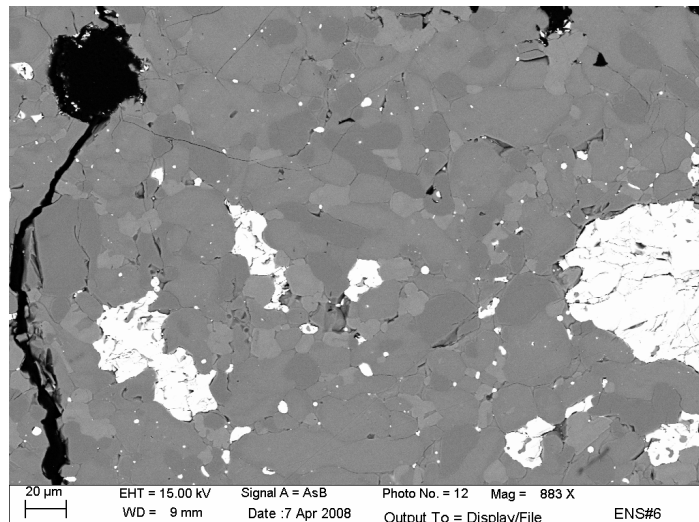


Figure 33 : Photographie MEB en électrons rétrodiffusés de la surface de l'analogue de météorite de type CI.

Enfin, pour mieux comprendre l'évolution de matériaux chondritiques à la surface de la Terre primitive, il serait intéressant d'envisager une altération abiotique et bioaltération en conditions anoxiques. Il faudrait alors rechercher des bactéries anoxiques ferroxydantes et ou sulfoxydantes susceptibles de permettre la réalisation de ces expériences.

ANNEXES :

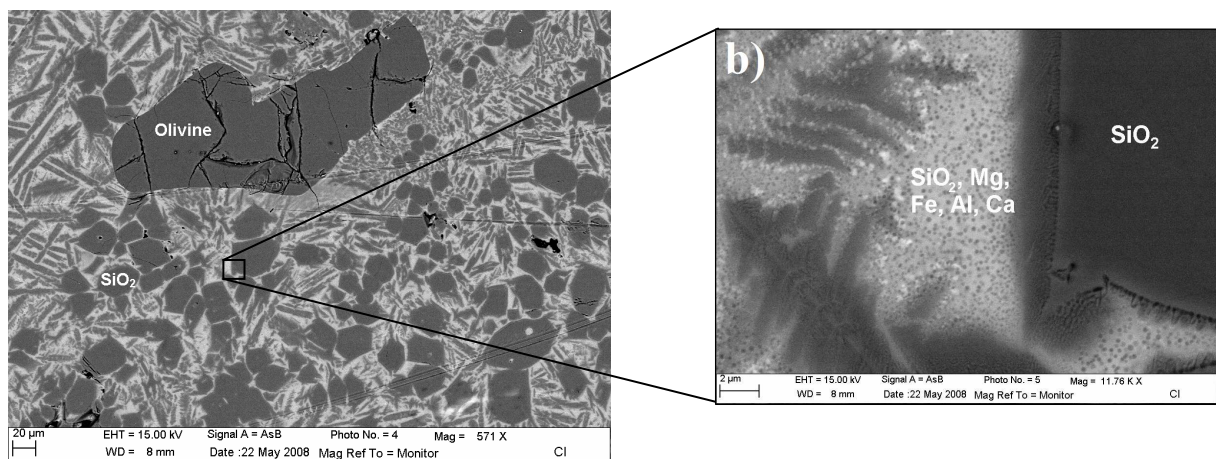
Annexe 1 : Données sur le verre CI

Conditions de synthèse :

Pour la synthèse du verre CI deux paliers ont été effectués : le premier à 600°C pendant une heure afin de décarbonater totalement le mélange, et le second à 1600°C pendant 1h45 afin de bien homogénéiser ce dernier.

Photographie MEB en électrons rétrodiffusés:

Les photographies MEB en électrons rétrodiffusés montre la surface du verre CI synthétisé. On observe une partie amorphe et une partie recristallisée. En effet l'analyse par EDX montre la présence d'olivine, de SiO₂ et d'une matrice silicatée riche en magnésium, en fer, en aluminium et en calcium. Ce verre se décompose donc en une phase riche en silicium (SiO₂ plus un verre, et quelques cristaux de pyroxène) et une phase riche en magnésium (olivine).

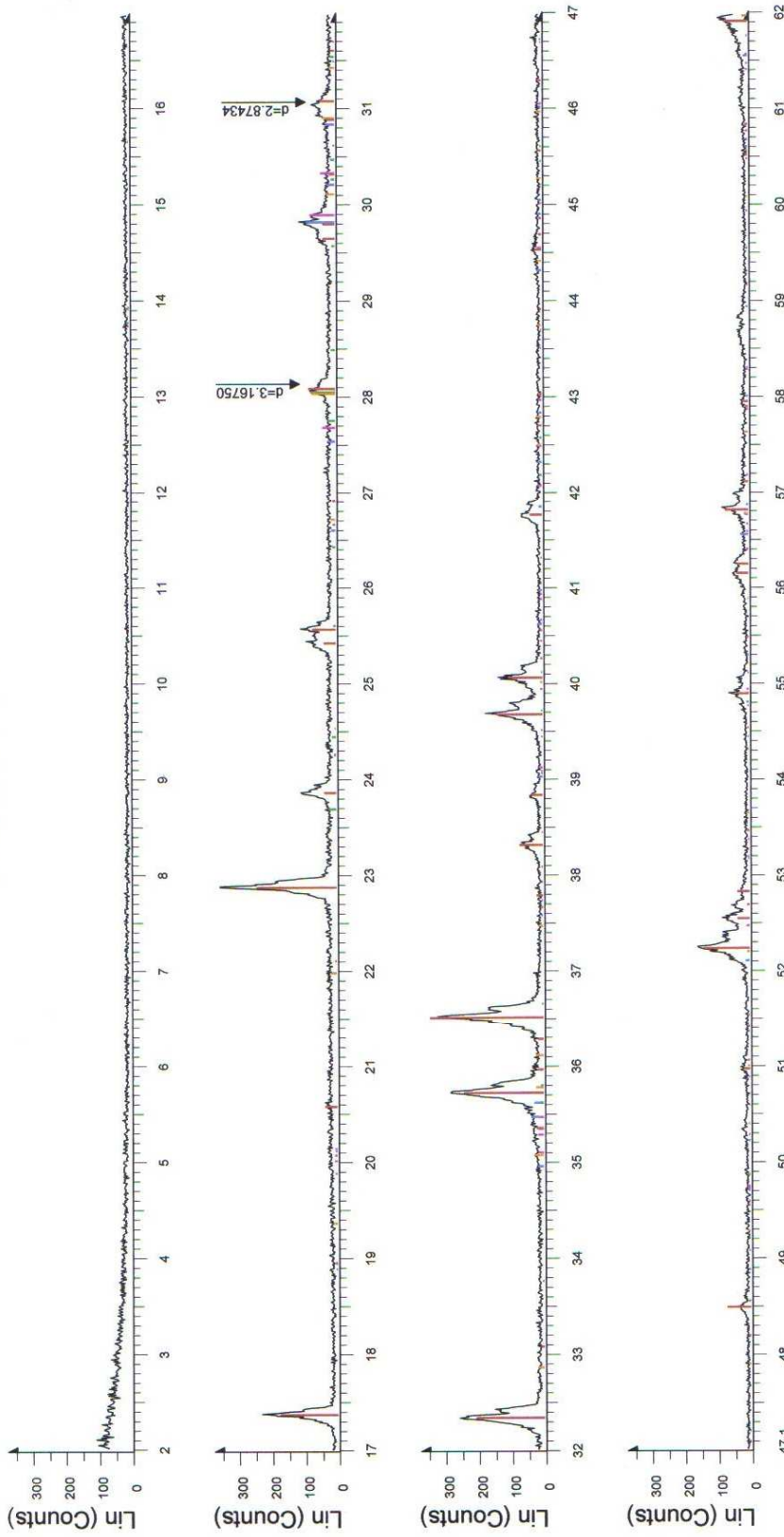


Diffraction des rayons X:

Le verre CI a également été analysé par diffraction des rayons X sur le diffractomètre D8 Advance de BRUKER. (Laboratoire Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur, Marne la Vallée). Il a été au préalable broyé afin d'obtenir une fine poudre. L'analyse a été effectuée par Jamila Zilaf. Les résultats confirment ceux du microscope électronique à balayage à savoir une recristallisation partielle.

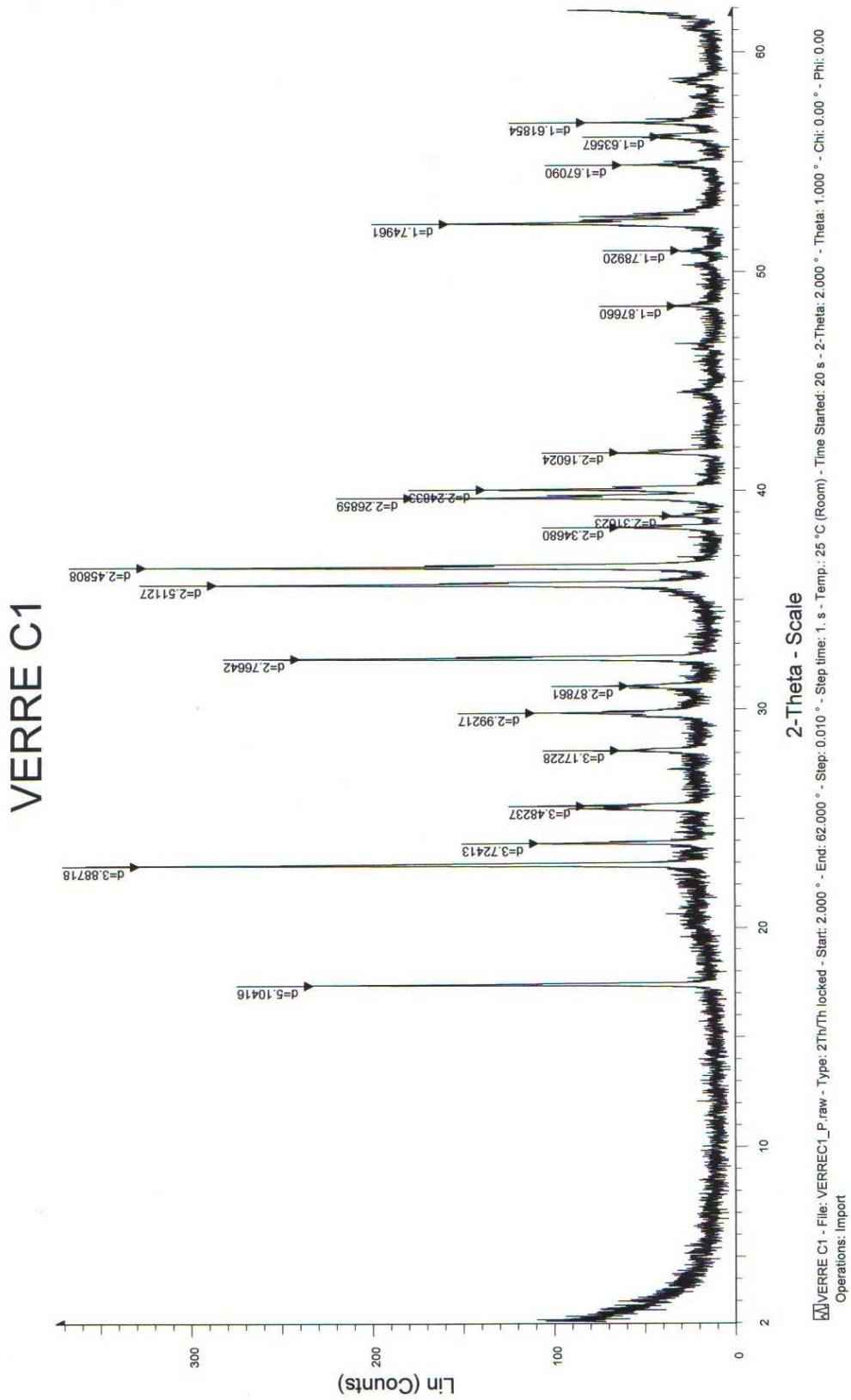
Diffraction X

VERRE C1

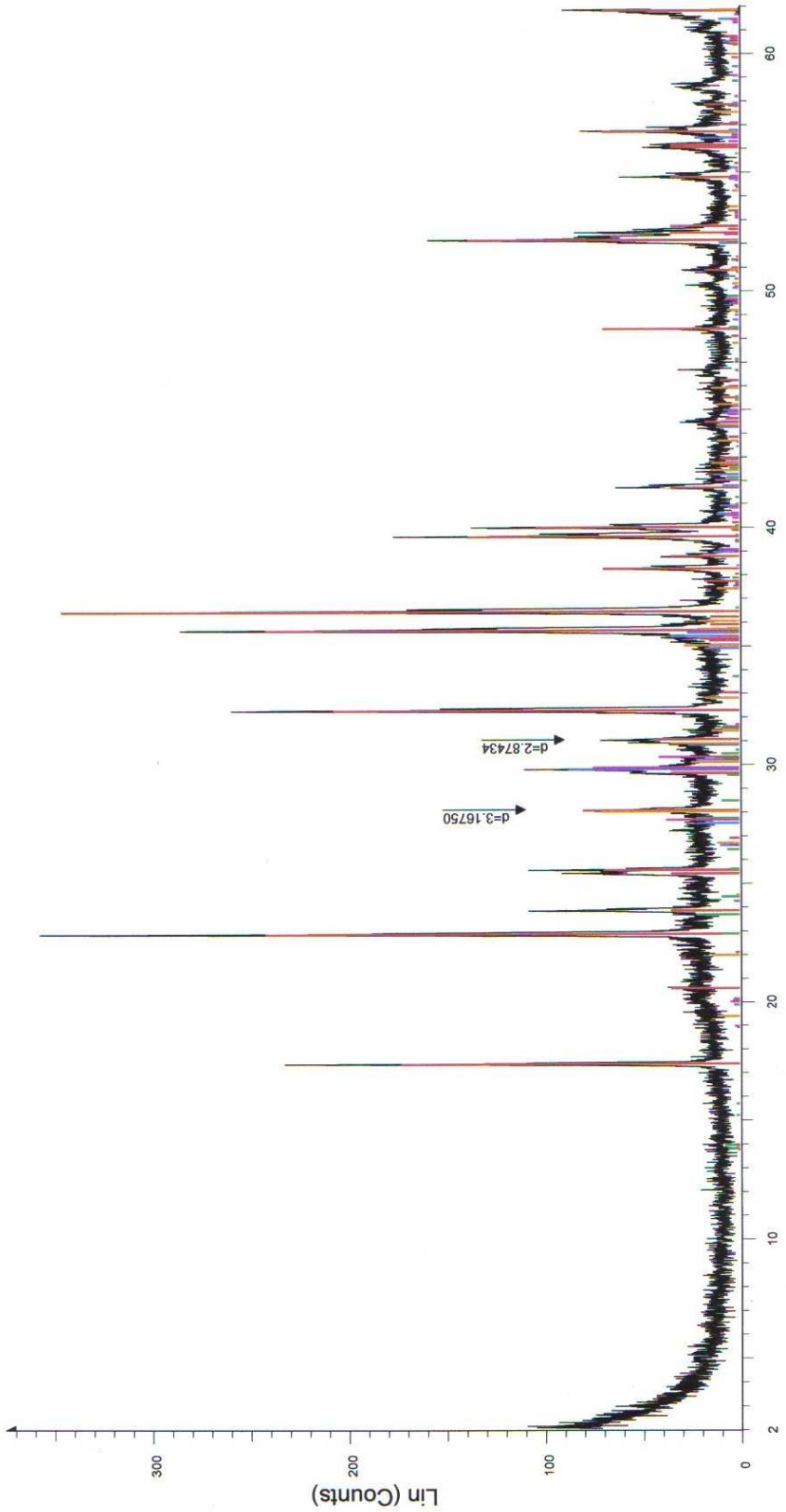


2-Theta - Scale

VERRE C1 - File: VERREC1_P.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 62.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 20 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00
 Operations: Import
 00-007-0074 (D) - Forsterite - Mg₂SiO₄ - Y: 96.78 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.75800 - b 10.20700 - c 5.96800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 290.807 - I/c PD
 00-011-0664 (I) - Diopside - CaMg(SiO₃)₂ - Y: 24.45 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 6.76100 - b 6.92600 - c 5.25600 - alpha 90.000 - beta 105.800 - gamma 90.000 - Base-centered - C2/c (15) - 4 - 440.804 - I/c
 00-010-0383 (*) - Albite, ordered - NaAlSi₃O₈ - Y: 20.55 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.16500 - b 12.87200 - c 7.11100 - alpha 93.450 - beta 116.400 - gamma 90.280 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 667.792 - I/c
 00-041-1370 (*) - Diopside, aluminian - Ca(Mg,Al)(Si,Al)₂O₆ - Y: 20.86 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 9.73200 - b 8.88700 - c 5.27870 - alpha 90.000 - beta 105.920 - gamma 90.000 - Base-centered - C2/c (15)
 00-022-0714 (I) - Enstatite, ordered - MgSiO₃ - Y: 22.27 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 18.23000 - b 8.84000 - c 5.19000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbcn (61) - 16 - 836.385 - I
 00-031-0634 (I) - Enstatite, magnesian - (Fe,Mg)SiO₃ - Y: 19.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 18.32500 - b 8.91800 - c 5.21600 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbcn (61) - 16 - 85



VERRE C1

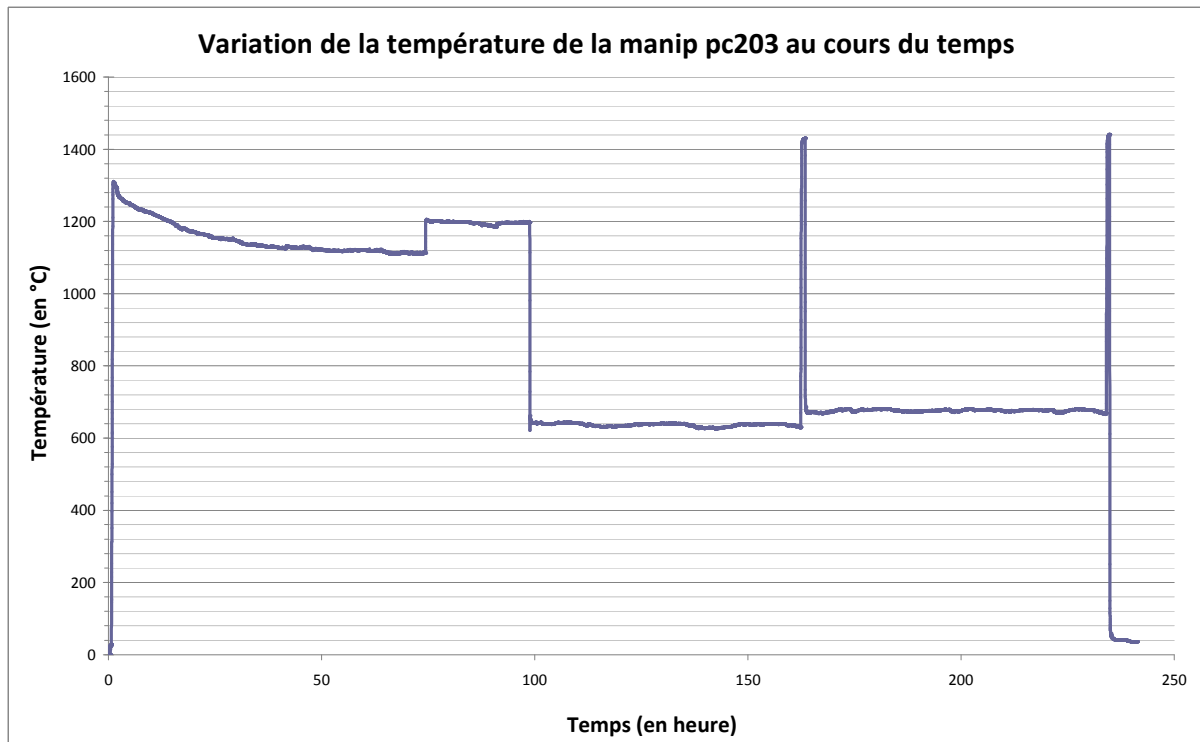


VERRE C1 - File: VERREC1_P.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 62.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 20 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00
Operations: Import

- 00-007-0074 (D) - Forsterite - Mg₂SiO₄ - Y: 96.78 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.75800 - b 10.20700 - c 5.98800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) - 4 - 290.807 - I/c PD
- 00-011-0654 (I) - Diopside - CaMg(SiO₃)₂ - Y: 24.45 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 9.76100 - b 8.92600 - c 5.25800 - alpha 90.000 - beta 105.800 - gamma 90.000 - Base-centered - C2/c (15) - 4 - 440.804 - I/c
- 00-010-0393 (*) - Albite, ordered - NaAlSi₃O₈ - Y: 20.55 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.16500 - b 12.87200 - c 7.11100 - alpha 93.450 - beta 116.400 - gamma 90.280 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 667.792 - I/c
- 00-041-1370 (*) - Diopside, aluminian - Ca(Mg,Al)(Si,Al)O₆ - Y: 20.86 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 9.73200 - b 8.86700 - c 5.27870 - alpha 90.000 - beta 105.920 - gamma 90.000 - Base-centered - C2/c (15)
- 00-022-0714 (I) - Enstatite, ordered - MgSiO₃ - Y: 22.27 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 18.23000 - b 8.84000 - c 5.19000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbcn (61) - 16 - 836.385 - I
- 00-031-0634 (I) - Enstatite, magnesian - (Fe,Mg)SiO₃ - Y: 19.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 18.32500 - b 8.91800 - c 5.21600 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbcn (61) - 16 - 85

Annexe 2 : Tableau récapitulatif des différents échantillons haute pression et haute température obtenus grâce à la presse piston cylindre.

| Echantillon | Date | Composition | Temps (en jours) | Température (en °C) | Pression (en bars d'huile) | Notes |
|-------------|------------|---------------------------------------------------|------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------------------------|
| #180 | 21.10.2008 | CaS | 3 | 1000 | 375 | RAS |
| #183 | 09.02.2009 | Mg met (25 wt%) + FeS (75 wt%) | 5 | 1200 | 270 | Légère pollution au MgO |
| #184 | 06.03.2009 | FeS | 3 | 800 | 350 | Echantillon friable |
| #185 | 16.03.2009 | Verre CI (74 wt%) + FeS (21 wt%) + Si met (5 wt%) | 7 | 1200 | 300 | RAS |
| #186 | 25.03.2009 | Mg met (25 wt%) + FeS (75 wt%) | 6 | 1200 | 270 | Légère pollution au MgO |
| #187 | 19.05.2009 | Fe met (83 wt%) + Si met (17 wt%) | 3 | 1200 | 250 | Pollution à l'oxygène dans tout l'échantillon |
| #188 | 19.05.2009 | FeS | 2,5 | 1200 | 350 | Echantillon friable mais moins que #184 |
| #192 | 09.11.2009 | Verre CI (74 wt%) + FeS (21 wt%) + Si met (5 wt%) | 4 | 1200 | 300 | RAS |
| #196 | 10.12.2009 | Fe met (83 wt%) + Si met (17 wt%) | 5 | 1100 | 300 | Pollution importante de FeO!! |
| #203 | 10.05.2010 | Verre CI (74 wt%) + FeS (21 wt%) + Si met (5 wt%) | 7 | | 300 | RAS |
| #204 | 28.05.2010 | Verre CI (74 wt%) + FeS (21 wt%) + Si met (5 wt%) | 10 | cf graphe | 300 | RAS |
| #205 | 22.06.2010 | Verre CI (74 wt%) + FeS (21 wt%) + Si met (5 wt%) | | cf graphe | 300 | RAS |



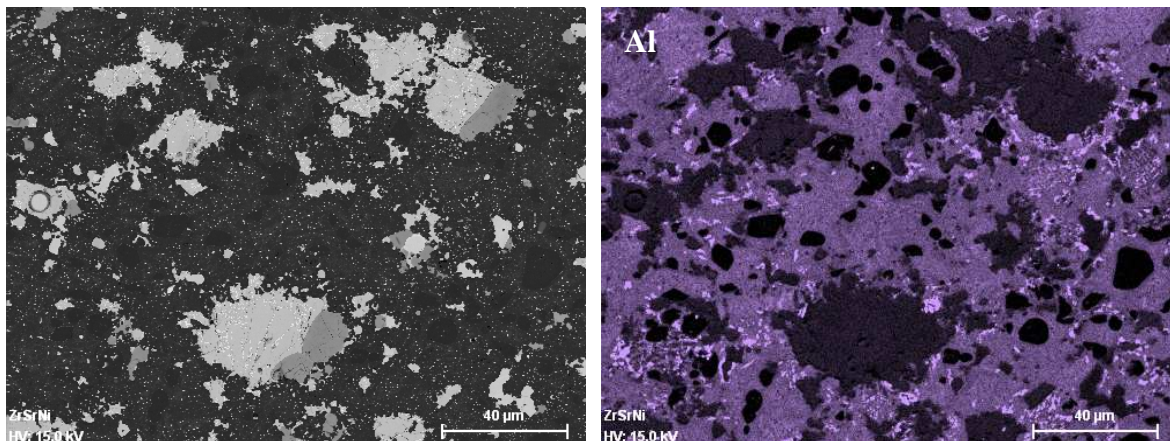
Annexe 3 : Cartographie X du premier analogue (#ENS 4) de chondrite à enstatite obtenu grâce à la presse piston cylindre.

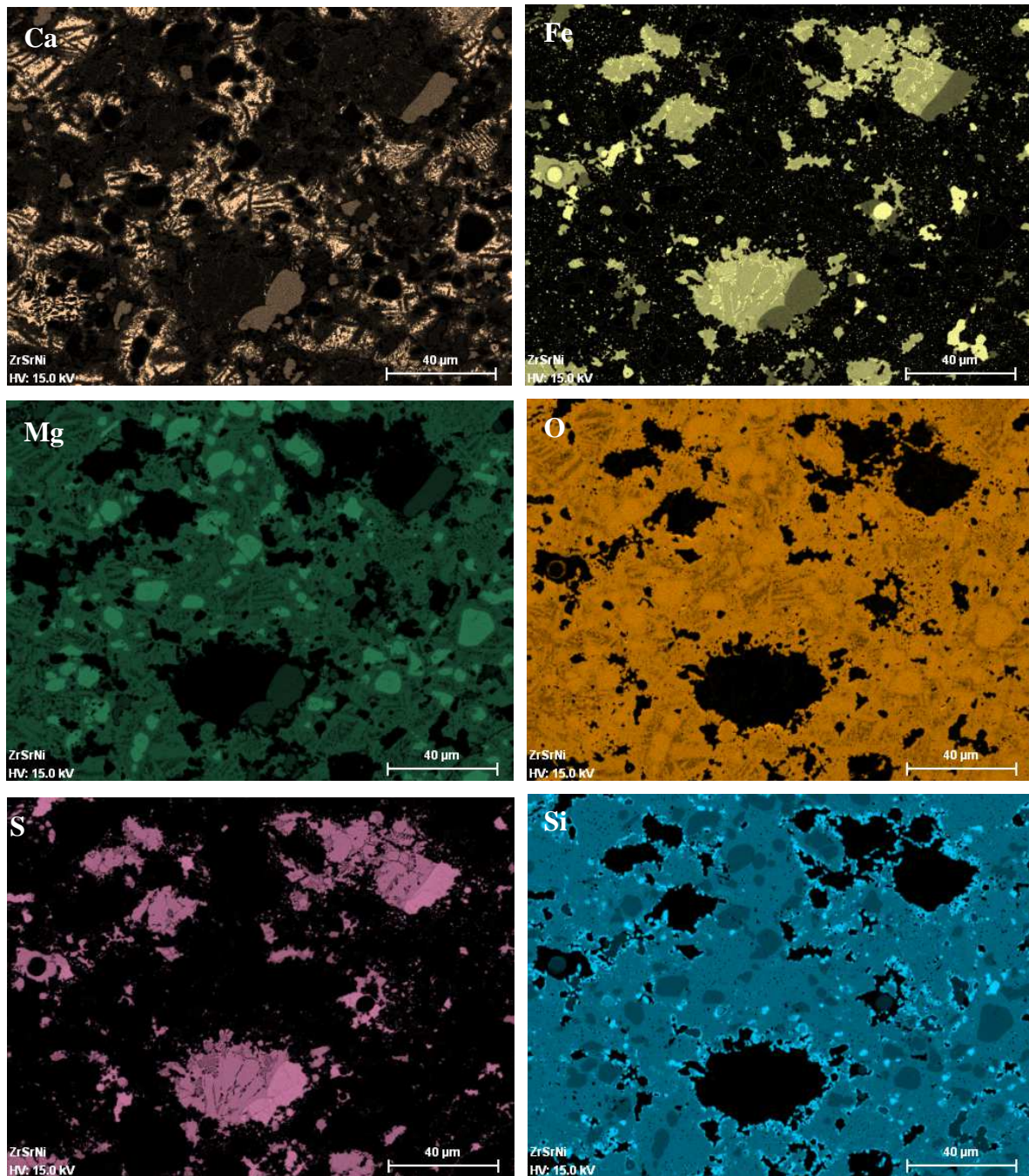
La cartographie X nous permet d'identifier les sulfures et les phases métalliques. En effet la répartition des éléments Mg, Fe, Ca et S nous permet de reconnaître plusieurs zones de solution solide (Fe, Mg, Ca)-S correspondant à des monosulfures de types niningerite et oldhamite. La cartographie du Fe montre une corrélation avec la cartographie du S, ce qui nous indique la présence du minéral troilite. On note que les grains de troilite sont en association texturale proche avec les zones de solutions solides de monosulfures. Par ailleurs, l'échelle de ces grains est assez petites (20-30 μm). On observe ponctuellement des phases de Fe métallique. Ces zones sont représentatives des minéraux caractéristiques des chondrites à enstatite (cf §1.2.3)

Les silicates sont également identifiés : la présence en assez grande concentration des éléments Mg et Si dans certaines zones est corrélée à l'absence totale de Fe dans ces mêmes zones. Il s'agit donc du minéral olivine ne contenant pas ou peu de Fe. On peut noter que les grains d'olivine sont relativement gros (environ 10 μm de long) ce qui témoigne d'une cristallisation importante pour de telles températures (1200°C). On remarque également une matrice silicatée homogène contenant du Al, Ca, Fe, Mg, O et Si.

Cartographie n°1 :

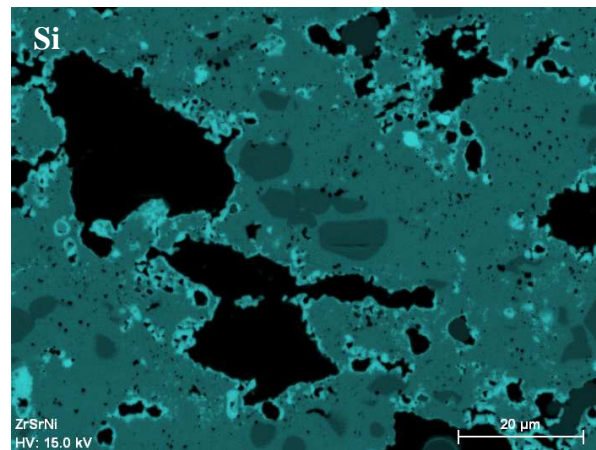
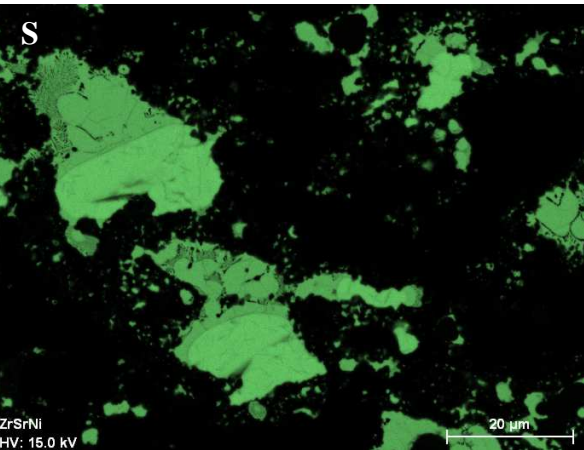
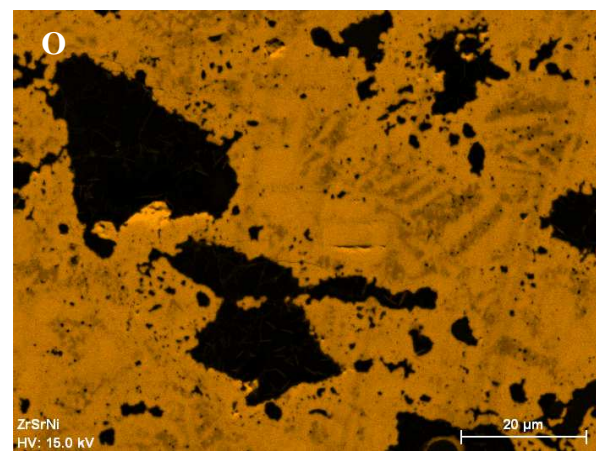
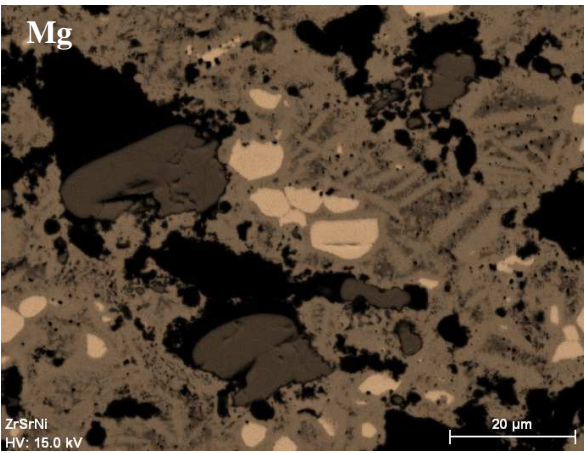
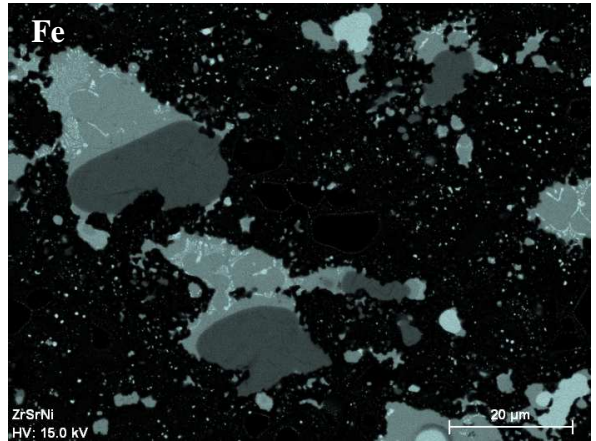
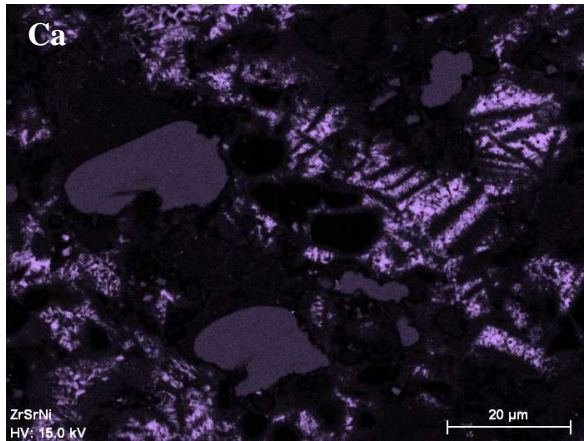
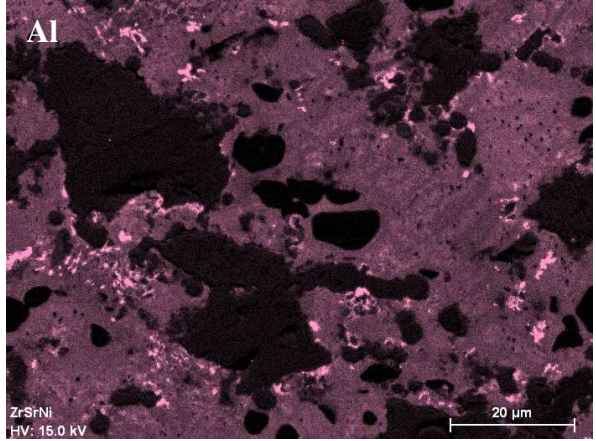
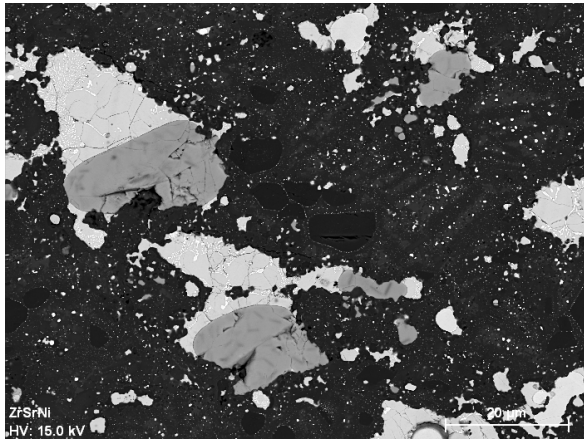
Image en électrons rétrodiffusés de la 1ère zone choisie du premier analogue de chondrite à enstatite (la barre d'échelle représente 40 μm) suivie des cartographies des éléments Al, Ca, Fe, Mg, O, S et Si.





Cartographie n°2 :

Image en électrons rétrodiffusés de la 1ère zone choisie du premier analogue de chondrite à enstatite (la barre d'échelle représente 40 µm) suivie des cartographies des éléments Al, Ca, Fe, Mg, O, S et Si.

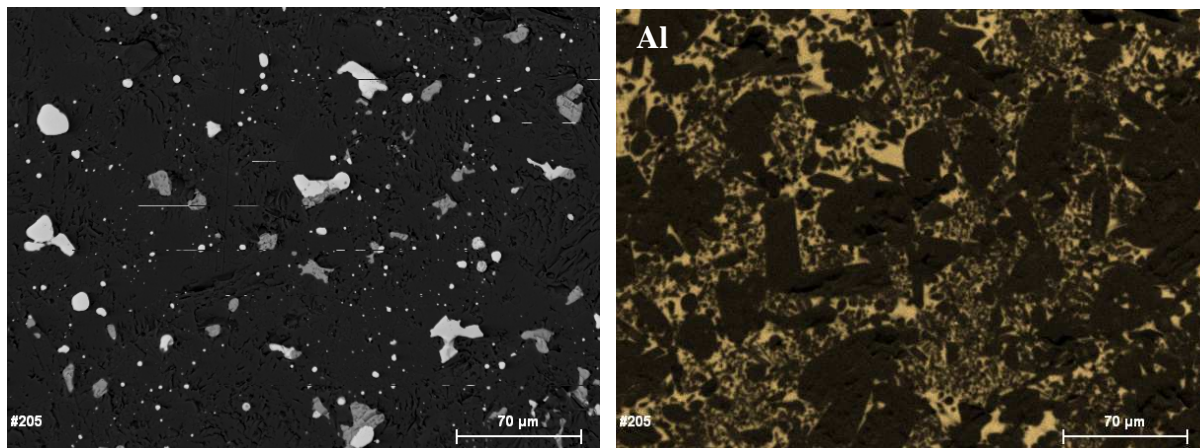


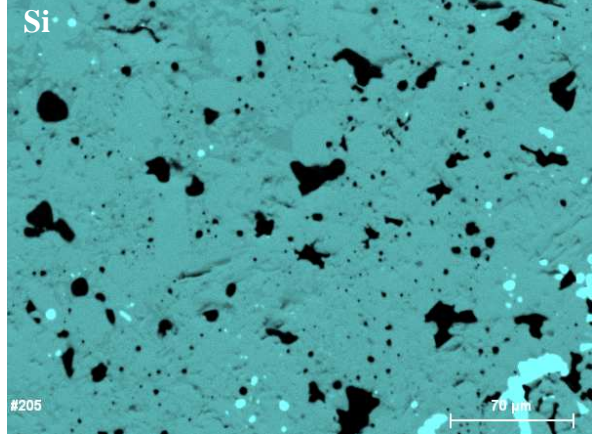
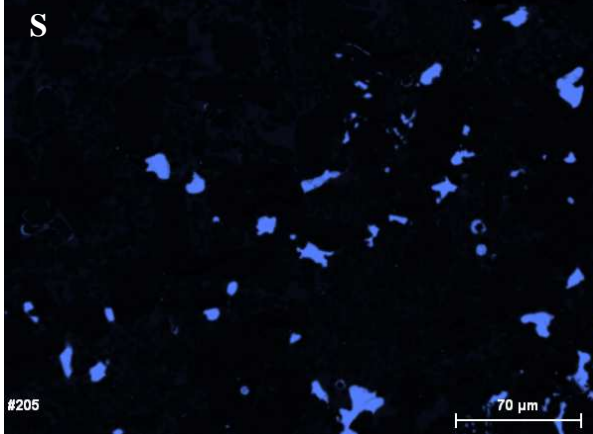
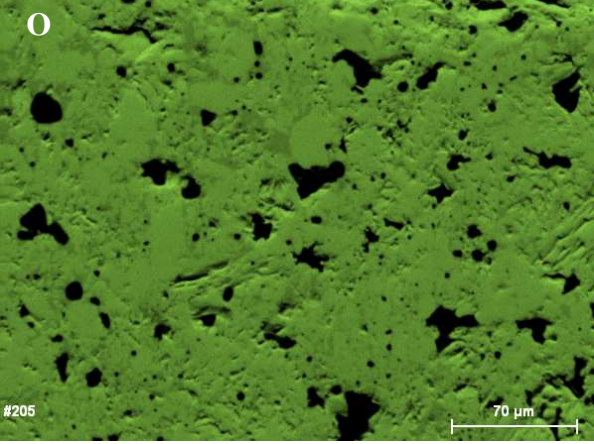
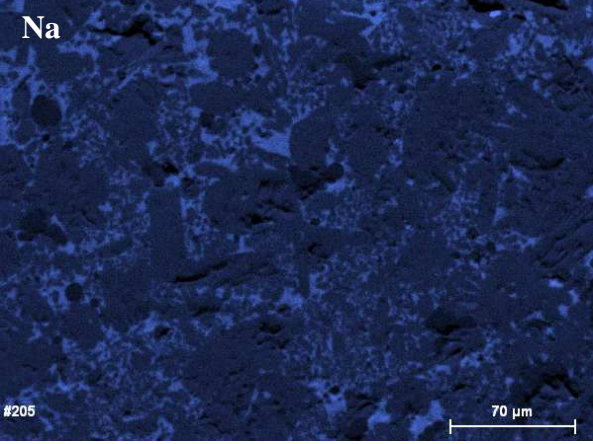
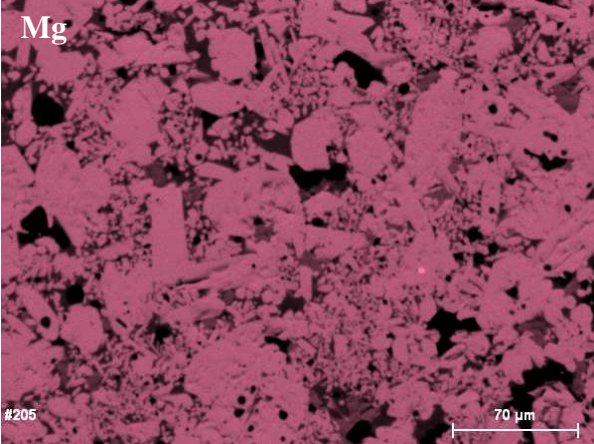
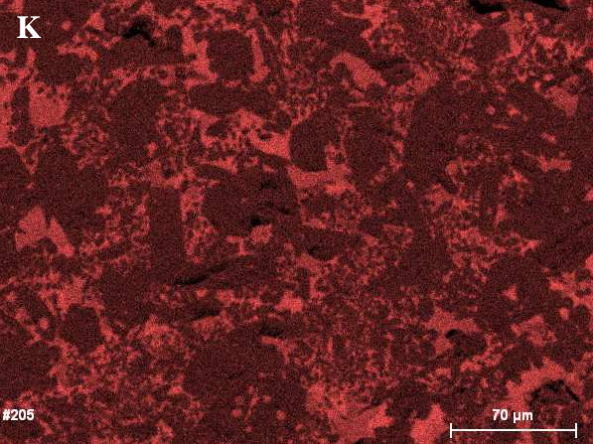
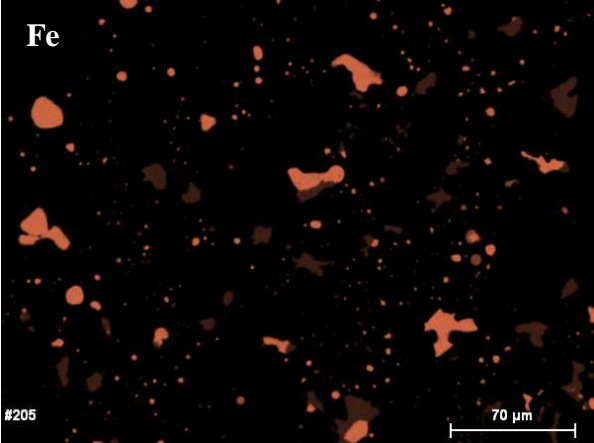
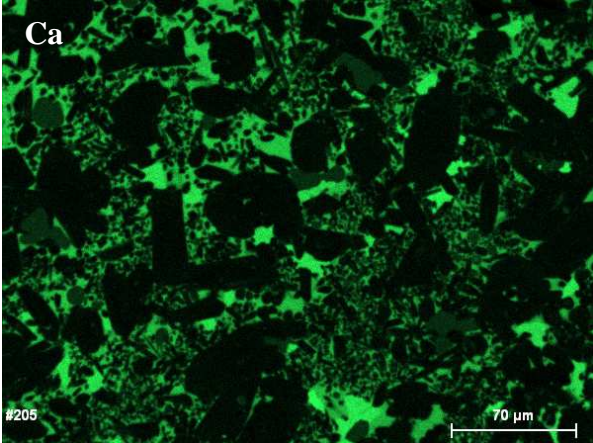
Annexe 4 : Cartographie X du second analogue (#204) de chondrite à enstatite obtenu grâce à la presse piston cylindre

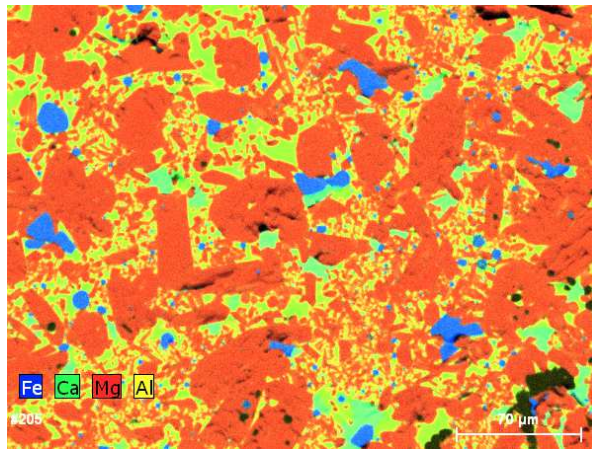
La cartographie X nous permet d'identifier les sulfures et les phases métalliques. De même que pour le premier analogue de chondrite à enstatite, nous retrouvons des minéraux caractéristiques des chondrites à enstatite (cf §1.2.3) : des zones de solutions solides (Fe, Mg, Ca)-S en étroite association texturale avec les zones de troilite. Toutefois nous n'obtenons plus des monosulfures de tailles plus petites (10-20 μ m). Des phases ponctuelles de Fe métallique sont également présentes.

Les silicates sont également identifiés : On retrouve également la matrice silicatée homogène contenant du Al, Ca, Fe, Mg, O et Si mais cette fois ci il n'y a plus de grains d'olivine mais des grains d'enstatite. Cette absence d'olivine est probablement due aux montées en températures très élevées (~1450°C) lors de la synthèse de ce second analogue de chondrite à enstatite.

Image en électrons rétrodiffusés d'une zone choisie du second analogue de chondrite à enstatite (la barre d'échelle représente 70 μ m) suivie des cartographies des éléments Al, Ca, Fe, Na, O, S, Si et du mélange des cartographies Fe, Ca, Mg et Al.





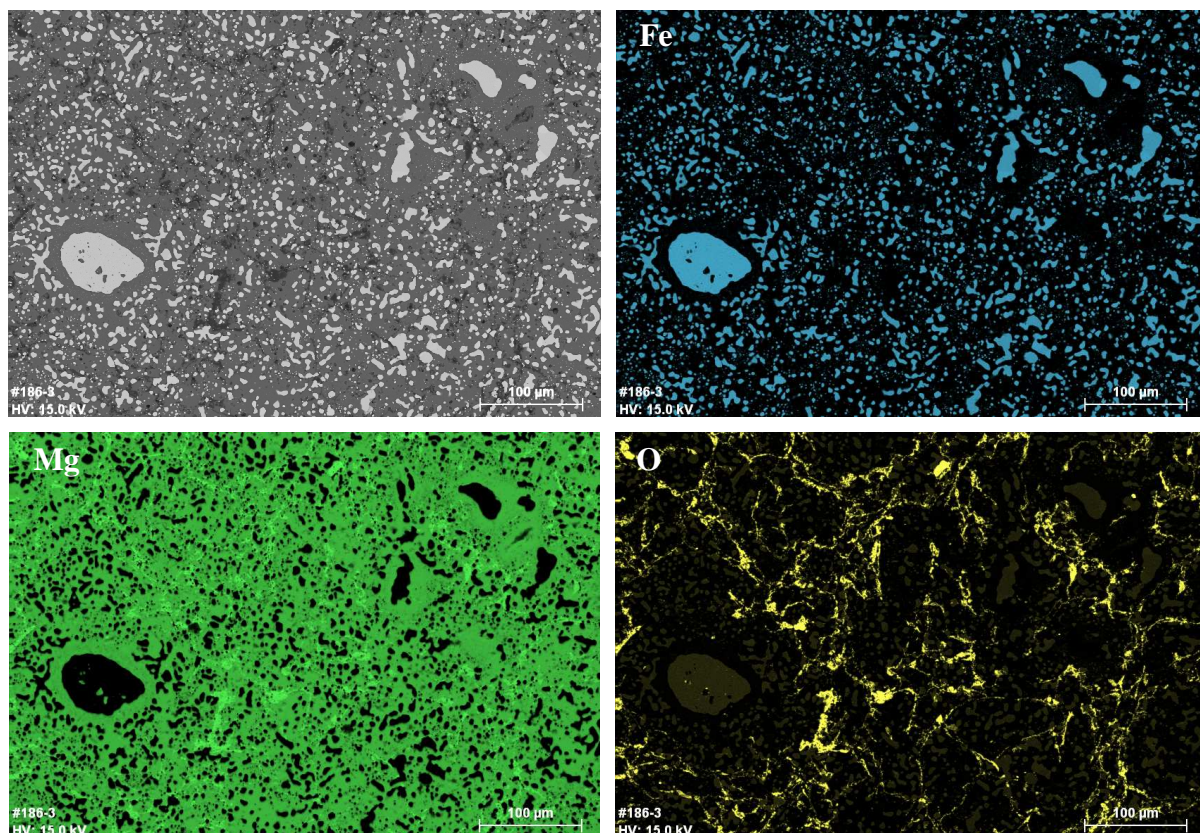


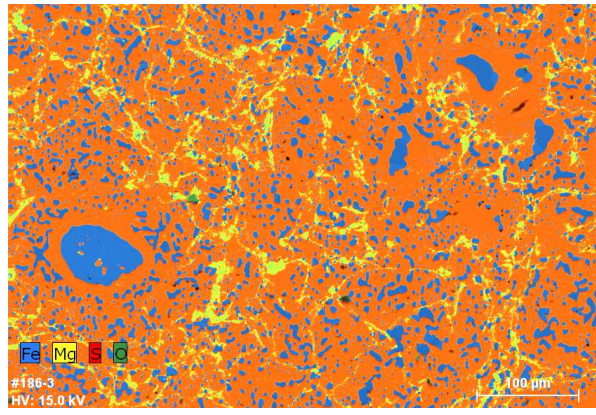
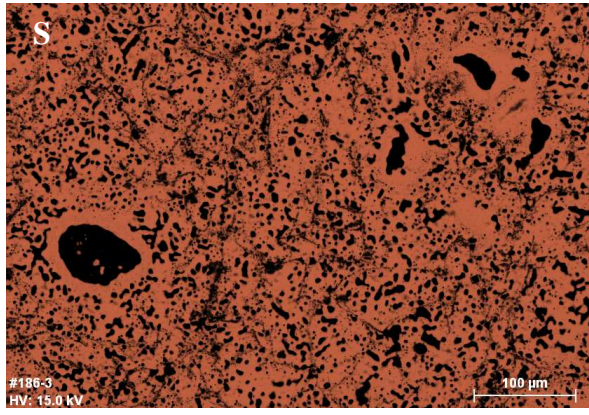
Annexe 4 : Cartographie X de la niningérite synthétique (#183) obtenu grâce à la presse piston cylindre.

La difficulté à obtenir de la niningérite (MgS) pure dans le commerce, nous a amené à synthétiser ce minéral. Pour cela un mélange de FeS et de Mg métallique a été placé à haute pression et haute température grâce à la presse piston cylindre.

La répartition des éléments Mg et S nous permet de reconnaître une zone MgS, pour laquelle Mg et S y sont particulièrement concentrés. Cette zone est représentative du minéral niningérite. La cartographie du Fe montre des phases de fer métallique témoignant ainsi de la réaction $\text{FeS} + \text{Mg} = \text{Fe} + \text{MgS}$. Toutefois on note que la cartographie de l'oxygène est le plus souvent corrélée avec celle du Mg révélant ainsi la présence de MgO.

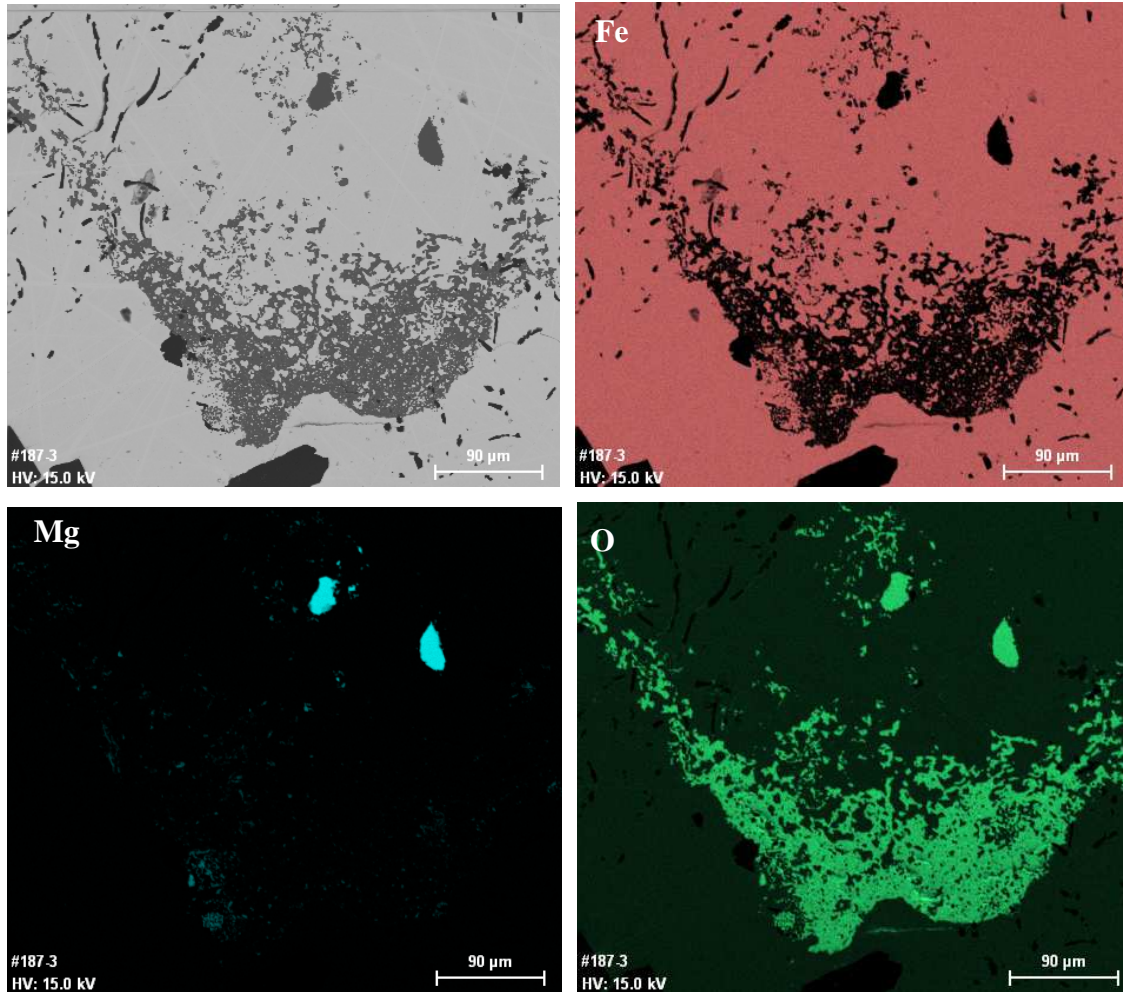
Image en électrons rétrodiffusés d'une zone choisie de la niningérite synthétique (la barre d'échelle représente 100 μm) suivie des cartographies des éléments Fe, Mg, O, S et du mélange des cartographies Fe, Mg, S et O.

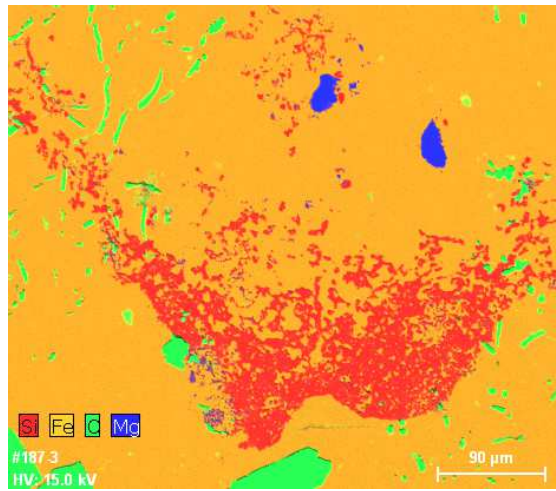
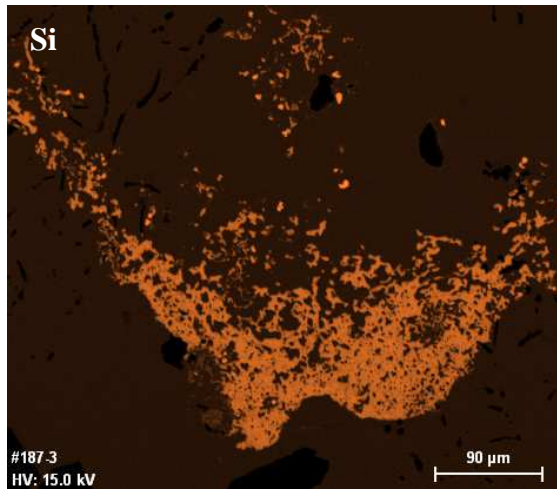




Annexe 5 : Cartographie X de l'alliage Fe-Si (#187) obtenu grâce à la presse piston cylindre.


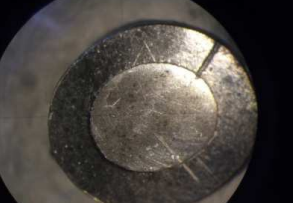




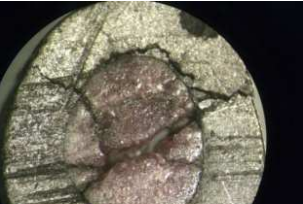


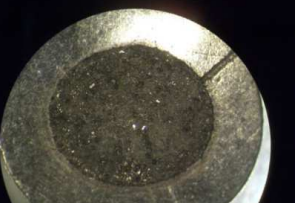

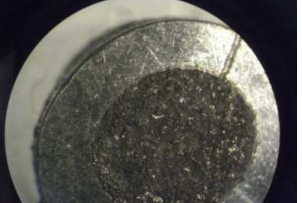
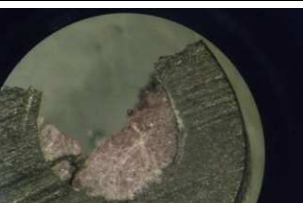

Image en électrons rétrodiffusés d'une zone choisie de l'alliage Fe-Si (la barre d'échelle représente 90 μm) suivie des cartographies des éléments Fe, Mg, O, Si et du mélange des cartographies Fe, Mg, O et Si.



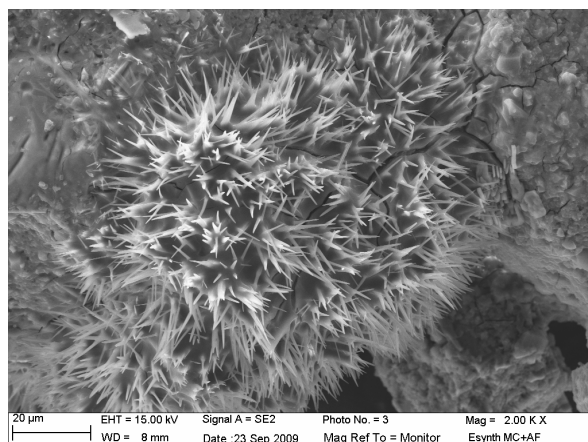
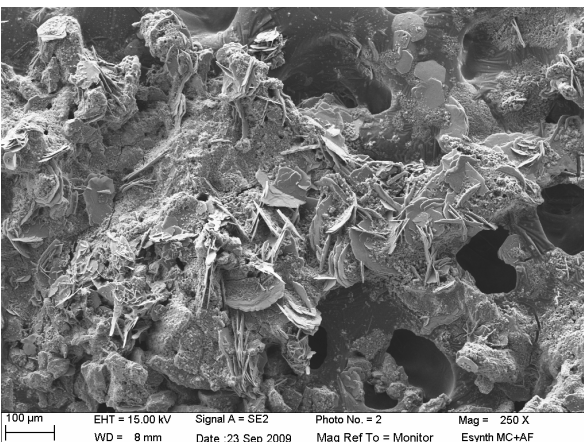
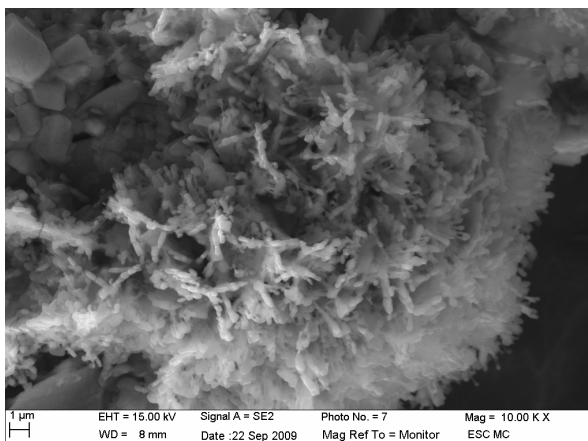
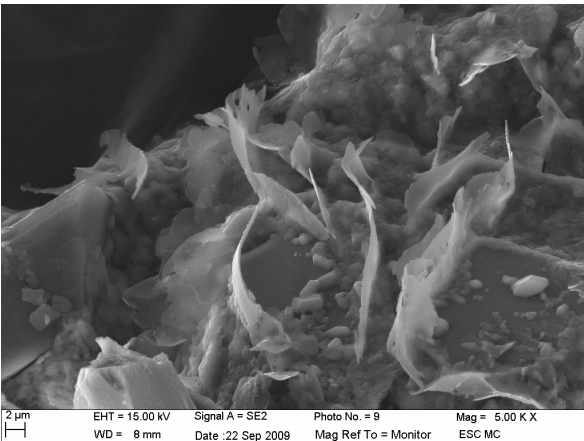
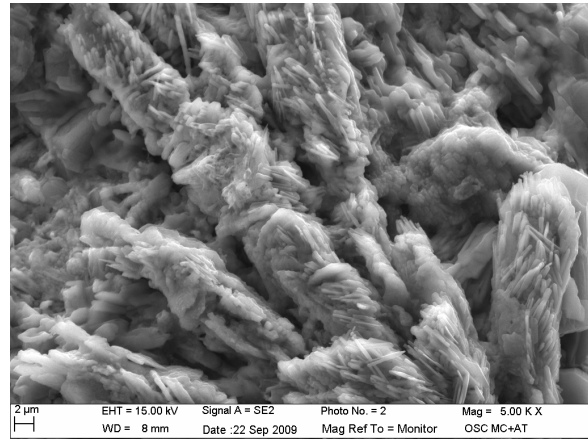
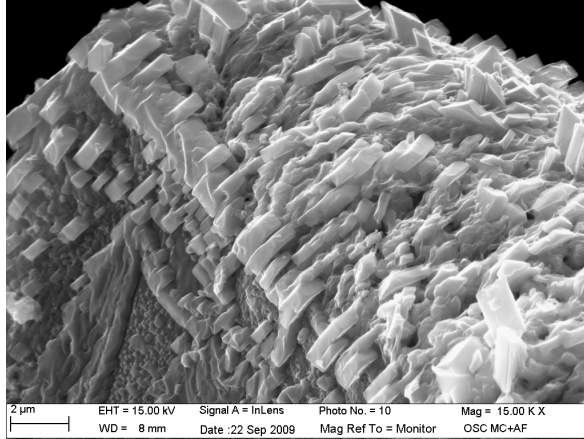


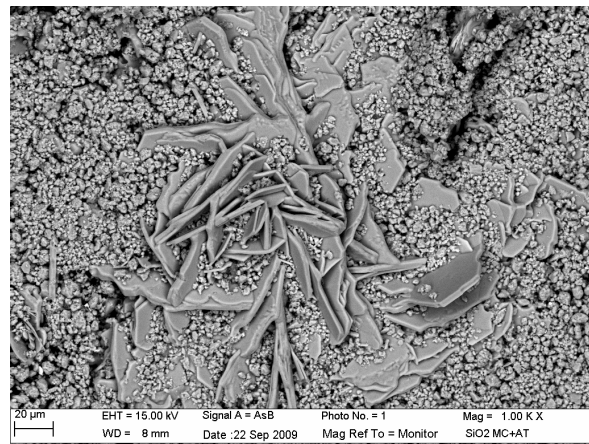
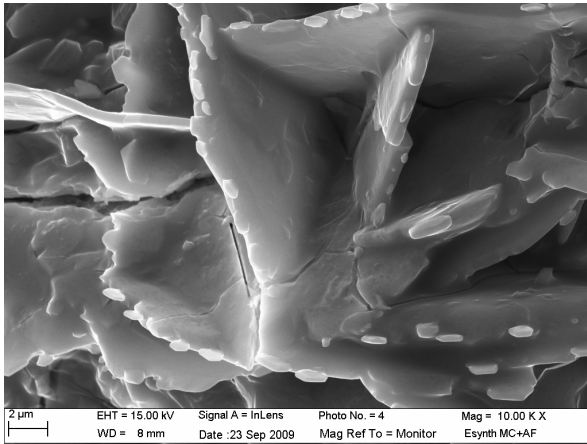
Annexe 6 : Expériences de dissolution de niningérite et d'oldhamite dans l'eau ultra pure à pH~2.

A ma connaissance, aucune étude n'a été faite sur la dissolution des monosulfures types oldhamite ou niningérite à pH acide. Pour cela j'ai effectué un test de dissolution de ces monosulfures dans l'eau ultra pure à pH~2. Cette dissolution est en effet très rapide, puisqu'au bout de 6 heures et demie d'expérience, on observe au microscope optique des surfaces très altérées de nos échantillons.

| CaS | Temps en minutes | MgS |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|  | 0 |  |
|  | 30 |  |
|  | 60 |  |
|  | 120 |  |
|  | 210 |  |
|  | 300 |  |
|  | 390 |  |

Annexe 7 : Photographies MEB des surfaces des échantillons après altération chimique et biologique avec le premier de culture riche en phosphates.

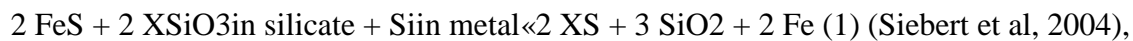




Annexe 8 : Les mécanismes de formation des sulfures de CaS-MgS-FeS testés de façon expérimentale à hautes températures et à 1 GPa.

INTRODUCTION

Les mécanismes de formation de l'oldhamite CaS et la niningérite MgS, deux sulfures présents et importants dans les EC, ne sont pas encore bien compris. Pourtant, ces minéraux, même s'ils ne représentent que des phases mineures de ce groupe de météorites, constituent des traceurs importants de leurs conditions de formation (e.g. Ehlers et El Goresy, 1988). Plusieurs mécanismes de formation pour ces sulfures ont été proposés dans la littérature. Un premier mécanisme possible de formation est lié à une réaction de déstabilisation de la troilite et de l'enstatite dans un milieu réducteur suivant la réaction :



avec X pouvant être Mg ou Ca. McCoy et al (1999) et Fogel (2005) ont proposé un autre processus de formation pour ces sulfures : leur cristallisation se ferait à partir d'un liquide silicaté se refroidissant doucement sous des conditions réductrices. Pour finir, Keil (2007) suggère que la keilite ($\text{Mg} < 0.5, \text{Fe} > 0.5$)S se forme par réaction avec la troilite à haute température (entre 500 et 1500°C) sous l'effet d'un choc à partir de niningérite MgS ou d'alabandite MnS. Ainsi, ces phases du type MgS-CaS-FeS-MnS pourraient se former sous certaines conditions planétaires primitives, leur conférant une importance particulière pour des planètes en cours de différenciation. En effet, ces phases resteraient toujours de faible densité en comparaison du métal. Elles ne se ségrégeraient alors pas dans le noyau, donnant ainsi un mécanisme de rétention du soufre pour les manteaux planétaires.

Au cours de ce travail, plusieurs mécanismes de formation ont été clairement caractérisés grâce à un travail expérimental effectué en presse piston cylindre: (i) une cristallisation par le biais de la réaction (1) où aucune fusion de silicate n'est requise, (ii) une cristallisation de ces sulfures à partir d'un silicate fondu se refroidissant doucement sous condition réductrice, (iii) le mode de formation de la keilite proposé par Keil (2007).

Pour finir, nous souhaitons apporter une nuance par rapport à cette étude qui ne représente pas le point centrale de ce travail de thèse. Cependant, le temps investi pour ce projet,

notamment avec la synthèse et la caractérisation fine de plusieurs expériences, justifie totalement la mention de ce travail à la fin de ce manuscrit.

**Experimental simulations of CaS-MgS-FeS sulfides at high temperatures
and 1 GPa : implications for enstatite meteorites and small planetary bodies
under reduced conditions.**

Valérie Malavergne¹, Fabrice Brunet², Caroline Avril¹, Kevin Righter³, Brigitte Zanda³,
Sophie Berthet¹

¹Université Paris Est-Marne La Vallée, Laboratoire des Géomatériaux et Environnement,
Champs-sur-Marne, 77454 Cedex, France ,

² CNRS-ISTerre-UJF, Maison des Géosciences, 1381, rue de la Piscine BP 53, 38041
Grenoble Cedex 9, France,

³NASA Johnson Space Center, Houston, Texas 77058, USA, 3 Muséum National d'Histoire
Naturelle de Paris, 64 rue Buffon, 75005 Paris.

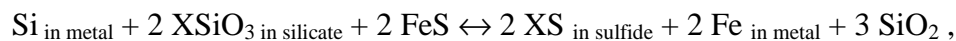
Abstract = 474 words

Main text = 5653 words

5 Tables

8 Figures

Abstract : Enstatite meteorites, which are the most reduced naturally-occurring materials of the solar system, contain different sulfides like troilite FeS and unique sulfur-rich minerals such as niningerite (MgS) and oldhamite (CaS). Despite the importance of these minerals, their mechanisms of formation are still not well constrained. Piston cylinder experiments have been performed and quenched fast or slowly, in order to understand the formation and evolution of oldhamite, niningerite with temperature and oxygen fugacity (fO_2), and to constrain the sulfur content in silicate melts under low fO_2 . Thanks to the slow quenched samples, it has been possible to test and confirm the ideas that: (i) oldhamite or niningerite can crystallize from a reduced silicate melt upon cooling, (ii) some niningerites can be the result of a high-temperature impact followed by a slow cooling. Moreover, oldhamite can also form from niningerite thanks to a slow cooling process. We confirmed the formation of (Ca,Mg,Fe)S through the following solid-state reaction:



where X represents Ca or Mg. Based on the textures of our slow quenched samples, we conclude that CaS° and MgS° complexes can occur in the silicate melt facilitating the crystallization of oldhamite or niningerite during the cooling. Dissolved sulfur in the silicate melt of our samples can reach up to 8 wt% for a relative fO_2 value around 5 log units below the Iron-Wustite (IW) buffer, which represents the same range of fO_2 that prevailed during the formation of enstatite chondrites or aubrites. The sulfur content of the silicate melts increases with temperature and with a fO_2 decrease. Its solubility limit in silicate melt shows no temperature dependency at 1 GPa and is reached at low fO_2 (around 5 log units below IW) or at very high temperatures (around 2500°C) when the fO_2 is around 1 or 2 log units below IW ($\Delta IW-1$ or -2). Even if the redox conditions are not very reduced, a planetary body can thus keep a large amount of sulfur in its mantle during a very high temperature melting event. During the cooling of the molten part of this planetary mantle, sulfides will crystallize simultaneously with the silicate phases. The redox conditions remain the main parameter which controls the partition coefficient of the major elements between metal and silicate (for Fe, S, Si), but also between metal and sulfide (for Fe, S, V and Cr) and silicate and sulfide (for Fe, Mg, S, Ca). Sulfur is the only element for which the partition coefficient between metal and silicate has a clear temperature and pressure trend. Finally, the samples of this study reproduce the mineralogy, the main chemical characteristics and even some typical textures of enstatite meteorites, but also help to simulate a growing planetesimal under reduced conditions.

1. INTRODUCTION

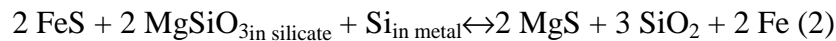
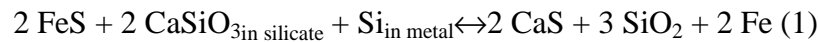
Sulfur, which is the 10th most abundant element in the solar system (e.g. Palme and Jones, 2003), remains certainly one of the most complex element because of its large possible range of oxidation states from -2 to +6 (e.g. Tsujimura *et al.*, 2004). The high amount of sulfur-bearing gaseous phases emitted in the terrestrial atmosphere during volcanoes eruptions has been the object of massive studies, showing also the importance of sulfur in the atmospheric reservoir, and thus in the geochemical cycling in the Earth system. In parallel, meteorites can contain high amount of sulfur depending on their thermal histories. For example, the sulfur content of chondrites can reach up to around 10 wt%, mainly as troilite FeS (e.g. Dreibus and Palme, 1996; Gaillard and Scaillet, 2009). Furthermore, the sulfur concentration in planetary bodies might have been higher if volatilization did not removed part of it during planetary processes, which took place under very high temperatures (e.g. Halliday, 2003; Righter and Drake, 2003).

Enstatite meteorites, which are the most reduced naturally-occurring materials of the solar system, consist mostly of nearly FeO-free enstatite, Fe-Ni metallic alloy (kamacite), troilite and unique sulfur-rich minerals such as niningerite, keilite, oldhamite, alabandite and daubreelite (e.g. Keil, 1989). The cubic monosulfide series with the general formula (Mg,Mn,Ca,Fe)S are then common phases in the enstatite chondrite (EC) and aubrite meteorite groups. The importance of such minerals, their formation, composition and textural relationships for understanding the genesis of EC and aubrites, has long been recognized (e.g. Keil, 1989). However, the mechanisms of formation of these sulfides is still not well constrained certainly because of possible multiple ways to produce them. Several models have been proposed:

- (a) Oldhamite and niningerite could condensed from a fractionated solar gas with a C/O ratio around 1 (Larimer and Martolomay, 1979). Unfortunately, this model couldn't explain some observations made on EC. For example, the low abundance of graphite in E3 chondrites and the high concentration of volatile elements in oldhamite (Lehner and Buseck, 2010).
- (b) Niningerite might form from the sulfidation of enstatite and olivine during flash heating events (Fleet and MacRae, 1987) or during a partial sulfidation of enstatite or olivine (Petaev and Wood, 1998; Lehner and Buseck, 2010). Indeed, experiments have

shown that the sulfidation of olivine could form niningerite and enstatite (Fleet and MacRae, 1987).

- (c) Oldhamite and niningerite might form through the following reactions, which might occur during the formation of parent bodies (e.g. Siebert *et al.*, 2004):



Low oxygen fugacities are thus necessary to crystallize CaS and MgS through process (1) and (2).

- (d) McCoy *et al.* (1999) studied the melting of Indarch (a EH4 chondrite) at atmospheric pressure and up to 1500°C. Their experimental work showed that significant S could dissolve within the silicate melt at low oxygen fugacities. They proposed that Ca or Mg may be combined with S as CaS° and MgS° complexes to produce sulfides from the silicate melt upon cooling and might crystallize.
- (e) Keil (2007) suggested that keilite (Fe_{>0.5} Mg_{<0.5})S, (the iron-dominant analog of niningerite (Mg_{>0.5} Fe_{<0.5})S) formed from niningerite or alabandite by reaction with troilite at high temperatures (above 500°C, and more probably around 1500°C during an impact) followed by a fast cooling, quenching in keilite. However, if the high-temperature impact is followed by a slow cooling and not a fast quench, then keilite wouldn't be stable anymore: FeS exsolved from keilite and formed niningerite.

None of these models (except the second one) have been experimentally simulated in order to check their mineralogical, chemical and textural relevancies. The first goal of this study is thus to test some of those models with relevant experiments. Moreover, these sulfide mineral systems are also of interest for the mineralogy and petrology of planetary mantles and even in interstellar space. For example, MgS has been detected as an important mineral in the dust composition around carbon stars (Hony and Bouwman, 2004), but also MgS and CaS could occur in primitive planets (Siebert *et al.*, 2004). They would remain low density phases compared to metal. They would stay as separate phases during the core formation process, and thus not segregate to the core. (Mg,Ca,Mn,Fe)S sulphides might thus be important phases even in planetary differentiation processes.

The solubility of sulfur in silicate melts is of primary interest for planetary mantles, particularly for the Earth and Mercury. Indeed, these two planets could have formed, at least partly, from EC materials (e.g. Javoy, 2010; Malavergne *et al.*, 2010; Zolotov, 2011). The

sulfur content in silicate melts depends on the melt composition but also on pressure (P), temperature (T) and oxygen fugacity fO_2 (e.g. Carroll and Webster, 1994; Moretti and Ottonello, 2004; Evans *et al.*, 2008). Unfortunately, there is no model of general validity in a wide range of P-T- fO_2 -composition which describes precisely the evolution of sulfur content in silicate melts, even if the main trends are now known. For example, reduced conditions correspond to high solubility of sulfur in magma, then such conditions do not favour loss of sulfur by degassing processes (e.g. McCoy *et al.*, 1999; Gaillard and Scaillet, 2009; Zolotov, 2011).

The first main objective of this experimental study is to understand the formation and evolution of oldhamite, ningerite and keilite and their solid solution combinations (Ca, Mg, Fe), with temperature and redox conditions around 1 GPa. As already mentioned above, fO_2 is a critical parameter for the stability of these sulfides (e.g. McCoy *et al.*, 1999; Zolotov, 2011). Enstatite meteorites, which contain these monosulfides, formed under the most reduced conditions of known meteorites. The knowledge of the processes, which took place during their formation, is required to constrain the physical and chemical processes occurring during the differentiation of primitive planets, such as the Earth and Mercury, but also during the evolution of enstatite chondrites and aubrites at high pressure and high temperature. The second goal of this study is to constrain the sulfur content in chondritic silicate melts under reducing conditions and different temperatures in order to propose the evolution of the sulfur in a planetary body made of EC bricks which could undergo a melting event during its accretion.

2. EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL PROCEDURES

The starting materials of these experiments were a mixture of: (1) a silicate glass, which has the composition of a simplified CI chondrite (Malavergne *et al.*, 2007), (2) a troilite FeS from GoodfellowTM with purities of over 99.99%, (3) a metallic Si from GoodfellowTM with purities of over 99.99%. The composition of the silicate glass is reported in Table 1. The details of the experiments are listed in Table 2. In order to study the partitioning of a selection of trace elements, the starting material was doped with around 1 wt% total of: V_2O_5 , Nd_2O_3 , Ni, Mo, Pd, Mn and Cr (all from GoodfellowTM with purities of over 99.99%). The silicate, FeS and Si metal were mixed in different proportions in order to investigate various redox conditions and various dilution conditions as it is reported in Table 2.

To simulate the different models of the sulfide formation, we have decided to perform piston-cylinder experiments around 1 GPa. Indeed, with this kind of device, it is easy to keep the volatile sulfur in samples, which could be a problem for high temperature experiments at ambient pressure. Moreover, it is a simple way to simulate the processes which took place during early planetary differentiation. The samples of this study have been quenched with two different ways: fast and slowly. The goal of a fast quench is to preserve as far as possible the chemistry, textures and mineralogy of the sample at high temperature. A slow and controlled cooling will allow to test the ideas of: (i) McCoy *et al.* (1999) who proposed that oldhamite or niningerite could crystallized from a reduced silicate melt upon cooling, and (ii) Keil (2007) who suggested that keilite might be the result of a fast quench product while some niningerites could be the result of a high-temperature impact followed by a slow cooling: under these conditions the keilite would exsolved troilite and formed niningerite. We have performed different cooling rates from around 3°C/minute to around 0.15°C/minute (Table 2).

The experiments were performed with two different apparatus: an end-loaded and a non-end loaded piston-cylinder apparatus (at the Ecole Normale Supérieure de Paris, France and at the NASA Johnson Space Center, Houston, Texas, USA). The samples were loaded in conventional high-pressure assemblies consisting of pyrex-talc or BaCO₃ as pressure transmitting medium (e. g. McDade *et al.*, 2002), MgO internal parts, graphite furnace and capsule. Temperatures were measured with Pt/PtRh₁₀ or W₅Re/W₂₆Re thermocouple, separated from the capsule by an alumina or graphite disc. Details of these presses are given in Musselwhite *et al.* (2006), Filiberto *et al.* (2008), Berthet *et al.* (2009) and Brunet *et al.* (2003). The quench was performed by switching off the electrical power or according to a controlled temperature ramp (Table 3). The samples were then decompressed, mounted in epoxy, sectioned, and polished for analysis.

Samples were first studied with a Scanning Electron Microscope (SEM, ultra55, Zeiss) operating at 15 kV and a working distance of 8 mm (at the laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques, Pierre et Marie Curie University, Paris, France). Qualitative and quantitative chemical analyses were acquired thanks to a Silicon Drift Detector (SDD) (Bruker). Chemical compositions of each phase were then acquired by energy dispersive X-ray analysis (EDX) with SDD detector. SEM calibration was made from different standards: wollastonite for Si and Ca, MgO for Mg and O, Fe for Fe, Cr for Cr, Mn for Mn, V for V, Ni for Ni, and pyrite for S.

The Raman measurements were carried out on a T64000 Jobin-Yvon confocal microRaman spectrometer equipped with the CCD detector and with a Renishaw INVIA spectrometer equipped with an Ar laser source (514,5 nm), focused through a Leica (x50) magnification objective (at the Ecole Normale Supérieure de Paris, France). The 514.532 nm of a coherent 70 Ar⁺ laser was used for sample excitation. This line operated between 0.2-0.02 W. The Rayleigh scattering component was removed by a Notch filter, and the Raman-scattered light was dispersed by a holographic grating with 1800 lines/mm and detected by a CCD camera. The integration time was between 60 s and 300 s. All the spectra were recorded between 70 and 1400 cm⁻¹. More details of the Raman spectroscopy study are given in Avril *et al.* (2011).

CAMECA SX-50 and SX-100 electron probe microanalyzers (EPMA), equipped with wavelength dispersive X-ray spectrometer (WDX) were used to analyze the samples (at CAMPARIS, Jussieu, Paris, France). Four monochromators detected the first order reflection of K α , M α or M β emission lines: TAP for Mg, Al, Si, PET for Ca, S, and LLIF for Fe. The counting times for the major elements were 10s or 20s and a typical beam current of 10 nA was used at 15 kV with a minimum spot size of 1 μ m. The major elements were analyzed first with these conditions. The O concentrations in the silicate were calculated based on standard valences for the measured major elements : 4+ for Si, 3+ for Al, 2+ for Fe, Mg, Ca. The trace elements were analyzed with EPMA under a counting time of 120s with a current of 40 nA and an accelerating voltage of 15 kV with a spot size ranging from around 1 to 10 μ m, depending on the analyzed phases (tiny crystals or large area of silicate melts). The standards used were Fe₂O₃ for Fe, clinopyroxene or diopside for Si, Ca and Mg, MnTiO₃ for Mn, orthose for K and Al, pyrite for S, NiO for Ni, Cr₂O₃ for Cr, albite for Na, V₂O₃ for V, pure metallic Mo for Mo, pure metallic Pd for Pd. The analyzed total for metal obtained by EPMA ranges from 97.08 to 99.8 wt%, which shows a maximum weight deficit of 2.9 w%. This is partly due to the dissolution of carbon from the capsule material as it is seen for 3 samples, in which the carbon concentrations have been measured by Nuclear Reaction Analysis (NRA) like in Berthet *et al.*(2009).

These carbon measurements were performed using the nuclear microprobe of the Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay (France) (Khodja *et al.*, 2001). A focused 1.8 MeV deuteron beam of 600-1000 pA intensity with a spatial resolution of 5x5 μ m was scanned over

the samples. The scanning rate ranged from 500 to 1000 Hz and the acquisition time was around 30 minutes (Berthet *et al.*, 2009).

3. RESULTS

3.1. Attainment of equilibrium in the fast quenched samples.

The chemical composition of each phase of the samples was checked carefully because chemical homogeneity is one of the best indicator of the equilibrium. The homogeneity of the trace element contents in the metallic and silicate phases was observed even though these elements were initially present only as simple oxides (as Nd_2O_3 , V_2O_3) or metals (Mo, Pd, Ni, Co, Mn, Cr). For all the fast quenched experiments, the biggest particles of metal and sulfide in contact with silicates had the same global composition as the smaller metal or sulfide grains embedded within the silicate matrix. This was another indication for local equilibrium. A third indication was the absence of chemical zoning in the silicate grains, or the same average composition in the silicate melts. Finally, a lot of previous piston-cylinder studies have reached equilibrium with comparable run durations, temperatures with mineral assemblages or silicate melts (e.g. Ross *et al.*, 1996; van Westrenen *et al.*, 1999; Brunet *et al.*, 2003; Freda *et al.*, 2005; Wheeler *et al.*, 2006; Musselwhite *et al.*, 2006; Filiberto *et al.*, 2008). In contrast, chemical zoning was observed in the samples (i.e. #ENS 5), which were slowly cooled, showing that these samples were out of equilibrium.

3.2. General features of the samples.

The compositions of the metallic, sulfide and silicate phases are reported in Table 3, 4 and 5. The initial pure Si metal of the samples had totally reacted with FeS and/or the silicates since pure Si metal was no more observed in the whole samples of this study. The metallic phase was most often of quasi-spherical shape within the silicate matrix (Fig. 1). The sulfides found in our samples were generally in close association with metallic grains (Fig. 1), but sometimes alone in the silicate matrix (Fig. 1). We observed two different kind of sulfides in

the samples: troilite and grains of solid solution of (Mg, Fe, Ca)S. Sometimes, grains of troilite and (Mg, Fe, Ca)S were both present in the same sample, like in the samples #ENS 5-1, #ENS 5-2, #ENS 3-1, #ENS 8, #ENS 204. Sometimes, troilite was the only sulfide, like in the sample #160. (Mg, Fe, Ca)S was the only sulfide in the other samples (see Table 4).

The silicate began to melt at 1350°C and was totally molten as soon as the temperature reached 1665°C (Fig. 2 and Table 2). Below 1350°C, grains of pyroxene and SiO₂ (quartz or tridymite) were characterized thanks to Raman spectroscopy and SEM observations (Fig. 1). Generally, the Fe content of the silicates was very low showing that the silicate glass of the starting material has been reduced during the experiments. Our observations are in good agreement with the phase diagram of MgSiO₃ and the one for the SiO₂-MgO-Al₂O₃-CaO system (Gasparik, 2003).

Textural and chemical differences have been observed between the slowly and fast quenched samples. All the slowly quenched samples have been equilibrated at high temperatures (i.e. 1700°C during 1 h or 1200°C during several days depending on samples) before they underwent their slow cooling. We can thus compare the samples #ENS 3-1/2 with the samples #ENS5-1/2 since these four samples have been equilibrated at 1200°C before a fast quench for the #ENS3 and a slow cooling ramp (0.15°C/min) for the #ENS5 samples. In #ENS3-1 and #ENS3-2 all the phases were homogeneous. This was not the case in the #ENS5 samples. The most striking feature of #ENS5's samples was the exsolutions observed in troilite or in (Mg, Ca, Fe)S sulfides (Fig. 2). FeS and CaS exsolutions formed in (Mg, Ca, Fe)S grains with the consequences to decrease the Fe content in these sulfides compared to the sulfides of #ENS3 samples. These exsolutions had different shapes: either small roundish droplets (around 1 µm) inside the grain or as thin veins sometimes at the rim of the grain or in its center (Fig. 2). Strong chemical gradient were characterized in other sulfide grains (Fig. 2) with the rims always Ca-richer than the center, which was Mg-richer than the rims. Tiny vein

or rounded Pd-rich or Mo-rich phases exsolved from troilite. This was surprising since Pd and Mo were always below the detection limit of EPMA in the #ENS3's samples. Anyway, these results showed that these two elements were present in equilibrated troilite, but very diluted. Moreover, vein textures in mineralogical assemblages can not be taken as a proof of the presence of liquid phases since no melt was necessary to produce this particular feature in our samples (Fig. 2). Differences in metallic phases have also been observed between the fast (#ENS3's) and slow (#ENS5's) quenched samples (Fig. 2). In #ENS5-2, two distinct metallic alloys crystallized in some part of the samples one Si-rich (with 31wt% Si and 69wt%Fe), one Si less rich (21wt% Si, 75wt%Fe and traces of Mo, Pd, V) while in the #ENS3's samples homogeneous metal was generally observed.

Finally, the most spectacular textures have been observed in the sample #H170, which was quenched with a speed of 2.7°C/min from 1700°C to 1400°C (Fig. 2). Grains of enstatite with numerous (Mg, Fe, Ca)S cylindrical crystals (with a diameter around 1 to 3 µm and a length ranging between around 6 to 25 µm) were characterized. These cylinders were spread homogeneously in enstatite, while the sulfur-rich glass was totally void of them. The chemical analysis (EMPA or EDX) performed with a raster electron beam (at least about ten in diameter) indicated that the global chemical composition was the same in the glass and in the “enstatite + (Mg, Fe, Ca)S” assemblage.

3.3. Redox conditions.

The oxygen fugacities of the samples were determined relative to the iron-wüstite (IW) equilibrium according to the equation:

$$\Delta IW = \log f_{O_2 \text{ experiment}} = \log f_{O_2 \text{ IW}} + 2 \log(a_{FeO}/a_{Fe}) \quad (3)$$

with $a_{FeO} = \gamma_{FeO} X_{FeO}$ (activity of FeO in the silicate melt), and $a_{Fe} = \gamma_{Fe} X_{Fe}$ (activity of Fe in the Fe-rich metallic alloy). The values at 1 GPa of the IW buffer were from Ulmer and

Barnes (1987). For Fe in iron-rich alloys, the Raoult's law applies (e.g. Hultgren *et al.*, 1973). The activity of Fe a_{Fe} in the Fe-S alloys deviates from ideality. We used the results of Lee and Morita (2002) who calculated a_{Fe} in Fe-S liquids up to 1600°C and for various Fe-contents. However, Waldner and Pelton (2005) showed that at high temperature Fe-S liquids approach ideality. For FeO in the silicate melt, an ideal behavior was supposed ($\gamma_{\text{FeO}}=1$), since the concentration of FeO is very low. For the most oxidized samples, the activity coefficient γ_{FeO} was estimated around 1.70, since Holzheid *et al.* (1997) found that γ_{FeO} was nearly constant in the $f\text{O}_2$ range from IW+1.5 to IW-3, the temperature range 1300°C-1600°C, and for a FeO content from 0 to 12 wt% and a MgO content from 4 to 20 wt%. We found $f\text{O}_2$ for our samples ranging from around $\Delta\text{IW}-2$ (*i.e.* 2 log units below the IW buffer) up to $\Delta\text{IW}-6$ (*i.e.* 6 log units below the IW buffer) (Table 2). An uncertainty of 0.5 log unit was estimated for these $\log f\text{O}_2$ calculations.

3.4. Partition coefficients.

A partition coefficient $D_{\text{phase A-phase B}}$ is defined as the ratio of wt% in phase A / wt% in phase B, of the element X between phase A and phase B. The partition coefficient between metal and silicate is particularly important in Earth Sciences as it can give information about the valence state of the element X in the silicate (e.g. Malavergne *et al.*, 2007 for more details). We have calculated the partition coefficients of Fe, Si and S between metal and silicate $D_{\text{metal-silicate}}$, the partition coefficient of Fe, S, V and Cr between sulfides and metal $D_{\text{metal-sulfide}}$ and finally the partition coefficient of Fe, S, Mg and Ca between sulfide and silicate $D_{\text{sulfide-silicate}}$. The results are summarized in Fig. 3, 4 and 5 as a function of the oxygen fugacity conditions (ΔIW meaning the relative $f\text{O}_2$ of the sample to the IW buffer) and temperature (T). Temperature evolutions of these partition coefficients are not shown when no obvious trend can be deduced. Our data are compared to relevant data of literature when it is possible, meaning that these data were obtained from similar chemical systems and pressure.

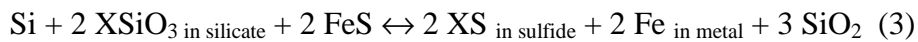
3.5. Sulfur contents in silicate melts.

It was possible to determine the evolution of the sulfur content in the silicate melts of our samples. These results are presented in the Fig. 6 as a function of ΔIW (Fig. 6a), temperature (Fig. 6b) and compared to similar chemical systems found in literature. The sulfur content found by Fogel (2005) in aubritic glasses has also been reported.

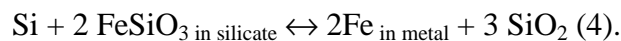
4. DISCUSSION

4.1 Interpretations of the general features of the samples.

The pure Si metal present in the starting materials of our samples played an important reducing role during the experiments. It had allowed the two following reactions:



X represents Ca or Mg and



The reaction (3) is very similar to the reactions (1) and (2) with the only difference that Si is the pure metallic end-member and not in an iron-rich alloy. These two reactions explain well all the phases found in the samples: grains of SiO_2 , Fe-poor silicates, Fe-rich metals, troilites and (Mg,Ca,Fe)S sulfides. The small roundish metallic textures observed in different samples like it is illustrated in Fig. 1b, Fig1c and Fig. 1d were certainly due to the reduction of the silicates following (3) and/or (4). The grains of SiO_2 were mainly around metallic phases, which can also be explained by the two above reactions. Such observations have already been reported by Malavergne *et al.* (2004), who studied samples with similar $f\text{O}_2$. In the slow quenched samples, many exsolutions in sulfides have been characterized (Fig. 2). These exsolutions are of particular interest since similar textures have already been found in enstatite meteorites (e.g. Karwowski *et al.*, 2007), but not always with the same chemistry. These observations confirm the fact that sulfides have much higher reaction rates than those observed in silicate and metal. During cooling from high temperatures they remain rarely unreacted (Skinner and Luce, 1971). Due to the Si added in the starting material of this study, it was possible to reach highly reducing conditions for most of the experiments, with a minimum relative $f\text{O}_2$ value around 6 log units below the IW buffer. These samples underwent the same range of $f\text{O}_2$ that prevailed during the formation of EC and aubrites (e.g. Mc Coy *et al.*, 1999; Fogel, 2005; Berthet *et al.*, 2009). Our experiments reproduced the

mineralogy, the main chemical characteristics (e.g. Keil 1968, 1989) and even some typical textures (e.g. the association of troilite, kamacite and niningerite or oldhamite, sulfides exsolutions) of enstatite meteorites showing the relevance of our samples for this kind of systems.

4.2. Formation of niningerite, keilite and oldhamite.

The fast quenched experiments heated below 1350°C (with no silicate melt) confirmed that it is possible to form niningerite and oldhamite through the reactions (1) and (2). Silicate melting is not always necessary to crystallize CaS or MgS through these solid-state reactions. A first mechanism of formation of niningerite and oldhamite has thus been confirmed. The first series of slow quenched samples, which were first heated at 1700°C, showed spectacular microtextures (Fig. 2a). In parallel, the average composition of the glass in #170 (Fig. 2a) is the same than the composition of the enstatite-sulfide assemblages next to the glass, and in particular the sulfur content. This chemical feature shows that enstatite can not keep as much sulfur as the melt does, producing the crystallization of sulfides upon the cooling of the silicate melt. This sulfides formation during the cooling can also be helped by the result of CaS° and MgS° complexes occurring in the melt at low fO_2 (Fogel, 2005). The textures of #170 favor obviously this interpretation. The first series of slow quenched samples demonstrate that reduced silicate melts can crystallize grains of oldhamite or niningerite upon cooling.

The second series of the slow quenched samples (heated from 1200°C up to 600°C) allow to conclude that (Mg, Fe, Ca)S sulfides can lose part of their FeS or CaS component during the cooling as exsolutions (Fig. 2). This observation is thus in agreement with the proposition of Keil (2007) about the formation and possible evolution of keilites ($Fe_{>0.5}Mg_{<0.5}S$), the iron-dominant analog of niningerite. Indeed, Keil (2007) proposed that keilites could form by a reaction at high temperatures followed by a fast quench. If the high-temperature formation of keilite is followed by a slow cooling then it wouldn't be stable anymore: FeS exsolved from keilite and formed niningerite ($Mg_{>0.5}Fe_{<0.5}S$). Our experiments clearly showed FeS exsolutions from (Mg, Fe, Ca)S grains. We observed CaS exsolutions as well or Ca gradient in sulfides showing a new process to form oldhamite from niningerite during a slow cooling. The second series of slow quenched samples demonstrate that niningerite or oldhamite can form thanks to a slow cooling process.

Finally, we have compared our sulfide data to the results obtained by Skinner and

Luce (1971) who studied the properties of the (Ca,Mg,Mn,Fe)S solid solution at different temperatures. The Fig. 7 shows this comparison for niningerites. Skinner and Luce (1971) observed that a small amount of CaS did not alter the solubility of FeS in niningerite up to 800°C, but noticed that at 900°C there was an apparent decrease. They suggested that this decrease could be more pronounced at higher temperatures. Our results confirm their hypothesis: above 900°C, the CaS content in niningerite does not follow the same behavior than at lower temperature meaning that Ca could not be simply considered to substitute for Mg alone anymore. Above 900°C, the FeS content of niningerite does not indicate anymore the last temperature at which the phases were in equilibrium and thereby the minimum temperature of formation.

4.3. Partitioning data.

The partition coefficients $D_{\text{metal/silicate}}$ of Fe, Si and S determined in this study are in good agreement with previous data obtained for similar conditions (Fig. 3). It is interesting and particularly important to see that the partitioning of Fe is the less sensitive coefficient to the chemistry of the system, its pressure and its temperature. The main parameter, which controls its behavior, is the oxygen fugacity (ΔIW) since no obvious trend can be determined with pressure and temperature. $D_{\text{metal/silicate}}^{\text{Fe}}$ has thus a linear dependency with ΔIW . The slope of this straight line is -0.5 meaning that the valence of Fe in silicate is 2, as it has already been reported in literature before (see references in Fig. 3a). The fact that Fe depends mainly on one parameter (ΔIW) means that Fe can be used as a simple and fast equilibrium sensor for samples performed at different pressure, temperature and run durations. The $D_{\text{metal/silicate}}$ of Si depends also mainly on the oxygen fugacity like Fe, but the scattering of data show that Si is at least more sensitive to that the chemistry of the systems. A global linear evolution can be drawn with a slope of -1, meaning that the main valence of Si in silicate is 4, as it has already been reported in literature before (see references in Fig. 3b). The $D_{\text{metal/silicate}}^{\text{S}}$ depends on the oxygen fugacity, but also on temperature and pressure. The scattering of $D_{\text{metal/silicate}}^{\text{S}}$ values with ΔIW is much more pronounced than the one observed for $D_{\text{metal/silicate}}^{\text{Fe}}$ and $D_{\text{metal/silicate}}^{\text{Si}}$. Anyway, $D_{\text{metal/silicate}}^{\text{S}}$ clearly decreases with a decrease of oxygen fugacity, increases with temperature and pressure. The variation of $D_{\text{metal/silicate}}^{\text{S}}$ with pressure is roughly linear at high pressures (between 3 to 25 GPa) and always >1 . This trend is no more valid at lower pressures since $D_{\text{metal/silicate}}^{\text{S}}$ decreases strongly (below 2 GPa) and S becomes lithophile. The first conclusion about the $D_{\text{metal/silicate}}$ of Si, Fe and S is that S, Si and Fe will enter more easily in

the metallic part of a planetary body if the oxygen fugacity decreases during the differentiation process. The size of the planetary body, will not clearly influence this trend for Fe and Si all along the differentiation process, while S will be much more sensible to all the stages of its differentiation.

The partition coefficients $D_{\text{metal/sulfide}}$ of Fe, S, V and Cr are plotted as a function of ΔIW and temperature in Fig. 4. Unfortunately, there is no similar partitioning data in literature. No obvious correlation can be found except a slight T dependency for Fe, and a slight dependency of S, Cr and V with ΔIW . The most important and relevant points for these partition coefficients remains their values and the differences of behavior between Fe and the three other elements: $D_{\text{metal/sulfide}}$ is always below 1 for S, V and Cr and always above 1 for Fe. This means that Fe will stay preferentially in metal while S, V and Cr will stay more easily in sulfides whatever the ΔIW and T conditions. During planetary differentiation events, if metal and (Mg,Fe,Ca)S sulfides are present, the V and Cr, which remain two trace elements, will go mainly in sulfides.

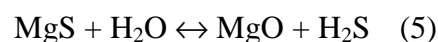
The partition coefficients $D_{\text{sulfide/silicate}}$ of Fe, S, Mg and Ca are plotted as a function of ΔIW and temperature in Fig. 5. Like for the $D_{\text{metal/sulfide}}$ coefficients, there is no similar partitioning data in literature. No obvious correlation can be found except a slight T and ΔIW dependency for Fe and Ca with silicate melt. Finally, the most important and relevant points for these partition coefficients remains their values, which range between 200 and 0.7. These coefficients are always above 1, meaning a favored behavior of sulfides for these elements, except for Ca and Mg, which can reach values above and below 1. During the differentiation of a small planetary body, if enstatite and (Mg,Fe,Ca)S sulfides are present, then Fe, S will go preferentially into sulfides while Mg and Ca will show no predictable trend.

4.4. Sulfur in silicate melts.

The evolution of the sulfur content in silicate melt around 1 GPa depends strongly on the oxygen fugacity but also on temperature (Fig. 7). The solubility limit of sulfur in melt is ~ 8 wt% as soon as the relative oxygen fugacity is 5 log unit below IW ($\Delta IW-5$). This solubility limit seems to be constant: temperature variation below $\Delta IW-5$ does not change significantly this value. However, pressure may increase slightly this limit (around 4 wt% at atmospheric pressure, Mc Coy *et al.*, 1999). Before this solubility limit, the evolution of sulfur with oxygen fugacity can be fitted thanks to a straight line with a slope of -0.5: the valence of

sulfur in the silicate melt may be 2. Furthermore, below its solubility limit, the temperature dependency of the sulfur content in the melt follows roughly a linear trend. This trend shows how important it is to isolate the influence of fO_2 effect from the effect of temperature. The solubility limit of sulfur does not change significantly with temperature, meaning that a small planetary body could stock a maximum of ~ 8 wt% S in its mantle during a magmatic event. Then, as soon as the temperature increases and/or redox conditions decrease, the sulfur in the silicate part of a differentiating planetary body could increase. If we report the sulfur value found by Fogel (2005) in aubritic glasses, we obtain a redox value around 5 log units below the IW buffer ($\Delta IW-5$), which is in agreement with calculated fO_2 of formation of these objects (e.g. McCoy *et al.*, 1999 and Berthet *et al.*, 2009).

To finish, the Fig. 8 gives possible temperature evolutions of the sulfur content in silicate melts of enstatite meteorites systems. This figure allows to understand two important results about planetary differentiation. First, if the linear increase of the sulfur content in silicate melts with ΔIW ranging from -2 to -1 (Fig. 7) remains valid at very high temperatures, then around 2500°C , the sulfur solubility limit will be reached. This means that there is no need of extremely reducing conditions to keep large amount of sulfur (a minimum of ~ 8 wt%) in a molten mantle, since very high temperatures could be enough. Secondly, a planetary body made mainly of enstatite chondrites (like it might be the case for the proto-Earth or Mercury, e.g. Javoy, 2010; Malavergne *et al.*, 2010; Zolotov, 2011), which undergoes a large melting impact event (like the Earth with the Moon formation, or like Mercury with the lost of a part of its mantle, e.g. Righter *et al.*, 2006) could keep a large amount of sulfur in its molten mantle. This silicate melt will cool and will remove the main part of its sulfur during its crystallization stage (*c.f.* Fig. 2a). Then, CaS-MgS monosulfides could form and thus provide a reservoir of sulphur in the mantle and surficial planetary envelopes. It would be a simple way to fractionate Mg/Si in the early Earth. These monosulfides would react in a later stage of the planet formation since these sulfur-rich phases can be altered easily with hydrogen, for example thanks to the following reaction (e.g. Siebert *et al.*, 2004):



This reaction gives a simple mechanism to supply significant quantities of H_2S to the surface of the primitive planet.

5. REFERENCES

- Avril C., Malavergne V., Caracas R., Zanda B., Reynard B., Charon E., Brunet F., Borensztajn S., Pont S., Tarrida M., Guyot F., 2011, Raman spectroscopic properties and Raman identification of CaS-MgS-MnS-FeS-Cr₂S₃ sulfides, submitted to Meteoritics.
- Berthet S., Malavergne V., Righter K., 2009, evolution of Indarch (EH4 chondrite) at 1 GPa and high temperature: implications for early planetary differentiation processes., *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 73, 6402-6420.
- Brunet F., Bagdassarov N., Miletich R., 2003, Na₃Al₂(PO₄)₃, a fast sodium conductor at high pressure: in-situ impedance spectroscopy characterisation and phase diagram up to 8 GPa, *Solid State Ionics*, 159, 35-47.
- Carroll M.R., Webster J.D., 1994, Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas. In: Carroll M.R., Holloway J.R. (eds) *Volatiles in Magmas*. Rev. in *Mineralogy*, 30, Mineral Soc. Am., Washington, 231-280.
- Dreibus G., Palme H., 1996, Cosmochemical constraints on the sulfur content in the Earth's core, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 68, 3607-3618.
- Evans K.A., O'Neill H. St.C., Mavrogenes J.A., 2008, Sulphur solubility and sulphide immiscibility in silicate melts as a function of the concentration of manganese, nickel, tungsten and copper at 1 atm and 1400°C, *Chemical Geology*, 255, 236-249.
- Filiberto J., Treiman A., and Le L., 2008, Crystallization experiments on a Gusev Adirondack Basalt Composition. *Meteoritics and Planetary Science* 43(7), 1137-1146.
- Fleet, M.E. and MacRae N.D., 1987, *GCA*, 51, 1511-1521.
- Freda C., Baker D.R., Scarlato P., 2005, Sulfur diffusion in basaltic melts, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 69, 5061-5069.
- Fogel R.A., 2005, Aubrite basalt vitrophyres: the missing basaltic component and high-sulfur silicate melts, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 69, 1633-1648.
- Gaillard F., Scaillet B., 2009, The sulfur content of volcanic gases on Mars, *Earth Planetary Science Letters*, 279, 34-43.
- Gasparik T., 2003, *Phase diagrams for geoscientists*. Springer - Verlag Berlin Heidelberg New York.

- Halliday A.N., 2003, The origin and earliest history of the Earth, *Treatise on geochemistry* 1, 509-557. ISBN: 0-08-044336-2.
- Hsu W.B., 1998, *MAPS*, 33, 291-301
- Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T., Gleiser M., and Kelley K. K., 1973, Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. American Society for Metals, Metals Park, Ohio.
- Holzheid A., Palme H. and Chakraborty S., 1997, The activities of NiO, CoO and FeO in silicate melts. *Chem. Geol.* 139, 21-38.
- Hony S., Bouwman J., 2004, MgS in detached shells around carbon stars- Mining the mass-loss history, *Astronomy and Astrophysics*, 413, 981-991.
- Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andraut, D., Sanloup, C., Moreira, M., Labrosse, S., Jambon, A., Agrinier, P., Davaille, A., Jaupart, C., 2010. The chemical composition of the Earth : Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters*, 293, 259-268.
- Karwowski L., Kryza R., Przyłiski T.A., 2007, New chemical and physical data on keilite from enstatite achondrite, *American Mineralogist*, 92, 204-209.
- Keil K. (1968) Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. *Journal of Geophysical Research* 73(22), 6945-6976.
- Keil K., 1989, Enstatite meteorites and their parent bodies, *Meteoritics*, 24, 195-208.
- Keil K., 2007, Occurrence and origin of keilite, (Fe $>$ 0.5 Mg $<$ 0.5)S, in enstatite chondrite impact-melt rocks and impact-melt breccias, *Chemie des Erde*, 67, 37-54.
- Khodja H., Berthoumieux E., Daudin L., and Gallien J.-P., 2001, The Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool. *Nuclear Instruments and Methods B* 181, 83-86.
- Larimer, JW and Martolomay M., 1979, The role of carbon and oxygen in cosmic gases: some applications to the chemistry and mineralogy of enstatite chondrite, 43, 1455-1466.
- Lee J. and Morita K., 2002, Evaluation of surface tension and adsorption for liquid Fe-S alloys. *ISIJ International* 42, 588-594.
- Lehner S.W., Buseck P.R., 2010, Silica-rich chondrules in ALH 84170 and Sahara 97072 EH3 meteorites: evidence for sulfidation of silicates, 41st LPSC, abstract #1855.

- McDade P., Wood B.J., Van Westrenen W., Brooker R., Gudmundsson G., Soulard H., Najorka J. and Blundy J., 2002, Pressure correction for a selection of piston-cylinder cell assemblies, *Mineralogical Magazine*, 66, 1021-1028.
- Malavergne V, Siebert J, Guyot F, Hammouda T, Gautron L, Combes R, Borensztajn S, et Frost D, 2004, Si in the core ? New high pressures and high temperature experimental data, *Geochimica. Cosm. Acta*, 68, p. 4201-4211.
- Malavergne V, Tarrida M., Combes R., Bureau H., J. Jones, C. Schwandt, 2007, New High-Pressure and High-Temperature Metal/Silicate partitioning of U and Pb : Implications for the Cores of the Earth and Mars. *Geochimica. Cosm. Acta*, 71, 2635-2655.
- Malavergne V, Berthet S., J. Jones, 2010, Highly reducing conditions during core formation on Mercury: Implications for internal structure, the distribution of heat-producing elements and the origin of a magnetic field., *Icarus*, 206, 199-209.
- McCoy T. J., Dickinson T. L., and Lofgren G. E., 1999, Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: a textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteoritics and Planetary Science* 34, 735-746.
- Hony and Bouwman, 2004, *A&A*, 413, 981-991.
- Moretti R., Ottonello G., 2004, Solubility and speciation of sulfur in silicate melts: the conjugated-toop-samis-flood-grjtheim (CTSFG) model, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 801-823.
- Musselwhite D. S., Dalton H. A., Kiefer W. H., and Treiman A. H. (2006) Experimental petrology of the basaltic shergottite Yamato -980459: Implications for the thermal structure of the Martian mantle. *Meteoritics and Planetary Science* 41(9), 1271-1290.
- O'Neill H.St.C., Canil D., Rubie D.C., 1998, Oxide-metal equilibria to 2500°C and 25 GPa : Implications for core formation and the light component in the Earth's core, *J. Geophys. Research*. 103,12,239-12,260.
- Petaev M.I., Wood J.A., 1998, The Condensation with Partial Isolation (CWPI) Model of Condensation in the Solar Nebula. *Meteorit. Planet. Sci.*, 32, 1123-1137.
- Palme H., Jones A., 2003, Solar system abundances of the elements. *Treatise on geochemistry* 1, 41-61. ISBN: 0-08-044336-2.

- Righter K. , Drake M. J. (2003) Partition coefficient at high pressure and temperature. *Treatise on geochemistry* 2, 426-449. ISBN: 0-08-044336-2..
- Righter K., Drake M. J., and Scott E. (2006) Compositional relationships between meteorites and terrestrial planets. In *Meteorites and the Early Solar System II*, Vol. 2 (ed. D. S. Lauretta and H. Y. M. Jr.), pp. 803-828. The University of Arizona Press.
- Ross C.R., Keppeler H., Canil D., O'Neill H.St. C., 1996, Structure and crystal-field of $\text{Co}_3\text{Al}(\text{SiO}_4)_3$ and $(\text{Mg,Ni})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ garnet, *American Mineralogist*, 81, 61-66.
- Siebert J., Malavergne V., Guyot F., Combes R., and Martinez I. (2004) The behaviour of sulphur in metal-silicate core segregation experiments under reducing conditions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 143-144, 433-443.
- Tsujimura T., Xue X., Kanzaki M., Walker M.J., 2004, Sulfur spéciation and network structural changes in sodium glasses : constraints from NMR Raman spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 5081-5101.
- Ulmer G. C. and Barnes H. L., 1987, *Hydrothermal experimental techniques*. Wiley Interscience.
- van Westrenen W., Blundy J., Wood B., 1999, Crystal-chemical controls on trace element partitioning between garnet and anhydrous silicate melt, *American Mineralogist*, 84, 838-847.
- Waldner P. and Pelton A.D., 2005, Thermodynamic modeling of the Fe-S system. *Journal of Phase equilibria and diffusion* 26, 23-38.
- Wheeler K.T., Walker D., Fei Y., Minarik W., McDonough W., 2006, Experimental partitioning of Uranium between liquid iron sulfide and liquid silicate: implications for radioactivity in the Earth's core, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 1537-1547.
- Zolotov M.Y., 2011, On the chemistry of mantle and magmatic volatiles on Mercury, *Icarus*, 1, 24-41.

Tables

Table 1: Compositions of the synthetic glass used as starting silicates in the present study (EPMA analysis).

| Wt% | Glass |
|--------------------------------|-------|
| Si | 24.00 |
| Al | 0.99 |
| Fe | 4.88 |
| Mg | 22.10 |
| Ca | 2.16 |
| O | 45.87 |
| <hr/> | |
| Wt% | Glass |
| SiO ₂ | 50.8 |
| Al ₂ O ₃ | 3.7 |
| FeO | 6.2 |
| MgO | 36.3 |
| CaO | 3.0 |
| | 100 |

Table 2: Experimental conditions and observed phases.

| Sample | P (GPa) | T (°C) | duration | Proportion of Si metal in the starting material (wt%) | Observed phases | ΔIW |
|--------------------|---------|----------|------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------|
| Fast quench | | | | | | |
| #H150 * | 1 | 2000 | 3mn | 10 | Met-SL | -5.9 |
| #H961 * | 1.5 | 1665 | 25 mn | 0 | sulf-SL | -2.3 |
| #H151 | 1 | 1450 | 1h40mn | 10 | Met-SL-px-sulf | -5.8 |
| #H154 | 1 | 1300 | 2 h | 10 | Met-px-sulf | -5.1 |
| #ENS 3-2 | 1 | 1200 | 7 days | 10 | SiO ₂ -px-sulf-Met | -6.1 |
| #H161 | 1.1 | 1700 | 45mn | 5 | SL-Met | -4.3 |
| #H160* | 1.1 | 1500 | 1h50mn | 5 | Met-SL-px | -4.85 |
| #H162 | 1.1 | 1350 | 6h10mn | 5 | SL-SiO ₂ -enst-sulf-Met | -4.3 |
| #ENS 3-1 | 1 | 1200 | 7 days | 5 | SiO ₂ - enst -sulf-Met | -6.1 |
| #ENS 145 | 1 | 1000 | 6 days | 5 | SiO ₂ - enst -sulf-Met | -2.2 |
| #ENS 8 | 0.8 | 1180 | 7 days | 5 | enst -sulf-Met | -5.8 |
| Slow quench | | | | | | |
| #H241 * | 1 | 1500(1) | 68 mn(1) | 5 | Met-SL-sulf | -5.9 |
| #H242 | 1 | 1300(2) | 124 mn(2) | 5 | Met-SL-sulf-px | -5 |
| #H170 | 1 | 1400(3) | 150 mn(3) | 5 | Met-SL- sulf-px | -6.2 |
| #HK1 | 1 | 1000(4) | 5h(4) | 5 | SiO ₂ - enst -sulf-Met | -5.5 |
| #ENS 5-1 | 1 | 1200 (5) | 7 days (5) | 5 | SiO ₂ - enst -sulf-Met | -4.7 |
| #ENS 5-2 | 1 | 1200 (5) | 7 days (5) | 10 | SiO ₂ - enst -sulf-Met | -5.0 |

Met : metal; SL : silicate liquid, enst: enstatite, sulf : (Mg,Ca,Fe)S, maj : majorite, ΔIW : Log(fO_2) relative to the IW buffer, (1) 1h at 1700°C followed by a slow quench in 68 min up to 1500°C, (2) 1h at 1700°C followed by a slow quench in 150 min up to 1300°C, (3) 1h at 1700°C followed by a slow quench in 110 min up to 1400°C, (4) 1h at 1700°C followed by a slow quench in 4h up to 1000°C, (5) 96 h at 1200°C followed by a slow quench in 66h up to 610°C.

Table 3 : Average compositions (in wt%) of the metallic phases obtained by EPMA.

| Sample | Fe | Si | S | Ni | Pd | Mo | Cr | V | C | Total |
|-------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Fast quench | | | | | | | | | | |
| ENS#145 | 80.60 | 17.00 | - | - | 1.30 | - | - | - | - | 98.9 |
| #H161 | 81.1 | 7.9 | 0.34 | 4.3 | 0.66 | 0.85 | 0.01 | 0.06 | | 95.22 |
| #H160 | 85.25 | 9.89 | 0.52 | 0.13 | 0.65 | 1.25 | 0.04 | 0.12 | 1.42 | 99.27 |
| #H162 | 85.13 | 10.30 | 0.33 | 0.04 | 0.51 | 0.70 | 0.01 | 0.06 | - | 97.08 |
| #H150 | 73.46 | 23.66 | 0.021 | 0.08 | 0.43 | 0.47 | 0.06 | 0.50 | 0.10 | 98.78 |
| #H151 | 75.3 | 22.61 | 0.07 | 0.03 | 0.25 | 0.24 | 0.05 | 0.46 | - | 99.01 |
| #H154 | 81.19 | 15.67 | 0.34 | - | 0.97 | 0.21 | - | - | - | 98.31 |
| #ENS 3-1 | 86.21 | 8.71 | - | - | 0.88 | 3.13 | - | - | - | 98.93 |
| #ENS 3-2 | 80.12 | 16.80 | 0.64 | - | 0.65 | - | - | 0.28 | - | 98.49 |
| #ENS 2 | 71.58 | 22.05 | 0.30 | - | 1.52 | 2.06 | - | - | - | 97.51 |
| #ENS 8 | 94.85 | 4.62 | 0.33 | 0.01 | - | - | - | - | - | 99.80 |
| Slow quench | | | | | | | | | | |
| #H241 | 90.01 | 6.04 | 0.45 | 1.04 | - | - | 0.07 | 0.19 | 2.80 | 100.7 |
| #H242 | 87.10 | 8.90 | 0.57 | 2.65 | - | - | - | - | - | 99.22 |
| #HK1 | 80.28 | 8.32 | 0.08 | 8.86 | 0.41 | - | - | 0.25 | - | 98.2 |
| #H170 | 85.50 | 8.22 | 0.53 | 1.57 | 1.12 | 0.74 | 0.05 | 0.27 | - | 98.02 |
| #ENS 5-1 | 88.49 | 9.13 | - | - | 1.49 | - | - | - | - | 99.11 |
| #ENS 5-2 | 89.30 | 10.22 | - | - | 0.43 | - | - | - | - | 99.95 |
| #ENS 5-2 | 73.03 | 23.50 | - | - | 1.44 | 1.41 | - | 0.5 | - | 99.88 |

- means below detection limit : the actual concentration is below.

No significant oxygen was detected in the metal. However, the presence of small amount of oxygen (< 0.5wt%) in the metal can not be ruled out. The presence of carbon is very likely but not measured with EPMA. For three samples, direct measurements of carbon have been performed with a nuclear microprobe (see text for details and also Berthet et al 2009).

Table 4 : Average compositions (in wt%) of the sulfide phases obtained by EPMA.

| Sample | Fe | Si | S | Mg | Ca | Cr | Mn | V | Nd | Total |
|--------------------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|--------|
| Fast quench | | | | | | | | | | |
| ENS#145 | 34.45 | 0.40 | 44.97 | 17.80 | 1.28 | 0.39 | - | 0.60 | - | 99.94 |
| #H160 | 60.61 | 0.36 | 35.10 | 0.15 | - | 0.12 | 0.07 | 0.71 | - | 97.12 |
| #H162 | 23.95 | 0.14 | 49.30 | 19.50 | 5.90 | 0.06 | 0.06 | 0.48 | - | 99.27 |
| #H151 | 2.08 | - | 59.80 | 35.07 | 2.89 | 0.10 | 0.20 | 0.25 | - | 100.19 |
| #H154 | 16.12 | 2.72 | 47.80 | 22.05 | 9.89 | - | 0.2 | 0.35 | - | 99.3 |
| #ENS 3-1 | 18.32 | 0.10 | 48.11 | 13.20 | 19.12 | - | 0.88 | 0.37 | - | 100.10 |
| #ENS 3-1 | 59.90 | - | 37.64 | 0.36 | - | - | - | 2.03 | - | 99.93 |
| #ENS 3-2 | 5.42 | - | 54.23 | 22.82 | 16.00 | - | 0.08 | 0.76 | - | 99.31 |
| #ENS 2 | 25.06 | - | 49.03 | 17.27 | 6.75 | - | - | 0.99 | - | 99.1 |
| #ENS 8 | 30.29 | - | 46.34 | 16.10 | 7.03 | - | - | - | - | 99.76 |
| #ENS 8 | 61.83 | - | 37.53 | | | | | | | 99.42 |
| Slow quench | | | | | | | | | | |
| #H241 | 62.30 | 0.34 | 33.41 | 0.30 | - | 1.38 | - | 2.19 | - | 99.92 |
| #H242 | 25.4 | 0.29 | 48.14 | 16.32 | 5.84 | 0.86 | 1.7 | 0.64 | - | 99.19 |
| #HK1 | 28.30 | 0.30 | 45.77 | 18.53 | 6.12 | - | - | 0.89 | - | 99.91 |
| #H170 | 14.42 | - | 50.46 | 27.03 | 7.40 | - | - | 0.33 | - | 99.64 |
| #ENS 5-1 | 61.90 | - | 35.70 | - | - | - | 0.35 | 1.14 | - | 99.09 |
| #ENS 5-1* | 2.75 | 0.15 | 44.19 | 3.07 | 43.09 | - | - | - | 5.38 | 98.63 |
| #ENS 5-1* | 17.90 | 0.29 | 47.22 | 16.44 | 16.26 | - | - | 1.12 | 0.17 | 99.4 |
| #ENS 5-2* | 2.86 | 0.54 | 44.49 | 12.17 | 32.85 | - | 0.4 | 0.42 | 6.48 | 99.91 |
| #ENS 5-2* | 4.50 | 0.10 | 51.22 | 26.23 | 11.82 | - | 0.60 | 1.54 | 2.24 | 98.25 |

* : tiny phases of FeS or CaS are observed in these grains

Table 5 : Silicate phases compositions (in wt%) obtained by EPMA.

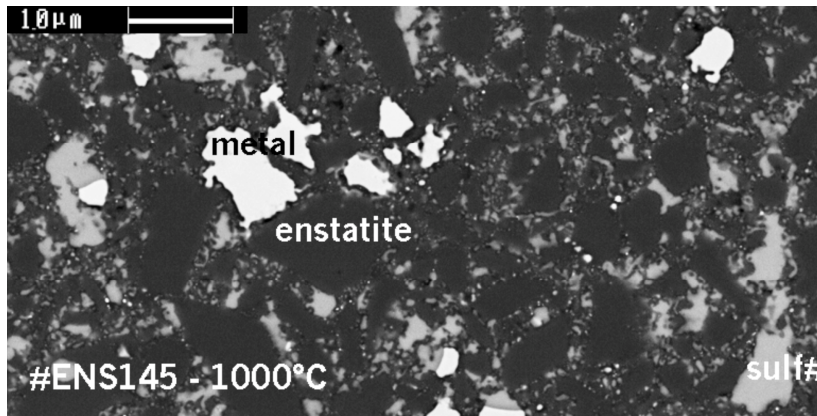
| Sample | | FeO | SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | MnO | S | Cr ₂ O ₃ | Total |
|--------------------|------|------|------------------|-------|--------------------------------|------|-------------------|-------|------|--------------------------------|--------|
| Fast quench | | | | | | | | | | | |
| ENS#145 | Enst | 8.25 | 53.69 | 31.85 | 5.22 | 0.72 | - | - | - | 0.07 | 99.8 |
| #H161 | SL | 0.27 | 58.58 | 29.66 | 3.24 | 2.76 | 0.24 | 0.2 | 5.37 | - | 100.27 |
| #H160 | SL | 0.45 | 54.14 | 28.09 | 5.32 | 3.80 | 0.22 | 0.02 | 7.81 | 0.004 | 99.85 |
| #H160 | Enst | 0.31 | 57.52 | 41.50 | 0.44 | 0.22 | - | - | - | - | 99.59 |
| #H162 | Enst | 0.52 | 56.52 | 40.67 | 1.61 | 0.52 | - | 0.005 | - | 0.05 | 99.89 |
| #H162 | SL | 0.55 | 55.50 | 29.63 | 6.90 | 4.63 | 0.21 | - | 2.80 | - | 99.92 |
| #H150 | SL | 0.09 | 56.87 | 30.50 | 3.43 | 2.51 | - | 0.02 | 5.82 | - | 99.24 |
| #H151 | SL | 0.13 | 49.55 | 25.38 | 8.65 | 5.92 | 0.09 | - | 9.74 | - | 99.46 |
| #H151 | Enst | 0.18 | 58.91 | 40.03 | 0.56 | 0.17 | - | - | - | - | 99.04 |
| #ENS 3-1 | Enst | 0.14 | 60.70 | 33.84 | 3.51 | 1.44 | - | - | - | - | 99.63 |
| #ENS 3-2 | Enst | 0.09 | 60.31 | 33.61 | 4.40 | 1.16 | - | - | - | - | 99.57 |
| #ENS 2 | Enst | 0.44 | 45.83 | 53.64 | - | - | - | - | - | - | 99.91 |
| #H154 | Enst | 0.75 | 57.95 | 34.18 | 3.57 | 1.12 | 0.03 | 0.09 | 0.4 | 0.1 | 98.19 |
| #ENS 8 | Enst | 0.18 | 60.60 | 38.45 | 0.21 | 0.32 | 0.02 | - | - | - | 99.78 |
| Slow quench | | | | | | | | | | | |
| #H241 | SL | 0.15 | 57.72 | 28.78 | 3.85 | 3.61 | - | - | 4.77 | - | 98.88 |
| #H242 | Enst | 0.29 | 62.31 | 35.86 | 0.67 | 0.36 | - | - | - | - | 99.49 |
| #H242 | SL | 0.42 | 55.90 | 10.45 | 17.66 | 9.15 | 0.95 | - | 4.41 | - | 98.94 |
| #HK1 | SL | 0.25 | 60.73 | 5.28 | 19.84 | 9.18 | 0.80 | - | 3.46 | - | 99.54 |
| #HK1 | Enst | 0.31 | 65.04 | 34.00 | 0.66 | 0.34 | - | - | - | - | 100.35 |
| #H170 | Enst | 0.04 | 60.56 | 38.96 | 0.3 | 0.09 | - | 0.004 | - | 0.006 | 99.97 |
| #H170 | SL | 0.19 | 49.11 | 20.64 | 11.57 | 9.54 | 0.69 | - | 7.40 | - | 99.14 |
| #ENS 5-1 | Enst | 1.33 | 59.99 | 32.59 | 4.09 | 1.21 | 0.21 | - | 0.13 | - | 99.55 |
| #ENS 5-2 | Enst | 0.53 | 59.34 | 36.61 | 2.15 | 0.50 | 0.10 | - | 0.09 | - | 99.32 |

Enst: enstatite, SL: silicate liquid

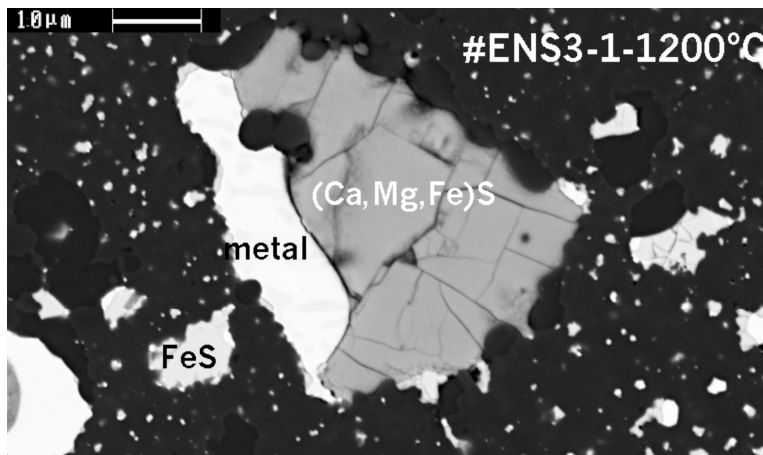
Figures and figure captions

Figure 1 : SEM images showing the different textures with an increase of the temperature obtained with the fast quenched samples : (a) #ENS 145 heated up to 1000°C (sulf means (Mg,Fe,Ca)S sulfide), no melt is observed ; (b) #ENS-3-1 heated up to 1200°C, no silicate melt is observed ; (c) #H151 heated up to 1450°C where the silicate is partly molten; (d) #H161 heated up to 1700°C, all the sample is molten.

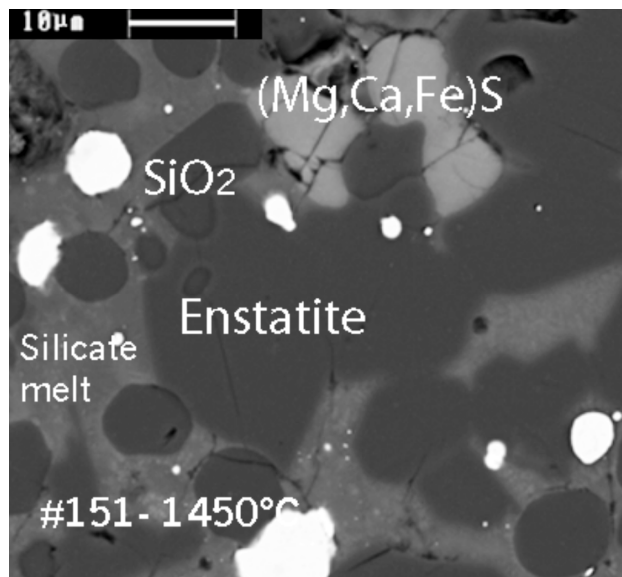
(a)



(b)



(c)



(d)

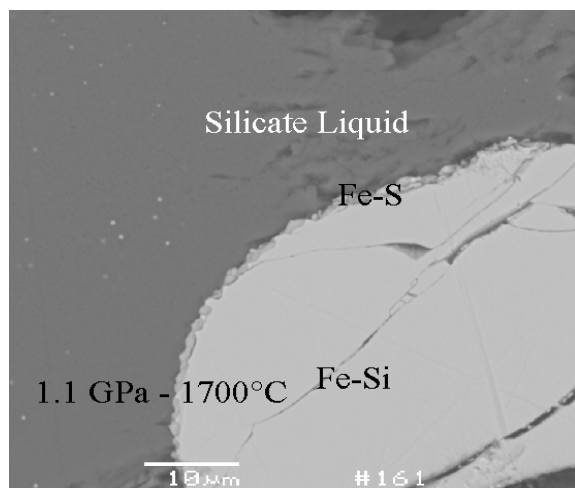
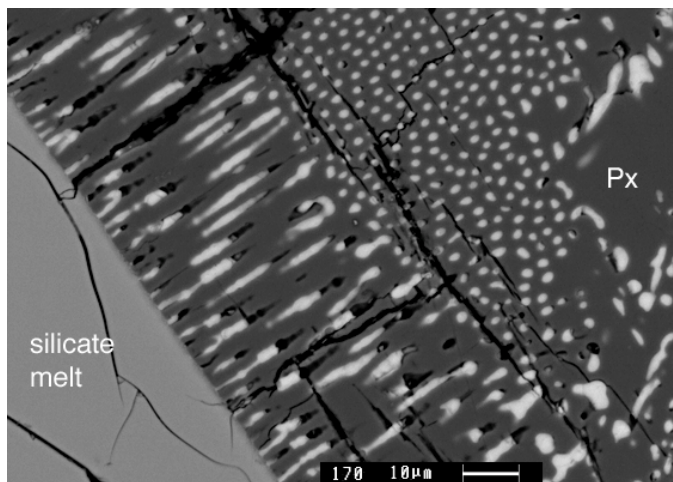
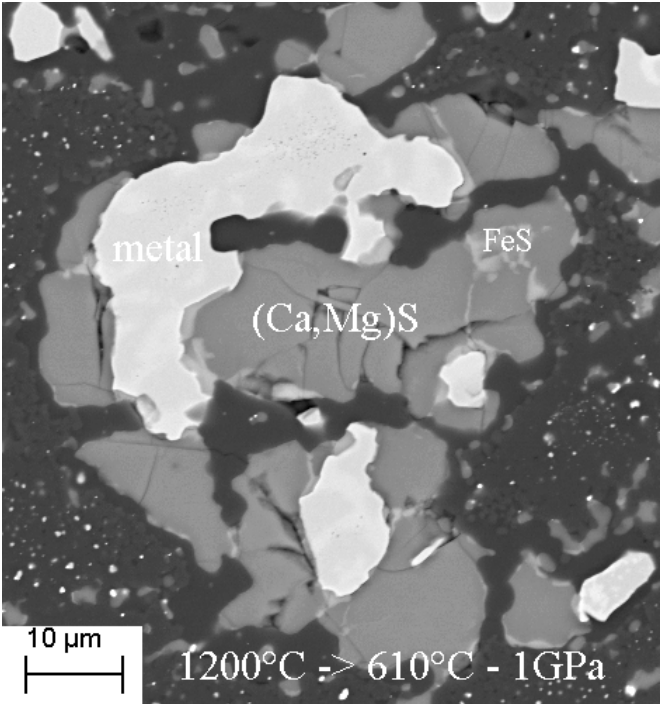


Figure 2: SEM images showing the different textures for two slow quenched samples: (a) #H170, heated during 1h at 1700°C followed by a 110min quench up to 1400°C. The silicate melt has crystallized into enstatite and (Mg, Fe, Ca)S sulfides. Part of the melt stayed as a glass. (b) #ENS5-2 heated during 96h at 1200°C followed by a quench in 66h up to 610°C. The (Mg, Fe, Ca)S grains have tiny FeS exsolutions. (c) #ENS5-1 heated during 96h at 1200°C followed by a quench in 66h up to 610°C. The (Mg, Fe, Ca)S grains have CaS exsolutions. (d) Exsolutions of Pd-rich phases in troilites, in sample #ENS5-1. (e) Gradient composition observed in #ENS5-2 in a sulfide grain: the rims are CaS-richer than the center which is MgS-richer. (f) The metal crystallized into two different alloys: one is Si-rich, the other one is Fe-richer. The (Mg, Fe, Ca)S grain on the left of the photo has tiny veins which are CaS exsolutions. (g) grains of (Ca,Mg,Fe)S with tiny FeS exsolutions and grain of troilite with a (Pd,Fe) alloy exsolution (labeled Exs) which the shape of a vein, while there is no melt in the sample.

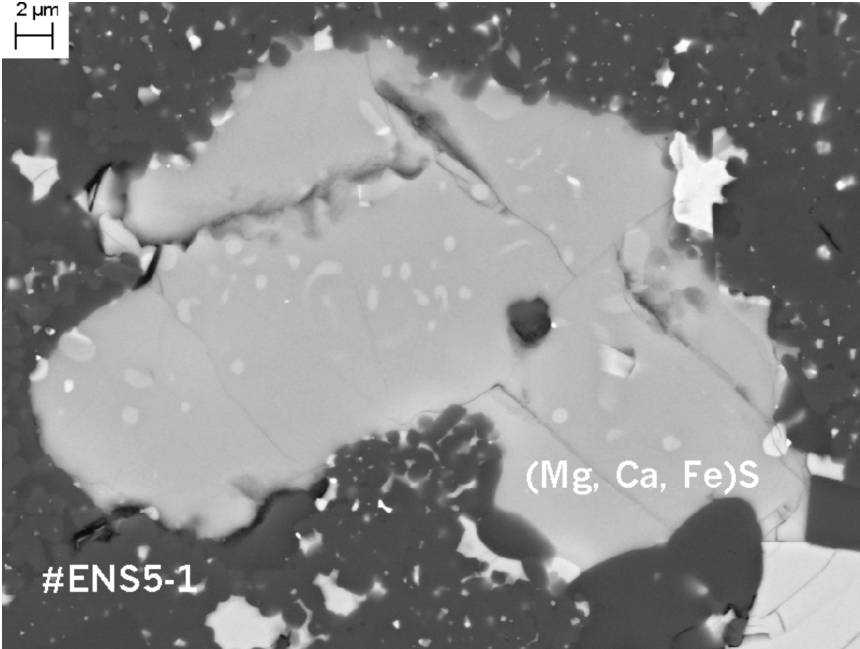
(a)



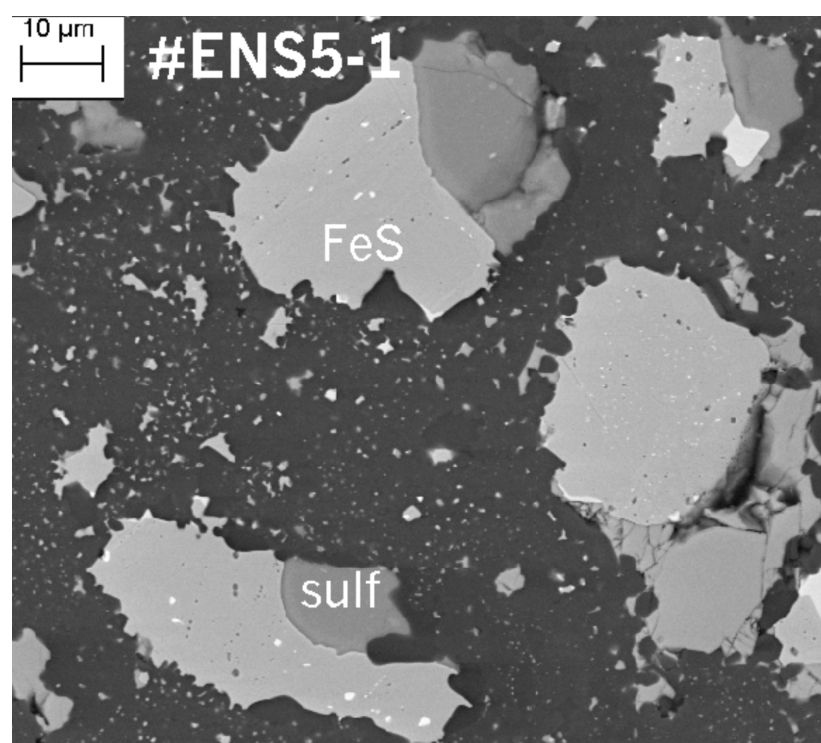
(b)



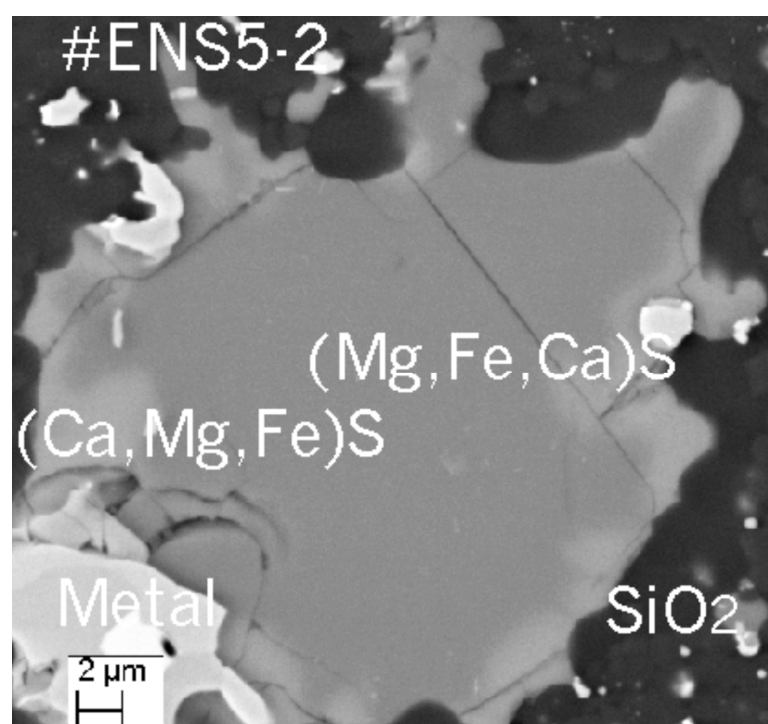
(c)



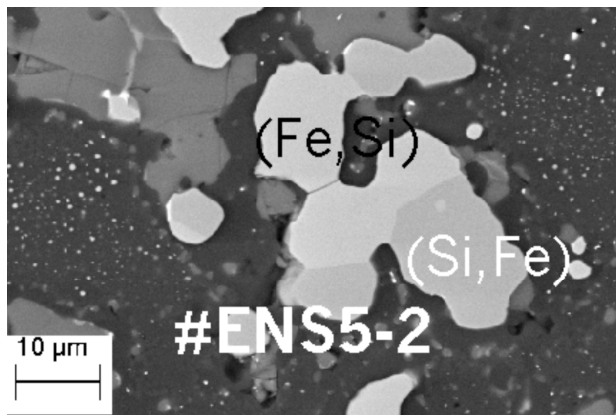
(d)



(e)



(f)



(g)

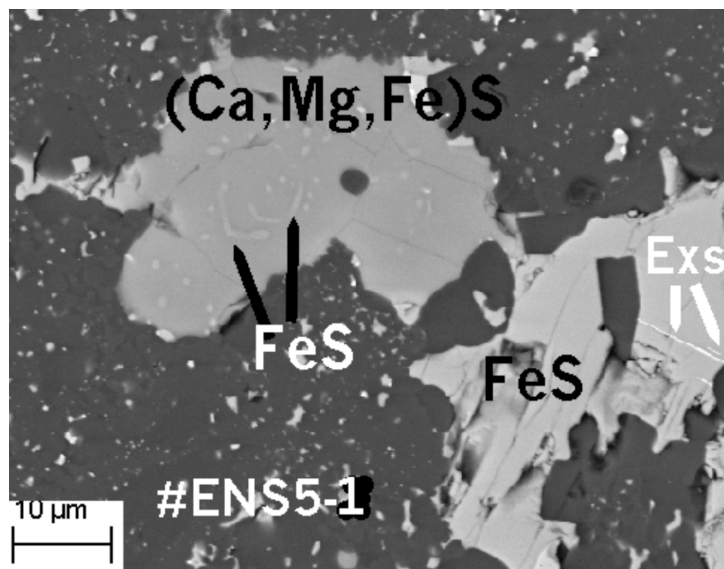
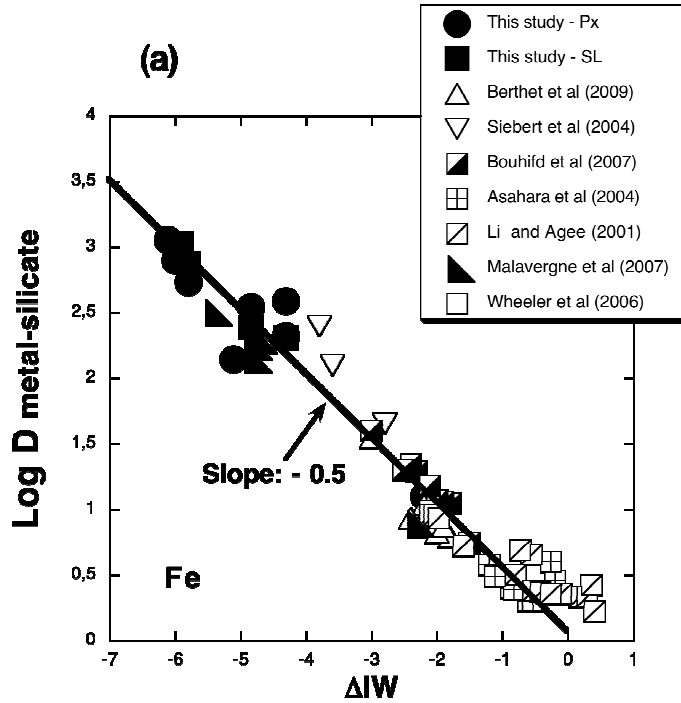
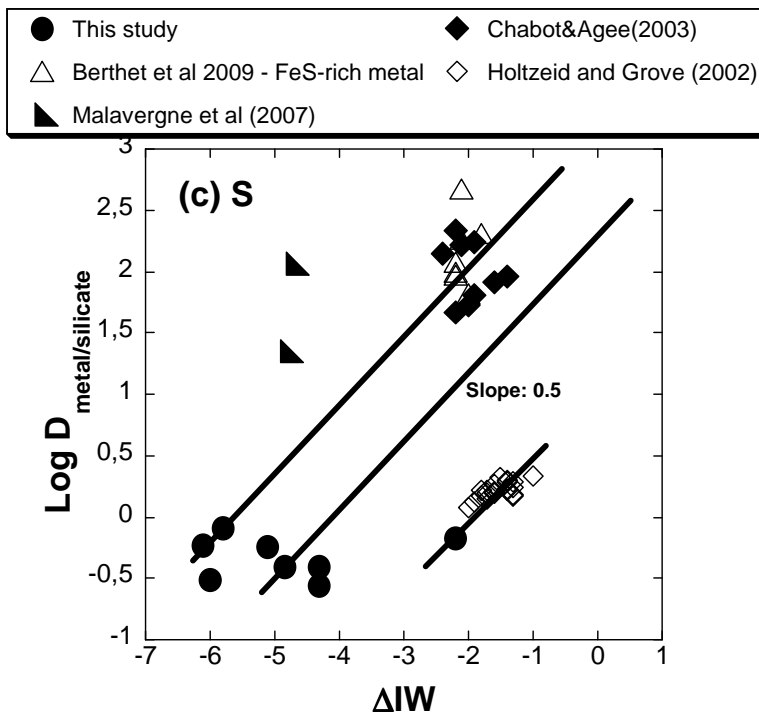
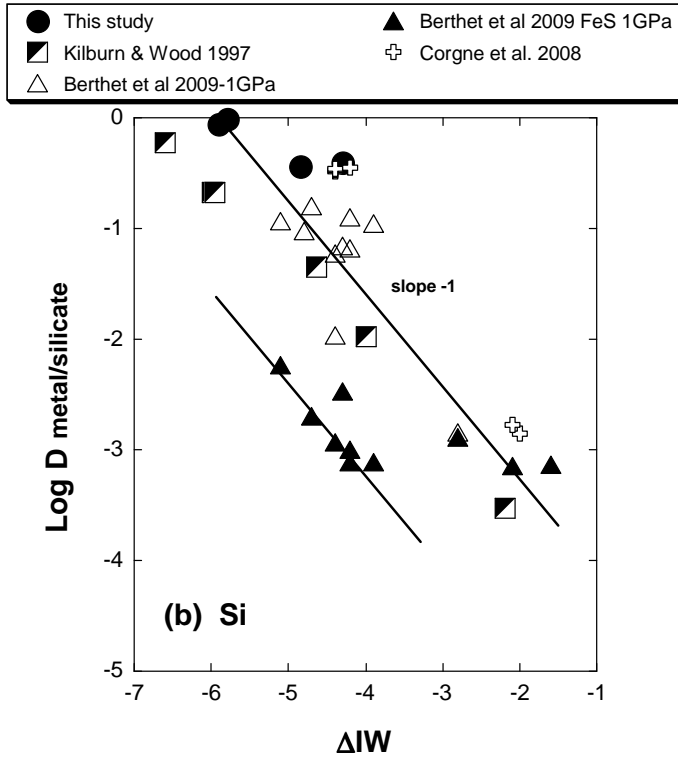


Figure 3: Evolution of the partition coefficients between metal and silicate: (a) of Fe as a function of ΔIW , (b) of Si as a function of ΔIW (for data obtained with a pressure <3GPa), (c) of S as a function of ΔIW (for data obtained with a pressure <3GPa), (d) temperature (for data obtained with a pressure <3GPa), and (e) pressure.





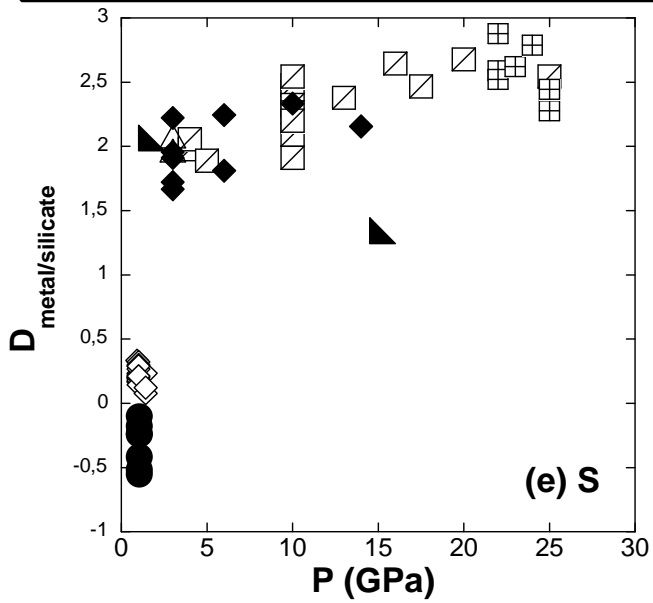
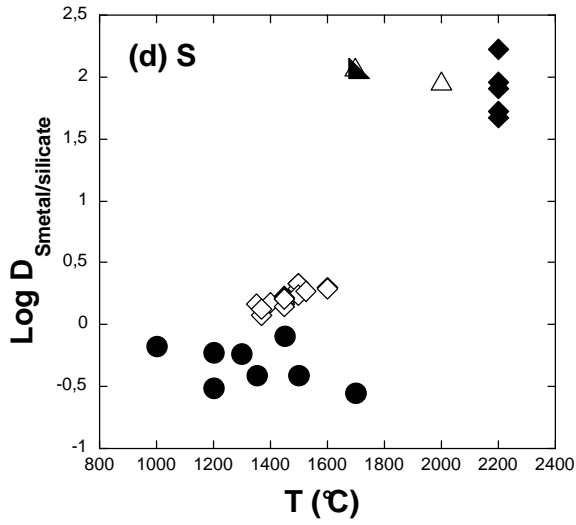


Figure 4: Evolution of the partition coefficients between metal and (Mg,Ca,Fe)S sulfides: (a) of Fe as a function of ΔIW and (b) temperature, (c) of S, V, Cr as a function of ΔIW and (d) temperature.

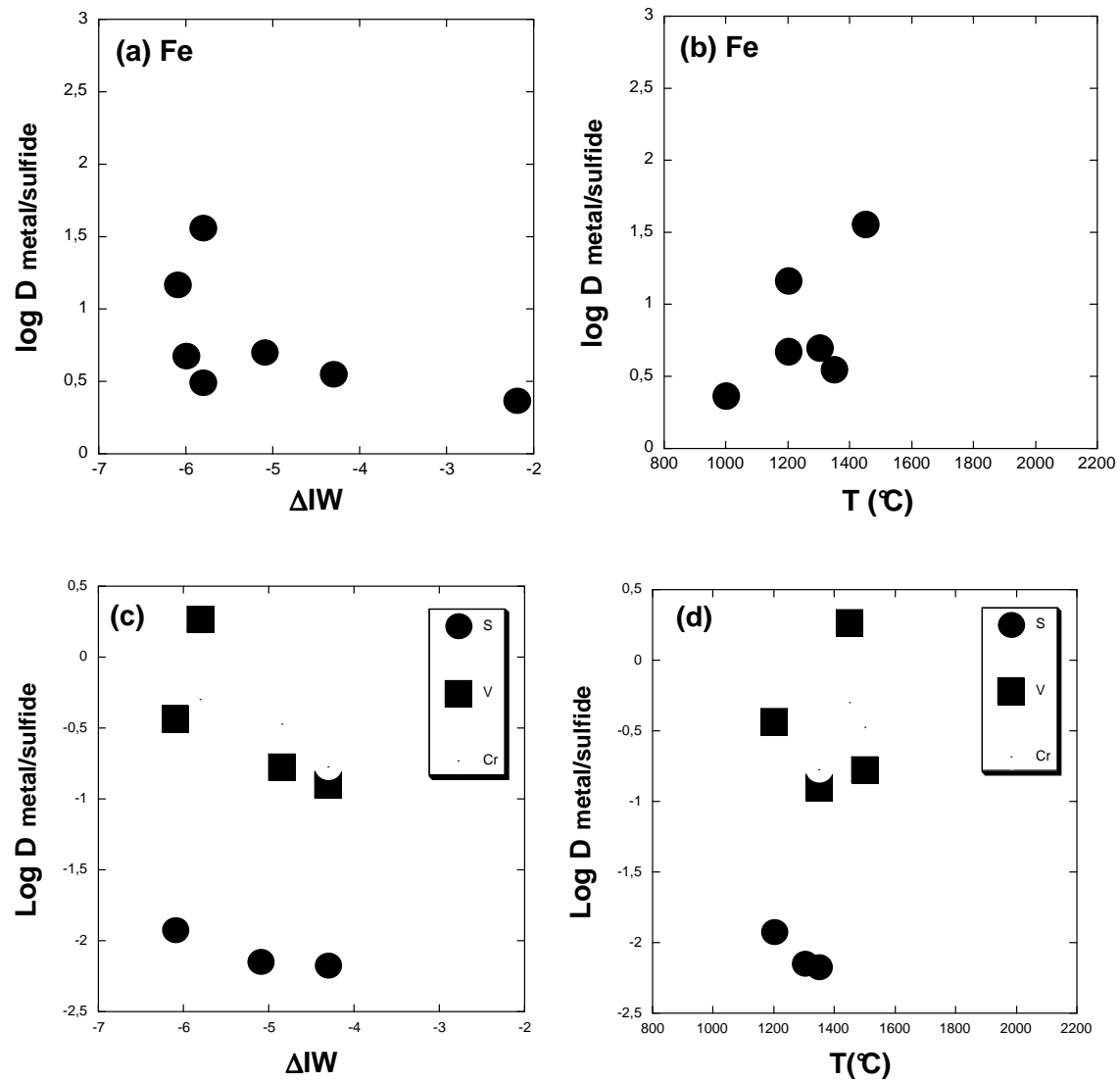


Figure 5: Evolution of the partition coefficients between (Mg,Ca,Fe)S sulfides and silicate: (a) of Fe, S, Mg and Ca as a function of ΔIW and (b) temperature.

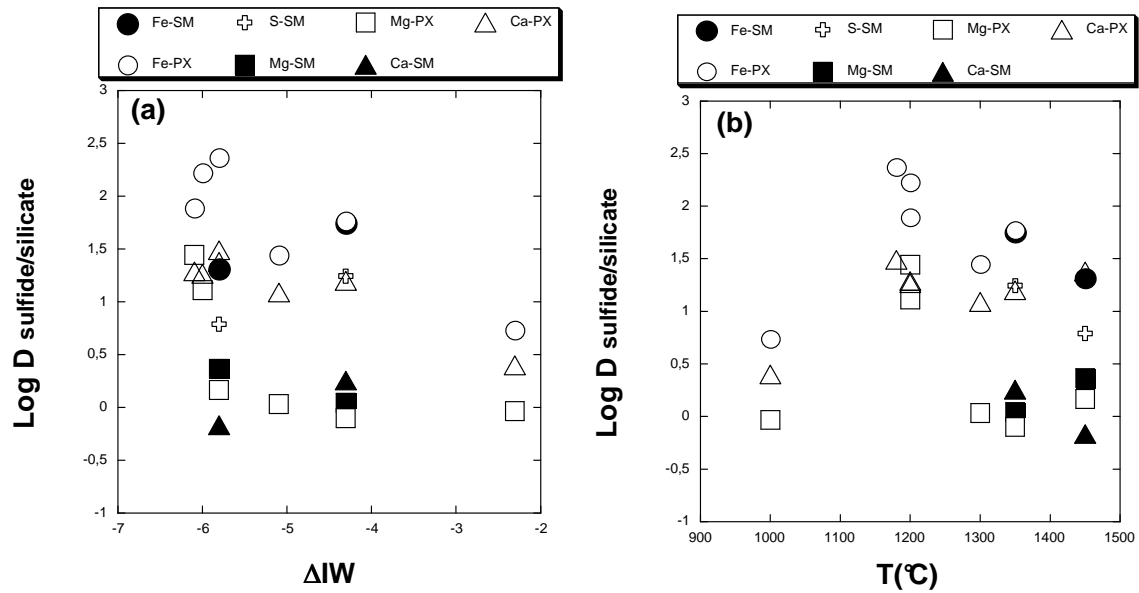


Figure 6: Evolution of the S contents in quenched silicate melts as a function of (a) the oxygen fugacity and (b) the temperature.

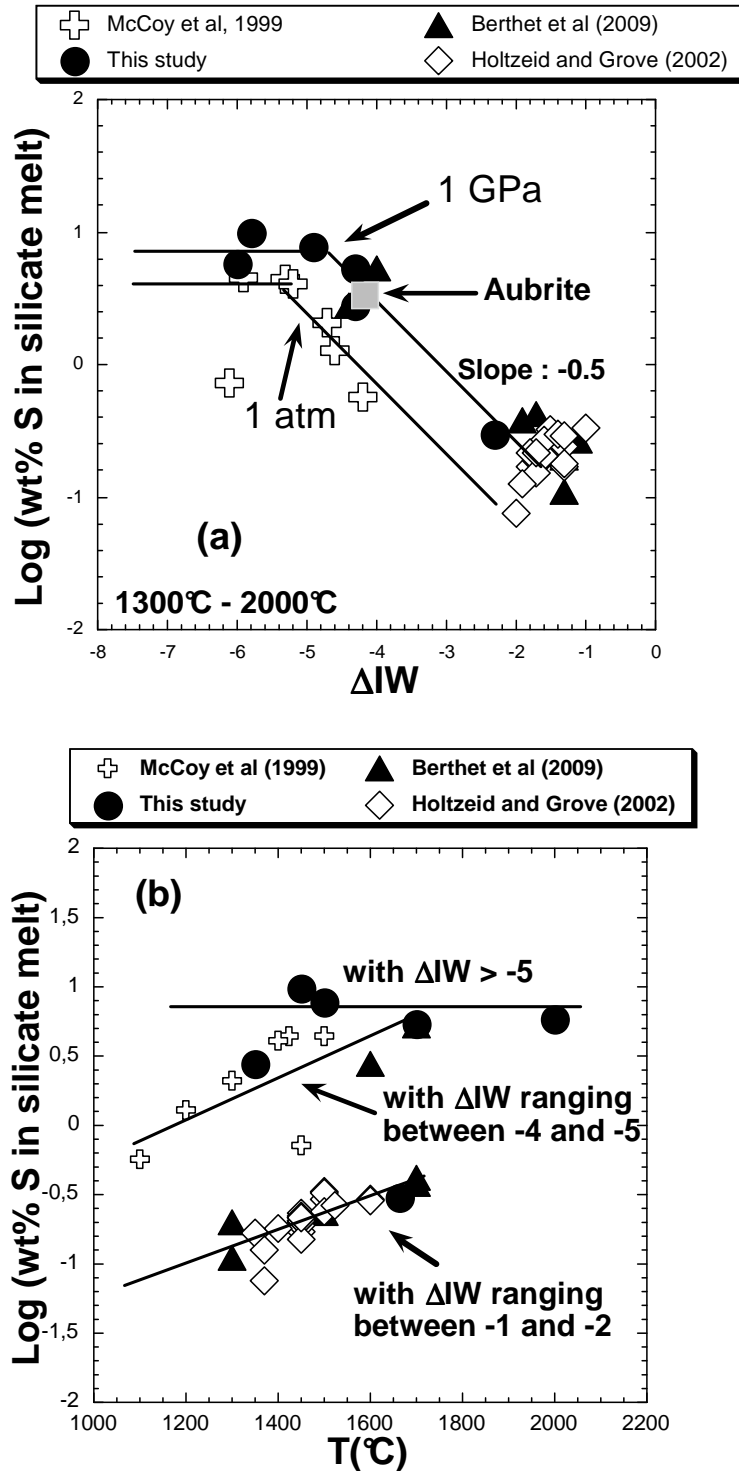


Figure 7 : Temperature evolutions of the (a) CaS, MgS contents and (b) FeS content of niningerites. The lower temperature data of Skinner and Luce (1971) are plotted.

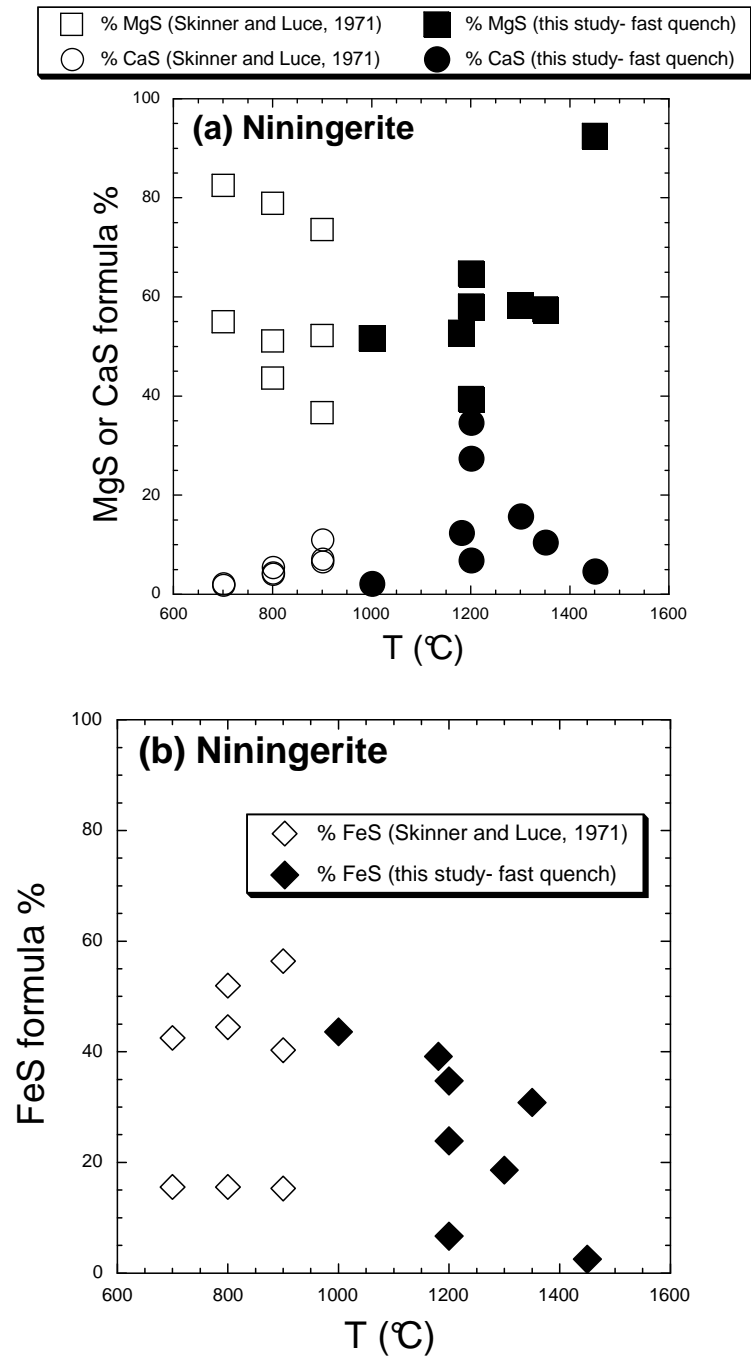
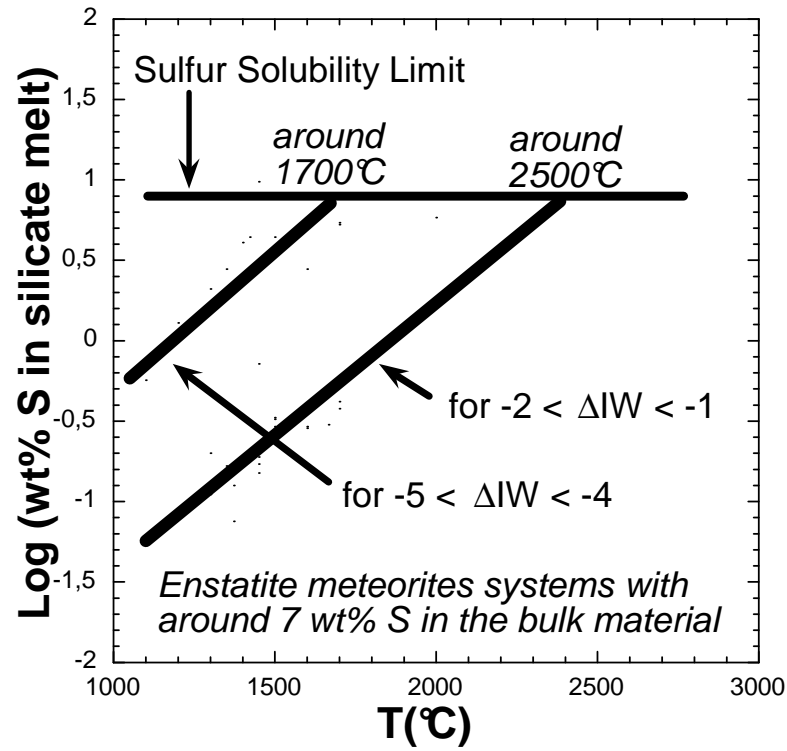


Figure 8: Possible temperature evolution of the sulfur contents in the silicate melts of enstatite meteorite systems.



ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the mineralogical and chemical processes which take place during the bioweathering of an enstatite chondrite by bacteria. Synthetic enstatite chondrites were made in laboratory in order to begin this complex study with simplified and well-defined materials. These analogs were shown to contain the major phases of enstatite chondrites: enstatite, Si-rich kamacite, troilite and unusual sulfides such as oldhamite or niningerite. First, the Raman study of this analog allowed to identify and understand the specific Raman signal of sulphides present in enstatite meteorites. The Raman signal of these phases is explained by infrared activation due to a symmetry modification in the crystal lattice. Then, in order to better understand the aqueous alteration of enstatite chondrites, each major phase and olivine were separately submitted to aqueous and aerobic alteration with or without *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* at $\text{pH} \approx 2$ à $T = 20^\circ\text{C}$. All experiments were characterized before and after alteration using scanning electron microscopy. Regular measurements of the chemistry of the aqueous medium were used to study the kinetics of leaching experiments of bio-alteration and compared to thermodynamic and kinetic modeling with JChess. Our results show that contrary to the observations on the separate phases, the dissolution kinetics are very different when the whole phases are associated in the enstatite chondrite analogue: troilite dissolves more slowly than in experiments on separate phases while enstatite dissolves faster. The slower dissolution of troilite is ascribed to the presence of oldhamite and niningerite in the starting material. These observations will be useful to understand and model the evolution of enstatite chondrites at the surface of the Earth and, beyond that, of reduced assemblages containing metals, sulphides and silicates. Enstatite chondrites are shown to be an appropriate substrate for the two bacterial strains which have shown biological activity, especially by the formation of biofilms and which have accelerated the dissolution kinetics.

RESUME

Dans un premier temps, nous avons synthétisé et caractérisé une chondrite à enstatite reconstituée. En étudiant cet objet, nous avons pu identifier et comprendre le signal Raman des sulfures présents dans les météorites à enstatite. La réponse Raman de ces phases est obtenue via l'activation des modes infra-rouge suite à une modification de la symétrie dans le réseau cristallin. Dans un second temps, nous avons utilisé cet analogue pour comprendre le processus de bio-altération des chondrites à enstatite dans les conditions terrestres actuelles, donc en aérobiose. Afin de bien comprendre ce phénomène de bio-altération sur ce matériau complexe, il a été indispensable d'étudier ce mécanisme sur chacune des phases présentes dans celui-ci. Ainsi l'analogue de chondrite à enstatite, l'enstatite, la troilite, l'alliage Fe-Si et aussi de l'olivine ont été altérés abiotiquement et bio-altérés par les souches *Acidithiobacillus ferrooxidans* et *Acidithiobacillus thiooxidans*, à $\text{pH} \approx 2$ à $T = 20^\circ\text{C}$. Cette étude a permis d'obtenir et d'interpréter à l'échelle de la microscopie électronique à balayage les principales phases et microstructures qui se développent lors de l'altération abiotique ou biologique d'une chondrite à enstatite. En parallèle, des mesures régulières de la chimie du milieu aqueux ont permis d'étudier la cinétique de lixiviation de ces expériences de bio-altération et de la comparer à une modélisation thermodynamique et cinétique, que nous avons effectuée avec le programme Jchess. Nos résultats montrent qu'en opposition avec ce qui a été observé sur les phases séparées, les cinétiques de dissolution sont très différentes lorsque les différentes phases sont associées dans l'analogue de chondrite à enstatite : la troilite se dissout bien plus lentement que dans les expériences sur phases séparées alors que l'enstatite se dissout plus vite. La dissolution plus lente de la troilite est attribuée à la présence de monosulfures très solubles dans le matériau de départ. Ces observations pourront être utilisées pour modéliser et interpréter l'évolution d'une chondrite à enstatite à la surface de la Terre et, au delà, de matériaux réduits associant métaux, sulfures et silicates. Les chondrites à enstatite constituent un substrat approprié pour les deux souches bactériennes étudiées qui, en présence de cet assemblage minéral, ont montré de l'activité biologique, en particulier la formation de biofilms, et ont accéléré les vitesses de dissolution.