



Interactions fluides-roches dans les chondrites carbonées : approche expérimentale et modélisation thermodynamique

Florent Caste

► To cite this version:

Florent Caste. Interactions fluides-roches dans les chondrites carbonées : approche expérimentale et modélisation thermodynamique. Sciences de la Terre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066717 . tel-02401865

HAL Id: tel-02401865

<https://theses.hal.science/tel-02401865>

Submitted on 10 Dec 2019

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

Présentée par
Florent Caste

Pour l'obtention du titre de docteur de l'Université Pierre et Marie Curie
Spécialité Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement – ED 398

Interactions fluides-roches dans les chondrites carbonées : approche expérimentale et modélisation thermodynamique

Soutenance prévue le 14 Décembre 2016 devant le jury composé de :

Rebay Gisella (Chercheur, Université de Pavie), Rapporteur
Monnin Christophe (D.R. CNRS), Rapporteur
Sanloup Chrystèle (Professeur, UPMC), Examinatrice
Devouard Bertrand (Professeur, Aix-Marseille Université), Examinateur
Elmaleh Agnès (Maître de Conférences, UPMC), Co-directrice de thèse
Menguy Nicolas (Professeur, UPMC), Co-directeur de thèse

Résumé

Les serpentines riches en fer font partie des composants majeurs des chondrites carbonées de type CM. Elles se sont formées au cours d'épisodes d'altération hydrothermale sur le corps parent astéroïdal des chondrites, à une étape précoce de la formation du Système Solaire. L'étude de ces minéraux peut permettre de remonter aux conditions d'altération de ces roches, mais aussi de mieux comprendre l'évolution à long terme des colis de stockage des déchets nucléaires, car l'altération dans les chondrites est considérée comme un bon analogue phénoménologique des interactions fer-argile-eau. Pendant cette thèse, nous nous sommes intéressés aux conditions de formation et d'équilibre des serpentines riches en fer, en prêtant une attention particulière à l'évolution de la valence du fer pendant l'altération. Trois approches ont été adoptées : la synthèse de serpentines riches en fer afin de mieux comprendre le rôle du fer et de son état d'oxydation sur la cristallogenèse de ces minéraux, l'étude expérimentale de l'altération d'assemblages chondritiques à basse température et en milieu anoxique, et l'affinement d'un modèle thermodynamique incluant les serpentines de composition dans le système Fe^{2+} - Fe^{3+} -Mg-Al-Si-O-H. Le modèle thermodynamique, essentiellement affiné à l'aide de données expérimentales d'interactions fer-argile, a donné des résultats encourageants, et devrait permettre de mieux prédire les assemblages à l'équilibre dans les chondrites altérées. Nous avons aussi exploré expérimentalement les processus de formation des serpentines riches en fer hors de l'équilibre. Nos résultats suggèrent que la précipitation de phases de composition proche du pôle pur cronstedtite est contrôlée cinétiquement. Aux premiers stades de l'altération expérimentale de minéraux primaires anhydres, nous avons observé la formation de phases peu cristallines avec une proportion relativement faible de fer ferrique. Dans l'ensemble, nos résultats suggèrent que le rapport Fe/Si et la teneur en fer ferrique favorisent la précipitation des serpentines. Ils apportent un éclairage intéressant aux premiers stades d'altération dans les chondrites carbonées.

Abstract

Iron-rich serpentines are major components of CM carbonaceous chondrites. They formed during early alteration events on asteroidal the parent bodies of chondrites at an early stage of formation of the Solar System. The study of these minerals aims at better understanding the conditions in which they altered, but it would also help understanding the long term evolution of nuclear waste storage. Indeed, aqueous alteration in chondrites is considered as a good analog for iron-clay-water interactions. During this thesis, we studied the conditions of formation and stability of Fe-rich serpentines, and we paid particular attention to the evolution of the Fe valence state during alteration. Three approaches have been adopted: the synthesis of Fe-rich serpentines, in order to better understand the role of Fe and its oxidation state on the formation of these minerals, the experimental alteration of chondritic assemblages at low temperature and under anoxygenic conditions, and the refinement of a thermodynamic model of serpentines in the Fe^{2+} - Fe^{3+} -Mg-Al-Si-O-H system. The thermodynamic model, mostly refined using data from iron-clay experiments, gave encouraging results, and should allow to better predict equilibrium assemblages in altered chondrites. We have also explored out of equilibrium processes experimentally, and our results suggest that there is a kinetic control of the precipitation of Fe-rich serpentines close to the ideal end-member. At the first stages of alteration of primary minerals under anoxic conditions, we observed poorly crystalline phases with a relatively low ferric iron content. Overall, our result suggest that the Fe/Si ratio and the Fe^{3+} content favor the precipitation of serpentines. They provide interesting insight into the first stages of alteration in chondrites.

Table des matières

Résumé	3
Abstract	4
Introduction	9
Chapitre 1 : L'altération aqueuse dans les chondrites carbonées	11
1.1 Les météorites	13
1.1.1 Classification	13
1.1.2 Les chondrites carbonées de type CM	15
1.2 Processus secondaires précoces ayant affecté les chondrites	19
1.2.1 Introduction	19
1.2.2 Les types pétrographiques, un outil de classification	20
1.2.3 Conditions physico-chimiques de l'altération aqueuse dans les chondrites CM	22
1.2.4 Les phases d'altération principales des chondrites carbonées CM	24
1.2.5 Evolution des phases secondaires des chondrites CM au cours de l'altération	27
1.2.6 Mécanismes d'oxydation du fer dans les chondrites CM	28
1.3 Stockage géologique des déchets nucléaires et interactions fer – argiles-eau	30
Chapitre 2 : Méthodes expérimentales, analytiques et de modélisation	
thermodynamique	33
2.1 Les outils de conservation de l'anoxie	35
2.2 Protocole de synthèse des serpentines riches en fer	36
2.2.1 Principe de la méthode de synthèse	36
2.2.2 Réactifs	37
2.2.3 Protocole de synthèse	38
2.3 Expériences d'altération d'assemblages chondritiques anhydres	39
2.4 Diffraction des rayons X	42
2.5 Microscopies électroniques	44
2.5.1 Microscopie électronique à balayage	44
2.5.2 Microsonde électronique	45
2.5.3 Microscopie électronique à transmission	45
2.5.4 Préparation des lames FIB	50
2.6 Caractérisation de la valence du fer	51

2.6.1	Spectrométrie Mössbauer du Fe^{57}	51
2.6.2	Absorption des rayons X couplée à la spectromicroscopie X	56
2.6.3	Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons	57
2.7	Outils de modélisation thermodynamique	59
Chapitre 3 : Étude expérimentale de la formation des serpentines riches en fer		61
3.1	Introduction	63
3.2	Bilan des échantillons synthétisés	63
3.3	Résultats	64
3.3.1	Composition élémentaire des échantillons	64
3.3.2	Étude par diffraction des rayons X	68
3.3.3	Analyses et observations par microscopie électronique des échantillons synthétiques	71
3.3.4	Étude de la valence et de la distribution de site du fer dans les échantillons synthétiques	73
3.4	Conclusions et discussion	81
Chapitre 4 : Altération expérimentale d'assemblages chondritiques simples		82
4.1	Introduction et objectifs de l'étude	84
4.2	Bilan des expériences	84
4.3	Résultats	85
4.3.1	Altération d'assemblages silicate + Fe^0	85
4.3.2	Altération d'assemblages contenant du spinelle	103
4.4	Conclusions	111
Chapitre 5 : Modélisation thermodynamique du champ de stabilité des serpentines riches en fer		113
5.1	Objectifs et résumé de l'étude	115
5.2	Méthode de modélisation thermodynamique du champ de stabilité des serpentines riches en fer	116
5.2.1	Méthode de calcul des assemblages à l'équilibre	116
5.2.2	Les bases de données thermodynamiques utilisées	118
5.3	Construction et tests des modèles thermodynamiques	120

5.3.1	Modèle construit à partir de la base de données de Berman	120
5.3.2	Modèle construit à partir de la base de données de Holland et Powell	144
5.4	Champ de stabilité des serpentines riches en fer	147
5.4.1	Système Fe-Si-O-H	147
5.4.2	Système Fe-Mg-Si-O-H	148
5.4.3	Système Fe-Al-Si-O-H	150
5.5	Applications	152
5.5.1	Résultats pour des compositions d'assemblages chondritiques simples	152
5.5.2	Exemple de l'altération d'un CAI dans la météorite Murray (CM2.5)	153
5.6	Conclusions et perspectives	158
5.6.1	La constitution des modèles	158
5.6.2	Les applications	159
	Conclusions et perspectives	161
	Bibliographie	163

Introduction

Cette thèse porte sur les conditions de formation et d'équilibre des serpentines riches en fer, ainsi que sur les mécanismes qui ont amené à l'oxydation du fer dans le milieu anoxique des astéroïdes. Le contexte général de cette thèse est celui du projet ANR intitulé : Interactions eau-roche dans le Système Solaire précoce : apport de l'étude des serpentines riches en fer dans les chondrites CM2.

Le processus de serpentinisation a pu avoir eu lieu dans de multiples environnements dans le Système Solaire (Elhmann et al., 2010; Holm et al., 2015). Sur Terre, l'interaction entre l'eau de mer et les roches ultrabasiques, au niveau des dorsales océaniques lentes, produit de grands volumes de péridotites serpentinisées (Cannat et al., 2010). Les serpentines formées par ces processus sont principalement magnésiennes mais peuvent incorporer du Fe^{2+} et du Fe^{3+} , en particulier dans les premières étapes, comme ont pu le montrer Andreani et al. (2013a), Seyfried et al. (2007) ou Marcaillou et al. (2011). Dans les chondrites carbonées, un cas particulier de serpentinisation est observé, produisant des serpentines de compositions variables, dans le système $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-Mg-Al-Si-O-H}$, incluant les pôles purs chrysotile ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et cronstedtite ($(\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+})(\text{SiFe}^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Müller et al., 1979; Zolensky et al., 1997; Lauretta et al., 2000; Hanowski and Brearley, 2001; Zega et al., 2003). L'altération a pu avoir lieu grâce à la fonte des glaces accrétées avec les roches, au cours des premiers millions d'années du Système Solaire (Scott et al., 2007; Zolensky et al., 2008). Comme dans le cas de la serpentinisation de péridotites sur Terre, ces processus se seraient a priori déroulés en conditions anoxiques par l'altération hydrothermale de silicates ferromagnésiens anhydres (Hanowski and Brearley, 2001; Zolensky et al., 2008; Howard et al., 2015). Néanmoins une différence majeure de ces systèmes est le contenu en fer des objets indifférenciés comme les chondrites carbonées (Jarosewich, 1990). L'altération d'alliages métalliques Fe-Ni est donc probablement la source principale de fer pour les serpentines (Tomeoka and Buseck, 1985). Néanmoins, des silicates amorphes ont pu aussi joué un rôle crucial dans la formation de ces phases secondaires (Hewins et al., 2014). Une évolution de la composition des serpentines depuis un pôle riche en fer vers un pôle plus magnésien est observée en fonction du degré d'altération, plusieurs modèles ont ainsi été proposés pour expliquer cette variation de composition (McSween, 1979; Tomeoka and Buseck, 1985; Browning et al. 1996; Rubin et al., 2007; Howard et al., 2009). A partir de l'observation à méso et nano-échelle des chondrites CM, il a été proposé que la formation de serpentines riches en Fe^{3+} , proche du pôle cronstedtite, ait pu être favorisée par l'oxydation du fer ferreux en solution, contrôlée cinétiquement, et que l'évolution des propriétés du fluide, largement contrôlées par la séquence d'altération des minéraux (Hanowski et Brearley, 2001), auraient favorisé par la suite des compositions plus riches en Mg et Al (Elmaleh et al., 2012, Elmaleh et al. 2015). De nombreuses questions subsistent quand à leurs mécanismes et conditions de formation. Comment expliquer la présence d'une proportion importante de Fe^{3+} dans la composition des serpentines alors que les minéraux primaires des chondrites CM ne contiennent initialement que du Fe^0 et du Fe^{2+} et que

l'altération se déroule dans un milieu qui serait dépourvu d'oxygène? Dans quelles conditions de pression, température, composition se forment-ils ?

Nous avons poursuivi trois objectifs principaux au cours de cette thèse. Le premier a été étudier le rôle du fer et de son état d'oxydation sur la cristallogenèse des serpentines riches en fer. Le second a été de mieux comprendre les mécanismes de partage et d'oxydation du fer lors des processus altération d'assemblages chondritiques anhydres, contenant initialement Fe^0 et Fe^{2+} , en conditions anoxiques. Le troisième a été d'améliorer la détermination du champ de stabilité des serpentines riches en fer. Les grands traits de l'altération dans les chondrites carbonées sont présentés dans le premier chapitre de cette thèse qui en comporte 5. Nous avons utilisé une large gamme de méthodes expérimentales et de modélisation, présentées dans le chapitre 2, et qui comprennent la modélisation thermodynamique, et l'étude de la valence du fer par spectroscopie Mössbauer et absorption des rayons X aux seuils $\text{L}_{2,3}$ du fer par spectromicroscopie X en transmission (STXM-XANES).

Nous avons par ailleurs contribué à l'exploitation des données de cartographie STXM-XANES de l'assemblage d'altération d'une inclusion réfractaire. L'article correspondant est donné en annexe.

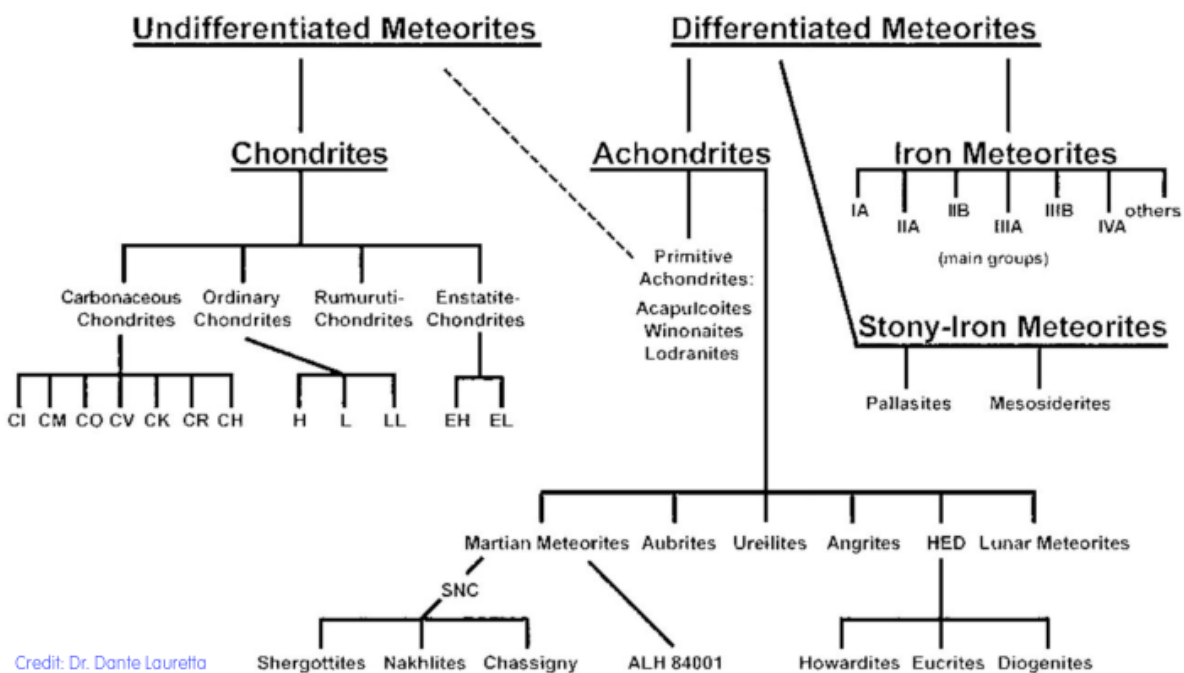
Nous avons synthétisé en conditions anoxiques une série de précipités $\text{Si-Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ avec des compositions couvrant la solution solide cronstedtite-greenalite puis nous les avons placés en conditions hydrothermales à 60°C pendant 1 semaine afin d'observer l'évolution de la cristallinité de produits en fonction du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ et du rapport Fe/Si . Nous avons pu, d'une part, étudier la cristallographie fine et la structure de ces échantillons synthétiques afin de mieux comprendre la nature des phases formées et leur cristallogenèse. Cette étude fait l'objet du chapitre 3. L'importance du fer et de son état d'oxydation sur la cristallinité des serpentines riches en fer, nous a aussi amenés à nous intéresser aux processus permettant la mobilisation et l'oxydation du fer en milieu anoxique. Pour ce faire nous avons réalisé une série d'expériences d'altération hydrothermale d'assemblages minéralogiques chondritiques simplifiés à 60°C et 1 atmosphère sur des durées de 1 à 2 mois. On distingue deux séries d'expériences, la première met en jeu un silicate magnésien ou riche en fer (forstérite ou fayalite) avec du fer métallique afin de pouvoir étudier les premières étapes de formation des phases secondaires en combinant plusieurs techniques, notamment la microscopie électronique en transmission et l'absorption des rayons X, comme cela est présenté dans le chapitre 4. La synthèse de cronstedtite réalisée à température ambiante confirme une tendance observée dans les modèles thermodynamiques prenant en compte ce phyllosilicate dans la littérature. Ainsi, afin de préciser le champ de stabilité de ces phyllosilicates, nous avons développé un modèle prenant en compte les pôles riches en fer des serpentines dans des bases de données déjà existantes et communément utilisées pour étudier les processus de métamorphisme sur Terre. Du fait de la faible quantité de données expérimentales disponibles, dans la bibliographie, sur les propriétés des pôles riches en fer des serpentines, nous avons procédé à un affinement de ces paramètres par comparaison à des données expérimentales d'expériences fer-argiles-eau, comme cela est exposé dans le dernier chapitre.

Chapitre 1 : L'altération aqueuse dans les chondrites carbonées

1.1 Les météorites

1.1.1 Classification

Historiquement les météorites retrouvées sur Terre ont été classées suivant 2 types, d'un coté les météorites de fer composées d'alliages Fe-Ni, de l'autre, les météorites rocheuses. Les classifications récentes se basent quant à elles sur des critères chimiques, pétrographiques ou isotopiques (Figure 1). L'intérêt de classer ces objets est de rassembler des roches qui se sont potentiellement formées dans des conditions similaires. La figureFigure 1 présente un schéma de classification de ces objets. Les deux grands groupes se différencient par leur processus de formation. Les météorites différenciées sont des roches issues de planètes ou de planétésimaux ayant subi une différenciation. La différenciation est l'ensemble des processus par lesquels les éléments constitutifs de ces corps se sont distribués dans différentes enveloppes, un noyau, un manteau silicaté et une croûte. On retrouve dans ce groupe les météorites provenant de Mars (groupe des SNC), de la Lune ou d'astéroïdes. L'autre grand groupe est constitué par les météorites indifférenciées. Elles sont parfois qualifiées de primitives car représentatives des matériaux de départ à partir desquels se sont formés les corps du Système Solaire. Ces roches ont pris le nom de chondrites, du fait de la présence de sphérules nommés chondres.



Credit: Dr. Dante Lauretta

Figure 1 : Classification des météorites. Image de D. Lauretta. Inspiré de Weisberg et al. (2006).

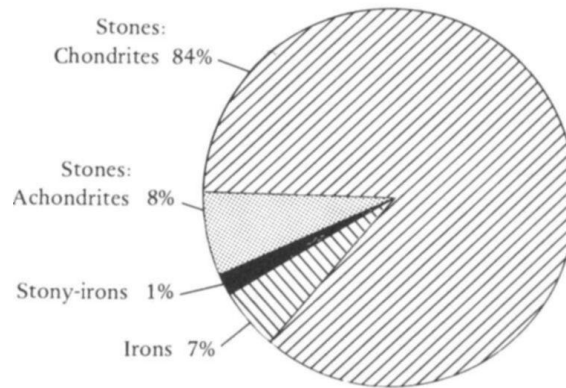


Figure 2 : Abondances relatives des groupes principaux de météorites.
Extrait de McSween, 1999.

Les chondrites constituent le groupe le plus représenté parmi les météorites répertoriées (figureFigure 2). Ce groupe se divise en 4 groupes principaux et en de nombreux sous-groupes suivant leur minéralogie, leur composition chimique, la valence du fer (figureFigure 3) et/ou leurs propriétés isotopiques (Figure 4).

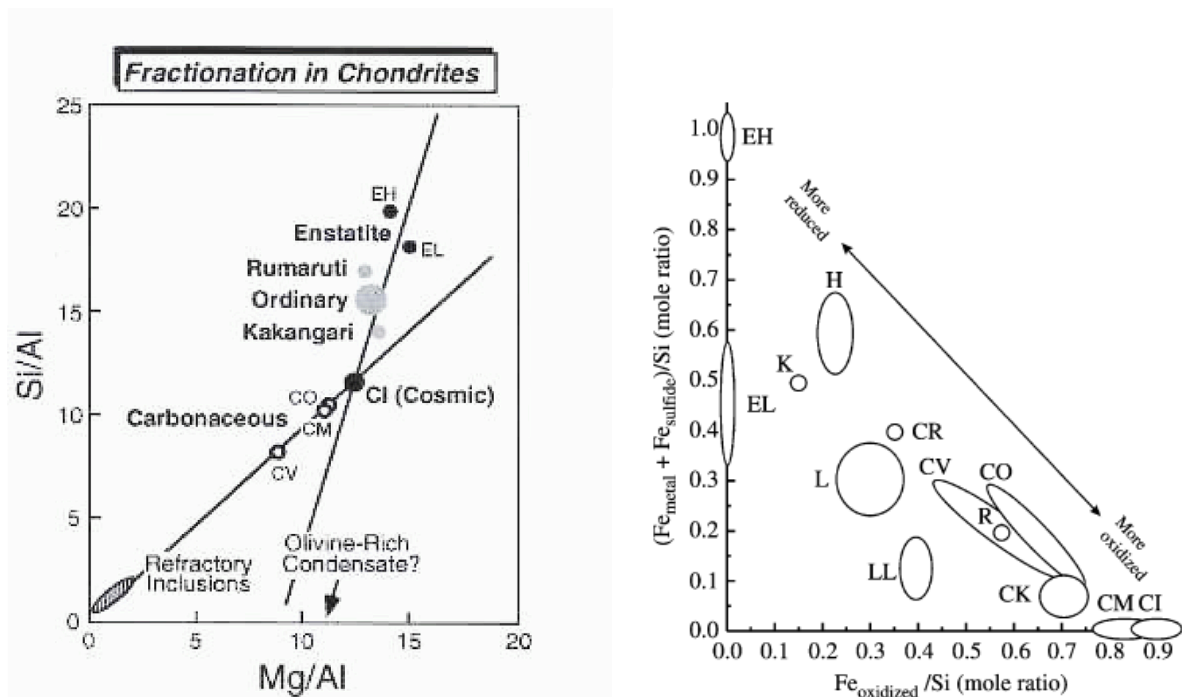


Figure 3 : (a) Variation de la composition chimique représentée par les rapport Mg/Al et Si/Al pour les différents groupes de chondrites. Extrait de McSween (1999). (b) Groupes de chondrites représentés selon leur rapport (fer métal + fer dans les sulfures)/Si en fonction du rapport Fe oxydé / Si. Brearley et Jones, 1998.

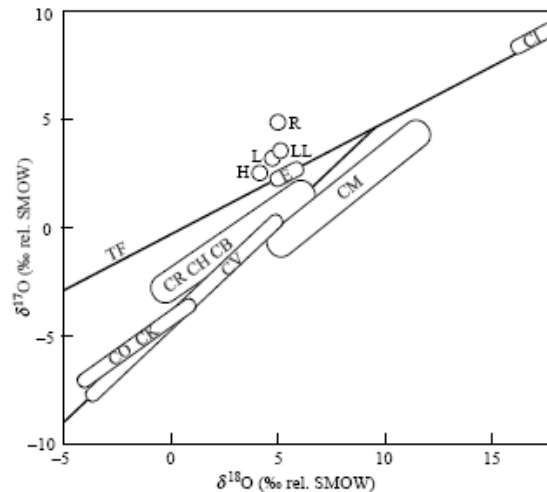


Figure 4 : Diagramme représentant la composition isotopique de l'oxygène ($\delta^{17}\text{O}$ en fonction du $\delta^{18}\text{O}$) des différents groupes de chondrites. TF signifie fractionnement terrestre (terrestrial fractionation en anglais) et représente donc la droite sur laquelle se positionnent les roches terrestres. La seconde droite correspond à la droite de fractionnement des chondrites carbonées. Clayton, 2003.

Les chondrites carbonées se distinguent des autres par leur composition en éléments volatils, car ce sont les seules météorites à contenir des quantités significatives de matière organique et d'eau. Les chondrites CI et CM sont les plus riches en eau en carbone réduit. Ces roches sont aussi considérées comme les plus primitives du Système Solaire car, hormis pour les éléments volatils, leur composition est très voisine de celle de la photosphère solaire (Anders et Grevesse, 1989). Elles ont une signature isotopique qui suit une droite de fractionnement indépendante de la droite de fractionnement terrestre (Figure 4), indiquant une histoire de formation bien différente des objets différenciés. Ces sont par ailleurs les météorites les plus oxydées de leur groupe.

1.1.2 Les chondrites carbonées de type CM

1.1.2.1 Représentativité des chondrites CM

Les chondrites carbonées de type CM tiennent leur nom de la météorite Mighei, et non de Murchison, sa représentante la plus connue, dont l'étude avait permis au début des années 70 de mettre en évidence l'existence d'acides aminés d'origine extraterrestre (Kvenvolden et al., 1970). Ce groupe de météorites constitue le groupe le plus représenté dans les collections de chondrites carbonées. Des xénolites ayant la composition des chondrites CM sont également fréquemment observés au sein d'autres météorites (*e.g.* Zolensky et al., 1997). Plusieurs études ont par ailleurs montré de fortes similarités entre le signal spectroscopique infrarouge des CM et celui des astéroïdes à faible albédo, comme les astéroïdes de type C (*e.g.* Beck et al., 2010).

1.1.2.2 Composition minéralogique

Ces météorites souvent bréchiques présentent d'abondants témoins d'une altération aqueuse précoce sur leurs corps parents. Elles sont dites non équilibrées, car elles contiennent des minéraux formés dans des conditions différentes. Ainsi ces objets présentent des phases primaires, comme des inclusions réfractaires (Calcium Aluminium-rich Inclusions, CAI), des chondres et du métal (alliages Fe-Ni) ainsi que des phases secondaires contenues dans la matrice. La proportion de ces constituants peut fortement varier d'un fragment à un autre du fait que les réactions d'altération n'ont pas atteint l'équilibre.

1.1.2.2.1 Les chondres

Les chondres sont des sphérules formées à partir de matériel fondu, et sont principalement composés de silicates ferromagnésiens (olivines, pyroxènes, verre), d'alliages métalliques Fe-Ni et de sulfures Fe-Ni. On distingue deux principaux types de chondres, nommés I et II selon l'abondance de fer ferreux dans l'olivine et le pyroxène. Alors que les chondres de type I sont caractérisés par la présence d'olivines de composition voisine de celle de la forstérite et de pyroxènes principalement magnésiens (< 10% en masse de FeO dans ces deux types de minéraux), une grande variabilité caractérise la composition, plus ferreuse, des olivines et pyroxènes dans les chondres de type II.

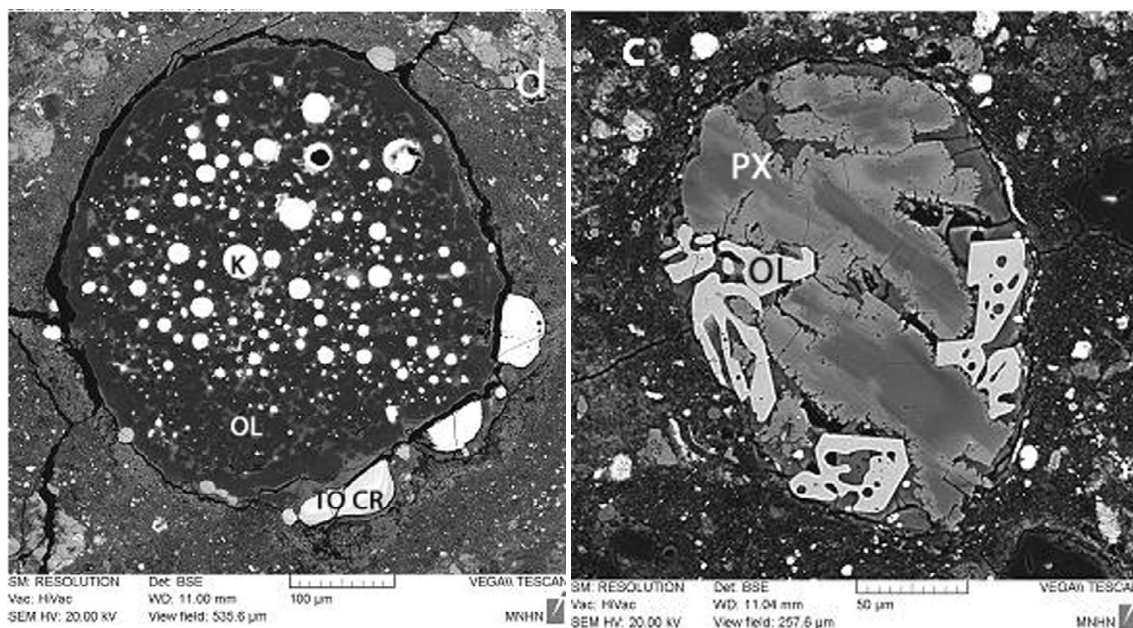


Figure 5 : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un chondre de type I (à gauche) et d'un chondre de type II (à droite), de la météorite « Paris » (CM2.9). OL : olivine, PX : pyroxène, CR : cronstedtite, K : kamacite, TO : tochilinite. Extrait de Hewins et al. 2014.

Sur la Figure 5, on observe ces deux groupes avec des compositions très différentes : dans le cas des chondrites CM on remarque d'un côté les cristaux issus de chondres de type I ne dépassent pas les

1,5 at.% de Fe dans leur composition ($\text{Fe/Si} < 0,1$). De l'autre les olivines de type II sont beaucoup plus riches en fer : entre 5 et 19 at. % ($0,36 < \text{Fe/Si} < 1,30$) (voir Figure 6).

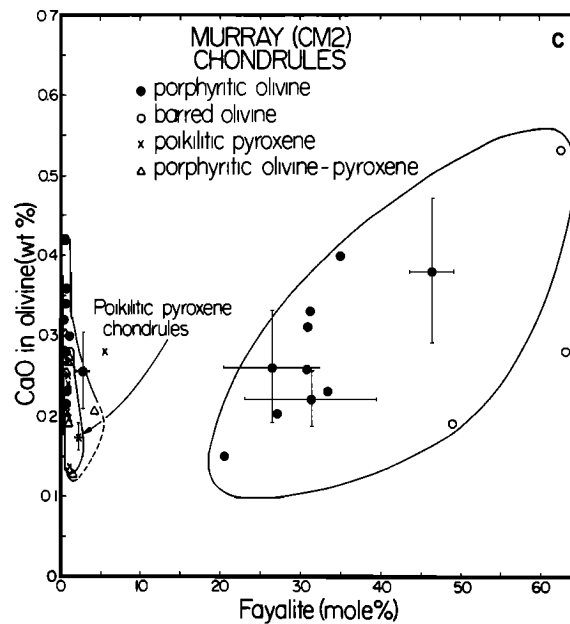


Figure 6 : Composition des olivines présentes dans les chondres de la météorite Murray, mesurées par Scott et Taylor (1983).

1.1.2.2.2 Les inclusions réfractaires

Les inclusions réfractaires se seraient principalement formées par condensation depuis un gaz dans les premiers millions d'années de la formation du Système Solaire (*e.g.* Grossman, 2010). On distingue deux principaux types d'inclusions réfractaires, les CAI (Calcium Aluminium-rich Inclusion) et les AOA (Ameboidal Olivine Aggregates). Les CAI sont composées de minéraux condensés à très haute température ($> 1000^{\circ}\text{C}$), dont la liste est donnée dans le Tableau 1. Ils présentent des compositions très riches en éléments réfractaires tels que Ca, Al, Ti mais aussi Mg et Si. Leur forme est souvent irrégulière. Les AOA contiennent également des minéraux très réfractaires mais également des minéraux stables à des températures inférieures, comme l'olivine.

Tableau 1 : Minéraux importants dans les CAI. D'après Grossman, 2010.

Minéral	Formule structurale
Corindon	Al_2O_3
Hibonite	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$
Grossite	CaAl_4O_7
Perovskite	CaTiO_3
Spinelles	MgAl_2O_4
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Méililite	$\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Mg}_{1-x})(\text{Al}_x\text{Si}_{2-x})_2\text{O}_7$
Diopside	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
Kushiroite	$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$
Grossmanite	CaTiAlSiO_6
T4Px	$\text{CaAl}_2\text{TiO}_6$

1.1.2.2.3 Les alliages Fe-Ni

On trouve des particules métalliques composées essentiellement de fer et de nickel dans les chondrites carbonées n'ayant pas subi d'altération hydrothermale trop intense, comme les chondrites de Murray ou de Paris. Ces particules métalliques sont présentes au sein de certains chondres mais aussi dans la matrice (figureFigure 5). La proportion de Ni semble liée au métamorphisme subi par la roche, ainsi les alliages présents dans les météorites n'ayant pas subi de métamorphisme significatif (<300°C) dépassent rarement les 20 wt.% de Ni (Kimura et al., 2011).

1.1.2.2.4 La matrice

La matrice constitue la phase interstitielle entre les autres constituants des chondrites (*e.g.* CAI, chondres). Elle est principalement composée, dans les météorites CM, de matière organique, de minéraux primaires (olivine, kamacite, taenite, pyrrhotite, pentlandite) et de minéraux secondaires tels que des silicates hydratés (saponite, serpentines, clinocllore), de la magnétite, des carbonates, des sulfates, des phosphates et des phases mixtes tels que la tochilinite. Au cœur de la matrice, on retrouve aussi des PCP (poorly characterized phase, Fuchs et al., 1973) qui sont décrits comme des agrégats composés principalement de tochilinite (une phase mixte de sulfure hydraté et d'hydroxyde) et de serpentines riches en fer proches du pôle cronstedtite (*e.g.* Zolensky, 1984; Tomeoka and Buseck, 1985). Ces minéraux sont les témoins de l'altération hydrothermale ayant affecté ces météorites. Ces processus étant au cœur de cette thèse nous allons présenter ces derniers dans la partie suivante. Dans le cas des météorites les moins altérées, on retrouve aussi la présence d'une phase silicatée amorphe au sein de la matrice (Hewins et al., 2014). Cette phase primaire, riche en Si, de par son altération rapide, a pu jouer un rôle crucial dans les premières étapes de l'altération (Leroux et al., 2015).

1.2 Processus secondaires précoces ayant affecté les chondrites

La présence de phases hydroxylées telles que la saponite ou les serpentines dans les chondrites CM est principalement la conséquence d'une altération hydrothermale ayant affecté les chondrites CM, bien qu'une origine partiellement nébulaire de ces phases ne soit pas exclue. Le groupe des CM n'est pas le seul groupe ayant été affecté par ces processus, la plupart des chondrites ont subi des processus secondaires. On en distingue deux types : l'altération aqueuse, et le métamorphisme. Dans cette partie nous allons voir les origines possibles de l'altération aqueuse qui a affecté les chondrites CM, et détailler les modifications engendrées par l'altération dans ces météorites.

1.2.1 Introduction

L'altération hydrothermale subie par les chondrites carbonées se serait déroulée dans les premiers millions d'années de Système Solaire. La formation des phyllosilicates secondaires a pu commencer dans la nébuleuse (e.g. Metzler et al., 1992, Lauretta et al., 2000, Ciesla et al., 2003), néanmoins, dans le cas des chondrites carbonées de type CM, ces processus se seraient principalement déroulés grâce à la fonte de glace présentes sur le corps parent astéroïdal (e.g. McSween 1979, Rosenberg et al., 2001, Zolensky et al., 2008). A l'origine de cette fonte et de l'altération qui a suivi, deux sources d'énergie sont possibles : (1) la désintégration de radionucléides à courte période et (2) les chocs entre les planétésimaux. En effet les CAI présentent, par exemple, la trace de la désintégration d' ^{26}Al et de ^{60}Fe en ^{26}Mg et ^{60}Ni respectivement. Les temps de demi-vie de ces deux isotopes radioactifs sont très courts, 0,72 et 1,5 Ma, et comme ce sont des isotopes d'éléments majeurs, leur désintégration a pu produire suffisamment d'énergie pour engendrer un épisode d'altération aqueuse (Whadwa et al., 2007). Ces radionucléides à courtes périodes ne se forment que dans les supernovas, ainsi cette hypothèse implique une formation très rapprochée du début du Système Solaire (Gounelle et al. 2009, 2012). La demi-vie très courte de ces radionucléides implique une durée d'altération de quelques millions d'années tout au plus, ce qui est cohérent avec la datation des carbonates secondaires dans les CM (≈ 5 Ma, Krot et al., 2006). Par ailleurs, le processus d'accrétion des planétésimaux est susceptible d'avoir produit l'énergie nécessaire à la fonte des glaces, par conversion de l'énergie cinétique des impacteurs en énergie potentielle et en chaleur. Les processus de chocs pourraient aussi avoir facilité la circulation des fluides issus de la fonte des glaces, par l'ouverture de fractures (Rubin et al. 2012 ; Lindgren et al. 2015). Lindgren et al. (2015) ont montré, en étudiant les macles de la calcite et la déformation des chondres de chondrites CM, que ces dernières avaient enregistré de multiples épisodes de chocs dont la pression maximale est estimée à 5 GPa.

1.2.2 Les types pétrographiques, un outil de classification

Différents stades d'altération ont été caractérisés parmi les chondrites, c'est pourquoi une classification a été réalisée, par Van Schmus et Wood (1967). Toujours utilisé, ce système définit une série de types pétrographiques allant de 1 à 7. Les météorites de type pétrographique 3 sont considérées comme n'ayant pas subi de processus secondaires. Les météorites ayant des indices supérieurs à 3 ont subi un métamorphisme croissant jusqu'à 7 et celles ayant des indices inférieurs à 3 ont subi une altération aqueuse croissante jusqu'à 1 (figure Figure 7). Cette classification se base sur les critères pétrographiques définis dans le Tableau 2. Les météorites les plus altérées se caractérisent par exemple par une disparition presque totale des composants primaires (chondres, inclusions réfractaires, métal, sulfures), une augmentation du taux d'hydratation et de la quantité de matière organique. A l'inverse, une recristallisation des minéraux silicatés, une déshydratation et une faible teneur en carbone organique sont observées dans les météorites ayant subi des processus métamorphiques. Il n'est pas exclu que certaines chondrites aient pu subir des épisodes successifs d'altération aqueuse et de métamorphisme (*e.g.* Marrocchi et al., 2014, Tomeoka et al., 1989). Les chondrites CM présentent une large gamme d'altération hydrothermale allant des types pétrographiques 1 à 2,9 (*e.g.* Zolensky et al., 1997 ; Hewins et al., 2014). Une classification supplémentaire, reflétant le degré d'altération terrestre des chondrites, s'ajoute parfois à cette classification (*e.g.* Rubin et al., 2007)

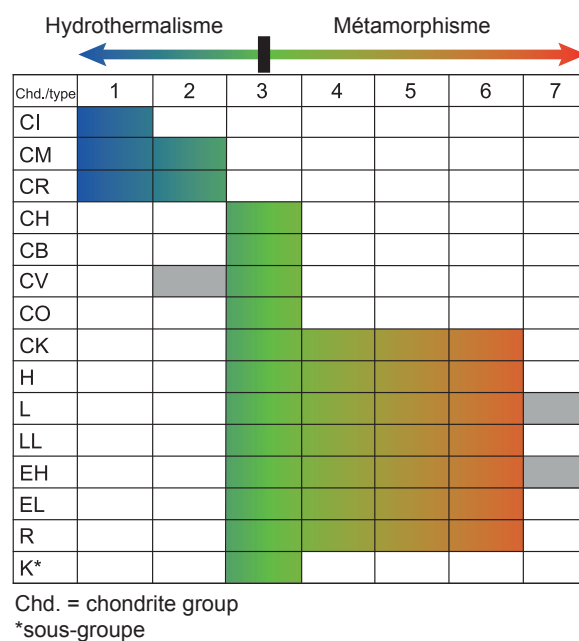


Figure 7 : Stades d'altération présents dans les différents groupes de chondrites. Weisberg et al., 2006.

Tableau 2 : Synthèse des critères de classification des chondrites en fonction de leur type pétrographique.
D'après Van Schmus et Wood (1967), extrait de Weisberg et al. (2006).

TABLE 3. Summary of the criteria for classifying chondrites according to petrologic type, based on *Van Schmus and Wood (1967)*.

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

After *Van Schmus and Wood (1967)* with modifications by *Sears and Dodd (1988)*, *Breareley and Jones (1998)*, and this work.

1.2.3 Conditions physico-chimiques de l'altération aqueuse dans les chondrites CM

Les conditions d'altération sur les corps parents des chondrites carbonées sont mal connues, et c'est une des motivations principales de ce travail. Pour la plupart des auteurs, l'altération aqueuse des chondrites carbonées est considérée comme un ensemble d'événements d'altération hydrothermale de moyenne à basse température (< 200°C), mais il n'existe pas de consensus quant aux températures moyennes d'altération dans l'intervalle 0-200 °C (Tableau 3).

Tableau 3 : Revue des données de température d'altération proposées pour les chondrites carbonées de type CM

Références	Température
Palguta et al. (1010)	50-100°C
Kebukawa (2010)	15 +/- 12°C
Zolotov and Mironenko (2008)	0 °C (admis)
Peng et al. (2007)	50–100 °C
Rubin et al. (2007) CM1	>100 °C
Rubin et al. (2007) CM2	<100 °C
Guo et Eiler (2007)	20-35°C
McSween (1999)	<20°
Clayton and Mayeda (1984, 1996, 1999)	0–20 °C
Zolensky et al. (1989, 1997)	1–450 °C
Ikeda and Prinz (1993)	~25 to ~225°
Zolensky et al. (1993)	<50°
Grimm and McSween (1989)	25 °C
Zolensky (1984)	<170°
Hayatsu and Anders (1981)	105–125°
Bunch and Chang (1980)	<125°
DuFresne and Anders (1962)	20 °C

Il existe encore moins de contraintes sur la pression subie par les chondrites CM. A l'extrême, si l'on considère (1) Cérès qui est le plus gros astéroïde connu (475 km de rayon moyen, McCord et al., 2005), la pression estimée en son centre serait comprise entre 140 et 200 MPa (Zolotov, 2009). Par ailleurs, les assemblages minéralogiques secondaires des chondrites carbonées sont majoritairement constitués de phases de basse pression (e.g. Zolensky et al., 2008). Les serpentines riches en fer, phases caractéristiques de l'altération des chondrites carbonées, peuvent être synthétisées à la pression ambiante (e.g. Pignatelli et al., 2013, 2014).

Les fluides permettant l'altération sur le corps parent astéroïdal proviendrait de la fonte des glaces accrétoées sur ces corps, dans le Système Solaire externe, avec les roches. La composition des glaces accrétoées est bien sûr très difficile à évaluer, puisque celles-ci ne sont pas préservées. Il est généralement admis, en se basant sur les modèles de formation des solides dans le Système Solaire

précoce et sur les observations des corps qui y sont actuellement présents que les glaces étaient essentiellement constituées d'eau et de CO₂ (e.g. Rosenberg et al., 2001). Dans le cadre de cette thèse, nous avons effectué quelques expériences dans des milieux riches en de CO₂ et avec des fluides riches en carbonates, mais leurs résultats, très préliminaires, ne sont pas présentés ici.

Concernant les caractéristiques du fluide, les études de Zolensky et al. (1989), Zolotov et Mironenko (2008) ou Zolotov (2014) estiment que des pH neutres à basiques (7 – 14) sont nécessaires pour la formation des phases secondaires observées dans les chondrites carbonées, comme les serpentines riches en fer, mais de fortes variations du pH de la solution au cours de l'altération sont possibles, notamment en relation avec des gradients de porosité (Bland et al., 2009 ; Elmaleh et al., 2015). Le rapport eau/roche pendant la réaction est aussi difficile à contraindre. L'étude isotopique de Clayton et Mayeda (1984) montre que ce paramètre est corrélé avec la température rendant ainsi difficile sa détermination. Néanmoins, pour Murchison (CM2), cette étude propose un rapport eau/roche de 0,57 à 0°C et 0,97 à 20°C. Le modèle thermodynamique développé par Zolotov (2014), suggère en revanche que la formation des serpentines riches en fer caractéristiques des chondrites CM serait favorisée à des rapports eau/roche élevés (Figure 8).

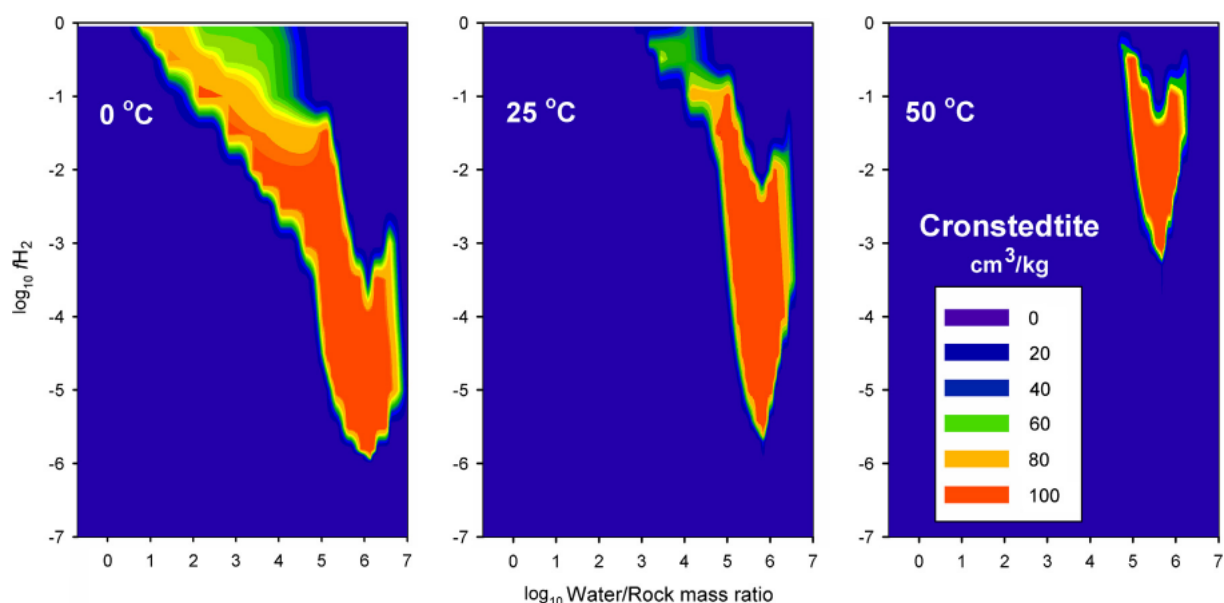


Figure 8 : Modélisation, à plusieurs températures, du volume de cronstedtite formé par l'altération d'une masse de 1kg de roche dont la composition, anhydre, est basée sur une chondrite CM. Extrait de Zolotov (2014).

1.2.4 Les phases d'altération principales des chondrites carbonées CM

Les chondrites CM, même les moins altérées contiennent une majorité de phases secondaires (Figure 9), parmi lesquelles une majorité de serpentines ferromagnésiennes. Mais on retrouve aussi la formation de magnétite, de tochilinite (un sulfure hydraté, qui peut être interstratifié avec des serpentines), de carbonates (principalement calcite et dolomite), de phosphates, de sulfates, de saponite et de clinochlore (e.g. Zolensky et al., 1993, Zolensky et al., 2008). Parmi les phyllosilicates, clinochlore et saponite demeurent anecdotiques dans les chondrites CM.

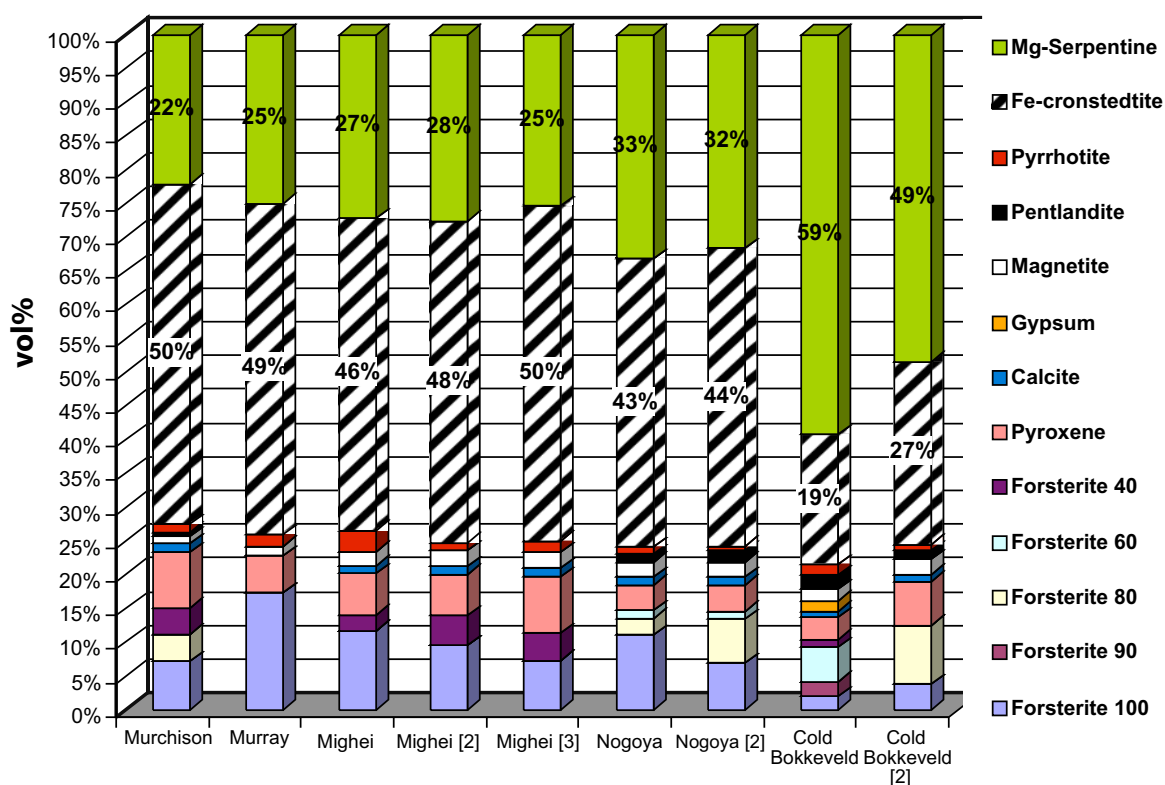


Figure 9 : Minéralogie modale des chondrites carbonées de type CM estimée par DRX. L'erreur est de l'ordre de 2 à 5 %. Les météorites sont présentées de la moins altérée (ici, Murchison) à la plus altérée (Cold Bokkeveld). Extrait de Howard et al. (2009).

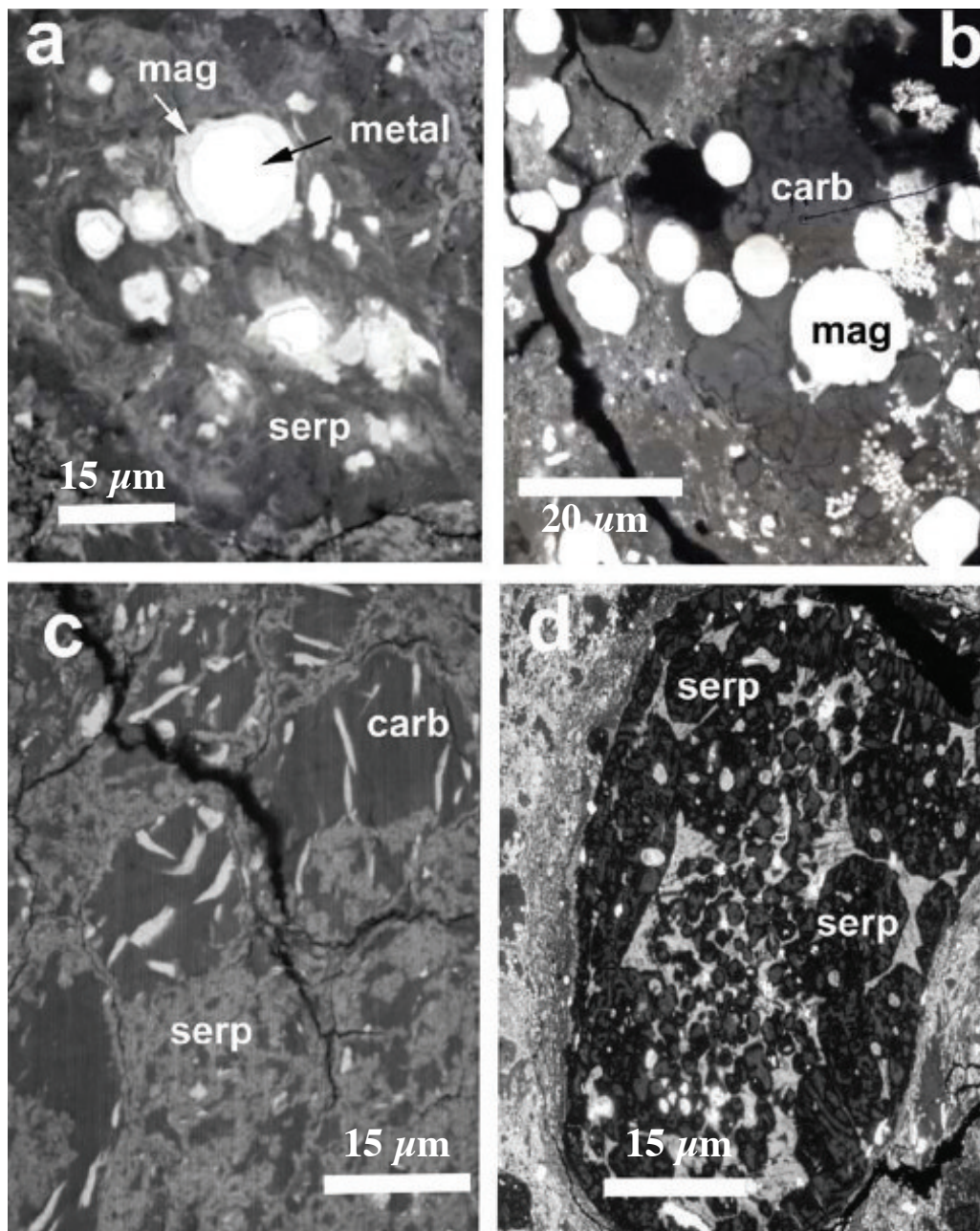


Figure 10 : Images MEB en électrons rétrodiffusés de phases d'altération observées dans les chondrites carbonées EET 83334 (CM1, image (a)) et EET 90047 (CM2, images (b), (c) et d). (a) image d'un grain d'awaruite (métal) auréolé de magnétite (mag) au cœur d'une zone serpentinisée (serp). (b) sphérules de magnétite dans un grain de carbonate de calcium (carb). (c) Grain de carbonate de calcium contenant des flocons de toichilinite dans une matrice de serpentines. (d) chondre porphyrique altéré, où l'on observe une pseudomorphose des cristaux d'olivine par la serpentine. Extrait de Zolensky et al., 2008.

On observe une variété de composition importante parmi les serpentines entre un pôle proche du chrysotile et un autre proche de la cronstedtite. Les serpentines de ces météorites présentent, très souvent, aussi une intégration significative d'aluminium dans leur composition. Le fer présent dans ces phyllosilicates a la particularité de présenter une valence mixte, comme la cronstedtite. Les études

de la valence du fer dans la cronstedtite à nano-échelle montrent la présence d'environ 50% de Fe^{3+} (Zega et al., 2003, Elmaleh et al., 2015). Au fur et à mesure de l'altération ce type de serpentine auraient été remplacées par des serpentines plus riches en Mg mais aussi en Al. Cette continuité de composition est corrélée avec le degré d'altération des chondrites carbonées (e.g. Browning et al., 1996, Rubin et al., 2007). L'origine de cette évolution sera développée dans les parties suivantes (1.2.5 et 1.2.6).

La structure de la cronstedtite-1T, le polytype le plus courant, est présentée sur la Figure 11. Le fer ferrique y est présent à la fois dans les couches octaédriques et dans les couches tétraédriques. La formule générale de la cronstedtite est $(\text{Fe}_{3-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+})(\text{Si}_{2-x}\text{Fe}_x^{3+})\text{O}_5(\text{OH}_4)$, avec x théoriquement compris entre 0 (greenalite) et 1 (cronstedtite idéale). Néanmoins, la cronstedtite est généralement caractérisée par une valeur x comprise entre 0,6 et 0,8 (Hybler et al., 2000, 2002, 2014, 2016). Mg et Al sont généralement aussi observés dans les chondrites CM, se substituant au fer et probablement au silicium (Al) dans les chondrites carbonées. Il existe peu d'études combinant la caractérisation structurale, chimique et de la valence du fer dans les chondrites CM. Elmaleh et al. (2015) proposent par exemple la composition suivante pour la cronstedtite dans un CAI altéré: $(\text{Mg}_{0,39}\text{Al}_{0,36-y}\text{Fe}_{1,74}^{2+}\text{Fe}_{0,48+y}^{3+})(\text{SiAl}_y\text{Fe}_{1-y}^{3+})\text{O}_5(\text{OH}_4)$.

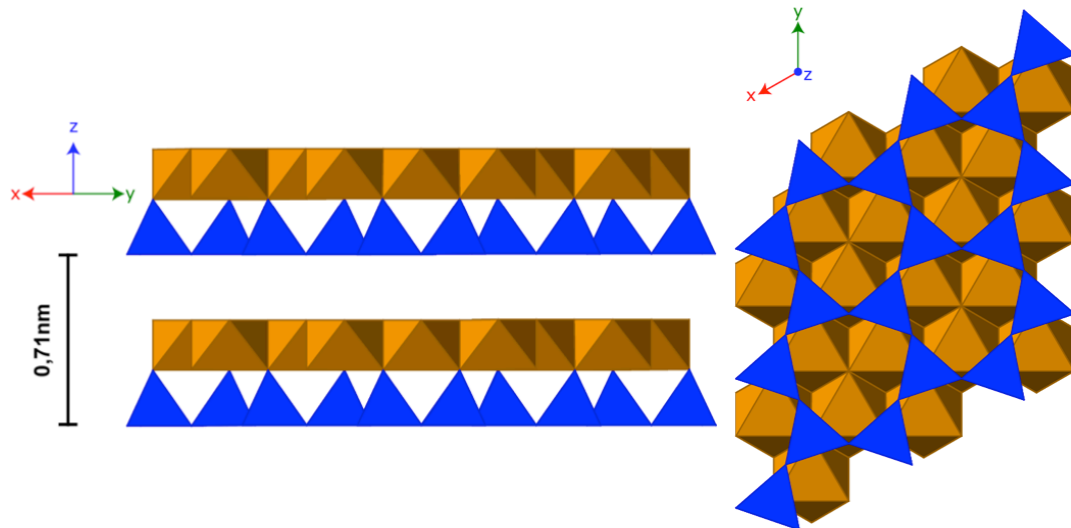


Figure 11 : Structure de la cronstedtite-1T. Les tétraèdres sont représentés en bleu et les octaèdres en orange. D'après Hybler et al. (2000).

1.2.5 Evolution des phases secondaires des chondrites CM au cours de l'altération

Dans les chondrites carbonées de type CM, les réactions d'altération hydrothermale sont incomplètes. Ainsi chaque météorite est quasiment un instantané du moment de l'arrêt de l'altération. Certaines d'entre elles sont plus représentatives des premières étapes de l'altération (type > 2,5), tandis que d'autres montrent les traces d'une altération plus importante. On peut décrire ces stades d'altération par la proportion de minéraux primaires (chondres, alliages métalliques, etc.), mais on observe aussi une évolution des phases secondaires en fonctions du type pétrographique. Par exemple, Rubin et al. (2007) décrit un enrichissement des PCP en serpentines riches en fer au détriment de la tochilinite avec une altération croissante (Figure 12). L'abondance des PCP, abondants dans les types les moins altérés (15-40% entre 2.6 et 2.2), diminue progressivement avec une altération croissante.

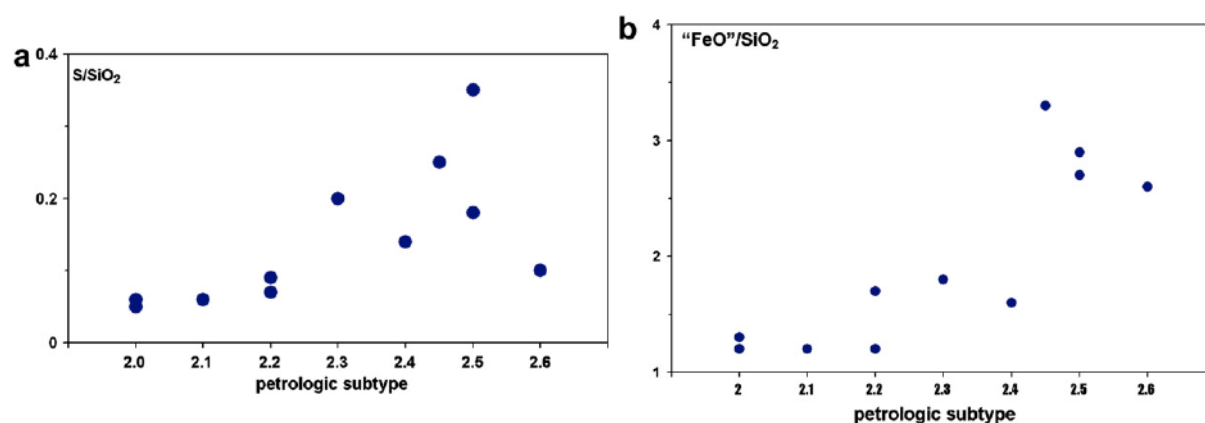


Figure 12 : Corrélation entre la composition de PCP et le type pétrographique dans les chondrites CM. Dans la figure (a), l'évolution du rapport S/SiO_2 en fonction du type pétrologique montre que le rapport S/silicate diminue au cours de l'altération. (b) FeO inclut l'ensemble du fer, comprenant le fer des serpentines et Fe^{2+} des sulfures. Extrait de Rubin et al., 2007.

Par ailleurs, la composition des minéraux secondaires évolue avec l'altération aqueuse. En effet, l'étude de Zolensky et al., 1993 montre bien que des modifications de composition de la matrice sont observées et sont reliées à la présence de serpentines plus ou moins magnésiennes (Figure 13). Des auteurs comme Zolensky et al. (1993), Browning et al. (1996) ou Rubin et al. (2007) ont rapidement observé qu'il y avait une transition progressive de la composition moyenne des assemblages de serpentines, depuis des compositions riches en fer vers des compositions plus magnésiennes, corrélée au degré d'altération. Cette observation a, d'ailleurs été utilisée, par les mêmes auteurs, pour quantifier le degré d'altération dans les chondrites carbonées de type CM. Les raisons et les mécanismes d'évolution des serpentines riches en fer vers des compositions plus magnésiennes demeurent encore mal compris. Répondre à cette problématique pourrait permettre de mieux contraindre les conditions du milieu d'altération et leur évolution dans le temps.

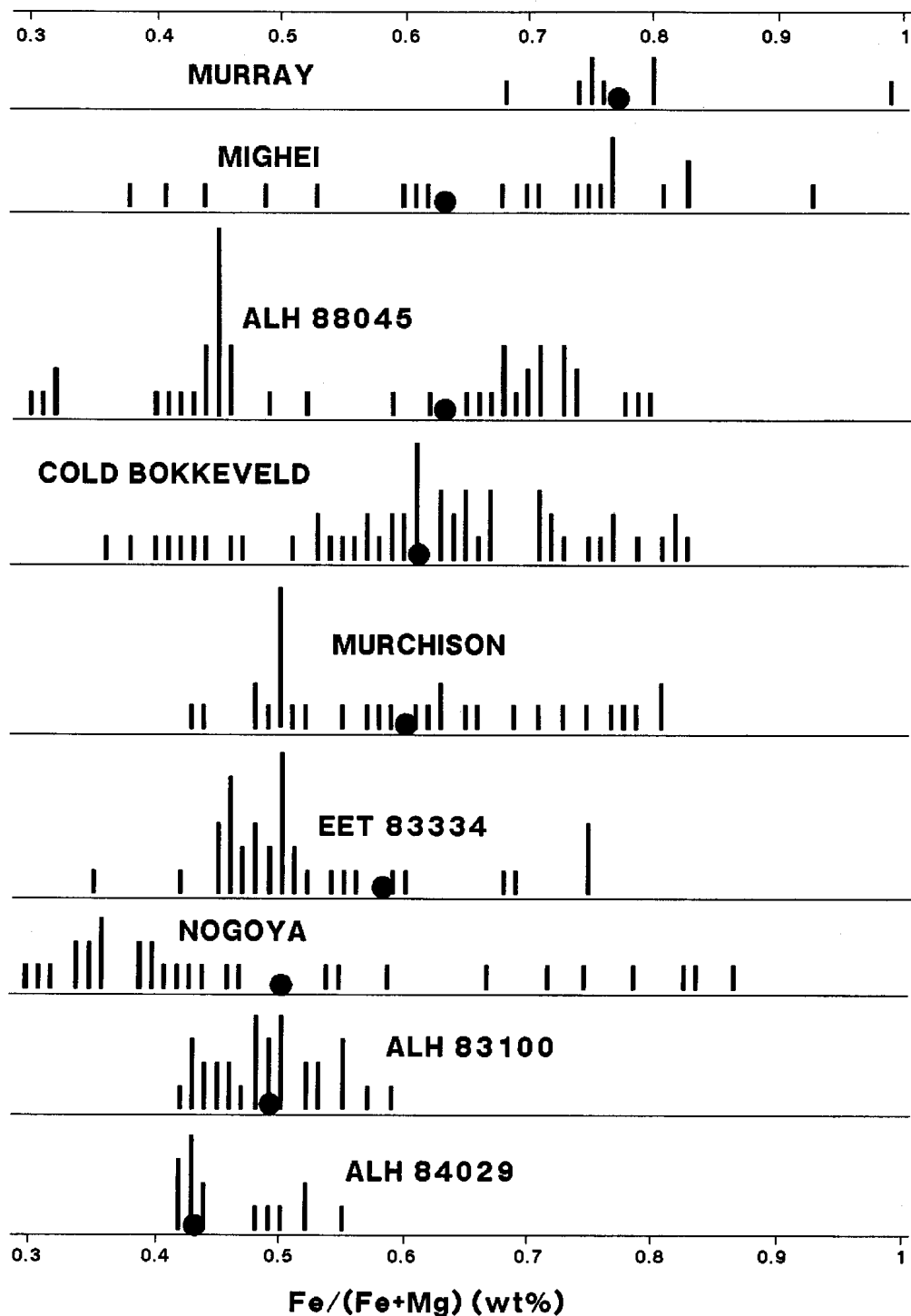


Figure 13 : Compositions de serpentines mesurées en EPMA ou en TEM-EDS sur 9 chondrites CM.

Extrait de Zolensky et al. (1993)

1.2.6 Mécanismes d'oxydation du fer dans les chondrites CM

La matrice et les serpentines riches en fer qui sont le constituant majeur des chondrites CM montrent, comme on l'a vu plus haut, des quantités significatives de Fe^{3+} . Les analyses réalisées par Sephton et al. (2004) montrent la présence de 70% de fer ferrique dans la météorite Murray (CM2.5)

qui est considérée comme l'une des météorites les mieux préservées de l'altération terrestre. Le Fe^{3+} est, en particulier, abondant dans la matrice : Zega et al. (2003) observent des rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$, déterminés par EELS au seuil K du fer, compris entre 48 et 54% pour la matrice de trois CM (Murchison, Murray et Cold Bokkeveld). Par ailleurs, les analyses STXM-XANES et STEM-EDS de Elmaleh et al. (2015) effectuées dans l'assemblage de serpentines d'un CAI altéré montrent que la valence du fer dans les serpentines varie à nano-échelle, en relation avec la composition chimique, depuis des valeurs de l'ordre de 50% de fer ferrique dans la cronstedtite, en bon accord avec Zega et al., 2003, jusqu'à plus de 70% dans les serpentines plus magnésiennes, correspondant à un stade plus tardif des interactions fluides-roches. Ces observations suggèrent que les substitutions $\text{Fe}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$ jouent un rôle important dans les transformations des serpentines lorsque l'altération aqueuse progresse.

Comment expliquer une telle proportion de fer oxydé dans les phases d'altération de ces météorites alors que celle-ci se serait déroulée en l'absence d'oxygène, et que les phases primaires contiennent du fer aux états d'oxydation 0 et 2 ? L'étude de Cody et Alexander (2005), propose que la radiolyse des glaces accrétées sur le corps parent des chondrites CM aie pu produire des oxydants forts comme H_2O_2 , permettant l'oxydation du fer ferreux en solution. Néanmoins, le mécanisme le plus communément admis et le plus en accord avec les observations est l'oxydation de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ a par l'eau elle-même. Ce processus et la vitesse des réactions impliquées sont encore mal compris. L'étude expérimentale de Mayhew et al. (2013), propose que les minéraux de structure spinelle puissent agir comme catalyseurs de l'oxydation du Fe^{2+} en solution et ce, à des températures relativement faibles (55-100°C) et compatibles avec les conditions d'altération des chondrites carbonées de type CM. Les CAI et les spinelles qu'ils contiennent auraient donc pu jouer un rôle important dans la l'oxydation du fer lors de l'altération des chondrites carbonées de type CM (Elmaleh et al., 2015).

Enfin, nous avons vu que la corrosion des alliages Fe-Ni est probablement une source importante de fer des serpentines chondritiques. La corrosion du fer métal est largement documentée, en partie grâce aux nombreuses études s'intéressant à l'évolution à long terme des colis de stockage de déchets nucléaires (e.g. Lantenois et al., 2005, Perronnet 2004, Perronnet et al., 2007, 2008). Ces milieux sont des analogues intéressants des milieux d'altération des chondrites carbonées. Le pH et la présence de carbonate semblent y jouer un rôle essentiel. Legrand et al. (2000), dans leurs expériences réalisées en conditions anoxiques, montrent qu'une augmentation de pH (8,5-9,0) et de carbonates en solution favorise l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} . Ces conditions, on l'a vu dans les parties 1.2.3 et 1.2.4 sont compatibles avec l'altération des chondrites carbonées de type CM.

Améliorer la compréhension des mécanismes d'oxydation du fer dans ces milieux est cruciale pour mieux contraindre les processus qui contrôlent la formation des serpentines riches en fer. Par ailleurs, ces mécanismes d'oxydation par l'eau sont associés à la libération d'hydrogène qui, par réaction avec le CO_2 dissout peut amener à la formation de molécules organiques (comme CH_4) (e.g.

McCollom et Seewald, 2013). Ces processus d'oxydation du fer ont donc potentiellement influencé significativement la formation des molécules organiques pré-biotiques.

1.3 Stockage géologique des déchets nucléaires et interactions fer – argiles-eau

Les expériences d'interaction fer-argiles visent à reproduire l'évolution, à moyen et long terme, des conteneurs de déchets nucléaires stockés dans des structures souterraines. En effet, trouver une méthode de stockage sécurisée des déchets de moyenne et haute activité est indispensable pour la protection de notre environnement. A cause des longues demi-vie des éléments radioactifs contenus dans les déchets de moyenne et haute activité (0,1 – 1 Ma), le stockage dit géologique a été envisagé comme une possibilité intéressante. En France, c'est l'ANDRA qui mène une recherche intense sur le sujet. Depuis 2000, un laboratoire a été créé à Bure, dans le bassin de Paris afin d'estimer le faisabilité du projet « Cigéo » de stockage de déchets nucléaires au cœur d'une couche d'argiles callovo-oxfordiennes située à 500m de profondeur environ (Figure 14). L'objectif de l'enfouissement des déchets nucléaires est d'isoler les radionucléides sur une échelle de temps d'un million d'années, c'est pourquoi un milieu multi-barrières a été imaginé : la biosphère serait protégée de la diffusion des éléments radioactifs par (1) le verre dans lequel sont contenus les radionucléides, (2) le conteneur métallique, (3) la structure ouvragée et enfin (4) la barrière géologique (Figure 15).

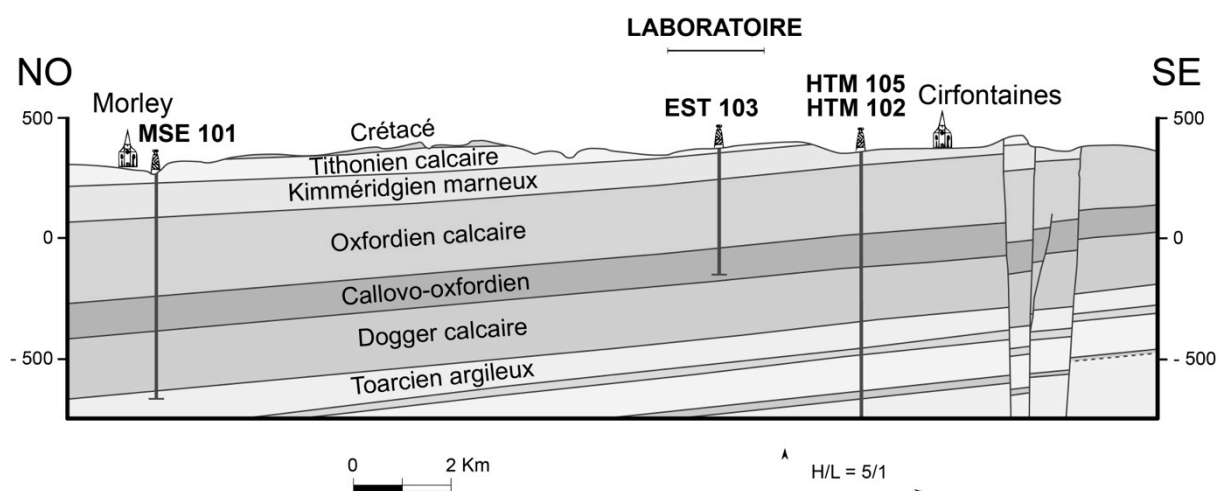


Figure 14 : coupe géologique NO-SE du site de Bure. (ANDRA, D PL ADPE 03-0608/B)

Des expériences ont été menées afin de reproduire les réactions qui se produiraient à long terme entre la structure ouvragée, le conteneur et les argiles callovo-oxfordiennes dans des conditions hydrothermales induites par la chaleur produite par l'activité des radionucléides (< 100°C ; ANDRA, 2005). De nombreuses études expérimentales ont été ainsi menées afin de comprendre l'évolution complexe de cet environnement (*e.g.* Sterpenich et Libourel, 2001; Lantenois et al., 2005 ; Verney-Carron et al., 2008; Curti et al., 2009 ; Pignatelli et al., 2013, 2014). Mais dans le but d'avoir une vision à long terme de l'évolution de ce milieu il a été nécessaire de trouver d'autres approches. Parmi

elles la recherche de milieux d'altération analogues a été très fructueuse, ainsi l'étude de restes archéologiques de verres a permis de mieux comprendre son évolution à l'échelle de plusieurs milliers d'années (*e.g.* Libourel et al., 2011, thèse de Muriel Perronnet, 2008). Les chondrites carbonées qui ont subi une altération hydrothermale constituent le second analogue majeur. En effet, on retrouve de nombreuses similitudes entre les colis de stockage de déchets nucléaire et les chondrites CM ou CR : on retrouve dans les deux milieux des alliages de fer métal, du verre silicaté et des silicates cristallisés altérés dans des conditions hydrothermales de basse température (Figure 15). Dans le cas des groupes CM et CR de chondrites carbonées, les températures d'altérations déterminées dans la littérature (CM : voir Tableau 3; CR : 50-200°C, Schrader et al., 2008) sont très compatibles avec celles estimées pour les colis de stockage (< 100°C). De la même manière les produits secondaires observés dans les deux environnements sont similaires : on retrouve par exemple la formation de serpentines riches en fer, phyllosilicates communs dans les chondrites CM (*e.g.* Pignatelli et al. 2013, 2014, Lantenois et al. 2005).

Si les chondrites carbonées comme les CM et CR constituent donc des analogues intéressants dans la compréhension de l'évolution des colis de stockage de déchets nucléaires à l'échelle de plusieurs centaines de milliers d'années, les expériences fer-argiles réalisées sont aussi fondamentales dans la compréhension des processus complexes qu'ont subi ces météorites. C'est pourquoi dans cette thèse nous nous sommes souvent appuyés sur la littérature des deux communautés.

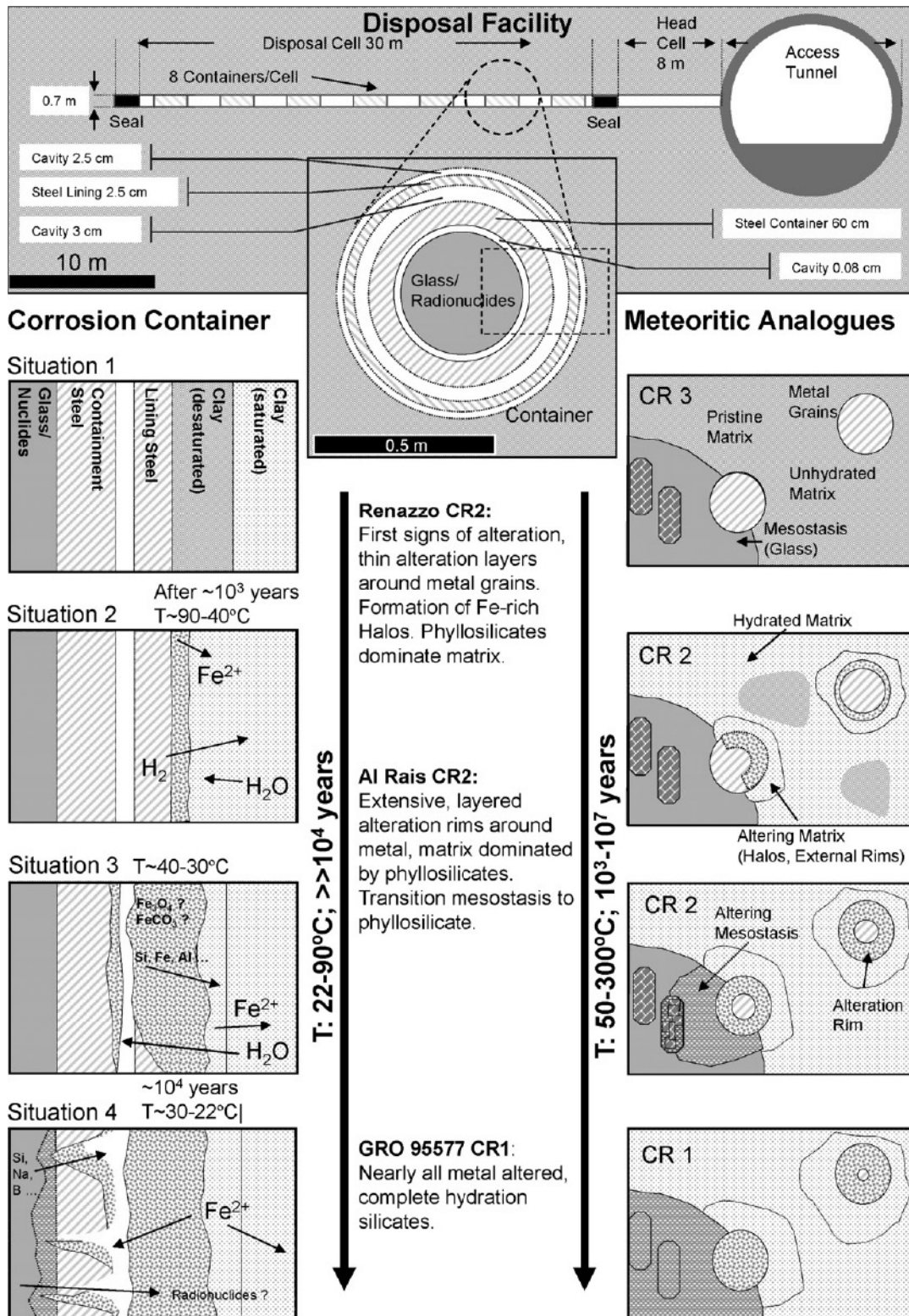


Figure 15 : Vue simplifiée d'un dispositif de stockage souterrain des conteneurs de déchets nucléaires, avec une vue coupe d'un conteneur classique. Les schémas sur la gauche représentent l'évolution possible au cours de l'altération. Les schémas sur la droite représentent les processus analogues observables dans des chondrites carbonées CR de types pétrologiques décroissants. Morlok et Libourel, 2013.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales, analytiques et de modélisation thermodynamique

Dans ce chapitre nous présentons l'ensemble des méthodes et du matériel que nous avons utilisés dans le cadre des expériences que nous avons réalisées. Tout d'abord, comme nous avons effectué au cours de cette thèse des expériences visant à reproduire des processus se produisant en milieu anoxique, nous décrivons les outils qui nous ont permis de limiter les apports d'oxygène au milieu réactionnel, et de préserver au mieux les échantillons de l'oxydation lors des analyses. Puis nous détaillons les protocoles expérimentaux ayant permis de réaliser les expériences présentées dans les chapitres 2 et 3. Une partie est ensuite dédiée aux techniques analytiques nous ayant permis d'obtenir les résultats présentés dans ces mêmes chapitres. Enfin, nous présentons les concepts fondamentaux qui sous-tendent la modélisation thermodynamique. Les détails du modèle sont quant à eux donnés au chapitre 5, car pour contribuer à la constitution d'un modèle thermodynamique de la serpentinisation dans les milieux riches en fer, nous avons procédé à des développements méthodologiques qui seront exposés dans ce chapitre.

2.1 Les outils de conservation de l'anoxie

La boîte à gant anoxique. Afin de préserver la valence du fer dans les réactifs, produits de départ et échantillons réduits d'une interaction avec l'oxygène atmosphérique, nous les avons manipulés et conservés dans une boîte à gants JACOMEX® placée sous une atmosphère d'argon (qualité analytique, pur à 99,999 %, 2 ppm/mol d'O₂ maximum). Ce type de dispositif permet de conserver une proportion inférieure à 10 ppm dans l'atmosphère de travail, en conditions normales. L'enregistrement des paramètres de la boîte à gants permet par ailleurs de détecter toute entrée d'air en cours d'expérience.

Le dégazage de l'eau. L'ensemble des expériences réalisées au cours de cette thèse implique à un moment donné des conditions hydrothermales. Nous avons utilisé un protocole de dégazage permettant de remplacer l'oxygène dissout dans l'eau par un gaz inerte. Mise en place par Jessica Brest, cette méthode demande placer au bain-marie à 90 °C une bouteille remplie d'eau distillée (Milli-Q, filtrée à 0,2 µm, 15 MΩ). L'eau est ensuite mise à buller pendant 45 min avec de l'argon (qualité analytique, pur à 99,999 %, 2 ppm/mol d'O₂ maximum). Cette action consiste à faire passer le gaz inerte à travers l'eau de la bouteille de manière à diluer progressivement l'oxygène dissout dans l'eau par l'argon. Après les 45 minutes de dégazage, la bouteille est scellée avec son atmosphère d'argon puis introduite en boîte à gants.

Stockage et transport des échantillons. Afin de préserver les échantillons, les réactifs et les produits de départ d'une interaction avec l'oxygène atmosphérique, ces derniers sont stockés dans des boîtes étanches avant leur sortie de la boîte à gants anoxique. Ce type de boîte peut aussi être utilisé avec un piège à oxygène (de type gas-pak) placé à l'intérieur afin de transporter un échantillon. Une autre méthode consiste à sceller avec une pince chauffante l'échantillon dans une pochette en papier aluminisé. Ces méthodes permettent la conservation de toute phase sensible à l'air ambiant à l'échelle

de quelques semaines à quelques mois et sont donc parfaitement adaptées pour le transport de ces dernières.

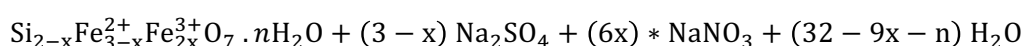
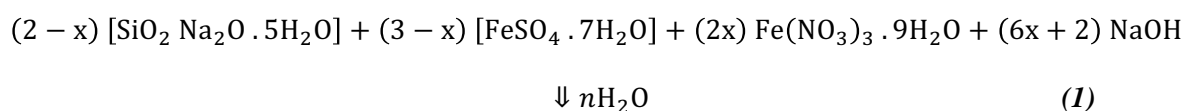
Les instruments de mesure que nous avons utilisés n'étant pas équipés de sas anoxiques, diverses stratégies ont été mises en place pour limiter l'interaction des échantillons avec l'air. Les lames ultra-minces préparées au focused ion beam (FIB) sont transportées rapidement à leur sortie du microscope électronique jusqu'à la boîte à gants, de manière à y être scellées dans du papier aluminisé. À l'inverse, les échantillons préparés en boîte à gants pour les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ou en transmission (MET) subissent une interaction minimale avec l'air avant d'être placés dans le vide du microscope. Nous avons procédé de la même façon pour les mesures de spectroscopie Mössbauer, effectuées à Nancy, en utilisant dans ce cas la boîte à gants du LCPME. Cette dernière a été remplacée au cours de nos mesures, et nous avons d'ailleurs observé l'oxydation très rapide de certains produits de synthèse avant ce remplacement, qui s'est manifestée par la formation d'oxydes de fer magnétiques, comme cela est expliqué au chapitre 3. Ceci justifie l'ensemble des précautions prises au cours de cette thèse. Pour les expériences effectuées au synchrotron, les échantillons scellés sont extraits dans le spectromicroscope sous un flux d'azote. Enfin, les mesures de diffraction des rayons X s'effectuant sous air, les échantillons sont scellés à l'intérieur de capillaires dans la boîte à gants. Ce procédé, moins efficace que les précédents, permet néanmoins de préserver l'anoxie pendant les mesures d'une durée de quelques heures. Il présente en outre l'avantage de limiter l'orientation préférentielle des minéraux observée pour les dépôts-gouttes, comme cela est expliqué plus bas.

2.2 Protocole de synthèse des serpentines riches en fer

2.2.1 Principe de la méthode de synthèse

Nous présentons ici la méthode que nous avons utilisée dans le but de synthétiser des serpentines de formule générale : $(M_{3-x}^{2+}N_x^{3+})(Si_{2-x}T_x^{3+})O_5(OH)_4$, où M et N sont respectivement des cations divalents (Fe^{2+} , Mg^{2+}) et trivalents (Fe^{3+} , Al^{3+}) en site octaédrique, et T, des cations trivalents en site tétraédrique (Fe^{3+}). Les approches utilisées pour tenter de former des minéraux argileux au laboratoire sont très variées. L'une des méthodes les plus efficaces pour former des phyllosilicates est la synthèse hydrothermale à partir de gels silicatés, qui a été abondamment utilisée pour synthétiser des smectites dans des conditions physico-chimiques qui se rapprochent de celles du milieu naturel. Les gels sont des composés amorphes, très réactifs. Leur utilisation permet en outre une bonne homogénéisation de la composition de départ. Hamilton et Henderson (1968) ont proposé une méthode de préparation des gels basée sur l'utilisation de nitrates comme source de cations et de tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme source de silice. L'utilisation du TEOS implique une étape de calcination à 600°C, très au-delà des températures de stabilité des serpentines. Nous nous sommes donc basés ici sur un protocole de synthèse à partir de métasilicate de sodium, qui a essentiellement

été développé par Decarreau (1980, 1981, 1983). Nous nous sommes principalement intéressés au cours de cette thèse aux premières étapes de la cristallisation des serpentines. Aussi, nous avons principalement développé ici une méthode de précipitation, suivie d'une maturation hydrothermale de courte durée (6 jours) et à basse température (60°C). Ce procédé commence par la formation de précipités par mélange de solutions de métasilicate de sodium et de sels de cations, qui est un procédé de chimie douce, suivie par la maturation hydrothermale des précipités. Decarreau et Bonnin (1986) proposent en outre la synthèse de Fe³⁺-smectites. Dans cette étude, la précipitation s'effectue en présence de fer ferreux, qui est par la suite oxydé sous air. De manière à atteindre une valence mixte du fer, nous avons adapté le protocole présenté par Decarreau et Bonnin (1986) en utilisant un mélange de sels de Fe²⁺ et de Fe³⁺ et en réalisant les expériences en boîte à gants. Nous avons bénéficié pour cela des résultats préliminaires obtenus par Suraj Shiv Pushparaj durant son Master. La réaction permettant l'obtention de précipités possédant la stœchiométrie (FeO)_{3-x}(Fe₂O₃)_x(SiO₂)_{2-x} (0≤x≤1) et H₂O en excès est la suivante :



Pour x=0, la stœchiométrie obtenue est celle de la greenalite, et pour x=1, il s'agit de celle de la cronstedtite idéale. Nous avons également effectué quelques synthèses dans le système Fe²⁺-Fe³⁺-Mg-Si-O-H. La composition des sels utilisés est donnée dans le Tableau 1. Comme le montre la réaction 1, ce procédé doit permettre l'élimination stœchiométrique du sodium et des anions contenus dans le gel et dans les sels utilisés, par la formation de composés solubles (Na₂SO₄, NaNO₃, NaCl) qui sont ensuite éliminés par lavage à l'eau dé-ionisée et filtration sous vide.

Tableau 4 : Composition des sels utilisés lors de la synthèse de serpentines

Cation	Sel utilisé
Fe ²⁺	FeSO ₄ · 7H ₂ O
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O
Mg	MgCl ₂ · 6H ₂ O

2.2.2 Réactifs

Dans cette partie, nous décrivons les réactifs utilisés lors de la synthèse de nos échantillons. *Le métasilicate de sodium* de composition SiO₂ Na₂O · 5H₂O présente un degré de pureté supérieur à 99 % et a été produit par Johnson Matthey Chemicals Ltd. (connu maintenant sous le nom d'Alfa Aesar). La présence mineure de carbone est décrite (CO₂<0,22%). L'observation au MEB de ce produit de

départ montre la présence d'une phase d'apparence amorphe et de nodules dont la taille varie entre 50 et 150nm.

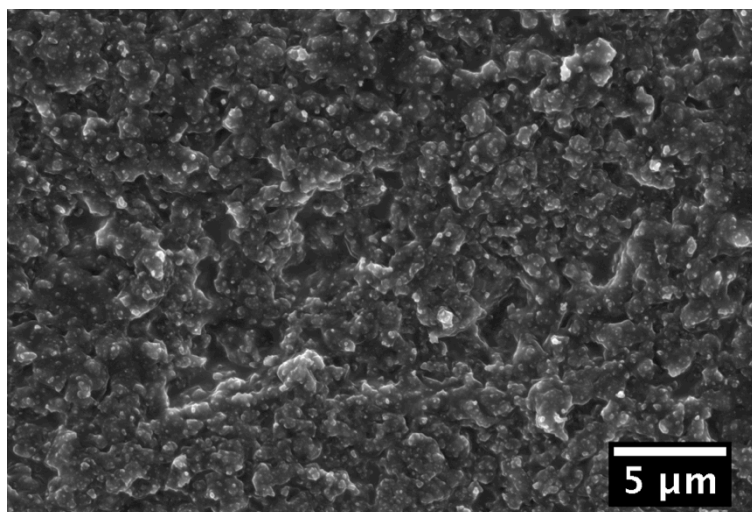


Figure 16 : Dépôt de métasilicate de sodium sur scotch carbone observé au MEB, en électrons secondaires.

Le sulfate ferreux heptahydrate de composition $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est de qualité « ACS reagent » (pureté > 99%) et provient de Sigma Aldrich. Des traces de Fe^{3+} (< 0,1 %), Mn (< 0,05 %) et Na (< 0,02 %) sont répertoriées. Afin de le préserver de l'oxydation par l'air, ce réactif a été ouvert, puis conservé en boîte à gants, sous atmosphère anoxique. *Le nitrate ferrique nonahydrate* de composition $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ est de qualité « ACS reagent » (pureté > 98%) et provient de Sigma Aldrich. Des traces de Na (0,05 %), SO_4 (< 0,01 %) et Cl (< 5 ‰) sont répertoriées. *Le chlorure de magnésium hexahydrate* de composition $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ présente une pureté supérieure à 97%. Il est issu de la gamme de produits de GPR Rectapur®. Une proportion non négligeable de métaux alcalins est décrite (< 2,5 %). On retrouve aussi des traces de Ca (< 0,1 %), SO_4 (< 0,02 %), Fe (< 20 ppm) et de métaux lourds comme Pb (< 20 ppm). *Le sulfate d'aluminium octodecahydrate* de composition $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ a été fourni par Rectapur® Prolabo et présente un degré de pureté supérieur à 99%. Des traces de Fe (< 100 ppm), Cl (< 100 ppm) et de métaux lourds (< 20 ppm) sont décrites.

2.2.3 Protocole de synthèse

La synthèse de serpentines à la composition et à la valence du fer contrôlées comporte deux étapes : (1) précipitation et (2) courte maturation hydrothermale à 60°C.

La phase de précipitation dans le système $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-Si-O-H}$ suit la réaction 1. L'ensemble des opérations nécessaires pour cette synthèse a été réalisé en anoxie dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée (voir 2.1.). Nous avons dissout successivement dans de l'eau (Milli-Q, anoxique) le métasilicate de sodium, puis les différents sels contenant les cations que nous souhaitions intégrer dans les serpentines (Tableau 5). Nous avons toujours utilisé pour ce faire un rapport

eau/réactif de 5. Après complète dissolution, nous avons ajouté la soude. Au moment de l'introduction de ce dernier réactif, la réaction de précipitation commence immédiatement et génère une phase visqueuse dont la couleur dépend fortement de la présence de fer et de sa valence (vert bleuté clair pour les compositions ferreuses et noir-verdâtre pour les compositions les plus riches en Fe^{3+}). Un pH de 10-11 a été mesuré après précipitation (9,8 pour $x=0$, 10,1 pour $x=0,2$, 10,9 pour $x=0,8$ et 11 pour $x=1$). La décantation, pendant des durées de temps variables, a été suivie de trois rinçages et filtrations (unités de filtrations de type Büchner, filtre $0,22\mu\text{m}$). A chaque nouvelle filtration le gel a été remis en solution avec le même volume d'eau que celui utilisé lors de la précipitation. Le précipité a ensuite été séché sous vide puis broyé à l'éthanol, dans un mortier en agate.

Tableau 5 : Proportions stœchiométriques utilisées pour les réactifs et les produits de composition intermédiaire entre les pôles greenalite et cronstedtite idéale

$x =$	0	0,2	0,5	0,8	1
<i>Réactifs</i>					
$\text{SiO}_2 \text{ Na}_2\text{O} \text{ 5H}_2\text{O}$	2	1,8	1,5	1,2	1
$\text{FeSO}_4 \text{ 7H}_2\text{O}$	3	2,8	2,5	2,2	2
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \text{ 9H}_2\text{O}$	0	0,4	1	1,6	2
NaOH	2	3,2	5	6,8	8
<i>Produits</i>					
$\text{Si}_{2-x}\text{Fe}_{3+x}\text{O}_5(\text{OH})_4$	1	1	1	1	1
Na_2SO_4	3	2,8	2,5	2,2	2
NaNO_3	0	1,2	3	4,8	6
H_2O	30	28,2	25,5	22,8	21

Maturation hydrothermale. Selon la majorité des auteurs, les températures subies par les corps parents des chondrites CM2 seraient situées entre 0 et 125°C (voir les synthèses de Zolensky et al., 2008 et Morlok et Libourel, 2012). Le modèle thermodynamique établi par Zolotov (2013) prédit que pour une cristallisation optimale, la cronstedtite nécessite une température de 60°C et un rapport eau/roche situé entre 4,5 et 6,5. Ainsi les échantillons précipités ont été placés dans des flacons avec de l'eau MilliQ dégazée anoxique avec un rapport eau/roche de 5. Ils ont ensuite été chauffés, grâce à un système de bain de sable, à 60°C pendant 6 jours.

2.3 Expériences d'altération d'assemblages chondritiques anhydres

Dans le chapitre 4 sont présentés les résultats d'une série d'expériences ayant pour but de mieux comprendre les processus d'altération aqueuse d'assemblages chondritiques anhydres et réduits. Dans cette partie nous décrivons les phases primaires utilisées et le protocole d'altération hydrothermale.

Fer métal

Spécifications. Nous avons utilisé une poudre synthétique de fer réduit (sous sa forme de métal). Cette dernière provient de Sigma Aldrich et présente un degré de pureté supérieure à 99 %. Des traces de Mn (< 1 ‰), Ni (< 0,5 ‰) et S (< 0,1 ‰) sont décrites par le fournisseur. Afin de préserver ce réactif de l'oxydation par l'oxygène atmosphérique, le flacon de fer métallique utilisé dans nos réactions a été ouvert et conservé en boîte à gants anoxique. Ce produit se présente sous la forme de billes dont la taille varie entre 300 nm et 10 μ m (Figure 17). La grande majorité de ces billes présente une surface lisse à notre échelle d'observation. Certaines billes présentent toutefois des hétérogénéités à leur surface (Figure 17).

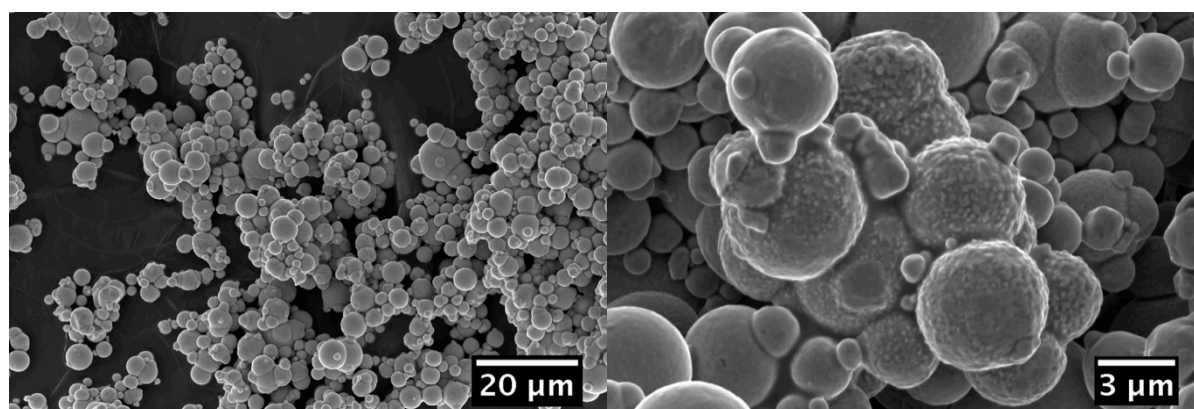


Figure 17 : Billes de fer métal déposées sur scotch carbone et observées au MEB en électrons secondaires (15kV).

Fayalite (pôle Fe^{2+} des olivines)

Les fragments de fayalite d'origine naturelle proviennent de Mansjö (Loos, Suède, Tarentino et al., 2003).. Les fragments de fayalite se présentent sous la forme d'une poudre grossière de couleur jaune dont les grains sont submillimétriques. Nous avons broyé manuellement les fragments avec de l'éthanol, en boîte à gants anoxique, dans un mortier en agate. Au microscope électronique en transmission les grains présentent des tailles variant d'une centaine de nanomètre à plusieurs microns, comme on peut le voir sur la Figure 6. Les analyses de microsonde électroniques réalisées sur 5 fragments de fayalite montrent qu'ils ont une composition relativement homogène dont la moyenne est : $Fe_{1,91\pm0,06}Mg_{0,09\pm0,01}Si_2O_4$. Les analyses réalisées à l'EPMA sont présentées dans le Tableau 6.

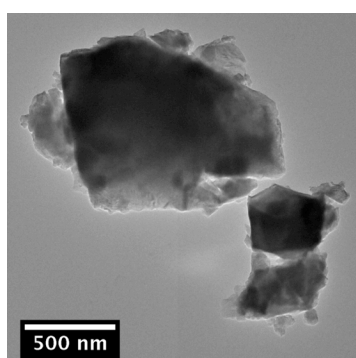


Figure 18 : Image MET à faible grossissement d'un groupe de cristaux de fayalite.

Forstérite (pôle Mg des olivines)

La forstérite que nous avons utilisée provient d'une mine de la région de Mogok en Birmanie. Kumazawa et Anderson (1969) décrivent dans leur étude que les olivines provenant de cette région sont très proches du pôle pur magnésien ($Mg_{1,97}Mn_{0,03}SiO_4$). S'il est impossible de savoir si les cristaux que nous avons obtenus aient pu être extrait du même gisement, nos analyses montre des résultats très similaires. Nous avons pu obtenir des cristaux taillés et des fragments bruts. Les cristaux taillés sont totalement transparents mais peuvent présenter des impuretés visibles à l'œil nu. Les fragments bruts sont transparents à légèrement translucide de couleur blanche et présentent le plus souvent une patine blanche. Certains de ces fragments étaient encore associés avec des morceaux résiduels de gangue de couleur ocre jaune. Nous avons donc procédé pour les cristaux bruts à un lavage et à un retrait manuel des morceaux résiduels de gangue afin de ne garder que les fragments de forstérite. Les fragments ont d'abord été broyés à l'éthanol avec un broyeur mécanique à mouvement planétaire puis ils ont été broyés manuellement. Nos observations des fragments de forstérite au MEB, après qu'ils aient subi un broyage grossier, sont présentées sur les Figure 19. On observe que la taille des fragments varie de 100 nm à 30 μm environ. Ces derniers présentent de beaux plans de cassure conchoïdaux et ne montrent pas de traces d'altération. Nous n'avons pas retrouvé de traces de gangue lors de nos analyses. Les analyses de microsonde électronique réalisées sur un fragment brut translucide et un cristal taillé transparent (Tableau 6) montrent qu'ils ont une composition identique dont la moyenne est : $Mg_{1,98}Fe_{0,02}Si_2O_4$.

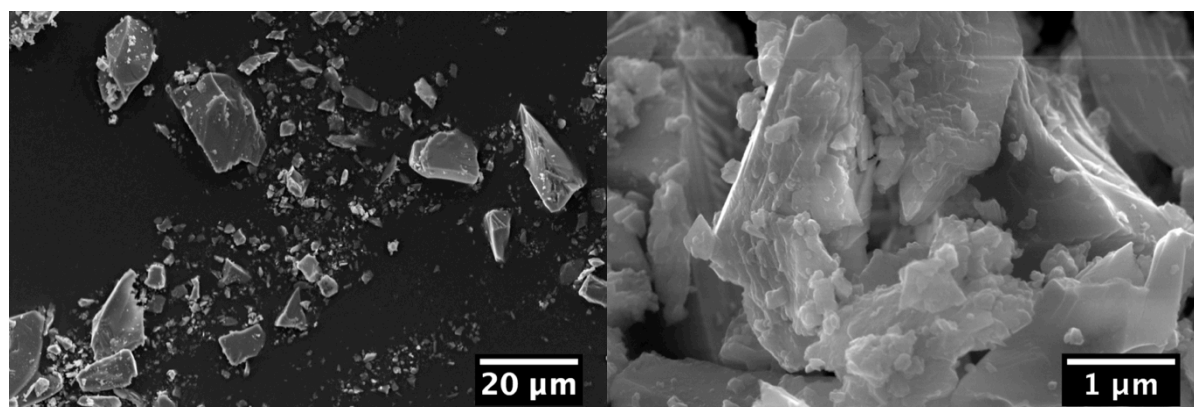


Figure 19 : Image MEB, en électrons secondaires, de fragments de forstérite.

Spinelle

Les spinelles utilisés proviennent des réserves de la collection des minéraux de Jussieu. Ceux-ci présentaient tous un bel aspect d'octaèdre de taille millimétrique et une couleur rose claire. Leur origine n'est pas connue. Les cristaux de spinelle ont été concassés puis lavés avant d'être utilisés pour nos expériences. Lors du lavage les fragments ont été tamisés afin de ne conserver que la fraction dont

la taille est supérieure à 20 μm . Les observations réalisées en microscopie ont montré que les fragments étudiés présentent de belles cassures conchoïdales et ne présentent aucune trace d'altération (Figure 20). Néanmoins certains cristaux semblent présenter des traces d'abrasion mécanique sur leurs arêtes (Figure 20). Les analyses de microsonde électronique, réalisées sur un fragment de chacun des 6 spinelles à notre disposition (Tableau 6), montrent une composition homogène dont la formule structurale moyenne est : $Mg_{0,97}Si_{0,02}Fe_{0,01}Al_2O_4$.

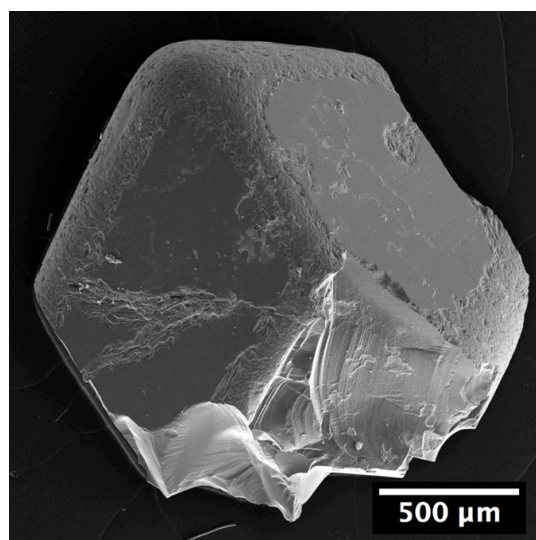


Figure 20 : Fragment millimétrique d'un cristal de spinelle observé au MEB, en électrons secondaires.

Tableau 6 : Analyses élémentaires réalisées par EPMA sur les minéraux naturels de départ. Moyennes et écarts types calculés sur « n » mesures indépendantes.

Compositions moyennes (at.%)													
	Na	Mg	Si	Ca	Cl	S	Fe	Mn	Al	Cr	Ti	O	n
Fayalite	0,02	1,31	14,17	0,01	0,01	0,00	27,16	0,22	0,01	0,00	0,00	57,08	17
Forstérite gemme	0,01	27,58	14,66	0,02	0,01	0,00	0,29	0,01	0,08	0,00	0,00	57,34	21
Forstérite brute	0,00	27,67	14,65	0,02	0,00	0,00	0,30	0,00	0,02	0,00	0,00	57,33	24
Spinelles	0,02	13,80	0,26	0,01	0,02	0,01	0,21	0,00	28,36	0,07	N/A	57,23	130

Ecart-types												
	Na	Mg	Si	Ca	Cl	S	Fe	Mn	Al	Cr	Ti	O
Fayalite	0,02	0,11	0,25	0,00	0,02	0,01	0,31	0,02	0,01	0,01	0,01	0,12
Forstérite gemme	0,01	0,92	0,62	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,12	0,01	0,00	0,31
Forstérite brute	0,00	0,49	0,32	0,01	0,00	0,00	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00	0,16
Spinelles	0,01	0,13	0,08	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,11	0,01	N/A	0,03

2.4 Diffraction des rayons X

Cette méthode de caractérisation minéralogique est fondamentale car elle permet l'identification des minéraux majeurs (> 5 wt.%) présent dans un échantillon. Elle repose sur le fait que la longueur

d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å) ; les rayons diffusés produisent alors des interférences qui vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, il va donc y avoir un flux variable de photons X, ce sont ces variations en fonction de la direction qui constituent le phénomène de diffraction des rayons X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », sont déterminées par loi de Bragg. Les pics de diffraction reflètent la structure de l'échantillon analysé, ce qui permet, grâce à une base de données d'identifier la ou les phases minérales présentes. Si pour des minéraux bien cristallisés, il est simple de réaliser une telle analyse, la baisse de cristallinité génère un élargissement des pics de diffraction et une augmentation du bruit de fond par un effet de diffusion. Par ailleurs cette méthode ne fonctionne bien que si les minéraux présents dans la poudre ne sont pas orientés préférentiellement, sinon le phénomène de diffraction par certains plans cristallographiques serait favorisé, modifiant les rapports d'intensités entre les pics qui sont un élément d'identification. Des minéraux en plaquettes comme les phyllosilicates vont s'orienter systématiquement lors d'un dépôt goutte, par exemple. Pour pallier à ce problème, les échantillons ont été préparés dans des capillaires scellés (verre borosilicaté, 0,5 mm de diamètre) plutôt que par dépôt sur une surface plane. Le capillaire est rempli grâce à un bac à ultrasons puis scellé avec une goutte de colle cyanoacrylate. Une fois sec, le capillaire est mis en rotation lors de la mesure, augmentant ainsi la probabilité d'exposer chaque plan cristallographique. Dans l'idéal le capillaire, étant fabriqué en verre, ne devrait pas avoir de signal détectable, mais l'on observe toujours un pic très large généré par ce dernier (Figure 21). L'utilisation de capillaires, permet, si ils sont préparés et scellés en boîte à gants de conserver l'échantillon en conditions anoxiques pendant la mesure.

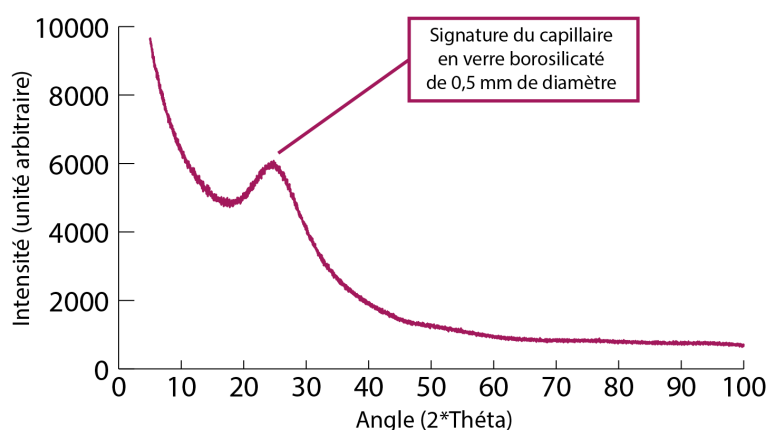


Figure 21 : Diffractogramme du capillaire vide (diamètre = 0,5mm, verre borosilicaté) (Source : Co K α)

La source des rayons X détermine la longueur d'onde utilisée. Si habituellement on utilise une source à anode de cuivre pour l'analyse des phyllosilicates, car la longueur d'onde d'émission des rayons est optimale ($\lambda_{K\alpha Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$) dans le cas de minéraux riches en fer elle n'est pas adaptée. En effet, les énergies des photons X correspondant aux longueurs d'onde K α_1 et K α_2 du cuivre (respectivement 8047.78 keV et 8027.83 keV) sont très proches de celle du seuil d'absorption du fer

(7112.0 keV) induisant, d'une part, une forte absorption du rayonnement incident et, d'autre part, un rayonnement par fluorescence X préjudiciable à la qualité de la mesure. C'est pourquoi ici, une source au cobalt a été choisie ($\lambda_{Co} = 1,79026 \text{ \AA}$). Les analyses ont été réalisées sur le X'Pert Pro MPD[®] Co de l'IMPMC, monté avec une géométrie en transmission de type Debye-Scherrer et équipé d'un miroir parabolique et d'un détecteur X'Celerator[®]. Nous avons réalisé nos mesures entre 3 et 100 degrés d'angle 2θ et choisi un pas de mesure constant de $0,0166667^\circ$. Quand c'était possible nous avons répété les mesures afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Le signal ainsi mesuré, nous avons utilisé la suite logicielle Highscore Plus de Panalytical. L'identification a été réalisée par comparaison de la position et de l'intensité des pics de diffraction obtenus avec ceux de minéraux de référence. Pour ce faire, nous avons utilisé les bases de données de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data, version PDF-2011) et la COD (Crystallography Open Database).

2.5 Microscopies électroniques

2.5.1 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument qui permet d'observer et d'analyser la surface d'un échantillon avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres. Les électrons accélérés par une haute tension (de plusieurs kV) puis focalisés interagissent avec la l'échantillon, ce qui produit des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des électrons Auger, des rayons X ainsi que des photons lumineux. Les électrons rétrodiffusés (backscattered electrons en anglais, notés BSE) sont issus de processus de diffusion plus ou moins élastique. Étant très énergétiques, ils proviennent d'une région étendue autour du point d'incidence, aussi bien latéralement qu'en profondeur (jusqu'à quelques microns sous la surface). Le rendement de rétrodiffusion est fortement dépendant du numéro atomique des éléments, leur détection apporte donc une information sur la chimie de l'échantillon. Les électrons secondaires (secondary electrons, notés SE), de faible énergie ($\leq 50 \text{ eV}$), sont facilement réabsorbés. Ainsi, on ne détecte que ceux qui proviennent d'une région peu profonde sous la surface de l'échantillon (5-10 nm). Comme le nombre d'électrons secondaires détectés dépend en outre de l'inclinaison de la surface, ceux-ci fournissent une information sur la topographie de l'échantillon. Les observations ont été réalisées avec le microscope Zeiss Ultra 55 de l'IMPMC.

Les interactions électrons-matière peuvent également donner lieu à l'ionisation des atomes constituant l'échantillon, suivie d'une désexcitation par l'émission de rayons X caractéristiques de ces atomes. La spectroscopie d'émission X basée sur la dispersion en énergie (X-ray Energy Dispersive Spectrometry, XEDS), permet donc d'évaluer la composition élémentaire de l'échantillon. Le MEB Zeiss Ultra 55 de l'IMPMC est équipé d'un spectromètre Bruker QUANTAX-EDS[®] qui nous a permis de réaliser la micro-analyse des échantillons, avec une distance de travail de 7,5 mm et une tension d'accélération de 15 kV. La mesure du courant de sonde est effectuée avant chaque série de mesures

en vue de leur quantification. Le logiciel ESPRIT[®] a été utilisé pour le traitement des données. Nos échantillons présentant des hétérogénéités de surface importantes, les quantifications ont été calculées en utilisant la méthode ZAF afin de réaliser la correction de matrice. Cette technique a également été abondamment utilisée pour obtenir des informations semi-quantitatives.

2.5.2 Microsonde électronique

La micro-analyse effectuée à l'aide d'une microsonde électronique, couramment appelée EPMA (Electron Probe Micro-Analyzer) ou EMPA (Electron Micro Probe Analyzer), est également basée sur des processus d'absorption des électrons et d'émission X. Le système de détection et d'analyse est en revanche basé sur l'utilisation d'une série de cristaux analyseurs (wavelength dispersive spectrometry, WDS), ce qui permet d'accroître la résolution en énergie (≈ 10 eV à comparer aux 125 eV de la méthode EDS) et d'améliorer la statistique de comptage, conduisant à une meilleure quantification et à une sensibilité plus importante.

Nous avons pu réaliser nos mesures d'EPMA sur la machine CAMECA[®] SXFive, installée dans le service CAMPARIS (UPMC). Nous avons travaillé avec une tension d'accélération de 15 kV, une intensité de 40 nA et un temps d'acquisition de 50 ms. Dans le cas de poudre nous avons réalisé nos mesures sur des pastilles compressées et en programmant des grilles de mesures avec des pas compris entre 400 nm et 2,5 μ m. La mise au point a été réalisée automatiquement toutes les 5 mesures au moins. Dans le cas de cristaux, ces derniers ont été inclus dans de la résine puis polis. Les mesures ont alors été programmées une à une et la mise au point réalisée manuellement pour chacune d'entre elle. Dans le cas de phases anhydres et ne contenant pas de Fe^{3+} , seules les mesures présentant une somme totale d'oxydes comprise entre 98 et 102% ont été conservées. Dans le cas d'échantillons hydratés et contenant potentiellement du Fe^{3+} , ces totaux étaient généralement inférieurs à 90%. La porosité de la zone étudiée peu aussi influencer le total. C'est pourquoi dans ce cas seules les mesures présentant des totaux supérieurs à 80% ont été conservés. Les incertitudes prises en compte pour ce type de données correspondent à l'écart type calculé à partir de mesures répétées sur un même échantillon.

2.5.3 Microscopie électronique à transmission

2.5.3.1 Fonctionnement et utilisation

Nous avons pu utiliser les deux microscopes du laboratoire au cours de cette thèse : un LaB6 JEOL JEM 2100 et un JEOL-2100F, tout deux opérant à 200 kV.

Le JEOL-2100F est équipé d'un canon à émission Schottky, d'une pièce polaire UHR (Ultra Haute Résolution ; 0,19nm). Pour l'observation en mode TEM conventionnel (TEM bright field et dark field, diffraction en sélection d'aire et imagerie haute résolution), deux détecteurs sont disponibles : (i) une caméra de bas niveau de lumière Erlangshen Gatan[®] ES500W et (ii) une caméra Gatan[®] US4000 (4096 par 4096 pixels). Le microscope est également équipé d'un dispositif de

balayage et d'un détecteur dédiés à l'imagerie en mode balayage (STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy) permettant l'acquisition d'images en mode STEM-Bright Field (similaire au mode TEM bright field conventionnel) et en mode STEM-diffusion annulaire en champ noir à grand angle (STEM-HAADF : STEM-High Angle Annular Dark Field). Ce dernier mode est particulièrement intéressant de par son fort contraste de Z.

Un détecteur Jeol dédié à la spectroscopie XEDS permet d'effectuer des mesures de composition chimique locales (résolution ≈ 1 nm) en mode MET et en mode STEM. L'utilisation du détecteur XEDS en mode STEM permet l'acquisition de cartographies élémentaires (STEM-XEDS) pour lesquelles un spectre est acquis par pixel. Ces données sont appelées « hypermap » dans ce manuscrit. Un dispositif post-colonne GIF 2001 est aussi installé, il permet l'acquisition de spectres de perte d'énergie des électrons (EELS), de cartographies élémentaires STEM-EELS et l'imagerie chimique filtrée en énergie (EFTEM). Le MET LaB6 JEOL JEM 2100 est équipé d'un canon à émission thermo-ionique LaB6, d'une pièce polaire haut contraste (0,27 nm), d'un détecteur STEM-BF, d'un détecteur XEDS permettant l'acquisition d'hypermaps de moyenne résolution (5-10 nm) et d'une caméra Gatan® US1000 (2048 par 2048 pixels).

La caractérisation et l'identification des phases en présence dans nos échantillons ont été réalisées à partir des diffractions électroniques en sélection d'aire (SAED) ou à partir des transformées de Fourier rapides (FFT) des images de microscopie électronique à haute résolution (HRTEM).

La technique de diffraction des électrons est très employée en microscopie électronique à transmission et peut permettre d'identifier la structure des phases étudiées. Deux principaux cas de figure se présentent : la diffraction par un monocristal ou la diffraction par une assemblée de nanocristaux (analogue à la diffraction de poudre en DRX). L'étude par diffraction électronique d'un monocristal requiert en général l'utilisation d'un porte-objet double-tilt pour permettre l'orientation de celui-ci en vue d'obtenir un diagramme de diffraction exploitable. Dans le cas d'échantillons nanocristallins ou mal cristallisés, il est commun d'observer des anneaux de diffraction, représentatifs de la présence d'une multitude de cristallites dans la zone étudiée. Grâce à l'utilisation de diaphragmes de sélection d'aire la technique de SAED permet l'étude de zone d'une centaine de nanomètres de diamètre au minimum. Les clichés de diffraction ont été analysés à l'aide du logiciel ImageJ et comparés à des diagrammes de référence en utilisant les logiciels CrystalDiffract® et SingleCrystal®.

La microscopie électronique à haute résolution est un mode d'imagerie conventionnel permettant l'observation structurale à une résolution de l'ordre de 2 Å (1.9 Å dans le cas du Jeol 2100F de l'IMPMC). Bien que ne permettant pas l'observation directe de la structure cristalline, cet outil a été précieux pour la caractériser des phases dont les domaines cristallins sont nanométriques et pour déterminer les liens topotactiques entre les phases primaires et les phases secondaires. Afin de pouvoir

identifier les phases imagées, les logiciels ImageJ et Digital Micrograph ont été utilisés pour réaliser des transformées de fourrier (FFT) du réseau cristallin (ou non) observé.

L'utilisation d'un faisceau électronique peut provoquer sur certains minéraux, en particulier les phases hydratées ou mal cristallisées, des dégâts d'irradiation au cours de la mesure. Cela est particulièrement vrai pour les méthodes impliquant une forte focalisation du faisceau électronique comme l'HRTEM ou le mode balayage en STEM. Ces dégâts peuvent se caractériser par une modification du redox (oxydation du fer par exemple, *e.g.* Garvie et al., 2004), une amorphisation et/ou une destruction de la zone étudiée selon le temps d'exposition et le degré de résistance au faisceau.

Ces outils de caractérisation à nanoéchelle nécessitent des échantillons très fins (< 100 nm) afin de réaliser des analyses optimales. C'est pourquoi nous avons travaillé sur des échantillons broyés puis préparés par dépôt goutte sur grille de cuivre à membrane carbone. Nous avons aussi été amenés à analyser des lames minces préparées par faisceau d'ions focalisés (Focused Ion Beam, FIB). Afin de préserver les échantillons potentiellement sensibles à l'oxygène, nous avons limité au maximum le temps de transfert entre la boîte à gants anoxique et la chambre d'analyse sous vide du microscope.

2.5.3.2 Calibration de l'EDS couplé au MET

Nous avons effectué des analyses élémentaires par MET-EDS, et présentons ici la façon dont nous avons tenté corriger les mesures afin d'estimer de façon semi-quantitative la composition des phases étudiées. Les éléments majeurs des assemblages minéralogiques utilisés lors de nos expériences sont Fe, Si et Mg. Il a été montré par Julie Cosmidis, dans sa thèse (2013), que les rapports molaires Ca/P de références bien caractérisées, mesurées en EDS par cartographie élémentaire en mode STEM présentaient une relation linéaire telle que : $y=1,099 \cdot x$, avec y la valeur mesurée en MET-xEDS et x la valeur de référence (Figure 22). Nous avons utilisé un protocole similaire afin de déterminer la correction à appliquer aux rapports de concentration molaires Fe/Si et Mg/Si, en collaboration avec Nina Zeyen, doctorante à l'IMPMC.

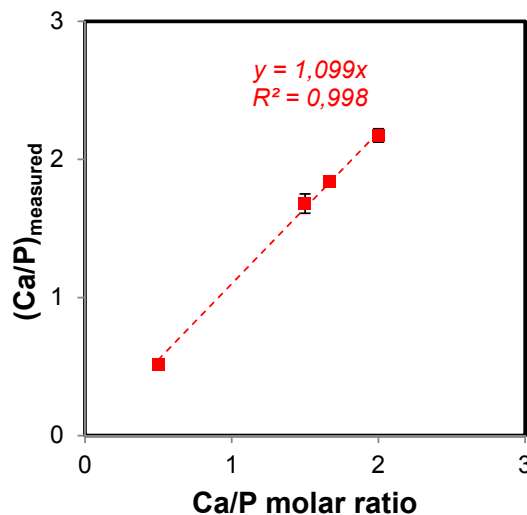


Figure 22: Comparaison des rapports Ca/P mesurés en TEM-XEDS avec les rapports connus de références
(*extrait de la thèse de J. Cosmidis, 2013*)

Nous avons mesuré les compositions d'une série de silicates ferromagnésiens, anhydres ou hydroxylés, par XEDS sur le MET JEOL 2100F de l'IMPMC, et les avons comparées à des mesures effectuées à la microsonde électronique (Tableau 7). Les mesures effectuées par XEDS présentées dans cette partie ont été acquises en mode STEM dans des conditions d'acquisitions standard et avec un tilt nul. Au moins 3 particules ont été analysées pour chaque référence et chacune des méthodes. Une mesure acquise en mode MET classique est présentée à titre de comparaison.

Les mesures du rapport Mg/Si, mis à part pour la sépiolite, sont alignées le long d'une droite. L'analyse MET de l'échantillon de sépiolite a révélé une importante hétérogénéité de composition qui pourrait expliquer la différence avec les résultats obtenus avec la microsonde électronique. Nous avons donc exclu la sépiolite de cette analyse, et utilisé une correction basée sur une régression linéaire effectuée à l'aide des autres données. L'équation de la droite ainsi déterminée est $y = (1,075 \pm 0,025)x$. Concernant les mesures du rapport molaire Fe/Si, nous observons une faible variabilité des mesures du rapport Fe/Si en STEM-EDS pour les échantillons pauvres en fer. La dispersion augmente fortement avec la proportion de Fe. Pour tenir compte de cette dispersion, nous avons calculé deux valeurs extrêmes du facteur de correction, en effectuant la régression sur les valeurs moyennes mesurées auxquelles nous avons retranché ou ajouté la valeur de l'écart-type des mesures. Nous avons obtenu les valeurs de 0,99 et 0,76, respectivement. Nous observons donc une tendance de la méthode à surestimer la proportion de fer, qui semble, d'après une étude préliminaire, plus prononcée pour les échantillons épais. L'estimation des rapports molaires Fe/Si est donc considérée comme semi-quantitative.

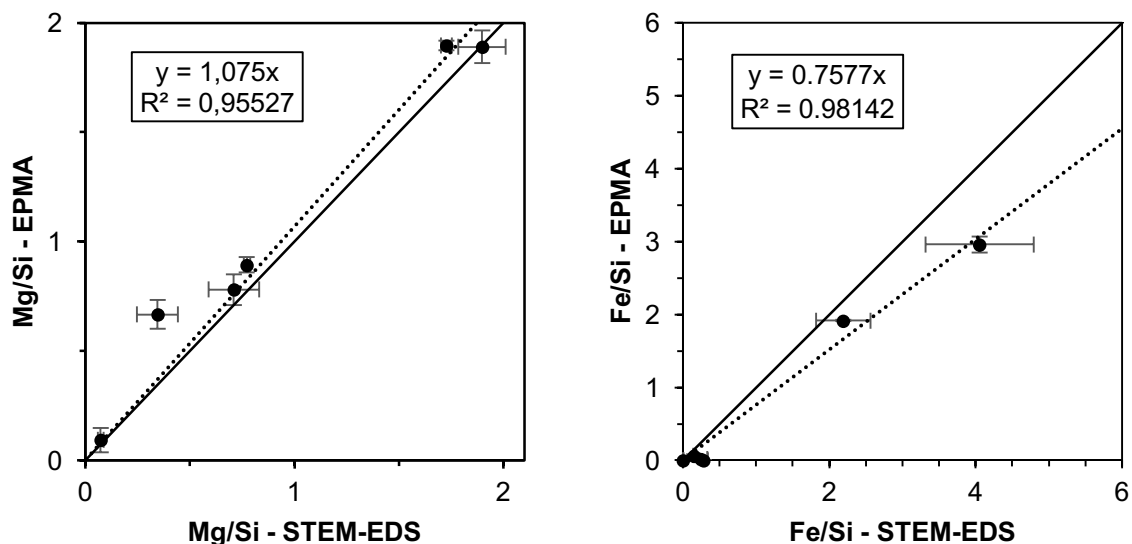


Figure 23 : Rapports molaires Mg/Si et Fe/Si mesurés à la microsonde électronique (EPMA) et avec l'XEDS du MET FEG JEOL 2100F sur les références présentées dans le Tableau 7. La droite 1:1 est représentée par un trait continu et la droite de régression linéaire est représentée en pointillés. L'équation et le coefficient de corrélation de chacune des droites de régression sont présentés dans les graphiques.

Tableau 7 : Rapports élémentaires (Mg/Si et Fe/Si) molaires moyens mesurés pour une série de références de silicates en mode STEM-EDS ou en MET-EDS

		EDS					EPMA				
	Formule structurale	Mg/Si	STD	Fe/Si	STD	N	Mg/Si	STD	Fe/Si	STD	N
Forstérite (Mogok)	Mg ₂ SiO ₄	1,90	0,11	0,25	0,09	13	1,89	0,08	0,02	0,00	24
Forstérite (Pakistan)	Mg ₂ SiO ₄	1,73	0,03	0,29	0,06	4	1,90	0,02	0,09	0,00	29
Fayalite	FeSiO ₄	0,07	0,01	2,39	0,32	11	0,09	0,06	1,92	0,01	13
Fayalite¹	FeSiO ₄	0,08	0,02	1,98	0,31	10	0,09	0,06	1,92	0,01	13
Fayalite²	FeSiO ₄	0,07	0,01	2,19	0,37	21	0,09	0,06	1,92	0,01	13
Enstatite (LE8)	Mg ₂ SiO ₆	0,77	0,02	0,15	0,01	4	0,89	0,03	0,06	0,02	3
Sépiolite³	Mg ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ 6•(H ₂ O)	0,35	0,10	0,00	0,00	12	0,67	0,07	0,00	0,00	13
Kérolite FIB⁴	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O	0,71	0,12	-	-	10	0,78	0,07	-	-	44
Cronstedtite (Kisbanya)	Fe _{3,73} Si _{1,26} O ₅ (OH) ₄	-	-	4,30	0,9	5	0,00	0,00	2,96	0,11	39

¹ Analyses mesurées en STEM-EDS

² Analyses mesurées en MET-EDS

³ Echantillon fourni par N. Zeyen.

⁴ Composition extraite de Zeyen et al. (2015). Analyse sur lame FIB.

2.5.4 Préparation des lames FIB

Les matériaux peuvent être découpés à l'échelle microscopique grâce à l'utilisation d'un faisceau d'ions focalisés (focused ion beam, FIB). Cette technique a été utilisée afin de découper, dans le matériau voulu, des lames suffisamment fines (100 - 200 nm) pour permettre leur analyse en transmission, par microscopie électronique ou spectromicroscopie X (voir partie 0 pour plus de détails sur cette méthode). Les lames ultrafines que nous avons utilisées ont été découpées par I. Estève (IMPMC, Paris) et D. Troadec (IEMN, Lille) en utilisant un FIB dual beam, permettant l'observation simultanée par microscopie électronique à balayage.

Afin de réaliser la découpe d'une lame, la tranche de celle-ci est recouverte d'un dépôt de platine de protection. Ensuite, le faisceau d'ion est utilisé pour excaver l'échantillon de part et d'autre du dépôt afin de pouvoir la dégager une lame épaisse d'environ 1 μm . La lame épaisse est extraite avec un micromanipulateur, à laquelle elle est soudée par un dépôt de platine. La lame est ensuite soudée sur une grille de cuivre progressivement affinée par balayages successifs du faisceau d'ions Ga^+ , en utilisant une basse tension lors de la dernière étape afin de nettoyer les zones potentiellement amorphisées. Dans le cas idéal, la surface de travail est plane et l'échantillon relativement homogène, mais pour caractériser la formation de phases secondaires à la surface de minéraux primaires (Chapitre 4), nous avons été amenés à découper des lames FIB plus complexes. En effet la découpe des lames FIB s'est avérée délicate car minéraux primaires et minéraux secondaires forment des agrégats extrêmement poreux. Dans les cas les plus extrêmes (figure 24) il a été nécessaire de réaliser un dépôt de platine afin de remplir une partie de la porosité. Ce dernier permet alors une meilleure tenue de la lame. Ces lames sont néanmoins très fragiles.

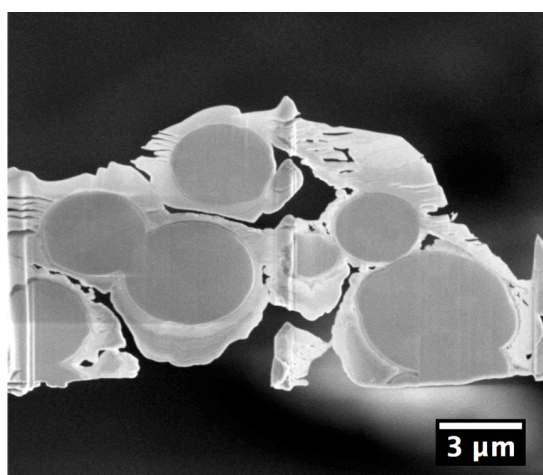


Figure 24 : Image MEB en électrons secondaires de la lame FIB Mk1. Image et lame réalisés par D. Troadec (IEMN, Lille).

2.6 Caractérisation de la valence du fer

Afin de comprendre le rôle de la valence du fer dans la formation des serpentines riches en fer et les processus d'oxydation du fer lors de l'altération d'assemblages chondritiques il était nécessaire d'avoir à notre disposition des techniques permettant de caractériser (i) la valence et la distribution de site du fer, mais aussi (ii) d'observer l'évolution à nanoéchelle de l'état de valence du fer.

2.6.1 Spectrométrie Mössbauer du Fe⁵⁷

Nous avons utilisé cette technique en collaboration avec M. Abdelmoula du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME, Vandœuvre-lès-Nancy) et de G. Ona-Nguema de l'IMPMC (Paris). La spectrométrie Mössbauer est très utilisée en géologie afin de déterminer la valence et la distribution du fer entre sites tétraédriques et octaédriques dans les silicates et les oxydes. La spectrométrie Mössbauer est une technique nucléaire résonnante qui donne des informations sur l'environnement électronique de certains atomes par l'intermédiaire des interactions hyperfines. L'effet Mössbauer consiste en l'émission et l'absorption résonnante de photons gamma par un noyau dans un solide, sans recul du noyau. Ce phénomène de résonance nucléaire nécessite une énergie spécifique et donc une source adaptée à chaque noyau ; c'est pourquoi le nombre d'atomes possibles à étudier est limité (par exemple : ⁵⁷Fe, ¹¹⁹Sn, ¹¹⁹Sb, ¹⁷⁰Dy, ¹⁹⁷Au). Du fait de la présence quasi-ubiquiste du fer et de l'influence de son état de valence sur les processus observés en Géologie, cette méthode s'est rapidement imposée pour caractériser la cristallogénie de cet élément dans des échantillons naturels.

L'appareil fonctionne en plaçant la source des photons gammas sur la tige d'un vibreur à accélération constante afin d'établir la résonance de l'ensemble des transitions hyperfines en modulant l'énergie des photons par effet Doppler. Pour étudier le fer, la source utilisée est une source de ⁵⁷Co. La source utilisée a une activité initiale de 50 mCi. Les mesures ont été réalisées en transmission. Le spectre ainsi mesuré est constitué de bandes d'absorption qui reflètent les différents niveaux hyperfins excités.

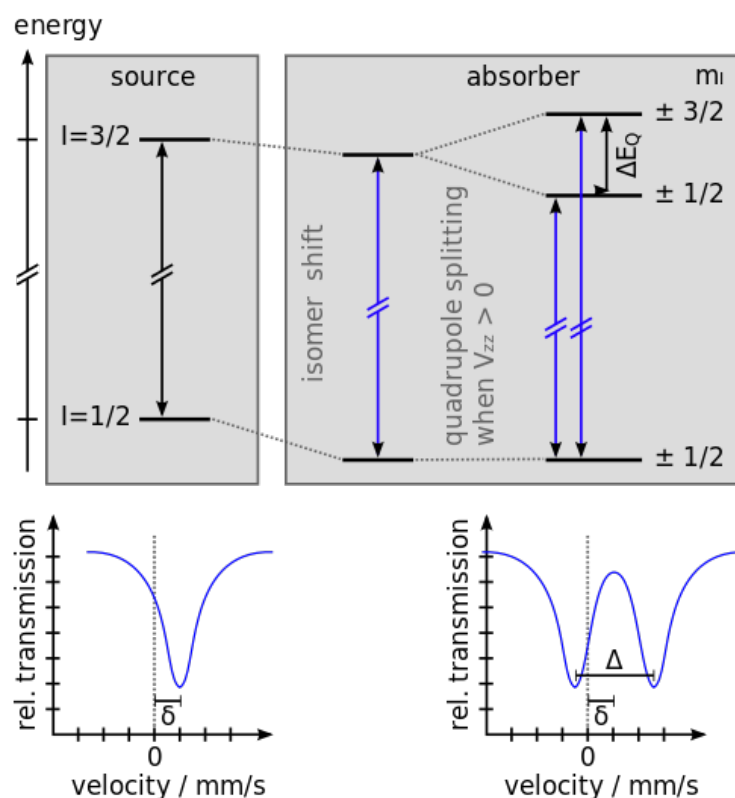


Figure 25 : Explication schématique d'un spectre Mössbauer.

La distribution de charges du noyau est soumise au champ électrique créé par les électrons de l'atome, et par les électrons et les noyaux des atomes voisins. L'énergie des interactions électroniques est composée de deux termes : (1) un terme d'interaction dipolaire électrique (déplacement isomérique, Isomer shift) noté δ , qui diminue avec le degré d'oxydation du fer et augmente avec l'électronégativité des ligands et (2) un terme d'interaction quadripolaire électrique (quadrupole splitting) noté Δ , qui renseigne sur la symétrie du site cristallographique. C'est donc en caractérisant ces deux grandeurs qu'il est possible de caractériser la valence et le site cristallographique du fer dans un échantillon. Pour ce faire, grâce à l'utilisation du logiciel Recoil (Langarek et Rancourt, 1989), nous avons ajusté chaque spectre avec une somme de lorentziennes grâce à la méthode des moindres carrés.

Plusieurs auteurs ont rassemblé de nombreuses données acquises sur les minéraux (*e.g.* Coey, 1980 ; Dyar et al., 2006 ; Murad, 2010) et ont ainsi attribué des paramètres hyperfins à une valence et/ou une coordination du fer. Ainsi il nous est possible d'estimer par fingerprinting l'environnement d'un atome de fer à partir de ses paramètres hyperfins (Figure 26).

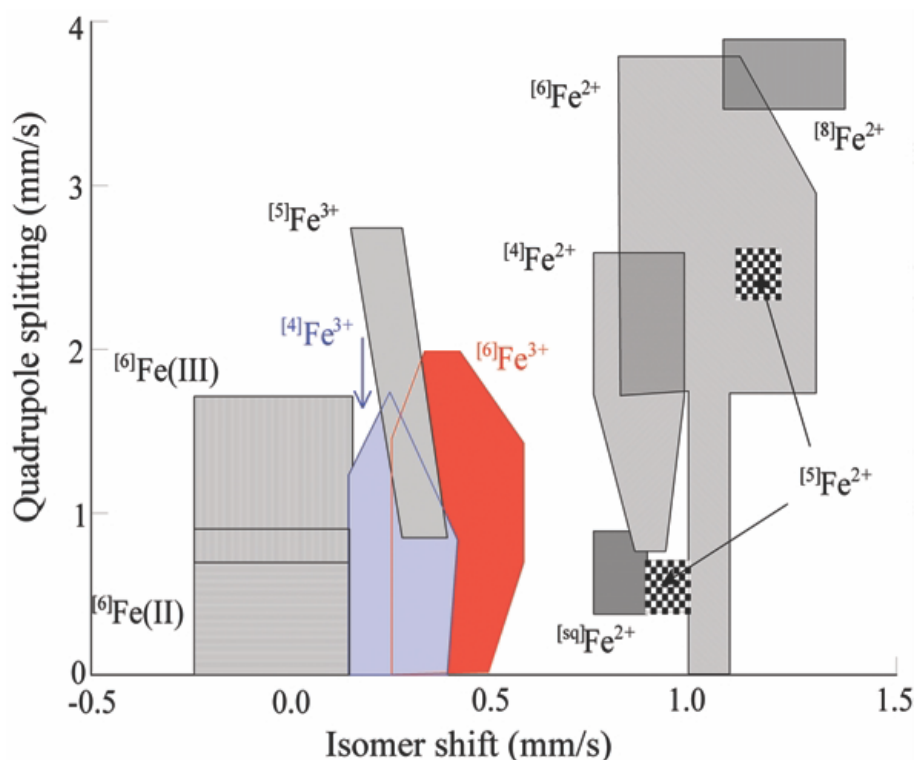


Figure 26 : Variations des paramètres hyperfins. Figure extraite de Murad (2010).

Dans le cas où la phase étudiée a un comportement magnétique, on observe en outre une interaction magnétique, qui est un effet Zeeman appliqué aux niveaux de spin nucléaires. L'existence d'un champ magnétique au noyau provoque une levée de dégénérescence des niveaux nucléaires. Dans le cas du ^{57}Fe , six transitions sont possibles, produisant un sextuplet. Réaliser une étude en fonction de la température peut donc aider à l'identification des phases d'un échantillon, du fait des différences de températures auxquelles les différents minéraux magnétiques s'ordonnent. Baisser la température de l'échantillon présente aussi l'avantage d'améliorer significativement le rapport signal/bruit. On observe une variation des paramètres hyperfins avec la diminution de température qui peut être très variable selon les minéraux (*e.g.* De Grave et al., 1978, 1985, 1986a, 1986b, 2013, Dyar et al., 2008). La prise en compte de ce phénomène est cruciale lors de la comparaison des données avec celles de la littérature, qui n'ont pas toujours été acquises dans les mêmes conditions. Tous les échantillons présentés ici ont d'abord été mesurés à la température ambiante avant d'être mesurés à 77 K, et dans certains cas à 35 K ou <20 K.

Il n'existe que peu d'études s'intéressant à l'évaluation de l'erreur sur la valence et la distribution de sites obtenues à partir d'un spectre Mössbauer (*e.g.* Dyar et al., 2008). La communauté s'accorde à parler d'une marge d'erreur de l'ordre de 1 à 5 % sur le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ et de 10-20% sur la distribution de sites. Néanmoins, les paramètres hyperfins déterminés par ajustement d'un spectre dépendent fortement du rapport signal/bruit, mais aussi des effets de superposition de pics et de l'intensité des pics. Le rapport signal/bruit étant meilleur à basse température, nous avons basé nos estimations de valence et de distribution de sites sur les mesures réalisées à 77 K plutôt que sur celles

réalisées à la température ambiante. L'effet de superposition des pics est très difficile à estimer, mais il peut jouer un rôle plus important sur l'estimation de la distribution de sites que sur celle de la valence, car les paramètres du Fe^{2+} et du Fe^{3+} sont suffisamment distincts. (Enfin, plus la proportion d'un type de cation est faible, plus il est difficile d'estimer précisément sa contribution au signal total. Ainsi, l'erreur augmente significativement pour les composantes inférieures à 15 %. Afin de mieux comprendre la prise en compte de cette incertitude, nous avons comparé dans la Figure 27, deux possibilités satisfaisantes d'ajustement d'un spectre. Si on observe que les spectres calculés sont extrêmement similaires (voir Figure 27c), leur interprétation en termes de distribution de sites varie sensiblement (voir Figure 27a, b et d), la valence étant par ailleurs la même (56%) dans les deux cas. L'interprétation de la nature des sites observés n'est pas modifiée car les valeurs restent dans les gammes définies plus haut, mais nous observons que la proportion de Fe^{3+} tétraédrique passe de 22 % dans le calcul a à 30 % dans le calcul b. La proportion du site (1) du Fe^{2+} varie quant à lui de 19 % dans le calcul a à 6 % dans le calcul b. Ces observations nous montrent que dans le cas de minéraux complexes comme les phyllosilicates riches en fer, dans lesquels la valence et les sites sont mixtes, les incertitudes relatives à la détermination de la distribution de sites peuvent être très élevées. En conséquence, nous considérerons dans notre étude que l'estimation de la distribution des sites est semi-quantitative.

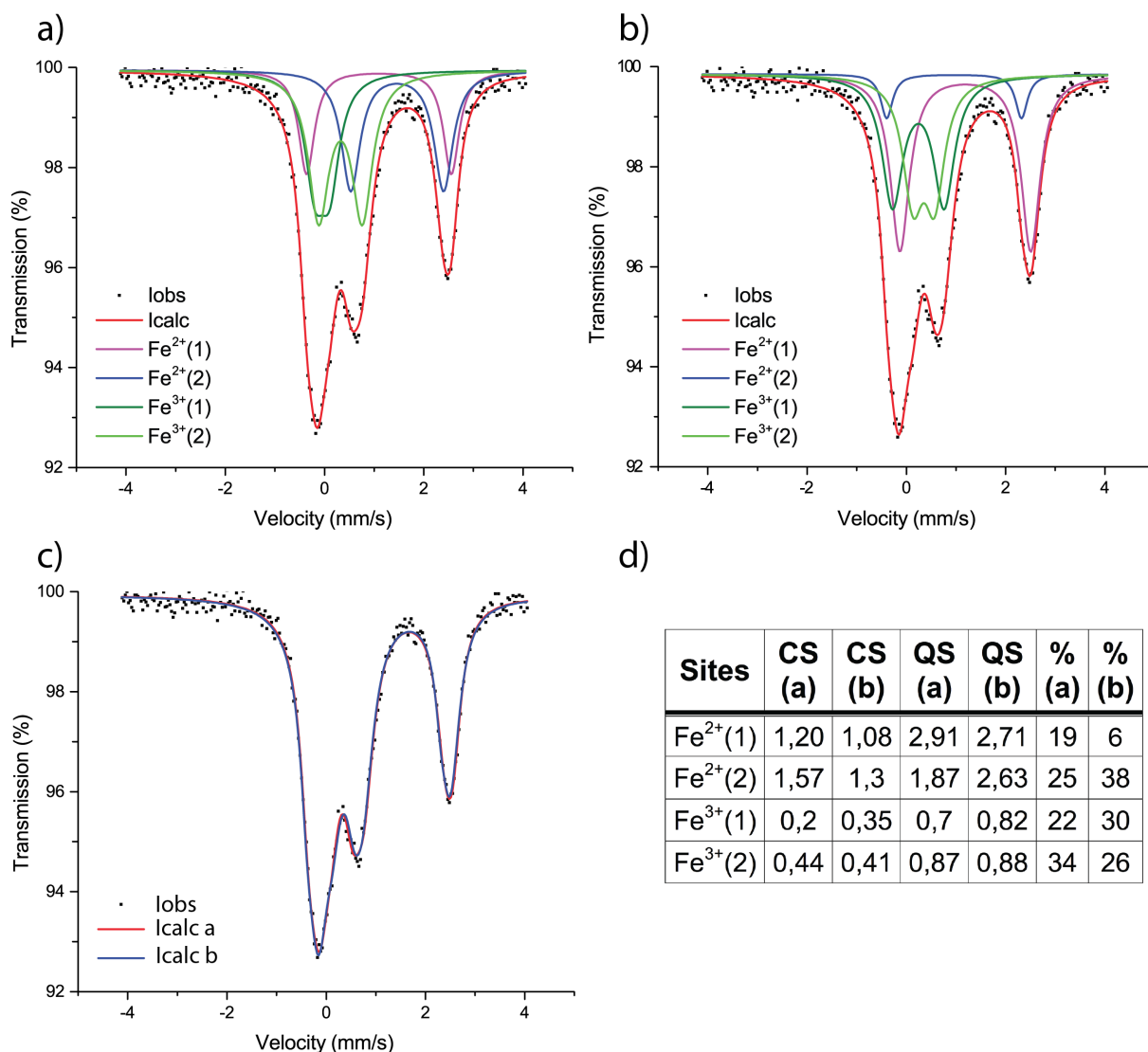


Figure 27 : Spectres Mössbauer mesurés et calculés pour le produit hydrothermal (6j, 60°C) de composition $x=0,8$. lobs : spectre mesuré. lcalc : spectre calculé. Les figures a et b représentent le même spectre, avec deux fits satisfaisants (lcalc a pour la figure a et lcalc b pour la figure b). Les composantes des spectres calculés sont représentées par les courbes en vert, bleu et magenta. Les deux spectres calculés sont comparés sur la figure c. La figure d est un tableau présentant les paramètres hyperfins déterminés à partir de chacun des modèles. La composante $\text{Fe}^{3+}(1)$ est tétraédrique tandis que la composante $\text{Fe}^{3+}(2)$ est octaédrique.

L'ensemble des opérations de préparation d'échantillons est réalisé en boîte à gants afin de ne pas altérer la valence du fer. Du fait de la forte teneur de nos échantillons en fer, et pour éviter une absorption trop importante du faisceau par l'échantillon, nous avons mélangé la poudre obtenue après broyage des échantillons avec du sucre glace, du sucralose ou de la farine. Le mélange est alors broyé une nouvelle fois dans un mortier en agate afin de le rendre parfaitement uniforme. Les porte-échantillons ont été fabriqués au LCPME (Nancy, France) par M. Abdelmoula et J.-C. Block, ce sont de petites rondelles en aluminium sur laquelle, d'un côté, nous avons collé un film plastique rigide. La pastille est scellée grâce à un deuxième film plastique collé sur l'autre face de la rondelle avec de la colle cyanoacrylate de manière à ce que l'échantillon soit isolé de l'atmosphère. Cette étape est

cruciale car la pastille est nécessairement exposée quelques minutes à l'air ambiant lors de son introduction dans la colonne du spectromètre.

2.6.2 Absorption des rayons X couplée à la spectromicroscopie X

La mesure de l'absorption des rayons X (XAS) aux seuils $L_{2,3}$ du fer nous a permis d'évaluer l'état de valence du fer dans les échantillons synthétiques. Nous avons effectué les mesures en transmission, par spectromicroscopie (soft X-ray scanning transmission spectroscopy, STXM), de manière à obtenir des données sur la valence du fer et ses variations à l'échelle sub-micrométrique. L'utilisation des rayons X a l'avantage d'engendrer moins de dommages aux phases étudiées que les méthodes basées sur un faisceau électronique (Braun et al., 2005; Hitchcock et al., 2008).

Préparation des échantillons. Nous avons étudié des lames FIB ultra-minces préparées et des dépôts gouttes réalisés sur membrane carbone posée sur grille de cuivre (voir la partie 2.5.3.1). L'introduction des échantillons dans le spectromicroscope a été réalisée sous un flux d'azote afin de limiter l'exposition à l'atmosphère.

Acquisition des données. Les analyses au seuils $L_{2,3}$ du fer ont été réalisées sur la ligne Polymer STXM 5.3.2.2 de l'Advanced Light Source (Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, USA). Ce synchrotron opère à une tension de 1.9 GeV avec un courant de 500 mA. Nous avons mesuré des séquences d'images 1D et 2D aux seuils L_2 et L_3 du fer dans la gamme d'énergie située entre 690 et 730 eV. Les méthodes d'acquisition et d'analyses de données sont décrites en détail dans Cosmidis et Benzerara (2014). La calibration a été réalisée en utilisant CO_2 gazeux (Collins et Ade, 2012). Au cours de notre étude, nous avons adapté la résolution spectrale en fonction des différentes zones des spectres. Ainsi la zone précédant le seuil Fe- L_3 a été mesurée avec un pas de 0,75 eV, celle du Fe- L_3 avec un pas de 0,1 eV, la zone entre les seuils Fe- L_3 et Fe- L_2 avec un pas de 0,26 eV, celle du Fe- L_2 avec un pas de 0,1 eV et la zone après seuil avec un pas de 0,86 eV. Aux seuils $L_{2,3}$ du fer, la résolution est de l'ordre de 50 nm. Dans le cas de zones très larges, nous avons d'abord réalisé une cartographie d'une partie de la zone puis nous avons acquis une séquence de 4 images de toute la zone de façon à produire une carte semi-quantitative de valence du fer d'après la technique décrite par Bourdelle et al. (2013).

Traitement des données. Les données ont été traitées avec le logiciel aXis 2000 (Hitchcock, 1997). Nous avons utilisé les spectres présentant des densités optiques comprises entre 0,4 et 1,3. Pour des densités optiques situées en dehors de cette gamme on observe des distorsions significatives du spectre (Hanhan et al., 2009). En particulier, dans le cas d'un échantillon trop épais, une alternative consiste à se baser sur l'étude du seuil L_2 , moins intense. Néanmoins, comme nous le verrons, au chapitre 3, la résolution spectrale atteinte sur l'instrument utilisé ne permet généralement pas d'avoir une estimation satisfaisante de la valence du fer au seuil L_2 , et nous considérons ces données comme semi-quantitatives. Nous avons estimé la valence du fer par fingerprinting en utilisant la calibration de

Bourdelle et al. (2013), présentée dans la Figure 28. Au seuil L_3 , le rapport Fe^{3+}/Fe_{tot} est calculé à partir de l'intensité des pics mesurés à 708.15 et 709.75 eV (appelés L_3 -a et L_3 -b, respectivement dans la Figure 28). L'incertitude sur les mesures est estimée à $\pm 15\%$ (Elmaleh et al., 2015).

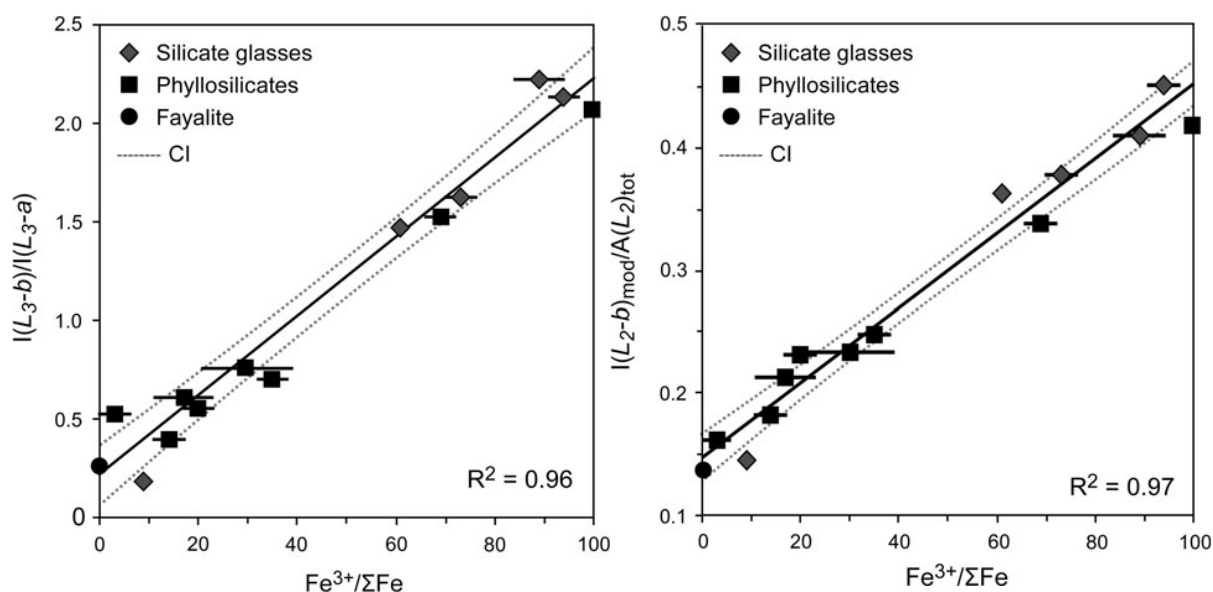


Figure 28 : Rapport d'intensité au seuil L_3 (à gauche) et au seuil L_2 (à droite) du fer comparé à valeur du ratio Fe^{3+}/Fe_{tot} mesuré de manière indépendante sur une série de références de silicates. Extrait de Bourdelle et al. (2013).

2.6.3 Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons

Comme son nom l'indique, la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons est une mesure de la perte d'énergie que subissent les électrons du faisceau incident au cours de la traversée de l'échantillon. On sépare habituellement un spectre EELS en trois grands domaines d'énergie associés à des processus élémentaires de différentes natures :

- le domaine élastique ou quasi-élastique pour lequel les électrons incidents n'ont pas perdu ou très peu d'énergie.
- La région des pertes proches ($\Delta E < 100$ eV) concernées par les excitations collectives (plasmons) et les transitions intra/inter bandes
- La région des pertes de cœur ($100 \text{ eV} < \Delta E < 2000$ eV) correspondant aux seuils d'ionisation des atomes de l'échantillon. La structure fine des seuils (Electron Loss Near-Edge Structure – ELNES) dépend de la structure électronique de l'atome considéré et est susceptible de donner de précieuses informations quant à sa spéciation i.e. son état de valence, sa coordinence et son environnement local de manière similaire aux spectroscopies XAS.

Couplée à un STEM, cette méthode a l'avantage d'atteindre une résolution spatiale nanométrique (contre 50 nm pour le STXM-XANES). L'usage d'un faisceau électronique nécessite la mise en place de précautions particulières afin d'estimer la présence de dégâts d'irradiation qui pourraient modifier

la proportion de Fe^{3+} , surtout pour les phyllosilicates formés lors de l'altération hydrothermale des chondrites carbonées (Garvie et al., 2004). Les mesures EELS ont été réalisées en collaboration avec A. Gloter du Laboratoire de Physique du Solide (Orsay, France) sur le NION USTEM 200, qui permet de travailler à des tensions d'accélération comprises entre 40 et 200 kV. Cet appareil est équipé d'un canon à émission à champ froid (Cold Field Emission Gun, CFEG) et d'un spectromètre EELS développé au sein du LPS permettant de réaliser de l'imagerie spectrale avec une vitesse d'acquisition et une sensibilité importantes. Il permet ainsi l'acquisition de spectres EELS en minimisant la dose d'électrons que subit l'échantillon, on parle alors de mesures réalisées en conditions « low dose » (si une zone a subi moins de $50 \text{ électrons/cm}^2$). Les spectres ont été traités en utilisant le logiciel Digital Micrograph. Ils ont tout d'abord été corrigés du background par une fonction linéaire. A partir des références présentées dans la figure 29 par combinaison linéaire, nous avons calculé un modèle du spectre mesuré à partir duquel il nous a été possible de déterminer un rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ (figure 30).

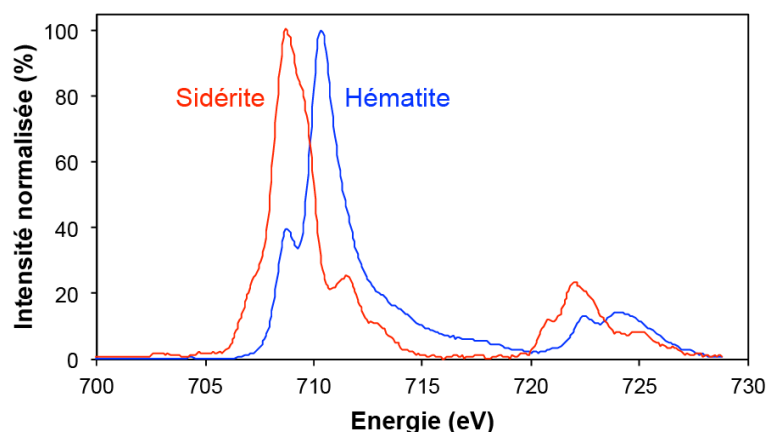


Figure 29 : Spectres de référence mesurés en EELS par A. Gloter. La sidérite est la référence Fe^{2+} et l'hématite la référence Fe^{3+} .

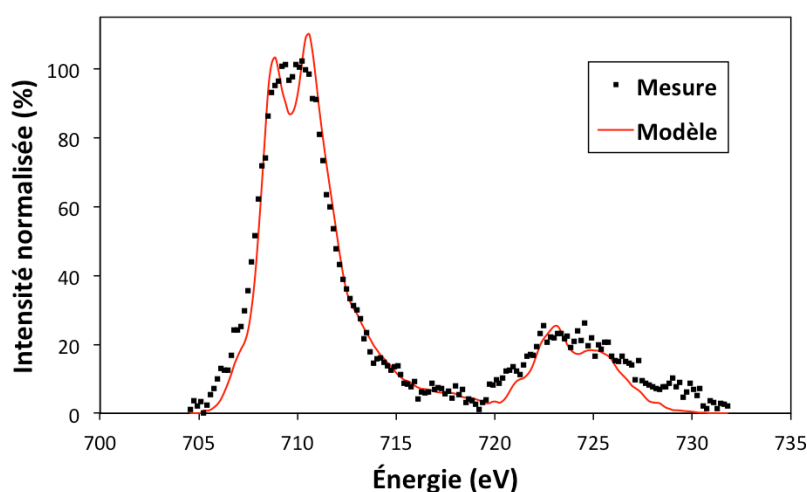


Figure 30 : Spectre mesuré en EELS sur une particule silicatée de l'expérience GRESP et le modèle obtenu par combinaison linéaire des deux références.

2.7 Outils de modélisation thermodynamique

L'approche expérimentale des problématiques abordées par cette thèse a été appuyée par l'utilisation d'outils de modélisation thermodynamique. Nous avons utilisé le programme TheriakDomino. Ce type de code permet de calculer quels minéraux se forment à l'équilibre pour une composition, une température et une pression fixées par l'utilisateur. Le fonctionnement de cet outil est détaillé par la suite dans le chapitre 5. Cela nous permet de produire des pseudo-sections décrivant les équilibres entre les assemblages stables en fonction de paramètres comme la pression ou la température. Afin d'appliquer cet outil aux processus d'altération dans les chondrites carbonées nous avons intégré un modèle de serpentines riches en fer dans les bases de données de Berman (1989) et Holland et Powell (1998). La finalité de la modélisation thermodynamique est de reproduire les assemblages observés dans les échantillons naturels (chondrites carbonées par exemple) mais aussi de prédire l'assemblage stable à l'équilibre pour les expériences d'altération hydrothermale présentées au chapitre 4.

En géologie, ce type de calcul est très utilisé dans le cadre de processus métamorphiques car ils permettent de quantifier le coût énergétique des processus impliqués dans les réactions afin de déterminer rapidement l'assemblage stable d'un milieu donné. Ce type de prédiction, couplé à une description fine de la paragenèse peut permettre de reconstituer les conditions ayant amené à la formation des phases observées. Ce type de technique a donc largement été utilisé afin de reconstituer le chemin pression-température suivi par certaines roches métamorphiques mais aussi pour définir des thermobaromètres efficaces. Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes principalement intéressés à des conditions de basses pression (< 300 bar) et température ($< 300^{\circ}\text{C}$). Dans ces cas là, il est rare que les roches ou les expériences de laboratoires atteignent l'équilibre, c'est à dire l'assemblage minéralogique stable, du fait des faibles vitesses de réaction. Il est néanmoins indispensable de connaître l'état vers lequel tend le système, ce qui est l'objectif des calculs thermodynamiques.

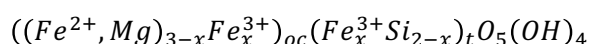
Chapitre 3 : Étude expérimentale de la formation des serpentines riches en fer

3.1 Introduction

Nous avons étudié la formation des serpentines riches en fer en effectuant une série de synthèses dans le système Fe^{2+} - Fe^{3+} -Mg-Si-O-H à partir de gels silicatés. Par cette étude, nous avons cherché à mieux comprendre la cinétique de précipitation des serpentines en fonction de leur composition. En effet, diverses observations effectuées dans des milieux terrestres ou extra-terrestres suggèrent la formation précoce de serpentines riches en fer, mais aucune étude expérimentale systématique n'avait été réalisée ce jour et, d'une manière générale, il existe peu d'études consacrées à la synthèse de serpentines riches en fer (Harder, 1978; Mizutani et al., 1991; Bloise et al., 2009). Nous présentons ici les résultats de cette étude combinant des expériences de synthèse, la caractérisation minéralogique des échantillons et l'étude de la cristalochimie du fer qu'ils contiennent.

3.2 Bilan des échantillons synthétisés

Le protocole de synthèse des échantillons étudiés dans ce chapitre est détaillé dans le chapitre 2. La liste des échantillons est précisée dans le Tableau 8. La composition de ces serpentines dans le système Fe-Si-Mg peut s'écrire de la manière suivante :



Ainsi l'évolution entre les pôles greenalite ($x=0$) et cronstedtite implique une substitution de Fe^{2+} par Fe^{3+} en site octaédrique (oc) couplée à la substitution, en site tétraédrique (t), de Si par Fe^{3+} . Ainsi, l'augmentation de la teneur en Fe^{3+} s'accompagne d'une augmentation du rapport Fe/Si.

Tableau 8 : Noms, compositions de départ et temps de décantation des échantillons synthétisés dans cette étude.

Noms des échantillons	Stœchiométrie initiale dans le système Fe ²⁺ -Fe ³⁺ -Si-Mg ^a	Temps de décantation (h) ^b
Système Fe-Si		
x=0	Fe ²⁺ ₃ Si ₂ (greenalite)	18
x=0.2	Fe ²⁺ _{2,8} Fe ³⁺ _{0,4} Si _{1,8}	12
x=0.5	Fe ²⁺ _{2,5} Fe ³⁺ _{1,5} Si _{1,5}	12
x=0.8 A	Fe ²⁺ _{2,8} Fe ³⁺ _{0,4} Si _{1,8}	12
x=0.8 B		12
x=1 A		12
x=1 B		65
x=1 C	Fe ²⁺ ₂ Fe ³⁺ ₂ Si (cronstedtite idéale)	89
Système Fe-Si-Mg		
x=0,5_Mg1.5	Mg _{1,5} Fe ²⁺ Fe ³⁺ Si _{1,5}	73
x=0 Mg1.5	Mg _{1,5} Fe ²⁺ _{1,5} Si ₂	65

^a Composition cationique normalisée à un total de 5.

^b Temps de décantation entre la synthèse du précipité et sa filtration (± 2 h).

Nos échantillons se classent en deux groupes principaux : d'un côté les précipités, issus de la co-précipitation du métasilicate de sodium et des sels de métaux à température ambiante, de l'autre, les produits d'une courte maturation hydrothermale à 60 °C pendant 6 jours, formés à partir des précipités $x=0.2$, $x=0.5$, $x=0.8A$, $x=1A$, $x=0.5_Mg1.5$ et $x=0_Mg1.5$.

3.3 Résultats

3.3.1 Composition élémentaire des échantillons

Les compositions moyennes des échantillons mesurés par microsonde électronique sont présentées dans les tableaux 9, 10 et 11. Comme présenté dans la figure 31, un léger déficit en Si, dû à un lessivage, est observé dans les échantillons ayant les rapports Fe/Si les plus faibles. Cette observation est une indication du fait que la précipitation n'est pas complète. Cet écart est en particulier visible pour la composition $x=0_Mg1.5$. Par ailleurs, les écart-types estimés pour le rapport Fe/Si de chaque échantillon sont élevés (0,23 en moyenne, voir tableaux 9 et 10), ce qui montre que ceux-ci présentent des hétérogénéités de composition significatives. Nos analyses par MEB, MET et STXM nous ont permis de mieux caractériser ces hétérogénéités. Enfin, l'efficacité de l'évaluation des sels est variable d'un échantillon à l'autre. Afin de mieux l'évaluer, nous avons présenté les compositions mesurées en nombres d'atomes normalisés à un total de 5 Si, Fe et Mg. Comme on peut le voir dans le tableau 11, l'excédent d'éléments tels que S, Na et Cl est généralement inférieur ou égal à 0,1 sauf dans les cas des précipités $x=0.8A$, $x=0.2$ et les précipités et produits magnésiens. Le milieu réactionnel est donc complexe, en particulier pour ces derniers échantillons, dans lesquels ont pu se former divers composés (sulfates, phyllosilicates) autres que des serpentines. En effectuant des analyses MEB-EDS, nous avons par exemple constaté que les concentrations de Mg et S (évaluée à 0,14 S pour 5 Si+Fe+Mg) du précipité $x=0.5_Mg1.5$ étaient corrélées, ce qui pourrait être expliqué par la formation de sulfates de magnésium. Par ailleurs, le milieu réactionnel des échantillons les plus riches en Na, comme les précipités $x=0.8A$ et $x=0.2$, est propice à la formation de smectites ferrières, telles que celles qui ont été synthétisées par Decarreau et Bonnin (1986) ou Decarreau et al. (2008). En conclusion, les échantillons les plus intéressants dans le cadre de cette étude, car ce sont ceux pour lesquels l'évacuation des sels a été la plus efficace, sont les échantillons de composition $x=1$, $x=0.8B$, $x=0.5$ et $x=0$.

Tableau 9 : Compositions moyennes des échantillons synthétiques, mesurées par microsonde électronique

	x=1 (cronstedtite idéale)								x=0.8						x=0.5			
	Prec. A		Prec. B		Prec. C		Prod. A		Prec. A		Prec. B		Prod. A		Prec.		Prod.	
n	221		47		42		218		45		188		37		14		148	
	Moy. wt.%	σ	Moy. wt.%	σ	Moy. wt.%	σ	Moy. wt.%	σ	Moy. wt.%	σ	Moy. wt.%	σ	Moy. wt.%	σ	Moy. wt.%	σ	Moy. wt.%	σ
FeO	67,95	0,85	67,39	0,83	67,65	1,02	69,23	1,17	64,07	1,24	63,07	1,11	66,76	1,07	59,97	0,47	61,86	2,62
SiO ₂	14,99	1,03	14,25	1,08	14,24	1,32	15,00	1,26	16,96	1,61	17,77	1,11	18,72	0,89	21,49	0,58	23,95	3,28
MgO	0,04	0,01	0,05	0,03	0,05	0,05	0,04	0,01	0,04	0,01	0,04	0,07	0,04	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01
Al ₂ O ₃	0,09	0,07	0,06	0,05	0,07	0,06	0,07	0,06	0,09	0,09	0,07	0,06	0,05	0,03	0,03	0,01	0,05	0,04
SO ₂	0,61	0,06	0,72	0,07	0,88	0,20	0,48	0,08	1,27	0,17	1,09	0,07	0,57	0,24	1,15	0,20	1,01	0,15
Na ₂ O	0,52	0,05	0,37	0,07	0,21	0,18	0,26	0,05	1,97	0,36	0,84	0,11	0,11	0,03	0,39	0,14	0,18	0,07
Cl	0,10	0,02	0,13	0,03	-	-	-	-	0,05	0,01	0,06	0,01	-	-	-	-	-	-
MnO	0,02	0,02	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,03	0,02
Total	84,32	0,89	83,00	1,44	83,23	1,37	85,17	1,03	84,47	1,20	82,98	0,52	86,34	0,74	83,12	0,60	87,16	1,88
	Moy. at.%	σ	Moy. at.%	σ	Moy. at.%	σ	Moy. at.%	σ	Moy. at.%	σ	Moy. at.%	σ	Moy. at.%	σ	Moy. at.%	σ	Moy. at.%	σ
O	54,60	0,26	54,51	0,25	54,70	0,36	54,62	0,33	54,83	0,42	55,43	0,25	55,61	0,19	57,36	0,10	56,87	0,65
Fe	34,99	0,74	35,42	0,71	35,55	1,12	35,45	0,95	31,94	1,09	32,01	0,88	32,81	0,57	28,61	0,35	28,95	1,93
Si	9,22	0,52	8,94	0,50	8,88	0,74	9,17	0,65	10,09	0,80	10,78	0,56	11,00	0,48	12,86	0,24	13,33	1,31
Mg	0,04	0,01	0,04	0,03	0,05	0,05	0,04	0,01	0,04	0,01	0,04	0,06	0,04	0,01	0,00	0,01	0,03	0,01
Al	0,07	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,06	0,06	0,05	0,04	0,04	0,02	0,02	0,01	0,03	0,03
S	0,35	0,04	0,42	0,04	0,62	0,08	0,28	0,05	0,71	0,10	0,00	0,10	0,32	0,13	0,65	0,11	0,53	0,08
Na	0,62	0,06	0,46	0,09	0,04	0,03	0,31	0,06	2,27	0,41	0,62	0,04	0,13	0,03	0,45	0,16	0,20	0,08
Cl	0,10	0,02	0,14	0,04	0,10	0,03	-	-	0,05	0,01	0,07	0,01	-	-	-	-	-	-
Mn	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
Fe/Si	3,80	0,33	3,96	0,31	4,00	0,40	3,87	0,46	3,17	0,40	2,97	0,25	2,98	0,21	2,22	0,30	2,17	0,33
<i>Fe/Si nominal</i>	<i>4</i>	<i>-</i>	<i>4</i>	<i>-</i>	<i>4</i>	<i>-</i>	<i>4</i>	<i>-</i>	<i>3,17</i>	<i>-</i>	<i>3,17</i>	<i>-</i>	<i>3,17</i>	<i>-</i>	<i>2,33</i>	<i>-</i>	<i>2,33</i>	<i>-</i>
Mg/Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>Mg/Si nominal</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>
Al/Si	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>Al/Si nominal</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>	<i>0</i>	<i>-</i>

n : nombre de mesures répétées sur un même échantillon.

Moy. wt.% : compositions massiques moyennes calculées sur n mesures.

Moy. at.% : compositions atomiques moyennes normalisée à 100 % sur une base anhydre calculées sur n mesures.

σ : Ecart-type calculé à partir de mesures répétées (n).

Prec. : Précipité à température ambiante

Prod : Produit hydrothermal 6 j 60 °C

Tableau 10 : Compositions moyennes des échantillons synthétiques, mesurées par microsonde électronique (suite)

	x=0,2				x=0		x=0.5_Mg1.5				x=0_Mg1.5			
	Prec.		Prod.		Prec.		Prec.		Prod.		Prec.		Prod.	
n	208		54		59		61		92		45		26	
	Moy. wt.%	Σ	Moy. wt.%	σ	Moy. wt.%	σ	Moy. wt.%	σ	Moy. wt.%	σ	Moy. wt.%	σ	Moy. wt.%	σ
FeO	57,72	1,65	60,94	2,11	54,87	2,68	39,83	1,07	39,51	2,33	32,74	1,97	30,32	3,93
SiO ₂	40,99	1,26	29,12	2,51	28,98	3,49	24,26	0,69	23,22	3,59	32,08	7,62	27,71	7,87
MgO	0,05	0,09	0,16	0,04	0,39	0,25	14,13	0,73	11,95	1,18	14,48	1,28	12,19	2,51
Al ₂ O ₃	0,31	0,40	0,35	0,38	0,09	0,09	0,10	0,10	0,04	0,09	0,08	0,97	1,05	2,36
SO ₂	0,22	0,03	0,82	0,12	0,81	0,26	2,41	0,24	2,24	0,82	1,44	0,02	1,39	0,81
Na ₂ O	0,70	0,06	0,62	0,08	0,10	0,05	0,13	0,02	0,13	0,05	0,32	0,10	0,32	0,32
Cl			-	-	-	-	0,03	0,01	0,02	0,01	0,03	0,02	0,01	0,03
MnO	0,02	0,02	0,03	0,02	0,06	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01
Total	82,86	0,81	92,14	1,04	86,03	2,08	80,97	1,29	83,81	0,00	81,27	2,13	83,23	2,56
	Moy. at.%	Σ	Moy. at.%	σ	Moy. at.%	σ	Moy. at.%	σ	Moy. at.%	σ	Moy. at.%	σ	Moy. at.%	σ
O	57,20	0,21	56,45	0,43	58,14	0,44	56,95	0,23	56,91	0,37	58,16	0,46	58,04	0,92
Fe	25,95	0,74	27,10	1,47	24,92	1,33	17,61	0,55	17,94	1,15	14,14	1,89	13,77	1,95
Si	14,69	0,45	14,65	0,96	15,93	0,85	12,73	0,46	12,76	0,87	15,79	0,97	15,23	1,92
Mg	0,04	0,07	0,00	0,00	0,36	0,26	11,23	0,63	11,03	1,22	10,75	1,07	11,25	2,61
Al	0,13	0,17	0,20	0,21	0,05	0,05	0,08	0,12	0,02	0,05	0,04	0,03	0,58	1,31
S	0,45	0,07	0,38	0,06	0,41	0,13	1,20	0,12	1,14	0,41	0,70	0,12	0,70	0,40
Na	1,45	0,13	0,63	0,07	0,11	0,04	0,13	0,02	0,14	0,04	0,35	0,13	0,35	0,25
Cl	-	-	-	-	-	-	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02
Mn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe/Si	1,77	0,11	1,85	0,24	1,57	0,18	1,38	0,04	1,41	0,09	0,90	0,12	0,90	0,13
<i>Fe/Si nominal</i>	<i>1,78</i>	-	<i>1,78</i>	-	<i>1,50</i>	-	<i>1,33</i>	-	<i>1,33</i>	-	<i>0,75</i>	-	<i>0,75</i>	-
Mg/Si	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,88	0,05	0,86	0,10	0,68	0,07	0,74	0,17
<i>Mg/Si nominal</i>	<i>0</i>	-	<i>0</i>	-	<i>0</i>	-	<i>1</i>	-	<i>1</i>	-	<i>0,75</i>	-	<i>0,75</i>	-
Al/Si	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,09
<i>Al/Si nominal</i>	<i>0</i>	-	<i>0</i>	-	<i>0</i>	-	<i>0</i>	-	<i>0</i>	-	<i>0</i>	-	<i>0</i>	-

Tableau 11 : Composition des échantillons synthétiques présentée en nombres d'éléments pour $n_{Si}+n_{Fe}=5$ ou $n_{Si}+n_{Fe}+n_{Mg}=5$

	x=1 (cronstedtite idéale)				x=0.8			x=0.5	
	Prec. A	Prec. B	Prec. C	Prod. A	Prec. A	Prec. B	Prod. A	Prec.	Prod.
n	221	47	42	218	45	188	37	14	148
<i>Nombre de cations pour (Si+Fe)=5</i>									
Fe	3,96	3,99	4,00	3,97	3,80	3,74	3,74	3,45	3,42
Si	1,04	1,01	1,00	1,03	1,20	1,26	1,26	1,55	1,58
Mg	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
S	0,04	0,05	0,07	0,03	0,08	0,00	0,04	0,08	0,06
Na	0,07	0,05	0,00	0,03	0,27	0,07	0,01	0,05	0,02
Cl	0,01	0,02	0,01	-	0,01	0,01	-	-	-
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	5,12	5,11	5,09	5,08	5,37	5,08	5,06	5,14	5,09

	x=0.2		x=0	x=0.5_Mg1.5		x=0_Mg1.5	
	Prec.	Prod.	Prec.	Prec.	Prod.	Prec.	Prod.
n	208	54	59	61	92	45	26
<i>Nombre de cations pour (Si+Fe) =5 ou (Mg+Fe+Si)=5</i>							
Fe	3,19	3,25	3,05	2,12	2,15	1,74	1,71
Si	1,81	1,75	1,95	1,53	1,53	1,94	1,89
Mg	0,00	0,00	0,04	1,35	1,32	1,32	1,40
Al	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,07
S	0,06	0,05	0,05	0,14	0,14	0,09	0,09
Na	0,18	0,08	0,01	0,02	0,02	0,04	0,04
Cl	-	-	-	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	5,25	5,14	5,11	5,17	5,16	5,13	5,20

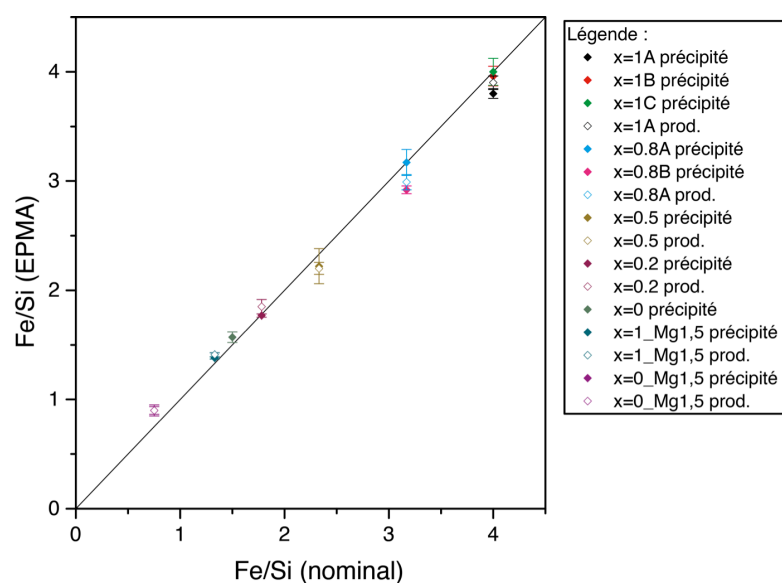


Figure 31 : Rapports molaires Fe/Si moyens mesurés par microsonde électronique en fonction de leurs rapports Fe/Si nominaux respectifs. Les précipités et les produits hydrothermaux (6 j, 60 °C) sont représentés par des losanges pleins et vides, respectivement.

3.3.2 Étude par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de poudre des échantillons sont présentés sur les figures 32 à 35. La figure 32 est une figure d'ensemble qui permet d'apprécier les principales caractéristiques des échantillons. Nous observons que le diffractogramme du produit hydrothermal de composition stœchiométrique initiale de cronstedtite idéale ($x=1A$) est prédominé par des serpentines riches en fer mal cristallisées. Les précipités présentés sur la figure 32 de composition initiale intermédiaire entre cronstedtite et greenalite ont des temps de maturation voisins (12h ou 18h pour $x=0$). Leurs diffractogrammes, à l'exception de celui du précipité de $x=0$, sont prédominés par des serpentines riches en fer de cristallinité plus basse. Une évolution est observée pour ces précipités, pour x croissant de 0.2 à 1, consistant en un affinement relatif des pics, et un déplacement de la position de la réflexion basale (001) depuis des valeurs $> 0.7nm$ vers une valeur voisine de $0.71nm$, qui est la valeur de la cronstedtite (figure 33). Le précipité $x=0$ (temps de maturation de 18h), et les précipités (temps de maturation $> 60h$) et produits magnésiens sont quant à eux quasiment amorphes. Pour les compositions $x=0$ (avec ou sans Mg), aucun pic de Bragg n'est observé vers $0.7nm$: la DRX n'indique aucune trace de serpentines, même peu cristallisées, dans ces échantillons. Si nous comparons maintenant les diffractogrammes des trois précipités de composition $x=1$ (figure 34), nous observons que le précipité $x=1C$ obtenu après un temps de maturation de 89h est caractérisé par une majorité de goethite, et une serpentine très mal cristallisée, alors que précipité $x=1B$ ($t=65h$) présente de caractéristiques analogues à $x=1A$ (figures 32 et 34). La composition des trois précipités est voisine, et nous n'avons pas mesuré d'augmentation significative de la teneur en O_2 dans la boîte à gants pendant l'expérience, ce résultat est donc difficile à interpréter, et il s'agit donc peut-être d'une oxydation par l'eau, favorisée par le pH élevé du milieu réactionnel (≈ 11).

Concernant les phases mineures détectées par DRX, le précipité $x=0_Mg1.5$ contient un faible pourcentage de brucite. Par ailleurs, les diffractogrammes présentent tous un large pic aux bas angles 2θ (flèche sur la figure 32, figure 33) correspondant à des distances allant de $1.7nm$ à $1.5nm$, bien que ce pic soit très peu marqué dans $x=1$, et éventuellement un épaulement à plus bas angle ($x=0$, $1.2nm$). La distance d'environ $1.5nm$ mesurée pour le précipité $x=0.8A$ est compatible avec la réflexion basale (001) d'une smectite, alors que les distances inter-réticulaires plus élevées seraient plutôt caractéristiques d'un interstratifié, smectite-serpentine par exemple. Les teneurs résiduelles des échantillons en Na ont donc bien pu conduire à la formation de smectite ferrique mal cristallisée, en particulier de smectite de basse charge (Decarreau et Bonnin, 1986), éventuellement interstratifiée avec une serpentine. Le précipité $x=1A$ et le produit associé paraissent néanmoins quasiment exempts de ce type de phase.

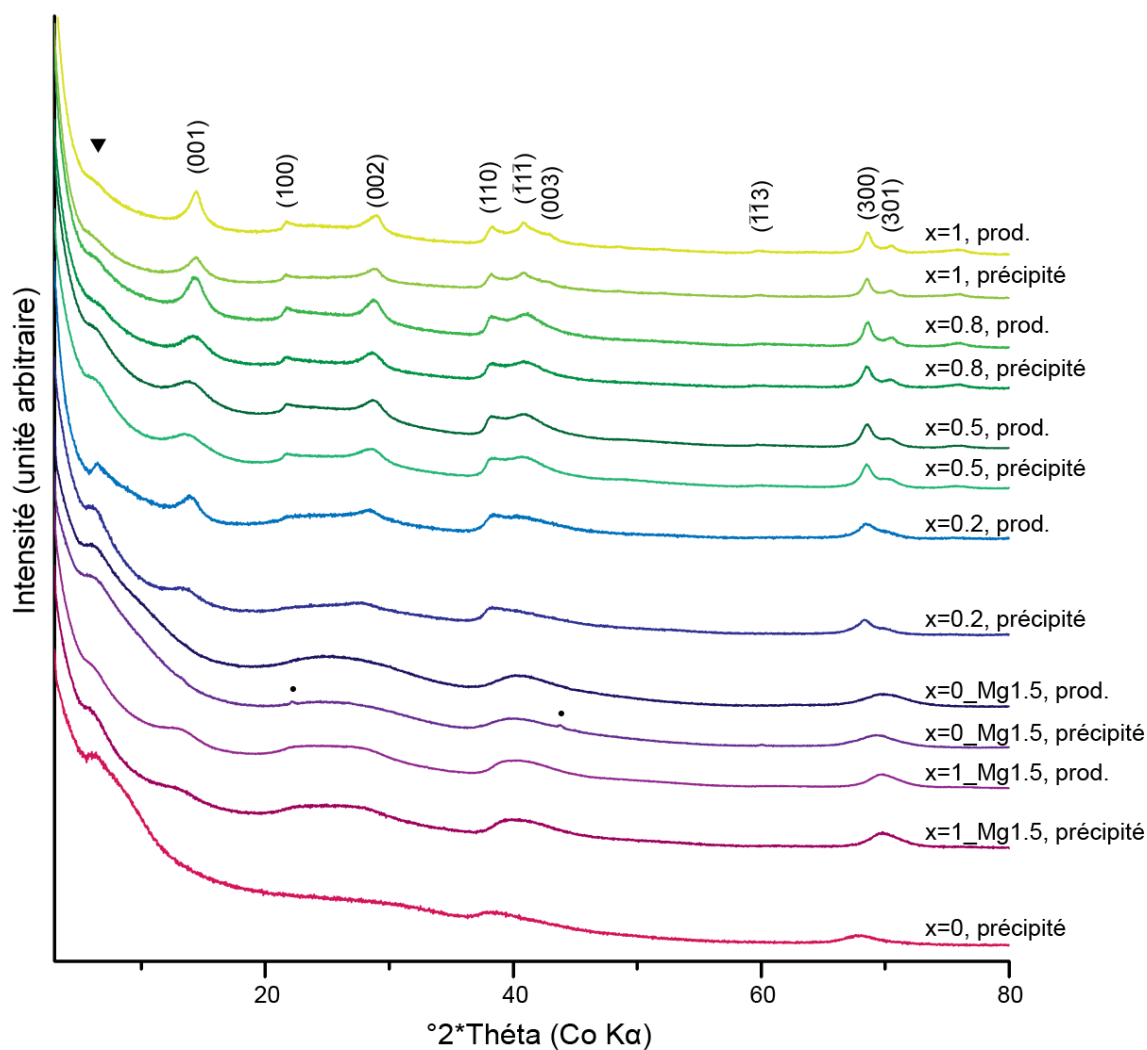


Figure 32 : Diffractogrammes de poudre des précipités utilisés pour élaborer les produits (pour $x=0.8$ et $x=1$; il s'agit des précipités A), et des produits. Indexation du produit $x=1$: cronstedtite. Points au dessus du diffractogramme $x=0_Mg1.5$: brucite. Le signal du capillaire est maximal entre 20° et 30° 2θ (voir le chapitre 2).

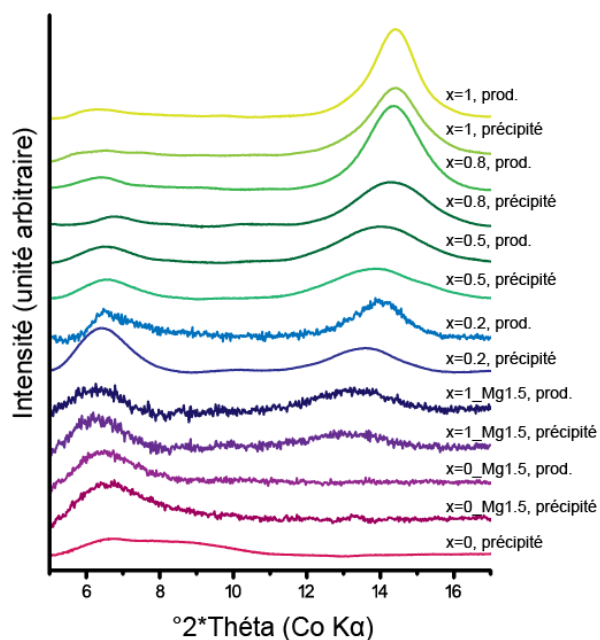


Figure 33 : Zoom de la Figure 2 aux bas angles 2θ (Co K- α).

Enfin, une légère augmentation de la cristallinité des produits $x=0.2$ à 1 par comparaison aux précipités initiaux est suggérée par un léger affinement des pics correspondant aux plans basaux (001) des serpentines, et une légère augmentation des distances inter-réticulaires correspondantes (figure 33). Aucune évolution n'est en revanche observée pour les échantillons magnésiens.

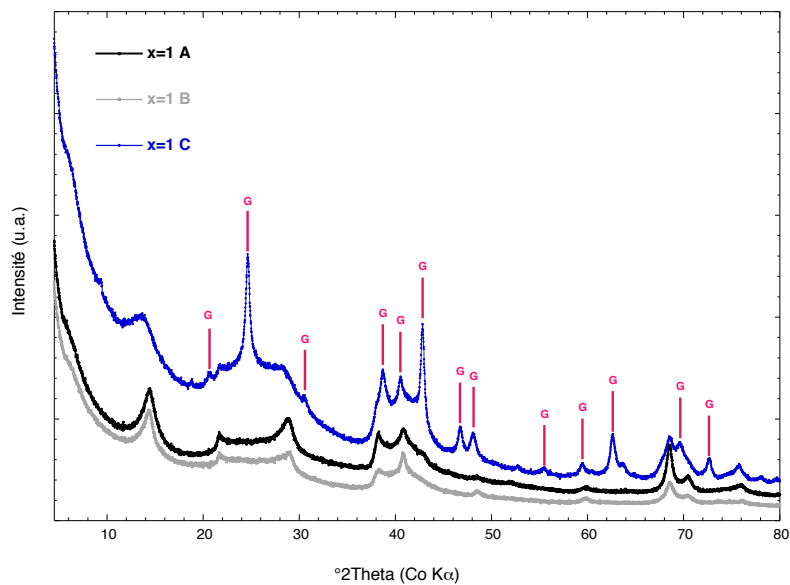


Figure 34 : Diffractogrammes de poudres des précipité $x=1A$, B et C. G : goethite.

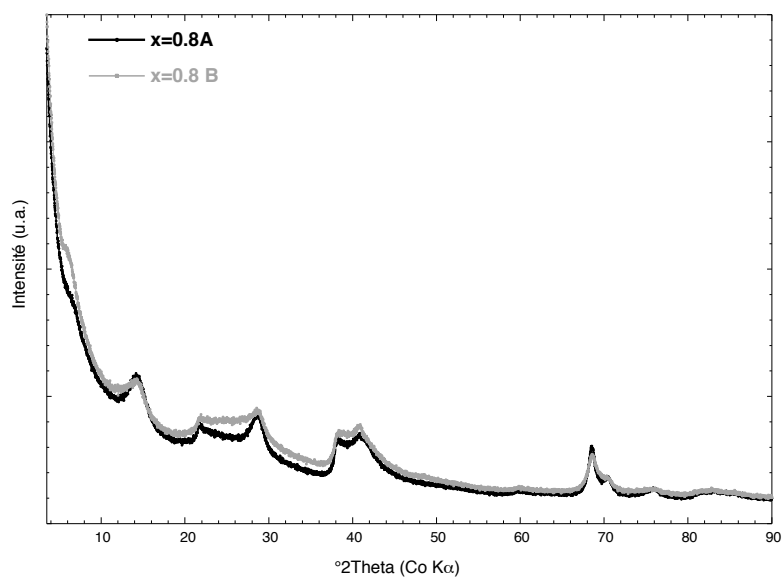


Figure 35 : Diffractogrammes de poudres des précipités $x=0,8$ A et B.

3.3.3 Analyses et observations par microscopie électronique des échantillons synthétiques

Par MEB, nous avons observé que les échantillons se présentent sous la forme d'agrégats, au sein desquels se sont formés des feuillets, témoins d'une amorce de la cristallisation. D'abondants feuillets, d'épaisseur nanométrique et de dimensions infra-micrométriques ont été observés dans le précipité $x=1A$ (figure 36). D'abondantes sphérules ont également été observées, dans les précipités $x=0.5$ et $x=1$ et dans le produit $x=0.5$, avec des tailles allant de 100 nm à 2 μm (précipité $x=0.5$, figure 36c).

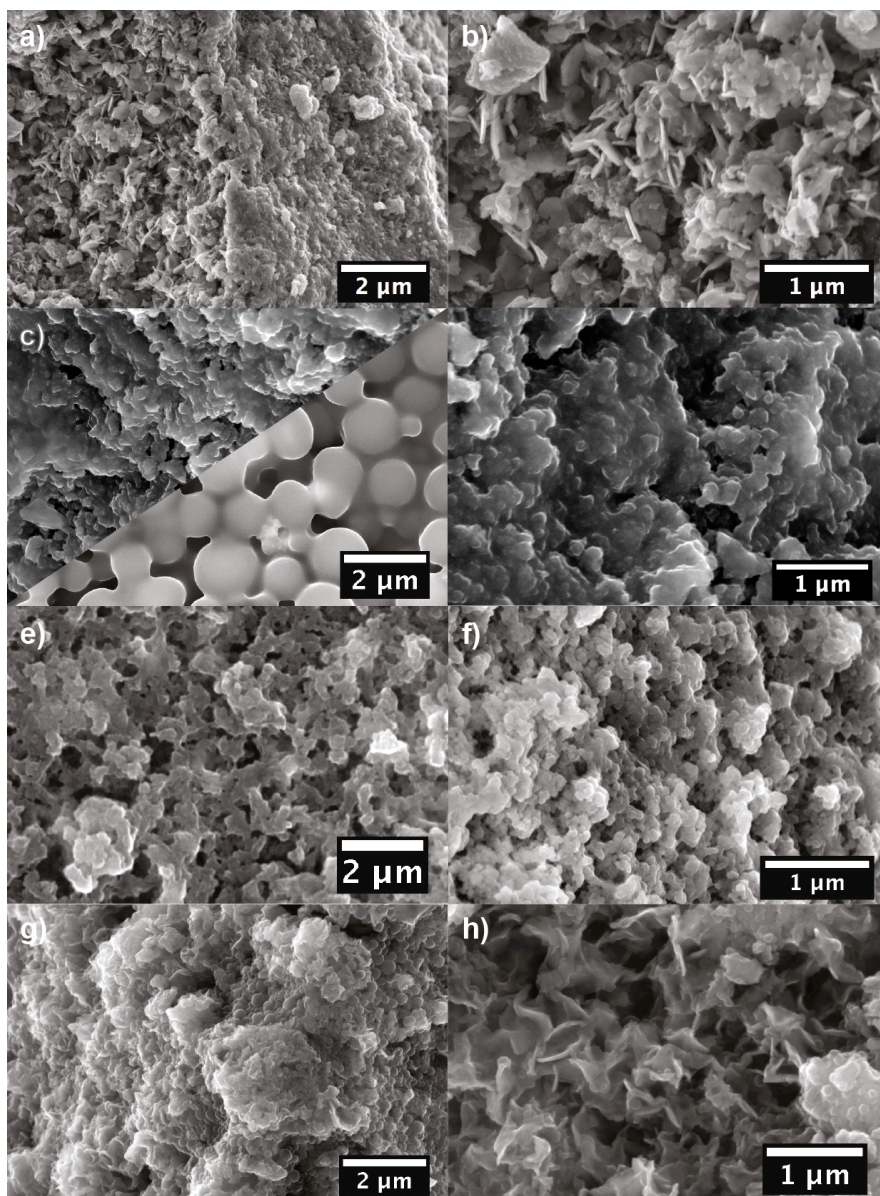


Figure 36 : Images MEB en électrons secondaires des précipités $x=1A$ (a, b), $x=0,5$ (c, d), $x=0$ (e, f) et du produit hydrothermal $x=0,5$ (g, h). Les deux images de la figure (c) sont représentées à la même échelle ; l'image du haut est représentative de l'ensemble de l'échantillon, celle du bas, une zone riche en sphérules.

Nous avons observé par MET les précipités $x=0$, $x=0.2$, $x=0.8B$ et $x=1A$ ainsi que le produit $x=1$. Des particules cristallisées ont été observées dans tous les échantillons étudiés hormis $x=0$ (figure 37), confirmant la nature principalement amorphe de ce précipité. Parmi les phases cristallines, deux particules de cronstedtite ont été analysées dans le précipité $x=1$ (voir l'exemple figure 37 (a) et (f)). Nous avons aussi observé localement la formation de magnétite, qui n'avait été détectée par DRX. Par ailleurs, nous avons observé une sphérule analogue à celles que nous avons étudiées par MEB dans le même précipité. L'analyse SAED de la sphérule a montré son caractère nano-cristallin. Néanmoins, sa fragilité sous le faisceau d'électrons n'a pas permis son identification.

Pour conclure, l'analyse par microscopie électronique confirme la cristallisation partielle de serpentines riches en fer dans l'échantillon de stœchiométrie initiale de cronstedtite idéale, précipité à température ambiante, et le caractère amorphe du précipité de stœchiométrie initiale de greenalite.

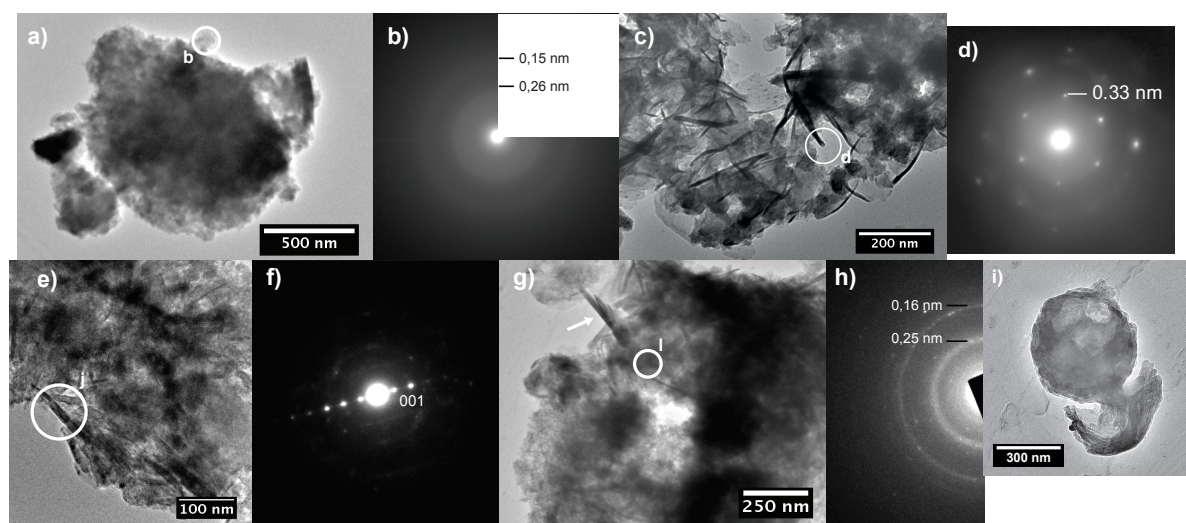


Figure 37 : Données acquises par MET sur des échantillons synthétiques. (a) Image MET d'une particule de précipité $x=0$. Le cercle blanc représente la zone étudiée par la SAED présentée dans la figure (b). (c) Image MET d'une particule de précipité $x=0.2$. Le cercle blanc représente la zone étudiée par SAED - figure (d), la phase n'a pas pu être identifiée. (e) Image MET d'une particule de précipité $x=1$. Le cercle blanc représente la zone étudiée par la SAED présentée dans la figure (f). La distance mesurée est cohérente avec la distance basale d'une serpentine. (g) Image MET d'un agrégat du produit hydrothermal $x=1$. Le cercle blanc représente la zone étudiée par la SAED présentée dans la figure (h). Les distances mesurées, communes à de nombreux minéraux, n'ont pas permis l'identification de la phase. (m) Image MET d'une sphérule nano-cristalline du précipité $x=1$.

3.3.4 Étude de la valence et de la distribution de site du fer dans les échantillons synthétiques

3.3.4.1 Spectrométrie Mössbauer en transmission

La spectroscopie Mössbauer a été utilisée pour estimer l'état de valence et la distribution de site du fer dans plusieurs précipités et produits. Nous avons mesuré les spectres Mössbauer d'un échantillon de référence de cronstedtite provenant de la mine de Salsigne, et de trois paires précipité-produit hydrothermal ($x=0.2$, $x=0.8A$ et $x=1A$) à température ambiante et à 77 K. Plusieurs échantillons ont également été étudiés à plus basse afin de mieux comprendre leur minéralogie, les précipités $x=1A$, $x=0.8A$ et les produits hydrothermaux $x=0.8$, $x=0.2$. Les paramètres hyperfins estimés pour les échantillons sont présentés sur les tableaux 11 à 13 et sur la figure 38. Dans le précipité $x = 0.8A$, et à la différence du précipité 0.8B, nous avons observé une mise en ordre magnétique à partir de 77K (tableau 13). Ceci pourrait provenir d'oxydes ou d'hydroxydes de fer nano-cristallisés, qui n'ont pas été détectés par DRX, probablement du fait même de leur faible cristallinité. Le produit $x=0.8$, obtenu par maturation hydrothermale et le précipité $x=1$ présentent quant à eux mise en ordre magnétique à des températures plus basses (respectivement 18 K et 8 K), ce qui est compatible avec une prédominance de phyllosilicates riches fer. Enfin, nous n'avons pas observé la présence de sextet magnétique dans le produit $x=0.2$ à 16 K.

La plupart des spectres de Mössbauer obtenus à température ambiante et à 77 K ont été ajustés en utilisant quatre doublets (tableaux 12 et 13). Nous avons obtenu un ajustement satisfaisant des données expérimentales, comme le montre l'exemple de la figure 38b, mais étant donné le rapport signal sur bruit élevé, nous ne pouvons pas exclure des modèles avec plus de quatre composantes paramagnétiques. Nous avons basé notre interprétation sur l'analyse des spectres acquis à 77 K, qui présentent de meilleurs rapports signal sur bruit. Un autre avantage de la température de l'azote liquide est qu'il a été montré précédemment que du fait de transferts de charge entre Fe^{2+} et du Fe^{3+} octaédriques dans la cronstedtite au-dessus de 100 K, les contributions des deux cations sont difficiles à séparer à $T > 100$ K (Coey et al., 1989). Une étude de spectroscopie Mössbauer (77K) de la cronstedtite provenant des mines de Wheal Jane et de Příbram montre les contributions de quatre composantes, deux pour Fe^{2+} en position octaédrique, dont l'origine n'est pas bien comprise car la diffraction de mono-cristaux n'indique qu'un type de site octaédrique dans ce minéral (Hybler et al., 2000), et par la présence de deux types de sites pour Fe^{3+} , qui correspondraient aux sites tétraédriques et octaédriques (Coey et al., 1989). L'analyse du spectre de référence de la cronstedtite de Salsigne, mesuré dans cette étude à 77K, montre une distribution de site analogue, avec des paramètres hyperfins semblables pour Fe^{3+} et légèrement différents pour Fe^{2+} (tableaux 12 et 13, figure 38). Bien qu'aucune donnée de Mössbauer n'ait été acquise jusqu'à présent pour la cronstedtite de la mine de

Salsigne, la cristallographie de cet échantillon a été étudiée précédemment par diffraction de monocristaux et STXM-XANES aux seuils $L_{2,3}$ du fer. Le rapport Fe^{3+}/Fe_{tot} a été estimé à $45 \% \pm 15 \%$ et le rapport $^{IV}Fe^{3+}/Fe_{tot}$ à environ 21% (Elmaleh et al., 2012, 2015). Les résultats de l'étude Mössbauer réalisée ici indiquent $Fe^{3+}/Fe_{tot} = 46 \% \pm 5 \%$, en bon accord avec ces données, et environ 28% de Fe^{3+} en position tétraédrique. Cette dernière valeur paraît surestimée. Néanmoins, nous avons vu au chapitre 2 que l'incertitude sur la distribution de site étant élevée, et difficile à évaluer, nous considérons ces estimations comme semi-quantitatives.

Les paramètres hyperfins obtenus à 77 K par l'ajustement des spectres obtenus sur des échantillons synthétiques sont représentés sur la figure 38a. Tout d'abord, la dispersion des données peut être partiellement expliquée par l'incertitude sur l'estimation des paramètres hyperfins et non seulement par des variations de la cristallographie du Fe dans les échantillons. Deux grands groupes de paramètres hyperfins peuvent être distingués dans la figure 38a, qui correspondent, d'après leur comparaison aux valeurs de la littérature (figure 38c) aux contributions de Fe^{2+} et de Fe^{3+} aux spectres Mössbauer. Les estimations de l'état de valence et de la distribution de sites de Fe dans les échantillons sont présentées sur les tableaux 12 et 13. Pour le précipité $x=1$, nous estimons un rapport Fe^{3+}/Fe_{tot} de $55 \% \pm 5 \%$, avec environ 23% de Fe^{3+} en position tétraédrique. Son produit hydrothermal montre un Fe^{3+}/Fe_{tot} de 46% et environ 31% de $^{IV}Fe^{3+}$. La valence du fer du précipité et du produit sont donc significativement différentes $\pm 5\%$, et il est surprenant d'obtenir un précipité plus réduit par chauffage. L'hypothèse la plus vraisemblable est que le précipité ait subi une légère oxydation lors de la préparation, ou pendant l'introduction dans le spectromètre.

Pour le précipité $x=1$, les résultats sont, aux incertitudes près, en bon accord avec les valeurs de valence et de distribution de site de la cronstedtite idéale. Nous observons que tous les autres échantillons ont des rapports Fe^{3+}/Fe_{tot} plus élevés que leur valeur initiale, avec des différences significatives pour différents échantillons de même composition nominale. Les précipités $x=0.2A$ et B semblent être les plus oxydés. Deux hypothèses peuvent être avancées : soit les précipités, très sensibles à l'oxydation, ont été oxydés lors de la préparation des échantillons ou lors des mesures, soit l'oxydation s'est produite pendant la précipitation.

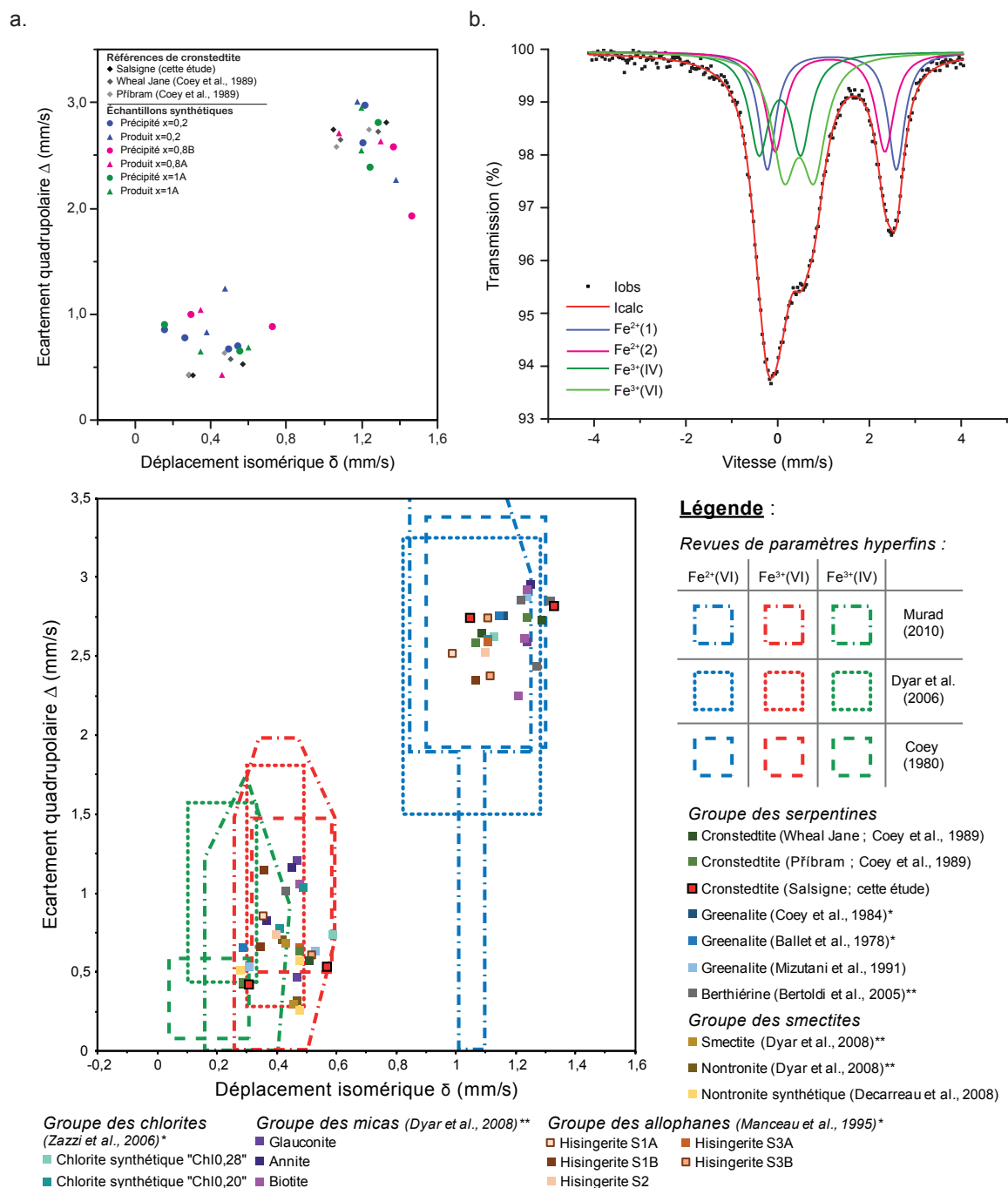


Figure 38 : Données de spectrométrie Mössbauer. (a) Paramètres hyperfins obtenus pour des références de cronstedtite provenant des mines de Salsigne (cette étude), Wheal Jane et Příbram (Coey et al., 1989) et de trois couples précipité-produit (compositions $x=0.2$, $x=0.8$ et $x=1$) estimés à 77K. (b) Spectre Mössbauer du précipité $x=1$ mesuré à 77K, ainsi que les quatre composantes lorentziennes utilisées pour reproduire les données expérimentales. (c) Paramètres hyperfins pour une sélection de phases lamellaires et paramètres hyperfins donnés dans la littérature pour les sites de Fe^{2+} et de Fe^{3+} en sites octaédriques et tétraédriques.

Tableau 11 : Paramètres hyperfins estimés à partir de spectres Mössbauer mesurés à température ambiante pour des références de cronstedtite et des échantillons synthétisés dans cette étude. δ : déplacement isomérique. Δ : écart quadripolaire. I : proportion relative des sites du fer.

Échantillons	Sites	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	I (%)	Fe ³⁺ /Fe _{tot} (%)
Références de cronstedtite					
Cronstedtite, Kisbanya (Mackenzie et al., 1981)	Fe ²⁺	1,21	2,23	-	-
	Fe ³⁺ (IV)	0,23	0,52	-	
	Fe ³⁺ (VI)	0,69	0,79	-	
Cronstedtite, Kisbanya (Taylor et al., 1968)	Fe ²⁺	1,25	1,7	-	-
	Fe ³⁺ (IV)	0,45	0,9	-	
	Fe ³⁺ (VI)	0,45	0,6	-	
Échantillons synthétiques (cette étude)					
Produit hydrothermal x=1A	Fe ²⁺ (1)	1,16	2,17	35	54%
	Fe ²⁺ (2)	0,81	1,88	12	
	Fe ³⁺ (IV)	0,20	0,74	31	
	Fe ³⁺ (VI)	0,56	0,56	23	
Produit hydrothermal x=1B	Fe ²⁺ (1)	1,19	2,14	28	61%
	Fe ²⁺ (2)	1,03	1,57	11	
	Fe ³⁺ (IV)	0,25	0,62	39	
	Fe ³⁺ (VI)	0,32	1,09	22	
Précipité x=1A	Fe ²⁺ (1)	1,24	2,13	24	62%
	Fe ²⁺ (2)	0,99	1,99	4	
	Fe ³⁺ (IV)	0,2	0,7	28	
	Fe ³⁺ (VI)	0,42	0,81	34	
Produit hydrothermal x=0,8A	Fe ²⁺ (1)	1,11	2,48	11	62%
	Fe ²⁺ (2)	1,31	2,61	27	
	Fe ³⁺ (IV)	-0,12	0,23	16	
	Fe ³⁺ (VI)	0,4	0,63	46	
Précipité x=0,8B	Fe ²⁺ (1)	1,16	2,21	29	58%
	Fe ²⁺ (2)	1,15	1,5	12	
	Fe ³⁺ (IV)	0,12	0,8	23	
	Fe ³⁺ (VI)	0,37	0,87	35	
Produit hydrothermal x=0,2	Fe ²⁺ (1)	1,08	2,68	20	47%
	Fe ²⁺ (2)	1,03	2,28	33	
	Fe ³⁺ (IV)	0,35	0,64	31	
	Fe ³⁺ (VI)	0,61	0,68	16	
Précipité x=0,2	Fe ²⁺ (1)	1,11	2,07	34	37%
	Fe ²⁺ (2)	1,12	2,56	29	
	Fe ³⁺ (IV)	0,05	0,8	6	
	Fe ³⁺ (VI)	0,36	0,73	31	

Tableau 12 : paramètres hyperfins estimés à partir de spectres Mössbauer mesurés à 77K pour des références de cronstedtite et des échantillons synthétisés dans cette étude. δ : déplacement isomérique. Δ : écart quadrupolaire. I : proportion relative des sites du fer.

Échantillons	Sites	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	I (%)	Fe ³⁺ /Fe _{tot} (%)
Références de cronstedtite					
Cronstedtite, Příbram (Coey et al., 1989)	Fe ²⁺ (1)	1,24	2,74	20	46%
	Fe ²⁺ (2)	1,07	2,58	32	
	Fe ³⁺ (IV)	0,29	0,43	36	
	Fe ³⁺ (VI)	0,48	0,63	10	
Cronstedtite, Wheal Jane (Coey et al., 1989)	Fe ²⁺ (1)	1,29	2,72	21	46%
	Fe ²⁺ (2)	1,09	2,64	32	
	Fe ³⁺ (IV)	0,29	0,42	36	
	Fe ³⁺ (VI)	0,51	0,57	10	
Cronstedtite, Salsigne (Cette étude)	Fe ²⁺ (1)	1,05	2,74	28	46%
	Fe ²⁺ (2)	1,33	2,81	26	
	Fe ³⁺ (IV)	0,31	0,42	28	
	Fe ³⁺ (VI)	0,57	0,53	18	
Échantillons synthétiques (cette étude)					
Produit hydrothermal x=1A	Fe ²⁺ (1)	1,14	3,03	12	46%
	Fe ²⁺ (2)	1,19	2,72	42	
	Fe ³⁺ (IV)	0,29	0,53	20	
	Fe ³⁺ (VI)	0,55	0,57	26	
Produit hydrothermal x=1B	Fe ²⁺ (1)	1,26	2,14	18	55%
	Fe ²⁺ (2)	1,25	1,57	26	
	Fe ³⁺ (IV)	0,15	0,91	15	
	Fe ³⁺ (VI)	0,52	0,68	40	
Précipité x=1A	Fe ²⁺ (1)	1,29	2,81	23	55%
	Fe ²⁺ (2)	1,25	2,38	22	
	Fe ³⁺ (IV)	0,16	0,9	23	
	Fe ³⁺ (VI)	0,56	0,65	32	
Produit hydrothermal x=0,8A	Fe ²⁺ (1)	1,08	2,71	6	56%
	Fe ²⁺ (2)	1,3	2,63	38	
	Fe ³⁺ (IV)	0,35	1,04	30	
	Fe ³⁺ (VI)	0,461	0,43	26	
Précipité x=0,8B	Fe ²⁺ (1)	1,37	2,58	38	52%
	Fe ²⁺ (2)	1,47	1,92	9	
	Fe ³⁺ (IV)	0,3	0,99	45	
	Fe ³⁺ (VI)	0,73	0,88	7	
Produit hydrothermal x=0,2	Fe ²⁺ (1)	1,18	3,01	22	45%
	Fe ²⁺ (2)	1,38	2,27	33	
	Fe ³⁺ (IV)	0,38	0,83	37	
	Fe ³⁺ (VI)	0,48	1,24	8	
Précipité x=0,2	Fe ²⁺ (1)	1,22	2,97	28	39%
	Fe ²⁺ (2)	1,21	2,61	33	
	Fe ³⁺ (IV)	0,27	0,77	10	
	Fe ³⁺ (VI)	0,5	0,67	29	

Tableau 13 : Paramètres hyperfins des échantillons synthétiques mesurés à basse température. δ : déplacement isomérique. Δ : écartement quadropolaire. I : proportion relative des sites du fer.

Température	Sites	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	$e^2qQ/2$ (mm/s)	H (kOe)	I (%)
<i>Précipité x=1</i>						
35	Fe ²⁺	1,4	2,41			36
	Fe ³⁺ IV	0,21	0,95			22
	Fe ³⁺ IV	0,38	1,02		272	6
	Fe ³⁺ VI	0,5	1,11			10
	Fe ³⁺ VI	0,42	0,05		394	26
8K	Fe ²⁺	1,3	2,6			28
	Fe ²⁺	1,15		3,96	190	17
	Fe ³⁺ IV	0,37		0,11	449	24
	Fe ³⁺ VI	0,42		0,059	492	18
	Fe ³⁺ VI	0,46	0,77			13
<i>Produit hydrothermal x=0,8A</i>						
35	Fe ²⁺ (1)	1,21	2,9			25
	Fe ²⁺ (2)	1,56	1,87			21
	Fe ³⁺	0,44	0,9			35
	Fe ³⁺	0,12	0,27			19
18K	Fe ²⁺ (1)	1,17		2,72	182	16
	Fe ²⁺ (2)	1,24		2,75		31
	Fe ³⁺ VI	0,43		0,67		12
	Fe ³⁺ VI	0,51		-0,17	475	25
	Fe ⁿ⁺	0,52		-8,34	179	16
<i>Précipité x=0,8A</i>						
300	Fe ²⁺ (1)	1,17	2,24			31
	Fe ²⁺ (2)	1,18	1,58			15
	Fe ³⁺ IV	0,22	0,82			30
	Fe ³⁺ VI	0,41	0,88			24
77	Fe ²⁺ (1)	1,41	2,02			14
	Fe ²⁺ (2)	1,22	2,91			30
	Fe ³⁺ (1)	0,36	0,76			23
	Fe ³⁺ (2)	0,59	0,9			19
	Fe ³⁺ (3)	0,48		478	-0,13	8
	Fe ³⁺ (4)	0,5		434	-0,25	5
18	Fe ²⁺ (1)	1,29		2,47	40	27
	Fe ²⁺ (2)	1,19		2,77		17
	Fe ³⁺ VI	0,49		0,76		22
	Fe ³⁺ (1)	0,36		-0,40	470	18
	Fe ³⁺ (2)	0,48		0,93	457	7
	Fe ⁿ⁺	0,84		-0,01	278	9
<i>Produit hydrothermal x=0,2</i>						
35	Fe ²⁺ (1)	1,29		2,72	100	40
	Fe ²⁺ (2)	1,223		2,78		20
	Fe ³⁺	0,28		0,52	120	8
	Fe ³⁺	0,44		0,72		32
16	Fe ²⁺ (1)	0,99		-1,14	98	47
	Fe ²⁺ (2)	1,29		2,64		18
	Fe ³⁺	0,8		-0,59	280	18
	Fe ³⁺ VI	0,53		-0,11	417	17

3.3.4.2 Données d'absorption des rayons X

Les observations MEB et MET ont montré la présence d'hétérogénéités significatives dans les échantillons synthétiques. Pour vérifier si ces hétérogénéités peuvent être liées à des variations à l'échelle nanométrique du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$, nous avons analysé des particules des précipités $x=0$, $x=0.2$, $x=1A$ en utilisant par STXM-XANES aux seuils $L_{2,3}$ du fer. Nous présentons nos résultats sur la figure 39, où sont montrées des cartographies de la valence du fer d'où ont été extraits les spectres de la figure 40. L'incertitude sur les mesures de valence est prise à 15% (chapitre 2)

La carte de valence du précipité $x=0$, ainsi que la comparaison des spectres des deux zones analysées pour cet échantillon suggère une relative homogénéité de la valence du fer de cet échantillon, évaluée à environ 30%. Dans le cas de la zone 2, seul le seuil L_2 est exploitable, et sa comparaison avec le seuil L_2 moyen de la zone 1 indique peu de différences. Seuls les bords, plus minces, de la particule de la figure 1 présentent un enrichissement en fer ferrique, qui peut être dû à une oxydation partielle, en dépit des précautions prises lors de l'introduction de l'échantillon dans le spectromicroscope. Le précipité $x=0.2$ présente en revanche une très forte hétérogénéité, le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ variant entre 16% pour la zone 2 à 43%, d'après le spectre le plus riche en Fe^{3+} . Enfin, la carte de valence de la particule provenant du précipité $x=1A$ présente quelques variations, mais celles-ci ne sont pas significatives, les valeurs du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ variant entre 35 et 43 %, avec une moyenne de 39% significativement inférieure à la valence du fer obtenue par Mössbauer ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}} = 55 \% \pm 5\%$). Ceci semble corroborer une légère oxydation lors de la mesure par Mössbauer de ce précipité.

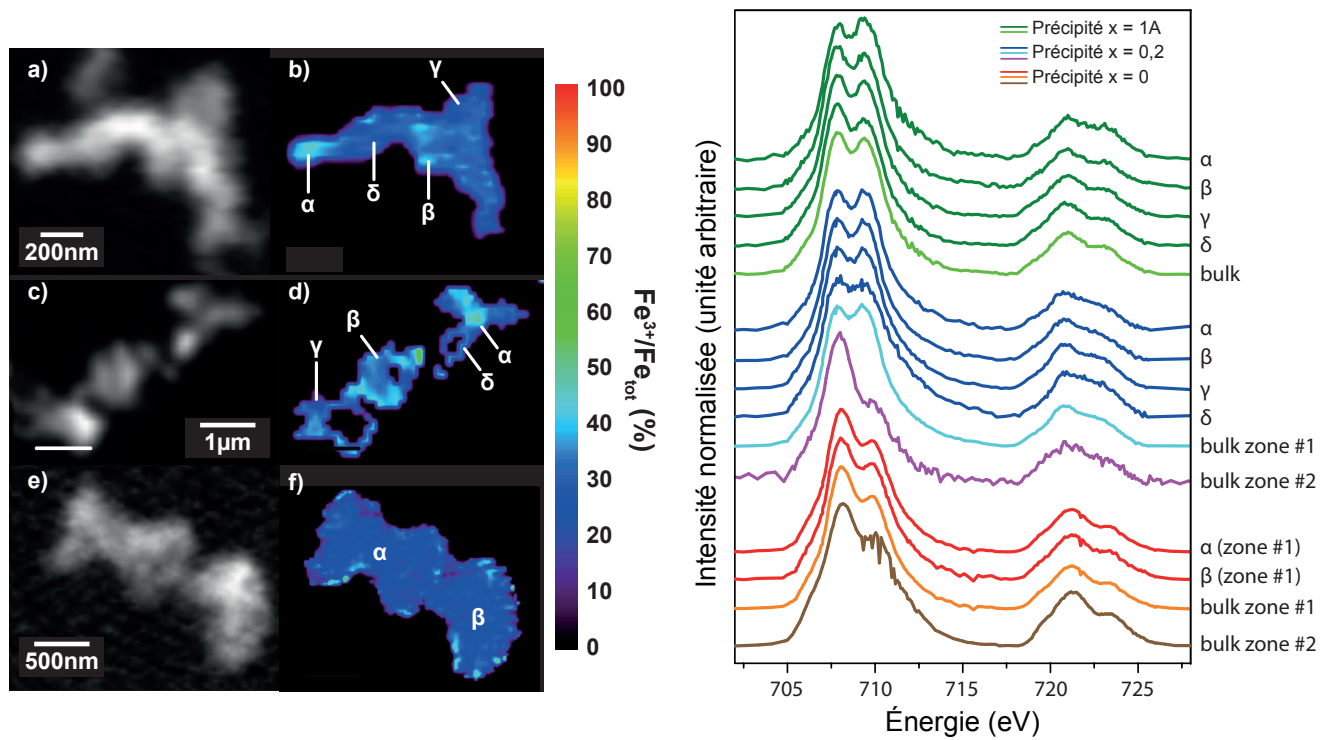


Figure 39 : (1) Image filtrée en énergie (705,5 eV) et carte de valence obtenus par STXM-XANES aux seuils $L_{2,3}$ du fer pour les précipités $x=1A$ (a, b), la zone 1 du précipité $x=0.2$ (c, d) et la zone 1 du précipité $x=0$ (e, f). (2) Spectres XANES extraits des zones indiquées par des lettres grecques dans les figures (b), (d) et (f). Les spectres bulk (totaux) ont été obtenus par intégration du signal sur l'ensemble de la zone. Dans le cas des précipités $x=0$ et $x=0.2$, le spectre d'une deuxième zone, dont la cartographie n'est pas montrée, sont aussi présentés.

3.4 Conclusions

En conclusion, et comme cela est résumé sur la figure 40, la comparaison de l'ensemble des résultats de la caractérisation des précipités obtenus pour des compositions initiales de cronstedtite et de greenalite, contenant peu de pollutions issues du processus de synthèse, suggère que la formation des serpentines riches en fer est favorisée cinétiquement par le rapport Fe/Si et / ou la proportion de fer ferrique, qui sont deux grandeurs corrélées. Les compositions magnésiennes, hélas plus difficiles à interpréter du fait d'une contamination plus importante, n'ont pas abouti quant à elles à une cristallisation significative (figure 40), et ce sujet sera abordé davantage au chapitre 4. Nos observations pourraient donc permettre d'expliquer la formation de serpentines riches en fer aux premiers stades de l'altération des chondrites carbonées. Ce processus pourrait être favorisé par l'oxydation du fer ferreux aqueux.

Nos résultats permettent par ailleurs d'aborder la question de la cristallogénèse des serpentines riches en fer. Nous proposons que la formation de sphérules puisse être une étape intermédiaire de la cristallisation des serpentines riches en fer, de façon comparable au processus de cristallisation de la kaolinite proposé par Huertas et al. (2004). Saldi et al. (2015) ont également observé la formation d'agrégats concentriques de serpentines riches en fer à la surface d'une olivine contenant du fer en cours d'altération, en milieu carbonaté. Ainsi, la cinétique de précipitations des serpentines proches du pôle cronstedtite contribuerait à la passivation de l'altération de l'olivine observée dans cette étude.

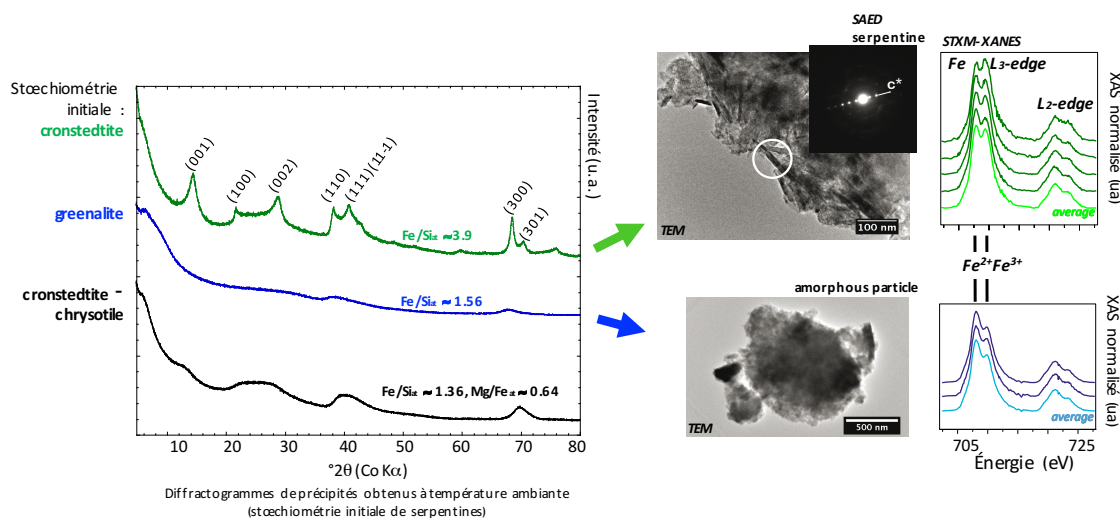


Figure 40 : Résumé des principaux résultats du chapitre 3.

Chapitre 4 : Altération expérimentale d'assemblages chondritiques simples

4.1 Introduction et objectifs de l'étude

Comme cela est évoqué au chapitre 1, le milieu d'altération chondritique est complexe, et des phases d'altération très diverses sont observées, même si les serpentines riches en fer constituent une part très importante de l'assemblage dans les chondrites CM. Peu d'études ont été consacrées aux interactions fluides-roches dans les chondrites (e.g. Jones et Brearley, 2006, Le Guillou et al., 2105). Dans cette étude expérimentale, nous nous sommes focalisés sur des assemblages simples, principalement minéraux, mais également amorphes, dans le système Fe-Mg-Si et notre étude est focalisée sur les processus de partage du fer entre silicates et oxydes lors de l'altération aqueuse en conditions anoxiques. Dans les milieux terrestres et extra-terrestres, les serpentines riches en fer à valence mixte sont considérées comme de possibles indicateurs de la fugacité d'oxygène de leur milieu de formation (Kogure et al., 2002; Zega et al. 2003). Le degré d'oxydation du fer dans un assemblage d'altération dépend du potentiel d'oxydo-réduction de la phase fluide, de l'assemblage minéralogique initial et du degré d'altération. Des valeurs homogènes du rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ obtenues par EELS pour la cronstedtite dans des chondrites CM2 affectées de divers degrés d'altération ont amené Zega et al. (2003) à proposer une relative constance de la fugacité d'oxygène lors des processus d'altération aqueuse. Néanmoins, les conditions de formation et de stabilité de la cronstedtite, riche en Fe^{2+} et en Fe^{3+} , de la greenalite, ferreuse, et d'une manière générale, des serpentines riches en fer, sont mal connues. Dans le chapitre 5, nous proposons une approche thermodynamique des conditions de formation des serpentines riches en fer. Dans ce chapitre, nous présentons une approche expérimentale de l'altération d'assemblages d'olivine et de fer métal principalement, basée sur la caractérisation des produits d'altération par MEB, MET, spectroscopies STXM-XANES et EELS. Nous présentons également les résultats d'une étude préliminaire, qui devra être complétée par des expériences complémentaires d'EELS prévues dans le cadre d'un projet METSA, de l'influence du spinelle sur la composition et la valence du fer des produits d'altération.

4.2 Bilan des expériences

Le tableau 15 résume les conditions expérimentales et la composition des assemblages minéralogiques employés. Les expériences ont été réalisées dans des flacons scellés chauffés par bain de sable en boîte à gants (Ar). Les produits de départ sont présentés avec plus de détails dans le Chapitre 2.

Tableau 14 : Assemblages de départ et conditions utilisées des expériences d'altération d'assemblages chondritiques réalisées en conditions anoxiques.

Echantillons	Composition	Temp. (°C)	Pression (bar)	Durée	pH _i	pH _f
<i>Expériences olivine + Fe⁰</i>						
Mk1	90 wt.% forstérite/ 10 wt.% Fe ⁰	60°C	P_{atm}	2 mois	-	-
Mk2	10 wt.% forstérite / 90 wt.% Fe ⁰	60°C	P_{atm}	2 mois	11	-
FaNat	10 wt.% fayalite / 90 wt.% Fe ⁰	60°C	P_{atm}	1 mois	10,8	-
<i>Expériences olivine + Fe⁰ + catalyseur</i>						
MkSP	90wt.% forstérite/ 10wt.% Fe ⁰ + env. 0,1wt.% spinelle	60°C	P_{atm}	1 mois	8,5	10,8
GRESF	Précipité x=0 + env. 1 wt.% spinelle	60°C	P_{atm}	1 mois	8,2	9
GRE	Précipité x=0	60°C	P_{atm}	1 mois	8,2	8,7

Précipité x=0 : il s'agit de l'échantillon synthétique décrit au chapitre 3.

4.3 Résultats

4.3.1 Altération d'assemblages silicate + Fe⁰

4.3.1.1 Observations MEB et MET

Nous présentons d'abord dans cette partie les résultats des expériences Mk1 et Mk2 qui ont toutes deux consisté à altérer un assemblage d'olivine magnésienne et de fer métal. Ensuite, nous présentons les résultats de l'expérience FaNat, puis nous les comparons à ceux de Mk2. Les expériences Fanat et Mk2 ont en effet été réalisées avec des rapports métal/silicate identiques mais avec des silicates de nature différente, forstérite ou fayalite. Notons également que les durées de ces deux expériences sont différentes, mais restent courtes. Nous nous intéressons donc ici aux premiers stades de l'altération et de la précipitation de minéraux secondaires.

4.3.1.1.1 Expérience forstérite (90wt.%) + Fe⁰ (10wt.%) - Mk1

Pour ces échantillons, les observations MEB et MET ont montré que la formation des produits secondaires est visible seulement sur certaines billes de Fe⁰ ou certains grains de forstérite, comme nous pouvions nous y attendre pour des expériences d'une durée de l'ordre d'un mois. Dans certains cas, nous avons observé la formation d'une couche secondaire de très faible épaisseur (< 100 nm) à l'aspect de gel à la surface de certains grains de forstérite (image de MEB, figure 41). De telles couches ont également été observées par TEM (figure 42), il apparaît que leur épaisseur est inférieure à 20 nm.

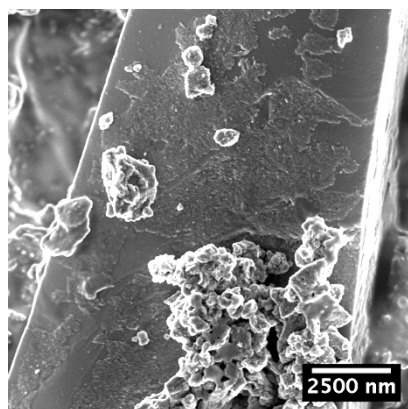


Figure 41 : Image MEB en électrons secondaire d'un grain de forstérite partiellement recouvert de phases secondaires. La surface du grain paraît recouverte d'une mince couche de produits secondaires.

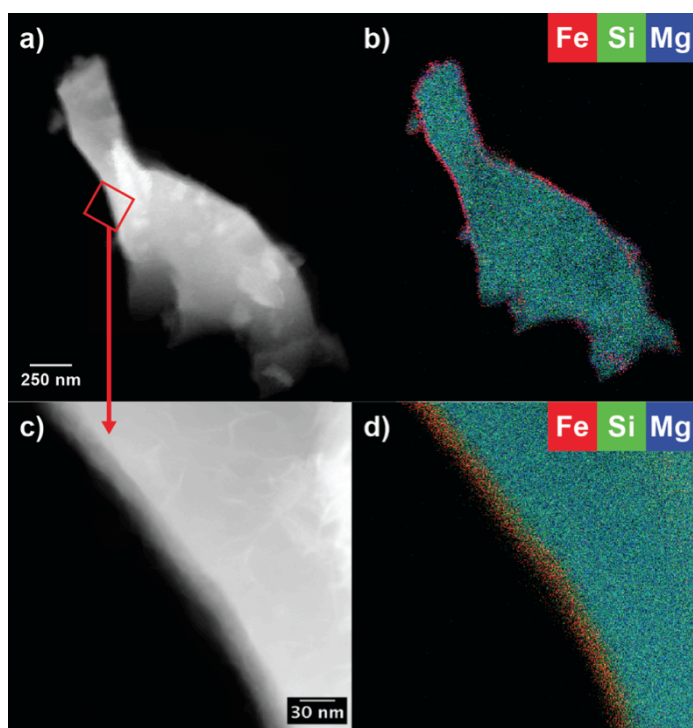


Figure 42 : Images MET-BF (figures a et c) et cartographies composites EFTEM aux seuils $L_{2,3}$ du fer et K de l'oxygène sur des bordures fines d'un grain de forstérite recouvert de feuillets non orientés de l'échantillon Mk1 (figures b et d). La zone noire en bas à gauche de la figure b est liée à la saturation du détecteur au seuil K de l'oxygène.

Concernant les nano-billes de Fe^0 , il apparaît que certaines semblent préservées de l'altération comme le montre la figure 43. En effet, comme cela est visible sur l'image HRTEM (figure 43d), la nanobille a conservé sa morphologie sphérique de départ et sa périphérie ne présente pas de traces significatives d'altération.

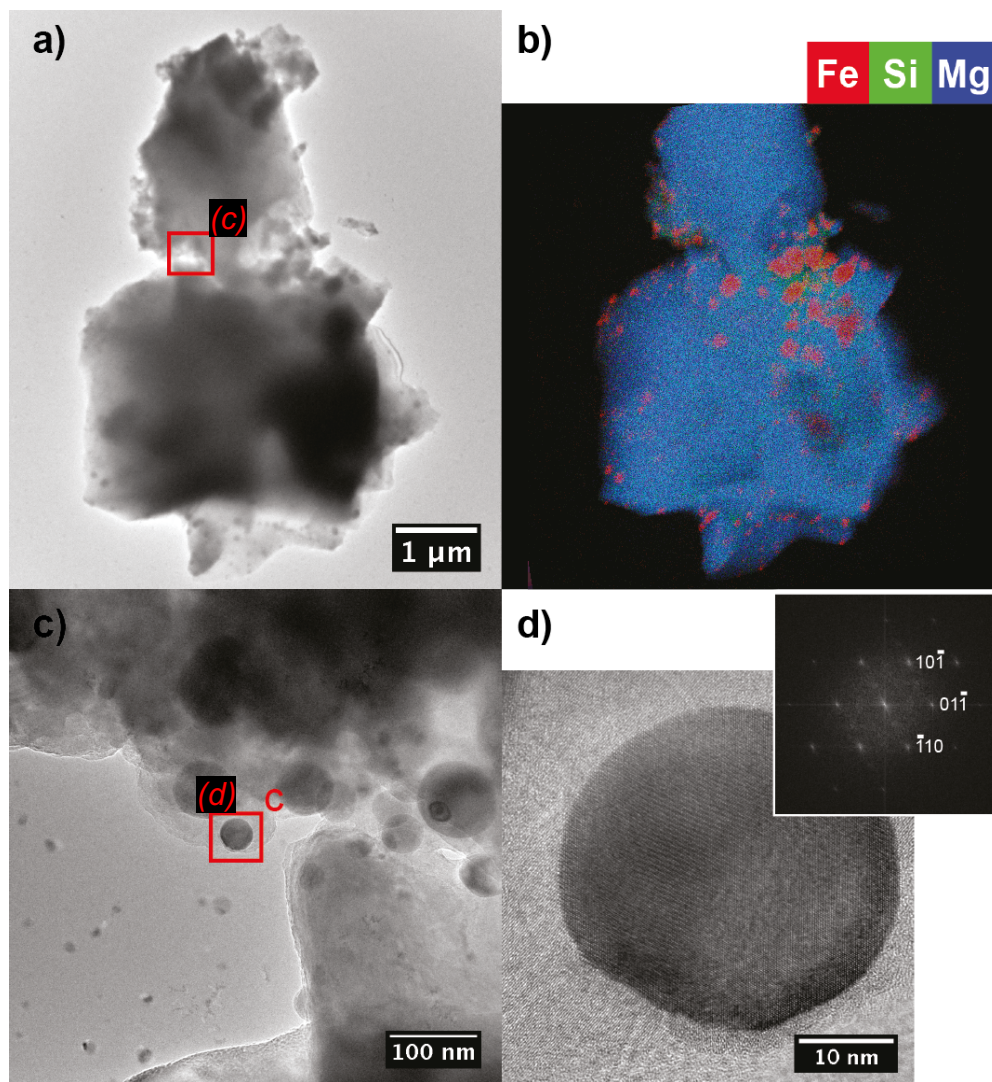


Figure 43 : Image MET champ clair (a) et cartographie STEM-XEDS associée (b) d'un fragment de forstérite de l'échantillon Mk1. Les Images MET (c) et HRTEM (d) sont des zooms sur des particules riches en fer. Le cliché FFT (axe de zone 111) associé à la figure (d) d'une de ces nanobilles permet d'identifier la structure du fer métal bcc.

Comme cela est visible sur les images d'ensemble présentées sur les figures 44 et 45, les zones ayant plus fortement réagi se caractérisent par la présence de feuillets nanométriques (< 200 nm). Ces feuillets paraissent plus nombreux à la surface des grains de forstérite observés que sur les particules de métal, et forment une couche pouvant atteindre plusieurs centaines de nm sur les grains de silicates. Les couches de feuillets présentent deux textures différentes :

- certains grains présentent des feuillets non organisés à leur surface (e.g. figure 44),
- sur d'autres grains, les feuillets présentent un alignement (figure 45).

Dans les deux cas, les feuillets sont enrichis en Fe (figures 46, 47 et 48).

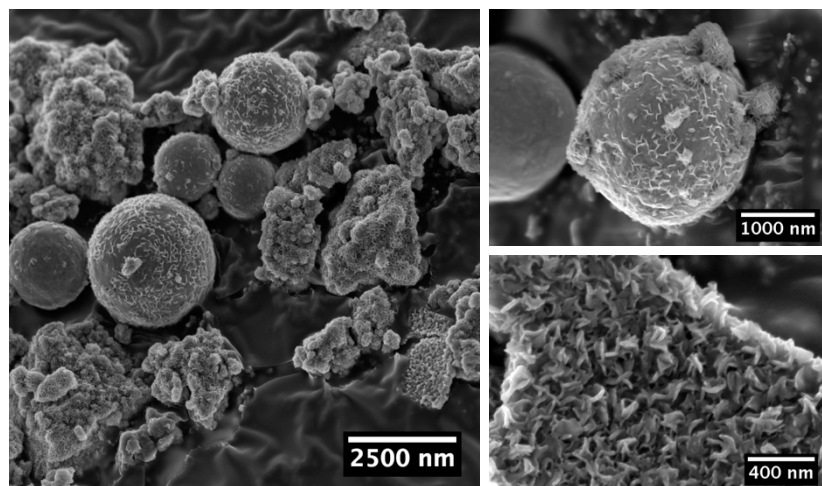


Figure 44 : Images MEB Image en électrons secondaires d'une zone de l'échantillon Mk1 présentant des produits d'altération sans orientation préférentielle. (a) Vue d'ensemble, (b) grain de Fe^0 et (c) grain de forstérite.

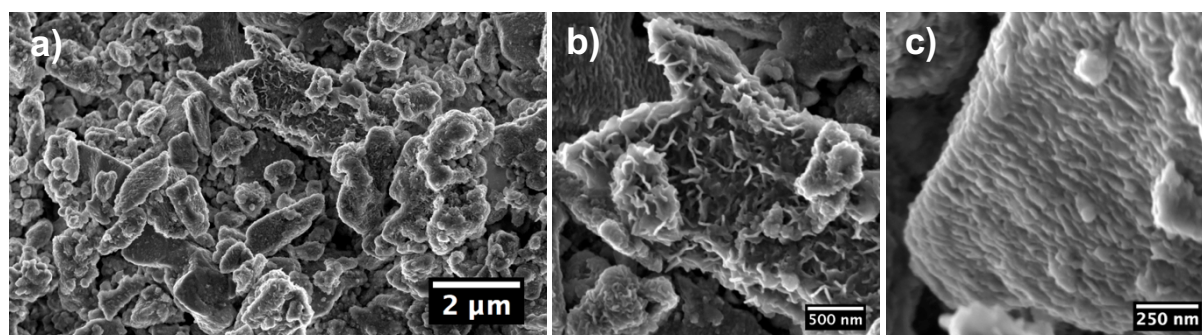


Figure 45 : Images MEB en électrons secondaires de grains de forstérite de l'expérience Mk1, recouverts de feuillets secondaires. (a) Vue d'ensemble. (b) Grain de forstérite recouvert de feuillets à la texture chaotique. (c) Grain de forstérite recouvert de feuillets orientés.

À cause de la petite taille des phases en présence, la détermination des rapports Fe/Si et Mg/Si dans ces zones d'altération est délicate du fait de leur superposition. Néanmoins, sur le grain montré figure 45, la présence d'agrégats de feuillets (zone #2) permet une telle évaluation. Les rapports molaires de la zone 2 présentent un net enrichissement en fer et un appauvrissement en magnésium par comparaison avec la forstérite, avec des rapports molaires Fe/Si et Mg/Si estimés respectivement à environ 0,5 et 1. Des valeurs intermédiaires entre celles-ci, et les valeurs mesurées à la microsonde pour la forstérite ($\text{Fe/Si} \approx 0,02$ et $\text{Mg/Si} \approx 1,89$, voir le chapitre 2) sont mesurées dans la zone 1 ($\text{Fe/Si} \approx 0,2$ et $\text{Mg/Si} \approx 1,7$).

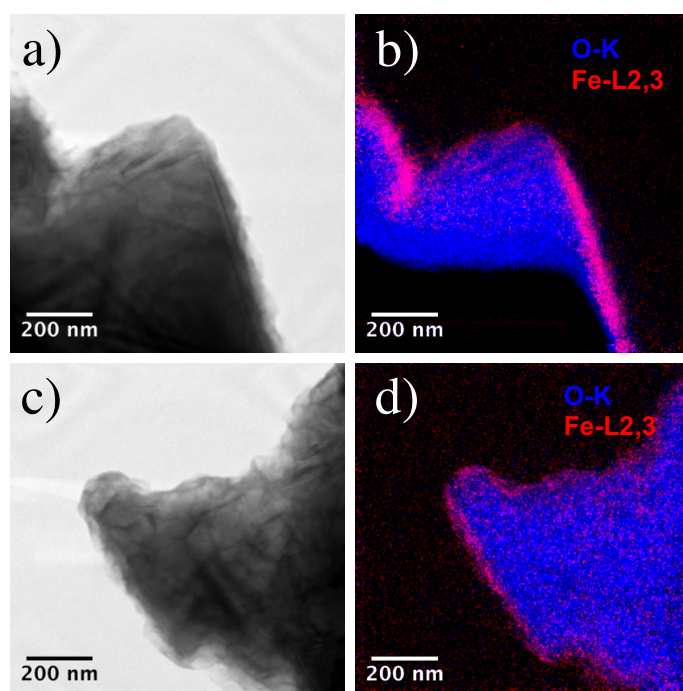


Figure 46 : Images STEM-HAADF (a et c) et cartographies STEM-XEDS associées (b et d) d'un grain de forstérite recouvert de feuillets non orientés.

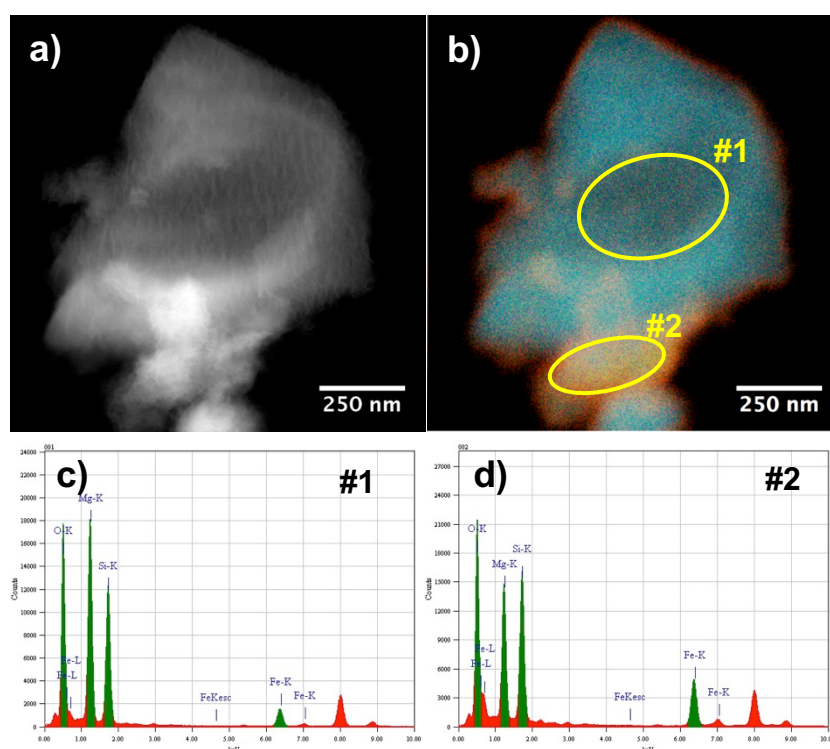


Figure 47 : Image STEM-HAADF (a) et cartographie STEM-XEDS (b) d'un grain de forstérite recouvert de feuillets orientés (échantillon Mk1). Les figures (c) et (d) sont les spectres extraits des zones #1 et #2 de la cartographie élémentaire présentée dans la figure b.

Des observations HRTEM nous ont permis d'étudier la structure des feuillets observés en MEB et précédemment décrits figure 44. Quand ces feuillets sont observés à plat, ils présentent un contraste typique d'un matériau amorphe c.a.d. non cristallisé (figures 49 et 50). En revanche, quand ils sont observés sur la tranche, des plans périodiques espacés de 0,8 nm (parfois 1,2 nm) sont visibles traduisant un ordre cristallin à courte distance. La différence de contraste entre les deux directions d'observation pourrait être due à la forte sensibilité de ces phases vis à vis des dégâts d'irradiation électronique, l'ordre entre les plans cristallographiques étant moins dégradé que celui dans les plans. Les distances mesurées sont systématiquement supérieures à la distance inter-réticulaire des plans basaux des serpentines. Nous pouvons faire l'hypothèse qu'il s'agit des premiers stades de la cristallisation de serpentines riches en fer, impliquant des phases de type hisingérite.

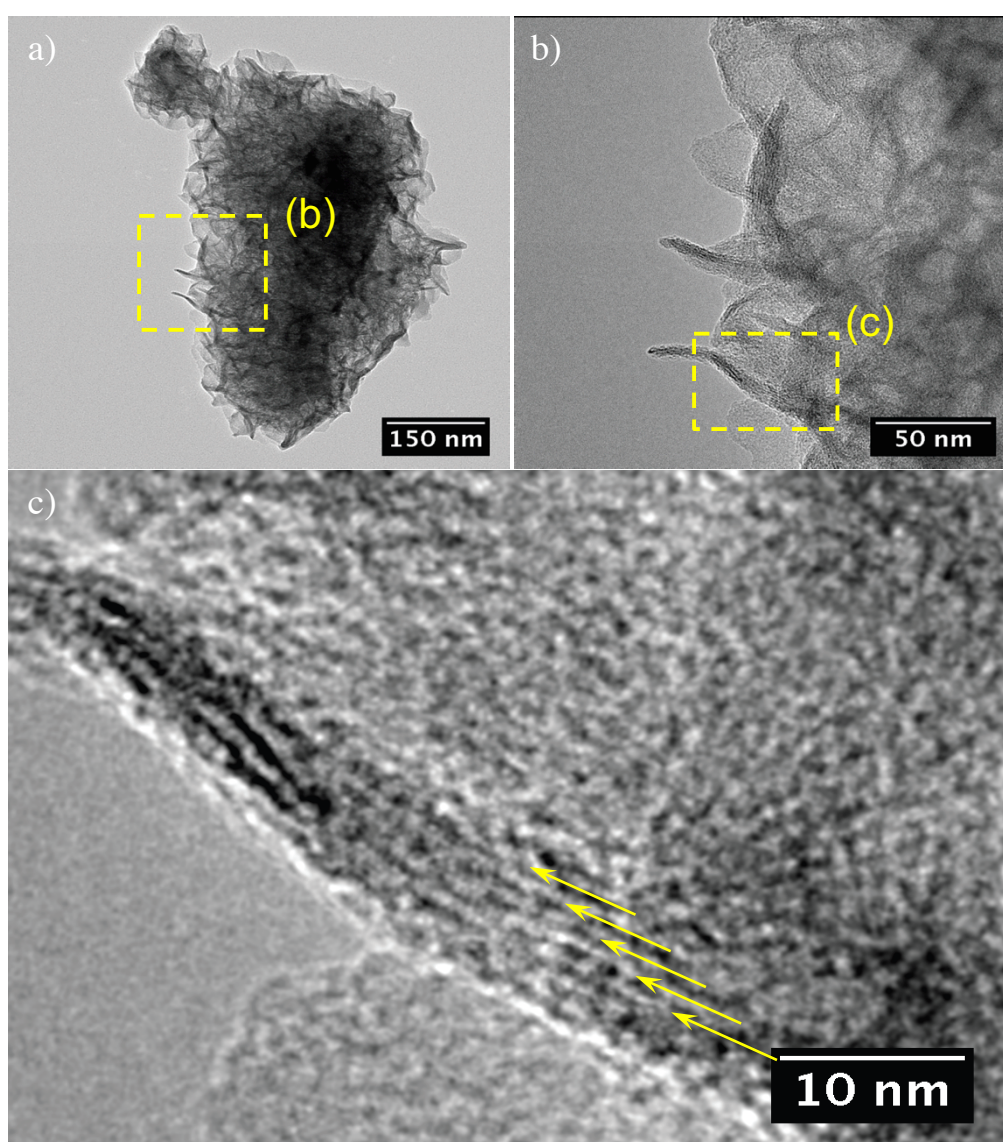


Figure 48 : Images HRTEM d'une particule contenant des feuillets dans l'échantillon Mk1. (a) image de la particule. (b) et (c) zooms sur un groupe de feuillets.

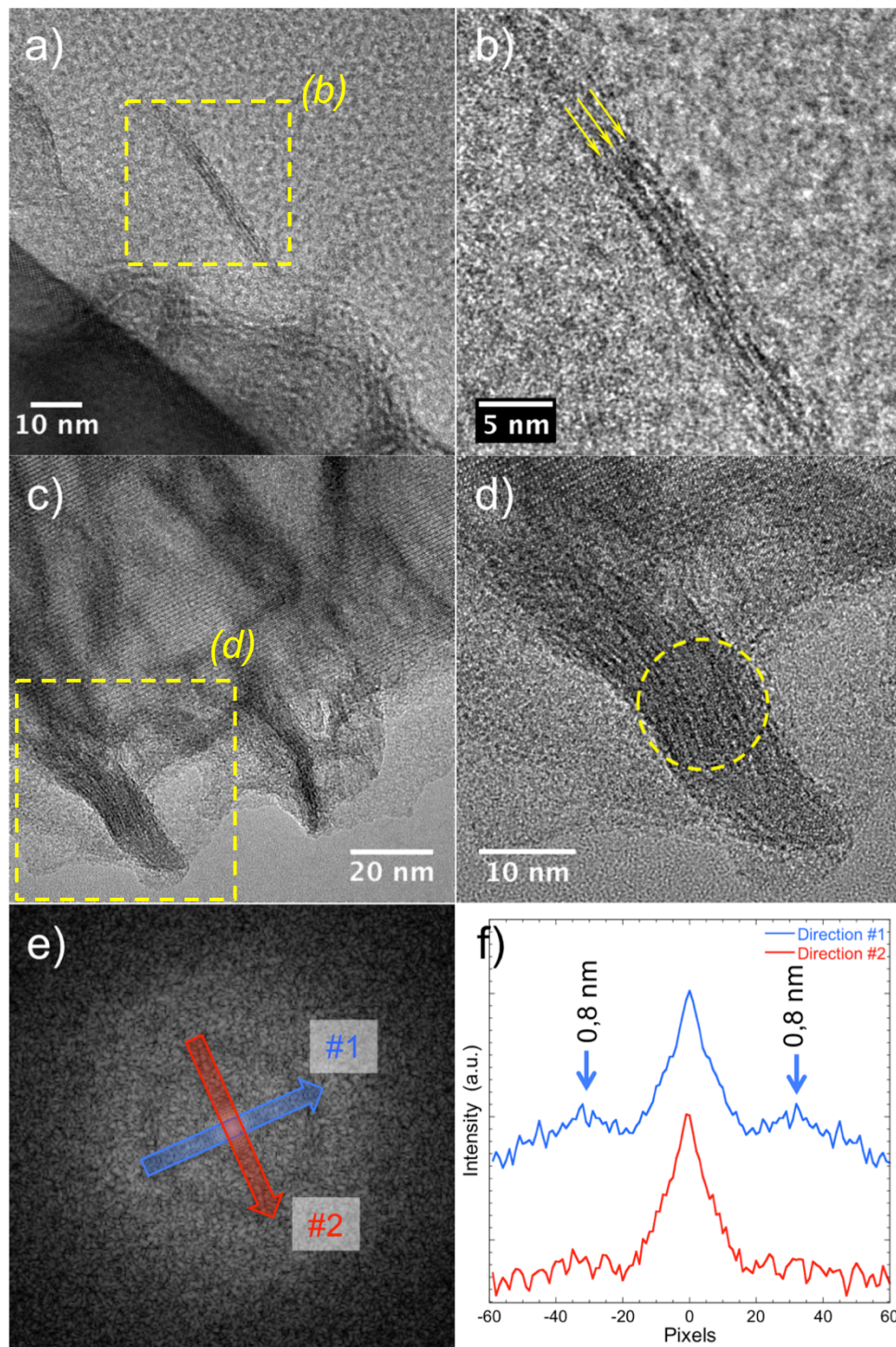


Figure 49 : Images HRTEM de zones d'altération fines riches en feuillets à la surface de grains de forstérite (a,b,c,d). L'image (b) est un zoom de l'image (a). Sur l'image (b), les flèches indiquent la présence de plans cristallographiques espacés de 0,8 nm. L'image (c) montre une interface forstérite-feuillets secondaires. L'image (d) est un zoom de l'image (c). Le cercle jaune en pointillés désigne la zone utilisée pour réaliser la FFT représentée en (e). Les épaulements correspondant à la distance de 0.8 nm montrent la présence de plans cristallographiques dans cette structure en apparence désordonnée.

Concernant l'orientation des feuillets, observée à plusieurs reprises à la surface de grains de forstérite (voir figure 45c), les observations STEM-HAADF couplées à des études en diffraction électronique réalisées sur un tel grain suggèrent que les feuillets sont alignés selon l'axe $[010]$ du grain de forstérite (figure 50). Ceci laisse supposer un lien topotactique entre les deux phases.

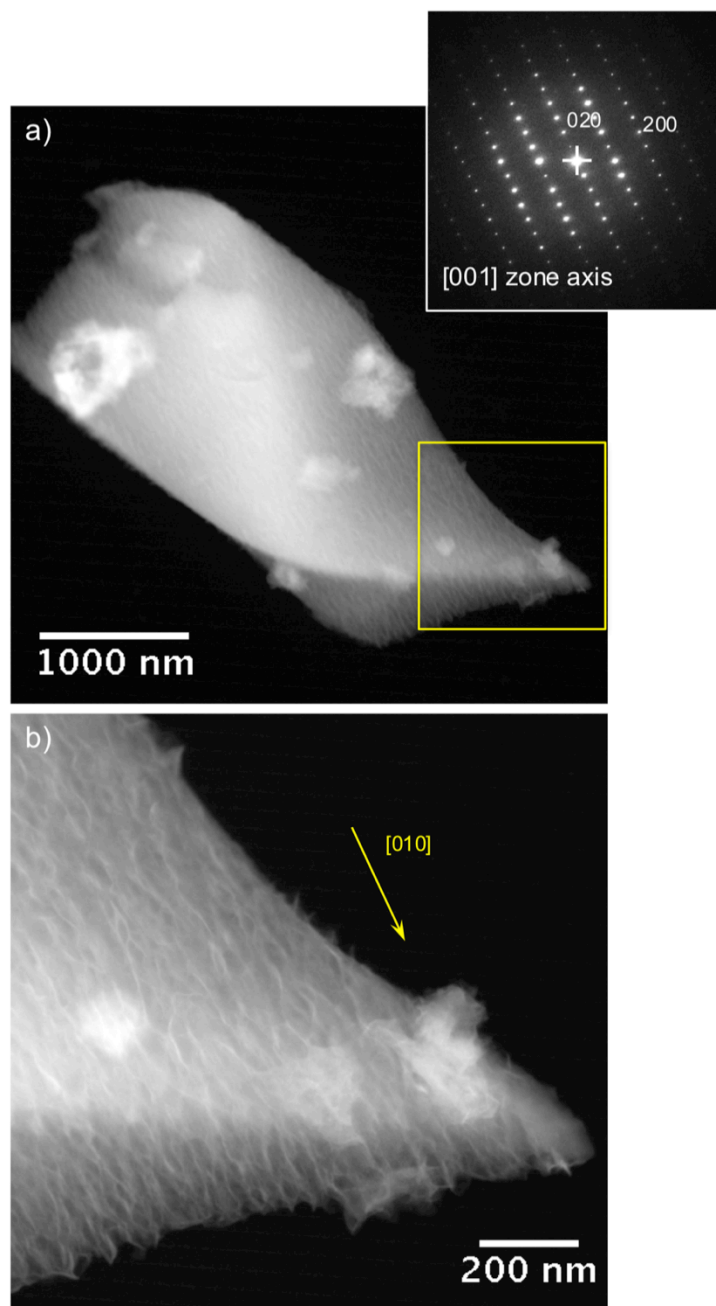


Figure 50 : Images STEM-HAADF d'un grain de forstérite recouvert de feuillets secondaires orientés. Sur l'image (a), en insert, est représentée la SAED du grain de forstérite. La figure (b) correspond à la zone encadrée en jaune dans la figure (a). La direction $[010]$ du grain de forstérite est représentée par la flèche jaune.

4.3.1.1.2 Expérience forstérite (10wt.%) + Fe⁰ (90wt.%) - Mk2

Les analyses MEB montrent de fortes similitudes entre cet échantillon et Mk1, dans lequel les proportions massiques de fer et de forstérite sont inversées (Tableau 14). Au MEB, on retrouve, d'une part, des grains présentant à leur surface la formation de feuillets (figure 51) et, d'autre part, en proportion minoritaire, des grains primaires peu recouverts de produits secondaires (figure 52). De la même manière que dans l'échantillon Mk1, on observe des feuillets sans orientation préférentielle, mais également, beaucoup plus rarement, des feuillets orientés, à la surface des grains de forstérite (figure 50b). D'après les observations MEB, la seule différence majeure avec l'échantillon Mk1 tient à la taille des feuillets recouvrant les billes de fer, qui varie de quelques dizaines de nm (figure 52) mais peut atteindre un μm comme nous l'avons observé dans l'agrégat de fer métal présenté sur les figures 51a et 51b.

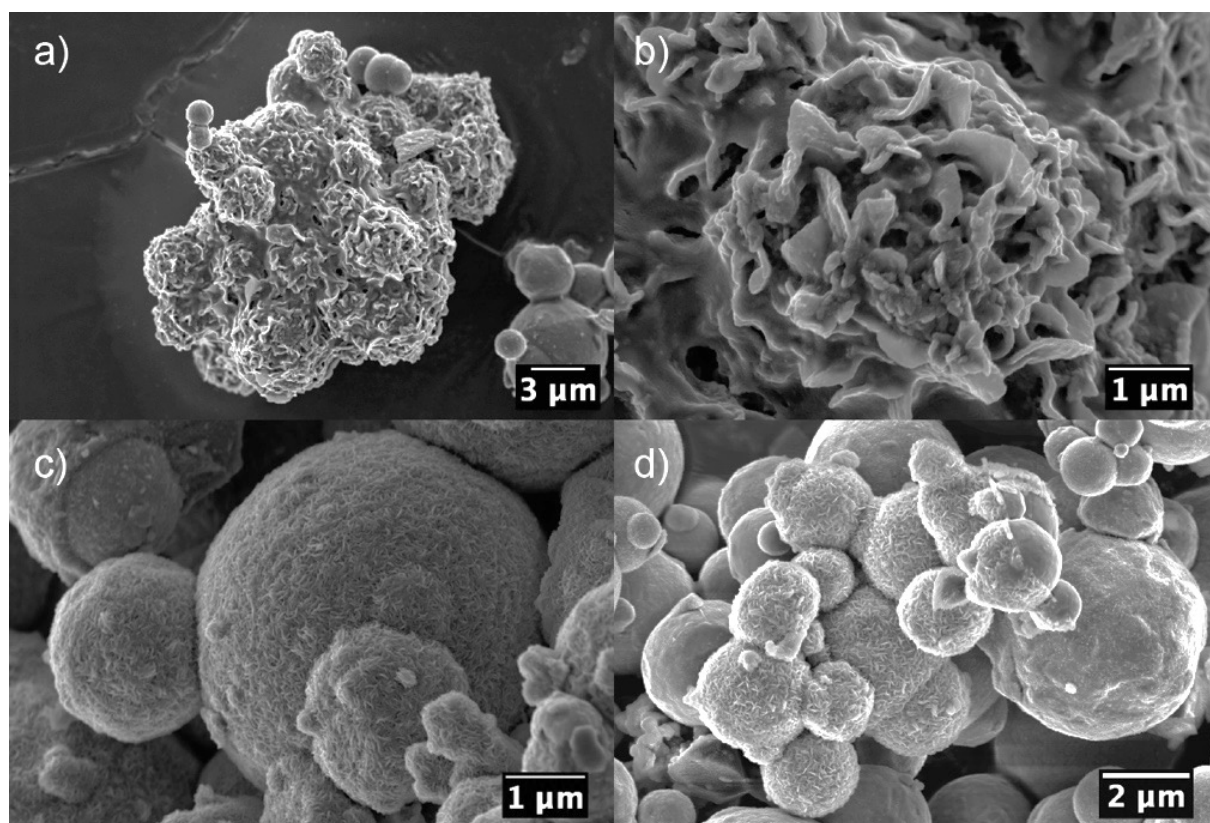


Figure 51 : Images MEB en électrons secondaires de billes de métal présentant différent niveaux d'altération dans l'échantillon Mk2. (a) Billes de métal recouvertes de feuillets micrométriques. (b) zoom de a. (c) Billes entièrement recouvertes de feuillets nanométriques. (d) Billes partiellement recouvertes de feuillets.

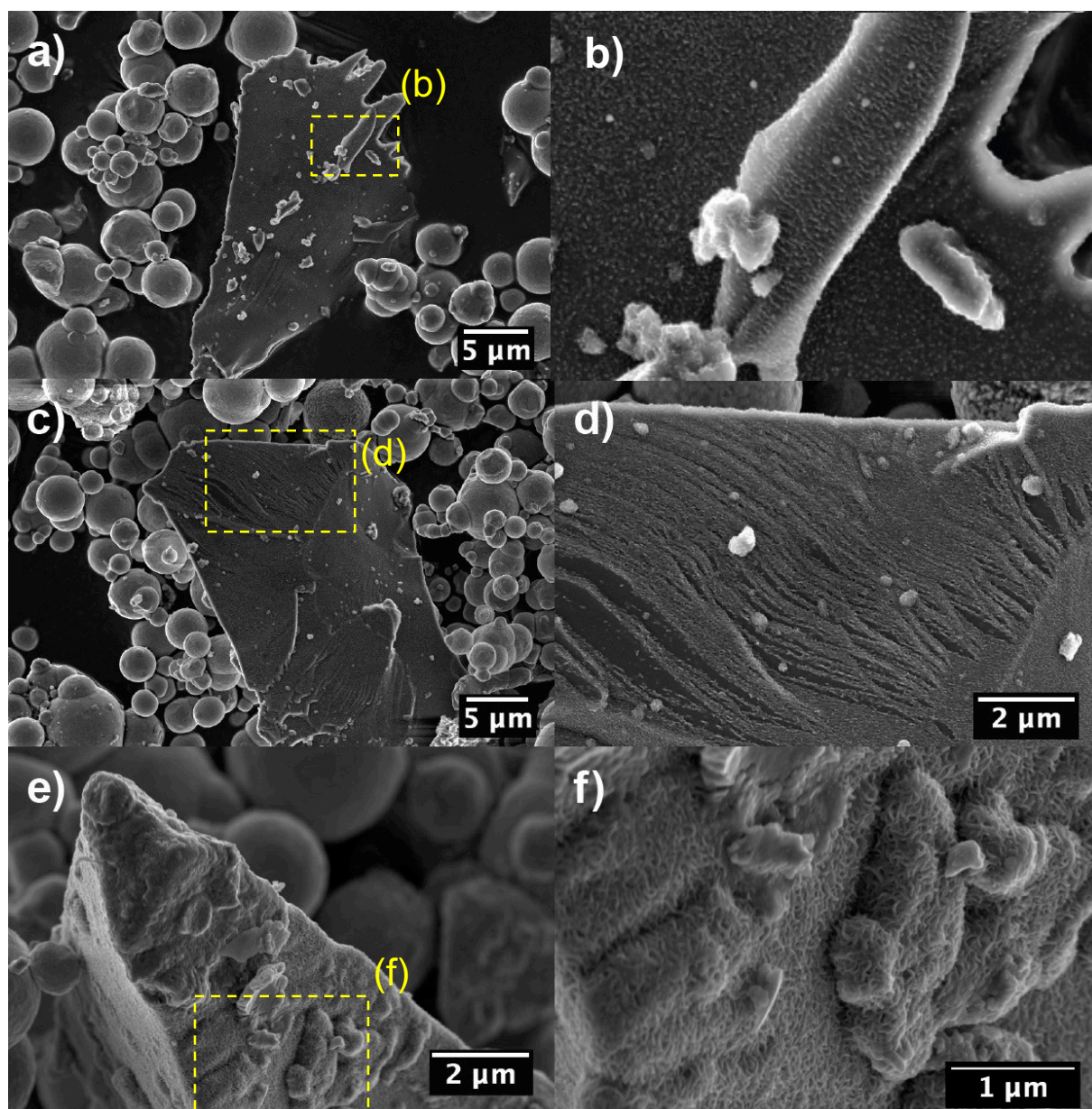


Figure 52 : Images MEB en électrons secondaires de fragments de forstérite recouverts de produits secondaires, observés dans l'échantillon Mk2. (a) Grain de forstérite recouvert d'une fine couche de germes secondaires (< 100 nm). (b) zoom de (a) montrant la présence de feuillets orientés. (c) Grain de forstérite recouvert partiellement de feuillets orientés par endroits (100 nm env.). (d) zoom sur une zone de (c). (e) Grain de forstérite recouverte d'une couche épaisse (200 - 400 nm) de feuillets orientés aléatoirement comme visible sur (f).

Nous avons pu découper une lame FIB dans un groupe de minéraux essentiellement constitué de billes de Fe^0 altérées, ce qui nous a permis d'étudier par MET et STXM-XANES une couche très fine de produits d'altération, d'une centaine de nanomètres, autour des billes de métal, ainsi que des agrégats interstitiels plus épais. Une image de la lame FIB découpée dans Mk2 et les cartographies élémentaires réalisées sont présentées sur la figure 53. Nous montrons aussi sur cette figure la distribution du platine, qui a été déposé dans ce cas pour assurer la tenue mécanique de l'ensemble,

très poreux, et non seulement pour couvrir la surface de la lame avant la découpe et pour la fixer sur une grille de cuivre, comme cela est fait de façon standard (voir le chapitre 2). Nous pouvons observer cinq zones principales sur la figure 53 : les billes de métal (sphères rouges), entourées de couronnes riches en Si (en vert), un agrégat riche en Si et Mg (bleu-vert) entouré d'une zone riche en Si, et des zones interstitielles dans lesquelles les proportions de Fe et Si sont variables et qui apparaissent rouges ou vertes sur la cartographie.

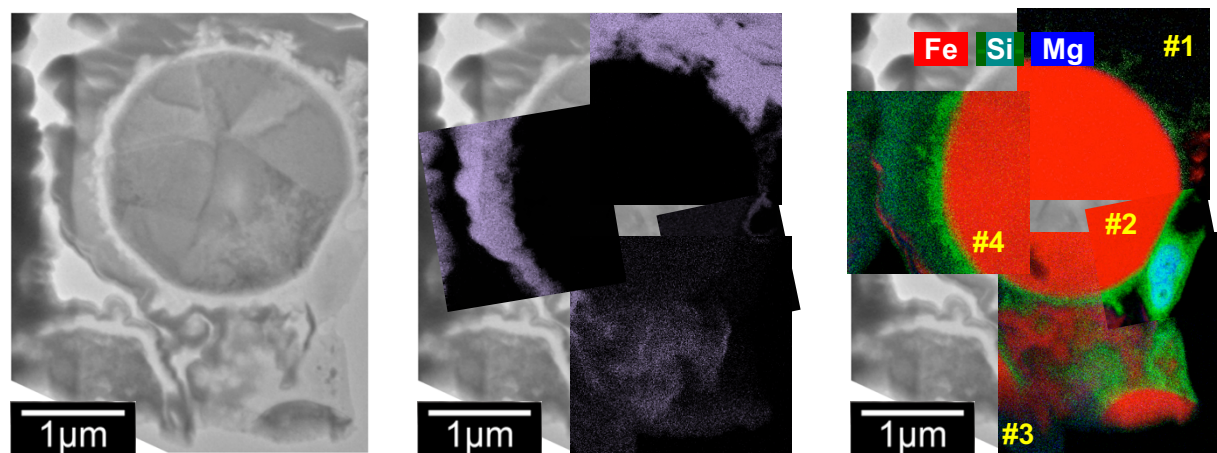


Figure 53 : (de gauche à droite) Image MET champ clair, cartographie STEM-EDS du platine et cartographie STEM-EDS de Fe, Si et Mg.

Les résultats présentés par la suite se focalisent principalement sur les zones des cartographies #2 et #3. Nous avons étudié en imagerie haute résolution l'un des nodules riches en Mg de la cartographie #2. L'image HRTEM obtenue permis de mettre en évidence de la présence de domaines de forstérite au sein d'une phase riche en Si très mal cristallisée voire amorphe (figure 54). La mesure MET-XEDS réalisée dans cette zone montre un rapport Fe/Si très faible, d'environ 0,4 et un rapport Mg/Si d'environ 0,5, montrant que cette phase amorphe est essentiellement silicatée.

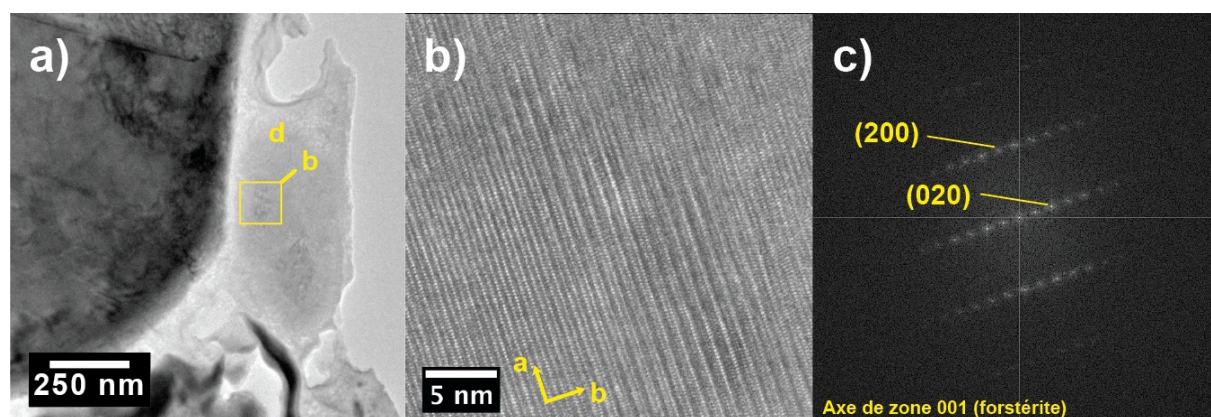


Figure 54 : (a) Image MET champ clair, zoom sur l'interface Fe^0 - zone riche en Si - zone riche en Mg de la lame FIB découpée dans Mk2 (figure 53). (b) Image HRTEM de la zone riche en Mg. (c) FFT de l'image b, indexée pour une forstérite.

La zone #3 présente aussi une phase très mal cristallisée riche en Si (Figure 55). Cette zone se caractérise aussi par la présence de plusieurs nodules riches en fer ($\text{Fe/Si} \approx 2,4 - 3$, $\text{Mg/Si} \approx 0,1$). Ces derniers, bien cristallisés présentent des domaines nanométriques complexes à interpréter mais dont l'analyse FFT n'a pas permis de procéder à l'identification.

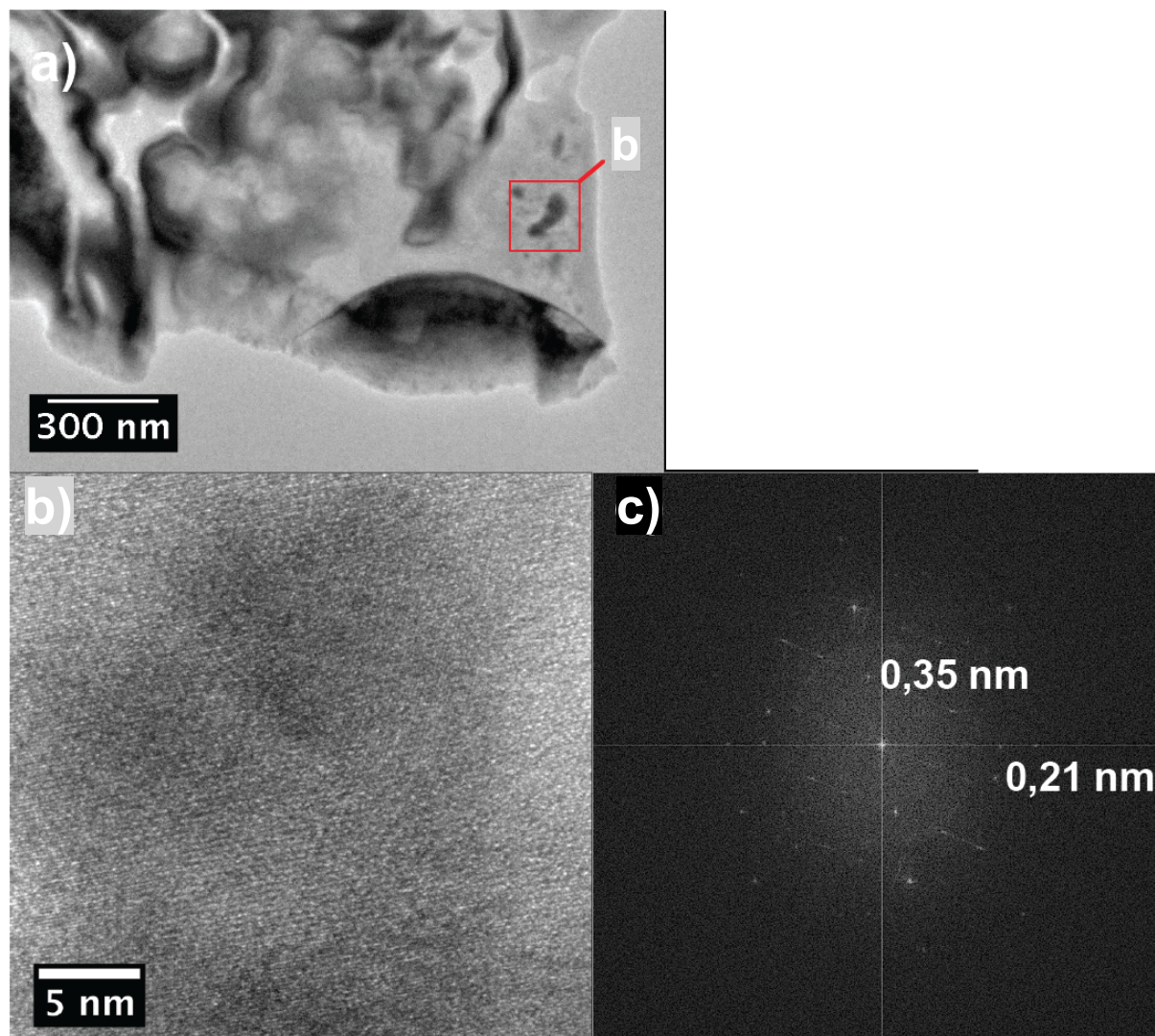


Figure 55 : (a) Image MET correspondant à la zone #3, (b) HRTEM du grain riche en fer localisé en (a). (c) FFT correspondant à l'image (b).

En conclusion, nos observations MET, moins poussées que pour Mk1, ont néanmoins permis de mettre en évidence le caractère amorphe de produits secondaires riches en Si et pauvres en Fe, et le caractère mieux cristallisé des produits secondaires riches en fer. Notons également que l'observation de phases d'altération amorphes entourant les grains de forstérite est en bon accord avec les expériences d'altération d'olivine réalisées auparavant (*e.g.* Rumori et al., 2004), et celle de la faible cristallinité des produits riches en Si et Mg, avec les travaux de Le Guillou et al. 2015).

4.3.1.1.3 Expérience fayalite (10wt.%) + Fe⁰ (90wt.%) - FaNat

L'étude en microscopie électronique à balayage de l'échantillon FaNat a montré qu'à la différence des expériences d'altération de forstérite, la surface de la majeure partie des minéraux primaires paraît recouverte de produits secondaires possédant une morphologie de feuillets et ce malgré la durée plus courte de l'expérience. Par ailleurs, comme pour les expériences Mk1 et Mk2, de fortes hétérogénéités de textures sont observées, correspondant peut-être à différents stades de croissance des phases secondaires (figures 56 et 57). De plus, à la différence des expériences d'altération forstérite + métal, nous n'avons pas observé de feuillets orientés à la surface des silicates, ni de feuillets micrométriques à la surface des grains de métal, comme cela a été observé dans Mk2.

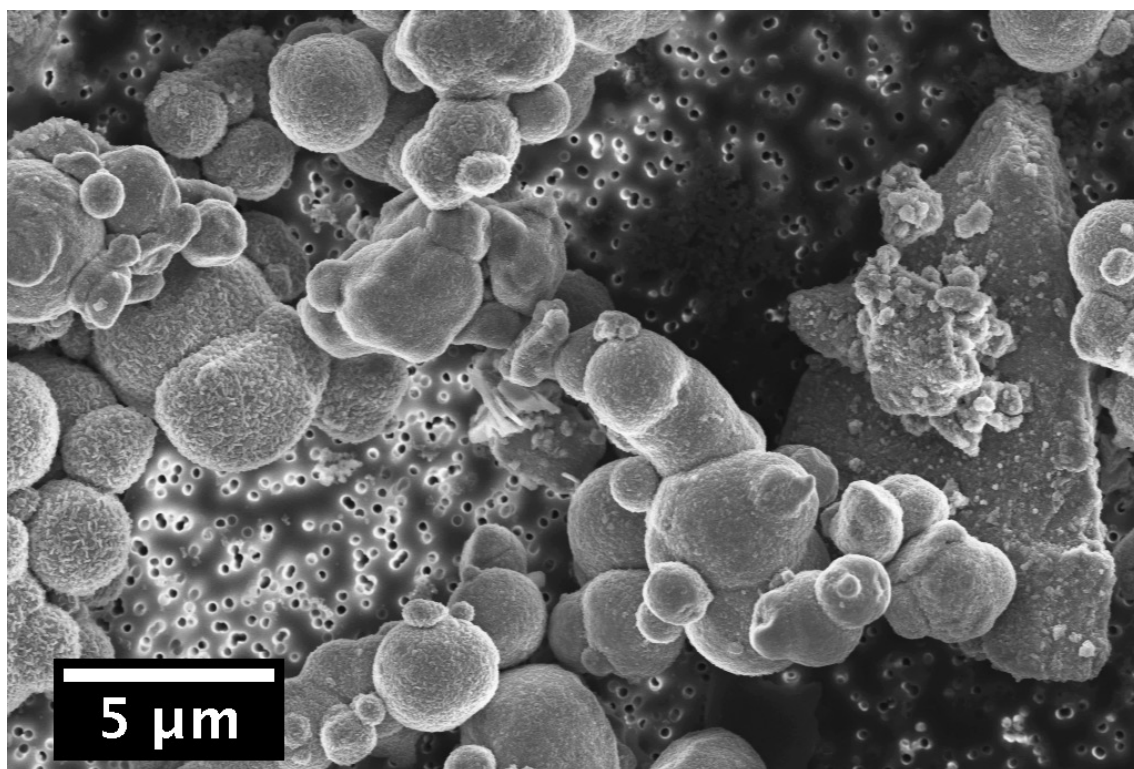


Figure 56 : Image MEB en électrons secondaires de l'échantillon FaNat. Les objets sphériques sur la gauche de l'image sont les billes de métal recouvertes de produits secondaires. Les grains polyédriques à droite de l'image sont les fragments de fayalite également recouverts de produits secondaires.

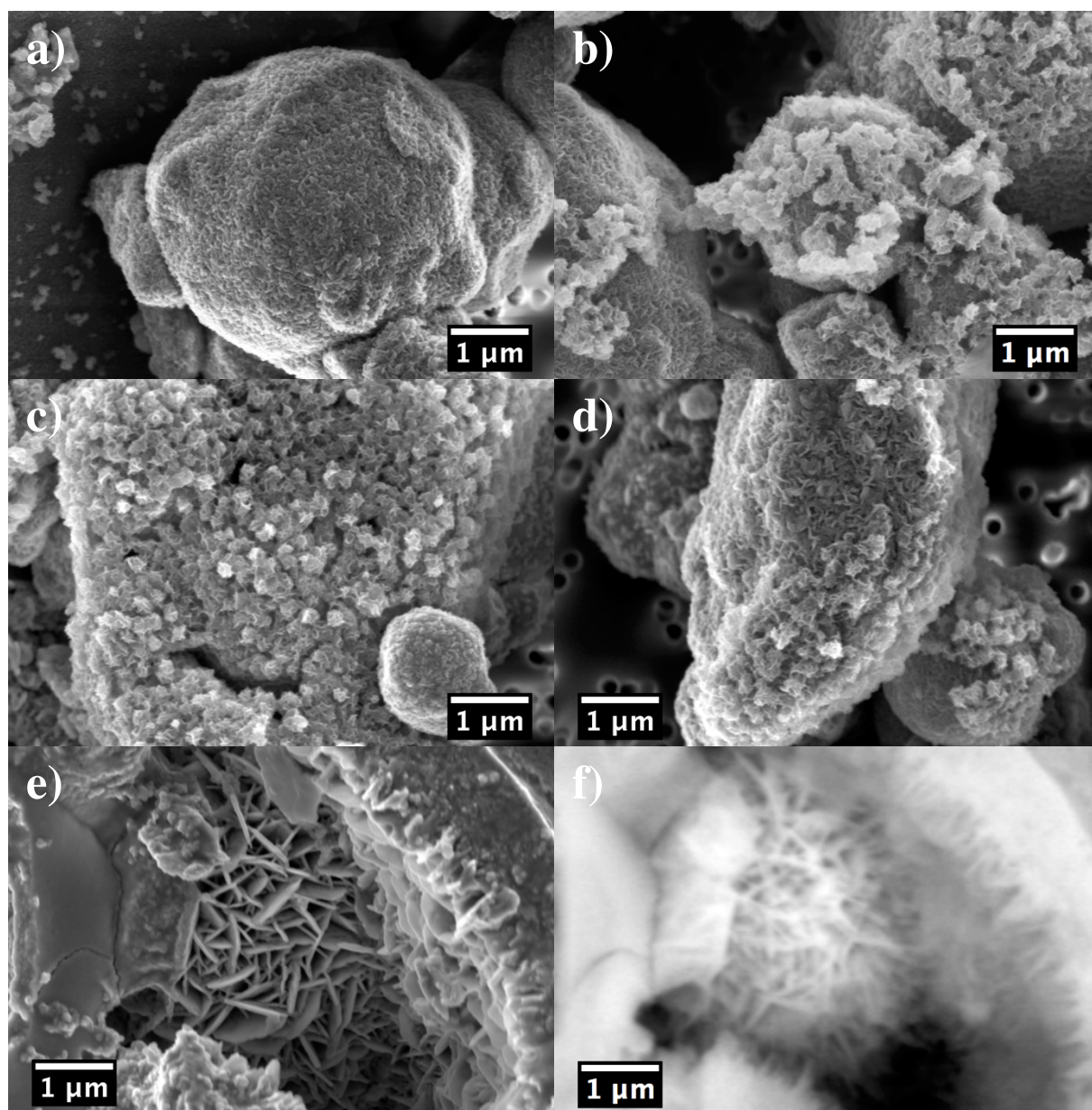


Figure 57 : Image MEB en électrons secondaires de minéraux primaires altérés de FaNat. Les images (a) et (b) représentent deux textures caractéristiques des billes de fer métal. Les images (c), (d) et (e) montrent les différentes textures observées à la surface des grains de fayalite. La figure (f) est une image en électrons rétrodiffusés de la zone présentée dans la figure (e) mettant en évidence la richesse en fer de la couche des produits secondaires.

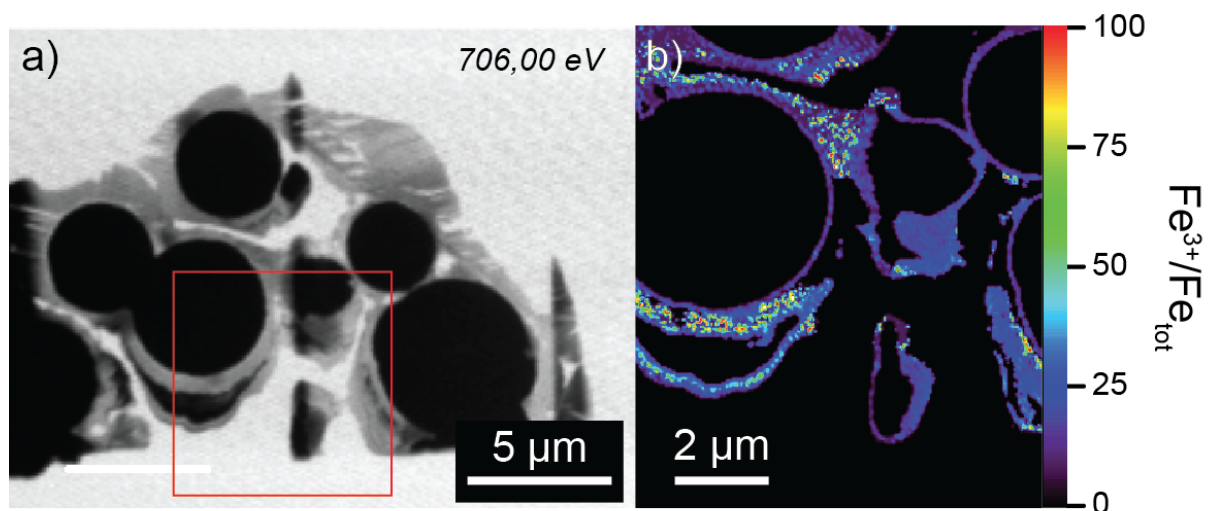
A la surface des grains de fayalite, on observe le plus souvent des agrégats de feuillets plus épais que dans les expériences précédentes, d'une taille comprise entre 100 et 250 nm (Figure 57c et d). Plus rarement, on observe des objets lamellaires de plus grande taille (500 – 1200 nm, Figure 57e et f). Nos analyses MET n'ont pas permis d'étudier de phases secondaires au sein de cet échantillon, et l'analyse SAED de quelques phases nanométriques a montré qu'il s'agissait de fayalite. Nos analyses de STEM-EDS, qui sont présentées pour des raisons pratiques dans la partie suivante (figure 60) suggèrent que la fayalite est entourée de produits enrichis en Si. Néanmoins, nous avons vu au

chapitre 2 que le rapport Fe/Si était très sensible aux variations d'épaisseur, et au moins une partie de l'enrichissement apparent pourrait être dû à des variations d'épaisseur des phases.

4.3.1.2 Mesures STXM-XANES

Nous avons acquis des données de STXM-XANES aux seuils $L_{2,3}$ du fer pour les lames FIB de Mk1, Mk2 et FaNat. Pour les cartes extraites de Mk1 et Mk2, nous avons acquis des séquences d'images (figures 58 et 59), alors que pour FaNat, nous avons acquis deux cartographies complètes et une séquence d'images. Les lames FIB, en particulier celles qui ont été prélevées dans Mk1 et Mk2, présentent de nombreuses zones comblées de platine, y compris certaines zones qui se trouvent au contact immédiat des fines couches de produits secondaires (figure 51). Dans ces zones, les valeurs estimées pour le rapport Fe^{3+}/Fe_{tot} sont aberrantes, car le signal du fer est masqué par l'absorption du platine aux énergies considérées (600-700 eV). Ceci se traduit sur les cartographies semi-quantitatives par des artefacts, caractérisés par des valeurs très variables et parfois élevées du rapport Fe^{3+}/Fe_{tot} . Malgré ces limitations, nous avons observé, dans Mk1 comme dans Mk2, et en nous limitant aux zones dans lesquelles la pollution par le platine est limitée, des valeurs Fe^{3+}/Fe_{tot} relativement basses, inférieures à 30%. Les phases nanométriques observées sur lame prélevée dans FaNat sont encore plus riches en Fe^{2+} . Notons que les cartographies semi-quantitatives réalisées au seuil L_3 paraissent surestimer le rapport Fe^{3+}/Fe_{tot} (figure 60) par rapport à l'analyse des spectres extraits des cartographies complètes réalisées sur les zones (c) et (d) de la figure 60. Ces spectres, présentés sur la figure 61, montrent des rapports Fe^{3+}/Fe_{tot} inférieurs à 15% sur toute la lame, très voisins donc de ceux de la fayalite initiale, ferreuse. Cette observation est en bon accord avec les mesures SAED évoquées dans le paragraphe précédent, qui indiquent que parmi les nano-phases interstitielles (figure 60), une partie au moins est constituée de la fayalite. Une étude plus poussée des couronnes entourant les plus larges grains de fayalite permettrait de déterminer s'il s'agit ou non de produits d'altération de la fayalite, mais dans tous les cas, cette couche apparaît très pauvre en fer ferrique.

En conclusion, les expériences réalisées en milieu anoxique conduisent à des assemblages contenant des proportions de fer ferrique bien inférieures à ce qui est observé dans les chondrites CM. Ceci renforce l'hypothèse selon laquelle l'oxydation du fer ferreux aqueux a été favorisée dans les chondrites dans des micro-environnements dans lesquels le pH, le contenu en carbonates dissous ou des catalyseurs minéraux ont pu jouer un rôle important (Elmaleh et al., 2015).



Figures 58 et 59: (58, à gauche) Image STXM à 706,00 eV et (59, à droite) carte de valence du fer estimée au seuil L_3 du fer à partir des mesures réalisées en STXM-XANES (Mapstack) sur la lame FIB découpée dans l'échantillon Mk1. Les zones riches en platines apparaissent bruitées.

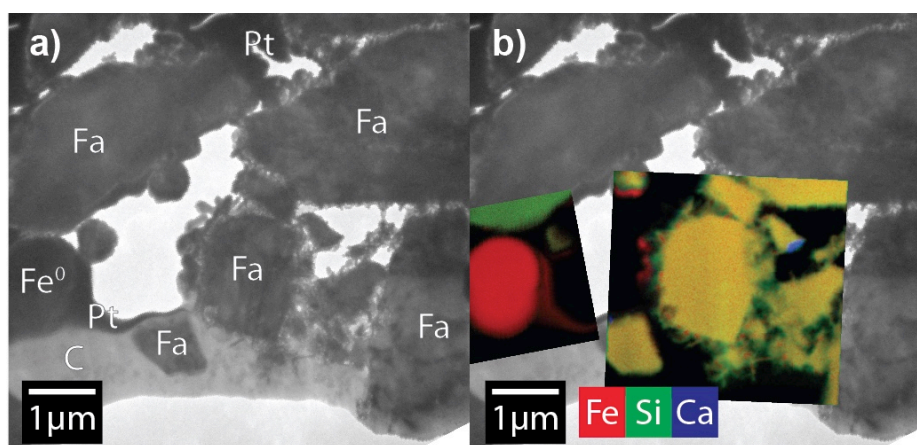


Figure 59 : Image MET champ clair (a), Image MET champ clair et cartographies STEM-EDS (b). Fa : fayalite ; Fe^0 : fer métal ; Pt : dépôt de protection en platine ; C : membrane carbone. Les échelles de couleur des deux cartes chimiques ne sont pas normalisées.

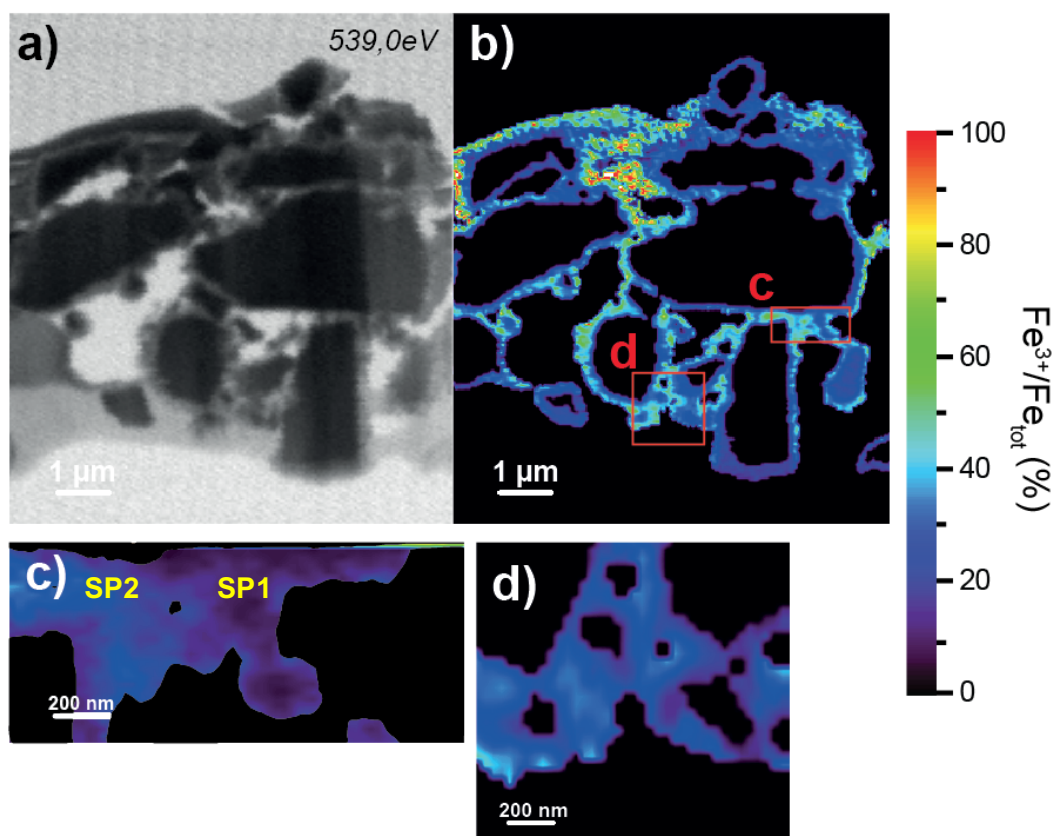


Figure 60 : Image STXM de lame FIB de FaNat (a) et cartographies STXM-XANES au seuil L_3 du fer (b, c, d). La figure (b) a été réalisée à partir d'une séquence d'images tandis que les figures (c) et (d) ont été engendrées à partir d'une cartographie complète. Les cartographies (c) et (d) ont été acquises au niveau des zones désignées par des carrés rouges dans la figure **b**.

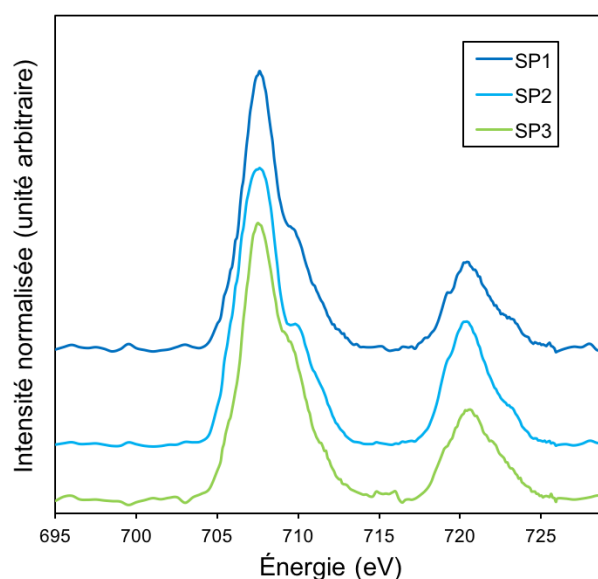


Figure 61 : Spectres XANES aux seuils $L_{2,3}$ du fer, extraites des cartographies présentées sur la Figure 60. Les zones SP1 et SP2 sont présentées sur la Figure 60c. Le spectre SP3 a été extrait à partir des mesures réalisées sur la zone présentée sur la Figure 60d.

4.3.1.2.1 Conclusions

L'analyse de l'expérience d'altération de fayalite en présence de fer métallique est difficile à interpréter, car nous n'avons pas observé de phases d'altération. Les expériences d'altération d'olivine magnésienne en présence de fer métallique ont conduit quant à elles à la formation de phases amorphes et de phases faiblement cristallisées. Bien que la fragilité des phases sous le faisceau d'électrons invite à la prudence, il semble, et c'est notre principale conclusion, que les phases nanocristallisées soient systématiquement enrichies en fer, alors que les phases pauvres en fer paraissent systématiquement amorphes. Les phases secondaires sont relativement pauvres en fer ferrique, ce qui suggère l'intervention de catalyseurs, ou d'autres mécanismes physico-chimiques, dans les processus d'oxydation du fer dans les chondrites carbonées. Une vision complète de ces processus nécessite néanmoins la connaissance de la valence du fer dans des assemblages d'altération à l'équilibre, et la modélisation thermodynamique fait l'objet du deuxième chapitre. Ici, ce sont les premiers stades des interactions forstérite-métal qui ont été étudiées. Il est intéressant de constater que dans ce cas, et en l'absence d'une oxydation importante du fer, les phases riches en fer qui se sont formées sont mal cristallisées, suggérant qu'il s'agit des premières phases de cristallisation de phyllosilicates. Au chapitre 3 nous avons vu que bien que les échantillons de composition initiale de cronstedtite idéale soient globalement peu cristallins, ils contenaient des serpentines bien cristallisées. De nouveau, les rapports Fe/Si et la proportion de fer ferrique semblent des facteurs déterminants, qui favoriseraient la cinétique de nucléation des serpentines.

4.3.2 Altération d'assemblages contenant du spinelle

4.3.2.1 Expériences d'altération d'un précipité $\text{Si-Fe}^{2+} \pm \text{spinelle}$

Nous avons vu au chapitre 3 que la co-précipitation de métasilicate de sodium et de nitrate ferreux, pour une composition stœchiométrique de greenalite (composition $x=0$), conduisait à un précipité amorphe. Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats préliminaires de la caractérisation chimique et structurale des produits d'altération de ce précipité (60°C pendant 1 mois, rapport eau/solide = 5) en présence de spinelle (expérience GRESP, voir le tableau 16), ou non (expérience témoin, notée GRE). Nous avons ainsi voulu tester d'une part l'hypothèse émise au chapitre 3, selon laquelle l'abondance de Fe^{3+} facilitait cinétiquement la précipitation des serpentines riches en fer, et d'autre part le rôle du spinelle dans l'oxydation du fer ferreux en solution.

4.3.2.1.1 Résultats des analyses de l'expérience témoin - GRE

Nous avons peu d'observations de cet échantillon (figures 62 et 63). Qui plus est, une importante pollution (Ca, Na, S), vraisemblablement héritée de la préparation de l'échantillon a été observée principalement sous la forme de baguettes riches en Ca et S. Néanmoins, les particules silicatées analysées par MEB-XEDS présentent des teneurs $< 2 \text{ at.}\%$ pour S, Na et Ca. Celles-ci présentent par ailleurs une texture hétérogène, avec la présence de feuillets et d'agrégats (figure 62).

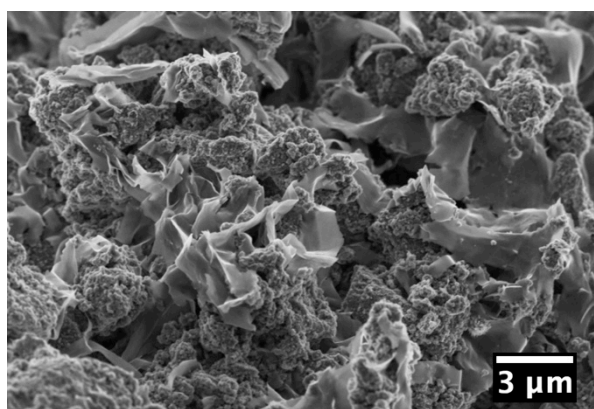


Figure 62 : Image MEB en électrons secondaires de l'échantillon GRE. On observe une hétérogénéité de texture sous forme de feuillets et de particules.

Par MET, nous avons pu observer des particules silicatées amorphe (figure 63). La SAED de l'agrégat étudié est en effet caractéristique d'une phase amorphe présentant des anneaux de diffraction correspondant à des distances de 0,27 et 1,53 nm similaires à celles observées dans le précipité initial $x=0$ (voir chapitre 3, figure 36). On peut donc supposer que l'échantillon n'a pas évolué significativement au cours du traitement hydrothermal.

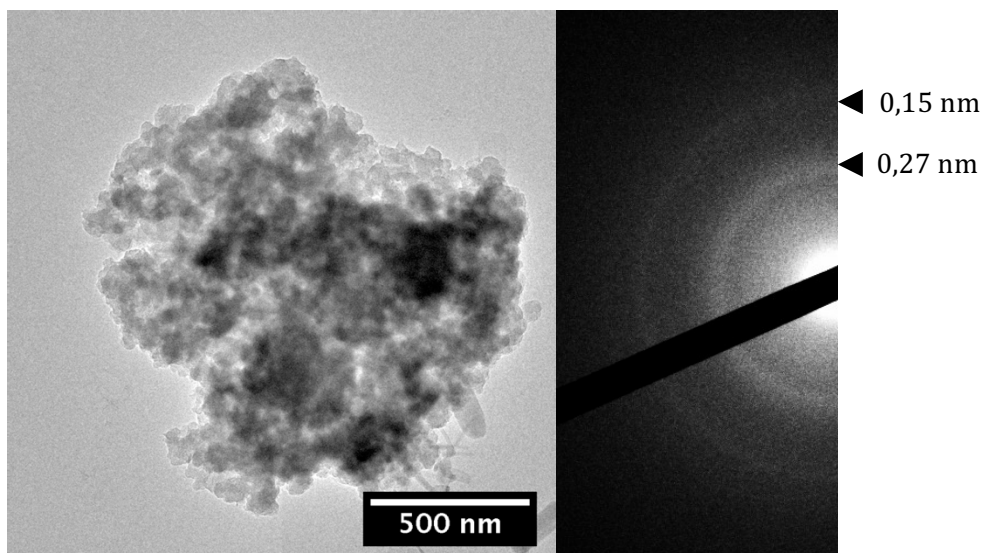


Figure 63 : Image MET champ clair d'une particule silicatée de l'échantillon GRE et cliché de diffraction associé. Les baguettes visibles en bas à droite sont des sulfates de fer dus à une pollution mineure survenue lors de la préparation de l'échantillon.

4.3.2.1.2 Résultats des analyses de l'expérience avec spinelle - GRESP

Au MEB, les particules silicatées présentent un aspect globalement similaire à l'échantillon témoin GRE : on observe des feuillets d'épaisseur nanométrique et des agrégats (figure 64). L'aluminium n'a pas été détecté dans les particules silicatées analysées en MEB-EDS, suggérant que le spinelle s'est peu altéré. Nous n'avons par ailleurs pas observé de traces de dissolution des grains de spinelles.

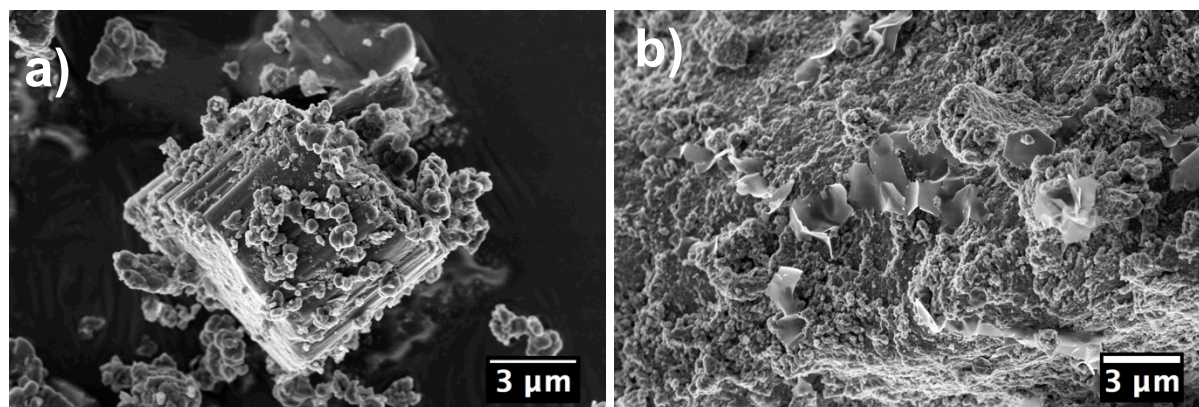


Figure 64 : Images MEB en électrons secondaires de l'échantillon GRESP. La figure (a) montre la surface d'un grain de spinelle présentant à sa surface des sphérules. La figure (b) montre une texture analogue à celle observée pour l'échantillon témoin GRE.

Les observations par MET montrent une hétérogénéité chimique et structurale de l'échantillon GRESP aux échelles micrométrique et nanométrique (figures 65 et 66). Sur la figure 65, on observe en effet une particule très riche en fer ($\text{Fe/Si} > 80$) présentant des nodules enrichis en Si (figures 65a et b) ainsi qu'une particule riche en Si ($\text{Fe/Si} \approx 2,1$ à $2,6$) présentant des variations du rapport Fe/Si à l'échelle nanométrique (figures 65c et d).

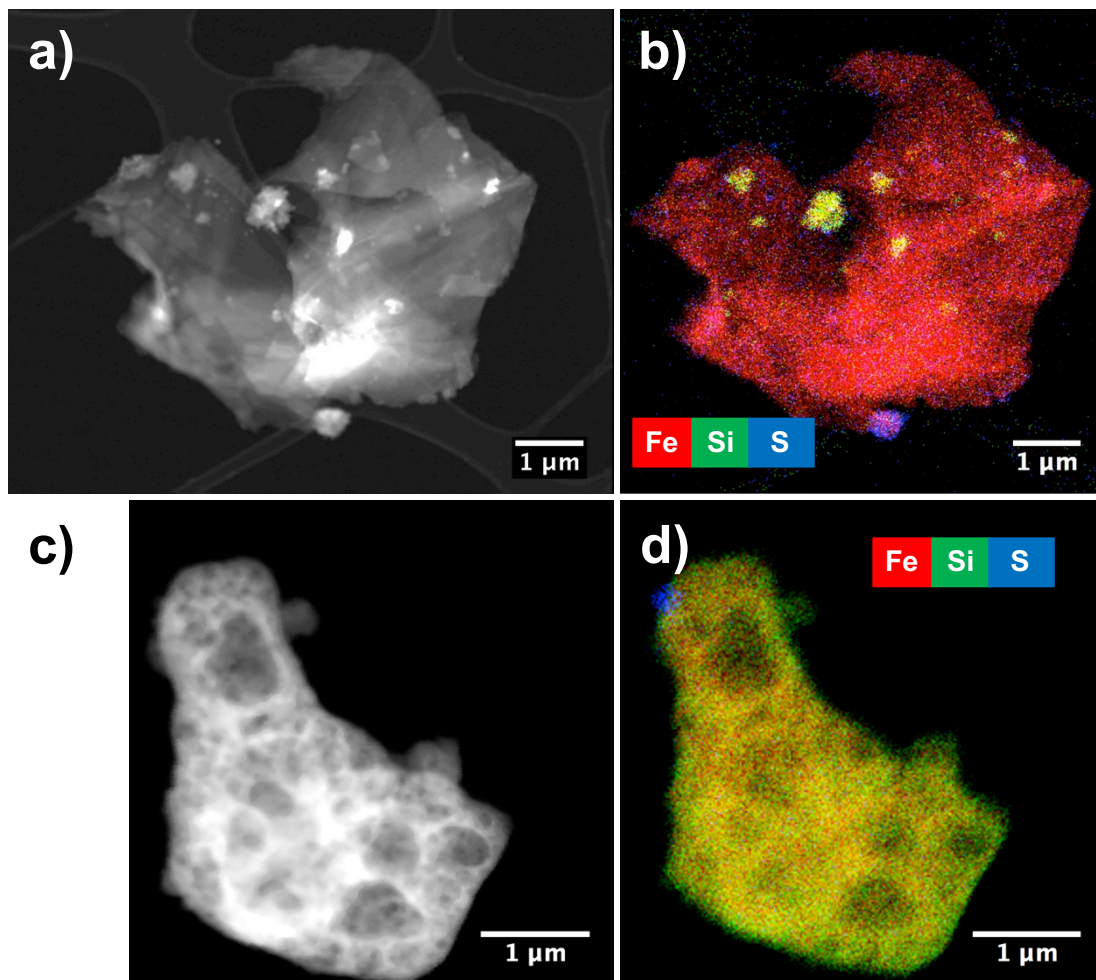


Figure 65 : Images STEM-HAADF et cartographies STEM-XEDS d'une particule riche en fer (a, b) et d'une particule silicatée (c, d) de l'échantillon GRESP, déposées sur une grille de type lacey.

Du fait de la forte sensibilité des particules au faisceau électronique, il ne nous a pas été possible de déterminer leur structure. Néanmoins, nous avons observé par HRTEM que la bordure du grain du grain silicaté montré sur la figure 66, plus résistante sous le faisceau que la particule riche en fer, présentait des cristallites nanométriques dans une matrice amorphe. Ainsi, l'hétérogénéité de composition s'accompagne d'une hétérogénéité structurale, ainsi que de variations de la valence du fer, comme le suggèrent les mesures par EELS.

Les mesures en pertes d'énergie des électrons des zones riches en fer ont été rendues difficiles par la forte sensibilité des échantillons sous le faisceau d'électrons. Nous observons l'apparition de dégâts d'irradiation significatifs à partir d'une dose de $50\text{e}^-/\text{Å}^2$. Il nous a été malgré tout possible d'acquérir, en conditions low dose, quelques spectres EELS et les rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ mesurés sont compris entre 25 et 35% (voir l'exemple donné sur la figure 67), très proches de la valeur du précipité initial. Néanmoins, la présence de dégâts d'irradiation n'est pas exclue. Ces valeurs doivent donc être considérées comme une borne supérieure du contenu en Fe^{3+} de ces particules riches en fer. Peu sensibles aux dégâts électroniques, les 4 particules riches en Si que nous avons étudiées, présentes à la

surface de la particule riche en fer montrée sur les figure 61 (a) et (b) ont des rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ beaucoup plus élevés, compris entre 52 et 60% (voir l'illustration figure 67). Ces résultats montrent une oxydation significative du fer dans la phase silicatée par rapport au précipité de départ (chapitre 3, figure 38 et figure 67).

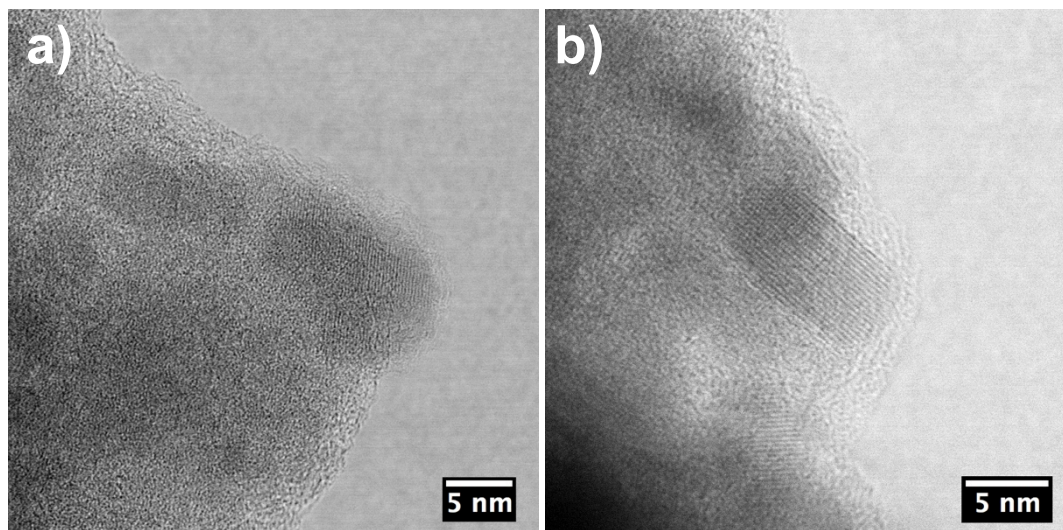


Figure 66 : Images STEM-BF de l'échantillon GRESP représenté sur les figures 73 (c, d). Des nano-phases cristallisées sont observées (présence de franges périodiques).

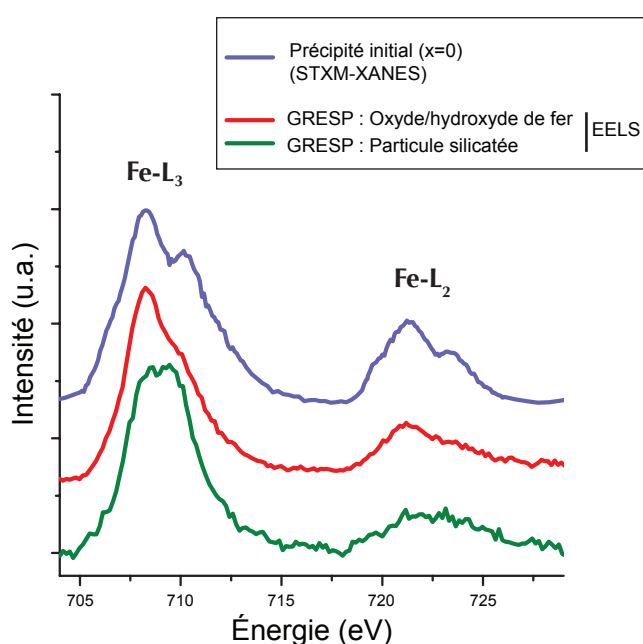


Figure 67 : Spectres STXM-XANES du précipité de composition initiale $x=0$ et spectres STEM-EELS d'une particule silicatée et d'une particule dont la composition est cohérente avec un oxyde ou un hydroxyde de fer, dans l'échantillon GRESP. Les rapports $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ sont estimés à environ 20 % (spectre bleu), 35 % (spectre violet), <25 % (spectre rouge) et environ 55 % (spectre vert).

En conclusion, les observations MEB, MET, STXM-XANES et EELS de l'échantillon GRESP ont permis de mettre en évidence deux types de particules : des particules riches en fer, sensibles aux dégâts d'irradiation et riches en fer ferreux, et des particules silicatées beaucoup plus riches en fer ferrique. La composition mesurée en STEM-EDS de ces particules est compatible avec un oxyde ou un hydroxyde de fer mais il ne nous a pas été possible de déterminer sa structure du fait de leur forte sensibilité au faisceau électronique. Les particules silicatées présentent en outre des germes de cristallisation. Ces résultats suggèrent donc démixtion importante dans cet échantillon.

4.3.2.1.3 Conclusions

La comparaison des échantillons GRE (maturatoir du précipité $x=0$) et GRESP, effectuée en présence de spinelle, n'est pas complète du fait de l'absence de mesures de valence du fer sur l'échantillon GRE. Par ailleurs nous avons indiqué la présence significative d'une pollution en S et Ca, mais aucun indice d'interaction entre sulfates et phase silicatée n'a été mis en évidence dans ces expériences. Les analyses MEB montrent que ces deux expériences présentent des caractéristiques similaires. La surface des grains de spinelle de l'expérience GRESP montre peu d'évolution et la composition des phases d'altération ne montre pas d'incorporation d'aluminium dans les particules silicatées. Par MET, nous avons vu que dans l'expérience GRE, les grains silicatés avaient peu évolué par rapport au précipité initial, amorphe (chapitre 3). D'autre part l'échantillon GRESP présente une démixtion importante avec d'une part des particules Fe-Si riches en Fe^{3+} et des oxydes ou hydroxydes ferreux mal cristallisés. Il conviendra de vérifier, par EELS, si l'on trouve de telles hétérogénéités de valence du fer et une oxydation significative dans l'échantillon GRE, ou bien s'il s'agit d'un effet de l'introduction du spinelle.

4.3.2.2 Expériences forstérite + $Fe^0 \pm$ spinelle - MkSP

Nous présentons ici quelques résultats très préliminaires de l'observation de l'échantillon MkSP, issu de la réaction d'un assemblage initial analogue à celui de l'expérience Mk2, dans lequel une faible fraction de spinelle (0,1% en masse) a été ajoutée. Le but de cette expérience était d'évaluer l'effet de l'ajout du spinelle sur les processus d'oxydation du fer. Les mesures de la valence du fer seront ultérieurement réalisées par STEM-EELS dans le cadre d'un projet METSA.

Les minéraux secondaires et leur distribution à la surface de l'olivine et des billes de fer sont comparables à ceux que nous avons observé dans l'échantillon Mk2. Sur la figure 64 sont montrées des billes de métal partiellement recouvertes de phases d'altération enrichies en Si. Comme dans Mk1 et Mk2, des feuillets orientés (100 – 250 nm) ont été observés à la surface de quelques fragments de forstérite (figure 65). La surface des grains de spinelle paraît en général peu altérée et dépourvue de produits d'altération. Néanmoins, dans certains cas, des feuillets sans orientation préférentielle, enrichis en Si, et contenant des traces de fer, y sont observés (figures 66 et 67).

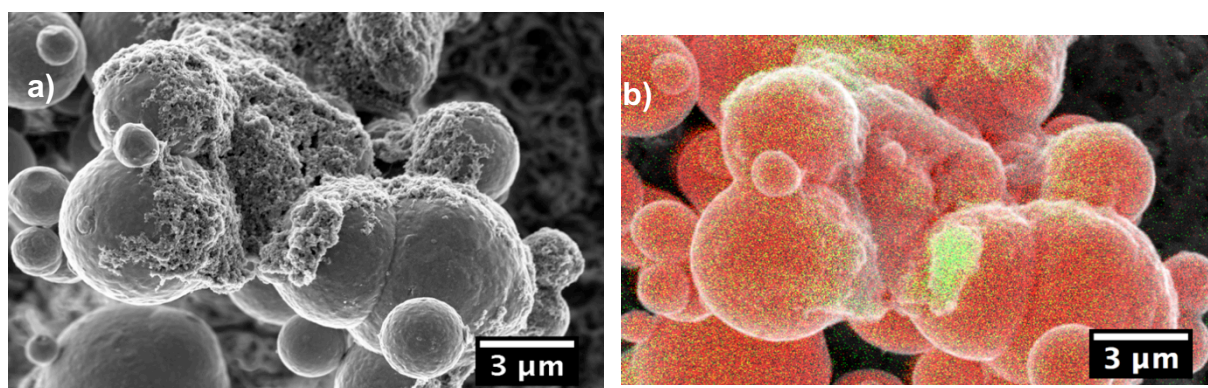


Figure 68 : (a) Image MEB en électrons secondaires et (b) cartographie chimique MEB-XEDS correspondante de billes de métal recouvertes d'une phase secondaire enrichie en Si dans l'échantillon MkSP. (d) : rouge : Fe, vert : Si.

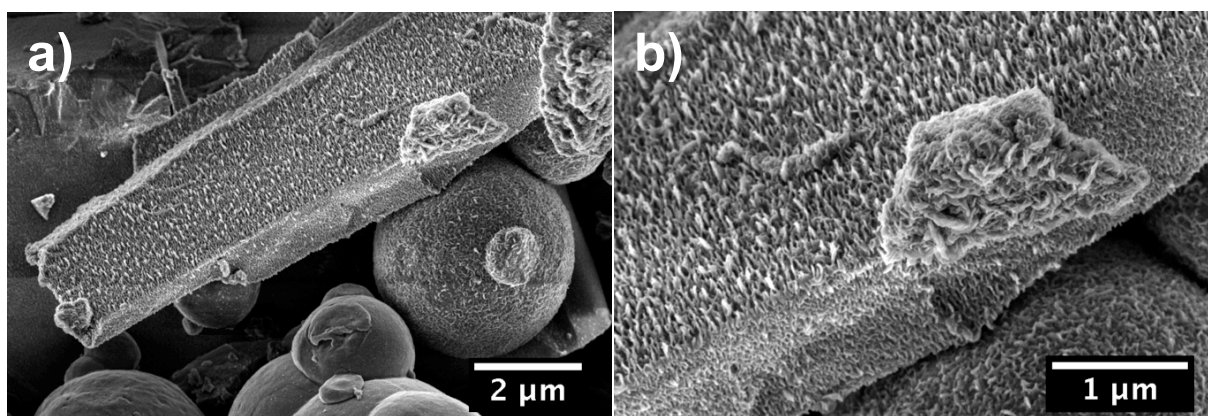


Figure 69 : Images MEB en électrons secondaires d'un fragment de forstérite recouvert de feuillets orientés.

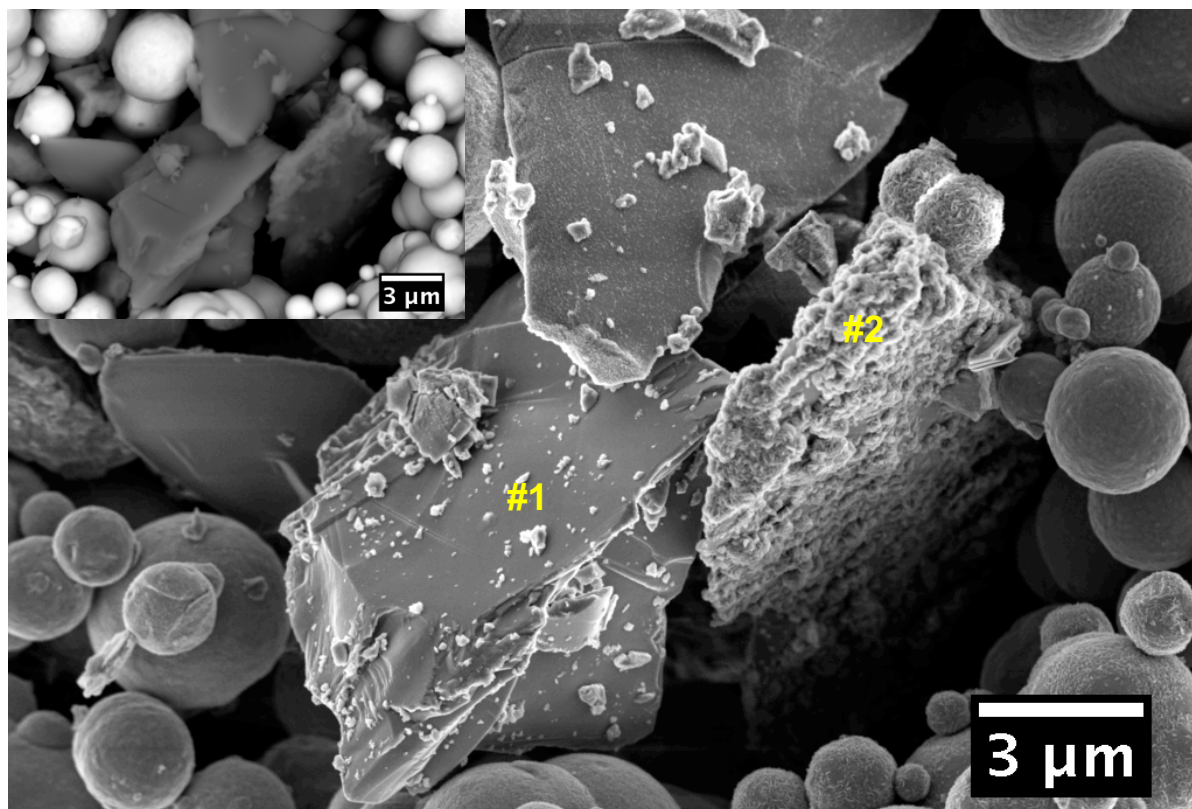


Figure 70 : (a) Image MEB en électrons secondaires de l'échantillon MkSP comprenant un grain de spinelle peu recouvert de produits secondaires (zone 1) et un grain de spinelle recouvert de feuillets secondaires (zone 2). (b) Image en électrons rétrodiffusés de la même zone.

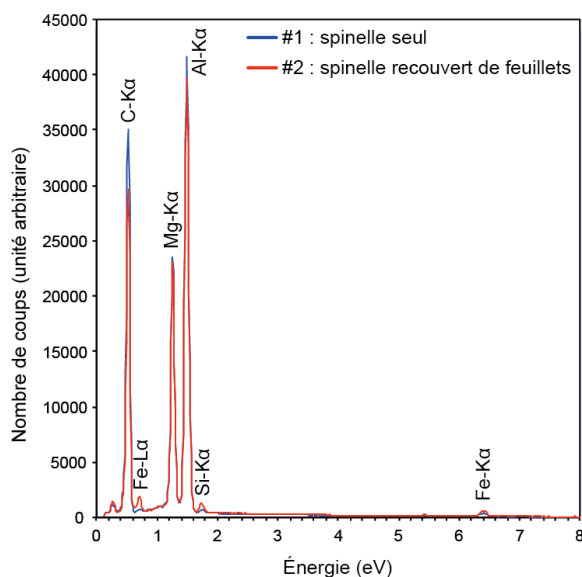


Figure 71 : Spectres EDS d'un grain de spinelle non recouvert de feuillet (#1) et d'un fragment de spinelle recouvert de feuillet (#2). On notera un enrichissement de la composition en Fe et Si dans la zone riche en feuillets.

Les images de la figure 73 montrent les observations par MET d'une interface forstérite – phase secondaire. Cette phase secondaire se présente sous forme de filaments, qui peuvent être mis en

relation avec les feuillets non orientés observés par MEB (figure 73a, d, e), mais également de sphérules mesurant entre 30 et 50 nm. Les produits secondaires présentent un faible enrichissement en fer (figure 73f). L'analyse des zones filamenteuses n'a pas permis de mettre en évidence la présence de germes cristallisés, mais ceci peut provenir de la forte sensibilité des phases au faisceau électronique. En revanche, l'analyse SAED réalisée sur le groupe de sphérules de la figure 73b a mis en évidence la présence de nombreuses cristallites. Nous observons donc, comme pour Mk1 et Mk2, que les phases enrichies en fer précipitant à la surface de l'olivine magnésienne sont cristallines.

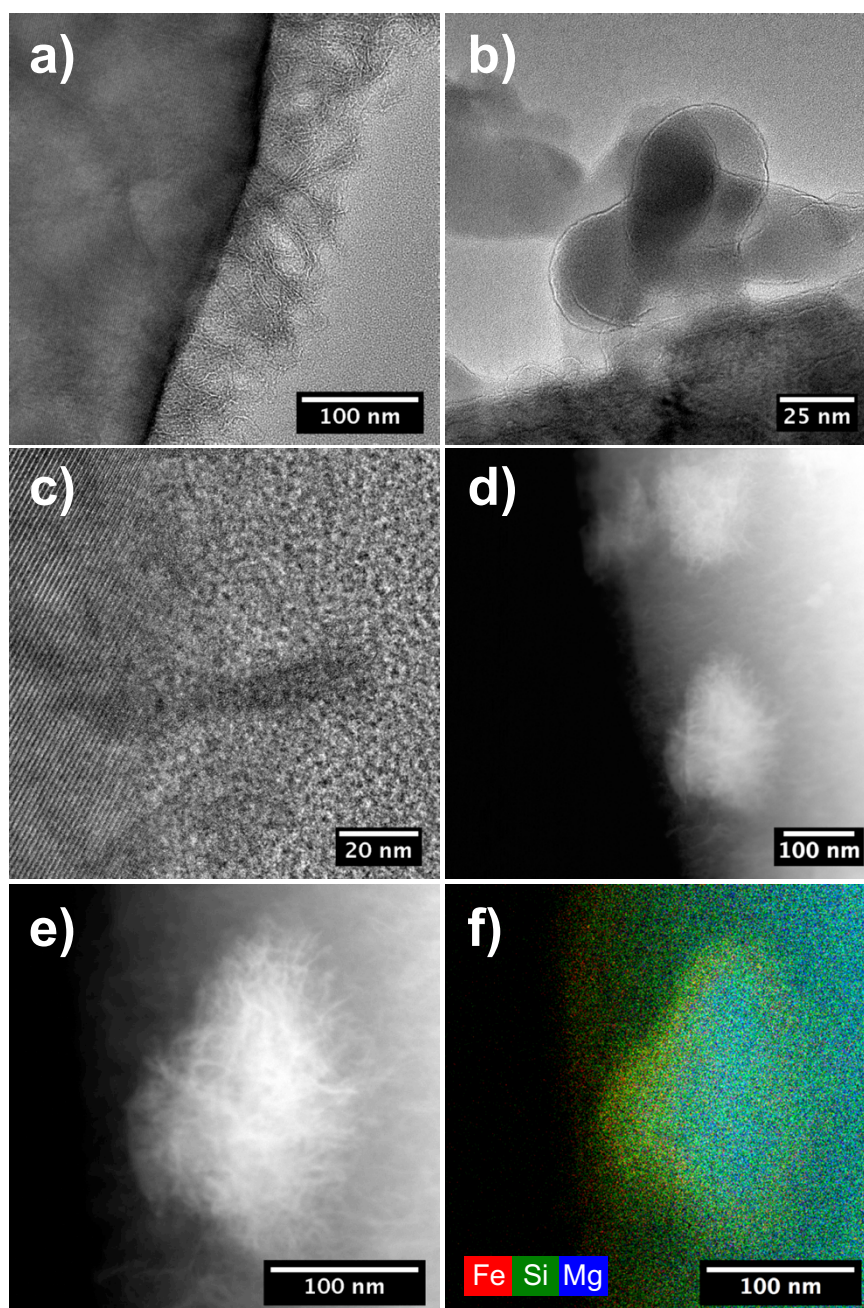


Figure 72 : Images METHR (a, c), MET (b), STEM-HAADF (d, e) et cartographie STEM-XEDS (f) de la bordure fine d'un fragment de forstérite de l'échantillon MkSP.

4.4 Conclusions

L'analyse de l'expérience d'altération d'olivine et fer métallique en présence de spinelle devra être complétée par des mesures de valence du fer. Néanmoins, les résultats présentés corroborent les conclusions du paragraphe consacré à l'altération des assemblages sans spinelle concernant la corrélation entre le rapport Fe/Si des produits secondaires et leur cristallinité. Nous pouvons aussi mettre en rapport les observations texturales et structurales de cette expérience, et des expériences de synthèse du chapitre 3, car nous avons observé dans les deux cas la formation de sphérules nanocristallins, qui pourraient correspondre à un stade précoce de cristallisation des serpentines riches en fer.

Chapitre 5 : Modélisation thermodynamique du champ de stabilité des serpentines riches en fer

5.1 Objectifs et résumé de l'étude

Il existe peu de modèles thermodynamiques permettant de modéliser le champ de stabilité des serpentines riches en fer et il n'existe pas à ce jour de base de données inter-cohérente incluant les pôles riches en fer des serpentines tels que la cronstedtite et la greenalite. L'inter-cohérence est le fait que toutes les propriétés thermodynamiques des phases étudiées ont été extraites simultanément à partir d'un grand nombre de données expérimentales. Or Les travaux antérieurs sont basés sur des approches différentes, et sur des bases de données dont l'inter-cohérence n'est pas vérifiée, et dans lesquelles les données provenant de nombreuses études différentes n'ont pas subi d'étape de calibration interne à l'échelle de l'ensemble des phases de la base. Par exemple, les travaux menés par Blanc et al. (2007, 2012), avec l'objectif de reproduire les réactions fer-argiles dans le contexte du stockage géologique de déchets nucléaires, ont porté sur l'inclusion de pôles riches en fer des serpentines dans la base de données Thermoddem. Le modèle ainsi produit a été calibré et testé pour des conditions de basse température ($<300^{\circ}\text{C}$) et une pression standard (1bar), et il permet de reproduire la plupart des expériences fer-argiles réalisées. Le modèle élaboré par Zolotov (2013) dans le cadre de son étude de la planète naine (1) Cérès permet aussi de prendre en compte la formation de la cronstedtite ou la greenalite mais il est lui aussi limité à une pression de 1 bar. Il paraît donc difficile, dans le cas des chondrites carbonées ou des milieux de serpentinisation terrestre, pour lesquels les pressions peuvent être sensiblement plus importantes. Cette limitation vient du type de base données utilisée dans ces études. En effet, Thermoddem ou la LLNL thermo database (utilisée par Zolotov, 2013) ont été développées pour modéliser des systèmes ouverts, par exemple avec PHREEQC ou Geochemist's Workbench. Ces approches utilisent les constantes de réaction entre les phases plutôt que les paramètres thermodynamiques standard des phases elles-mêmes. Ces outils, s'ils sont très utiles pour prendre en compte des mécanismes de transport ou des effets cinétiques ont certaines limitations. Par définition, ils utilisent les constantes de réactions tabulées à une pression donnée. Si l'extrapolation en pression est possible, les incertitudes sont importantes car ces bases de données n'ont pas été testées pour ce paramètre. C'est pourquoi, au cours de cette thèse, nous avons décidé de travailler par minimisation de l'énergie libre, à partir de deux bases de données inter-cohérentes ne comprenant pas encore les serpentines riches en fer ferrique et ferreux, que nous avons donc intégrées à ces bases. Nous nous sommes basés sur le travail amorcé par Dubacq (2008) sur les propriétés des serpentines riches en fer et avons collaboré avec Olivier Vidal et Margarita Merkulova de l'Isterre (Grenoble). Nous avons eu pour objectif de réévaluer les propriétés des serpentines riches en fer puis d'intégrer ces données dans une base de données thermodynamique. Cela nous a permis de réaliser des prédictions d'assemblage minéralogique stable pour des compositions données, et ainsi de comparer nos résultats théoriques avec les données (expérimentales et théoriques) de la littérature sur les serpentines riches en fer. Ce processus nous a amené à réviser notre base de données de manière à

pouvoir reproduire plus fidèlement les données expérimentales. C'est en réitérant ce protocole que l'on peut affiner les propriétés de ces minéraux (figure 73).

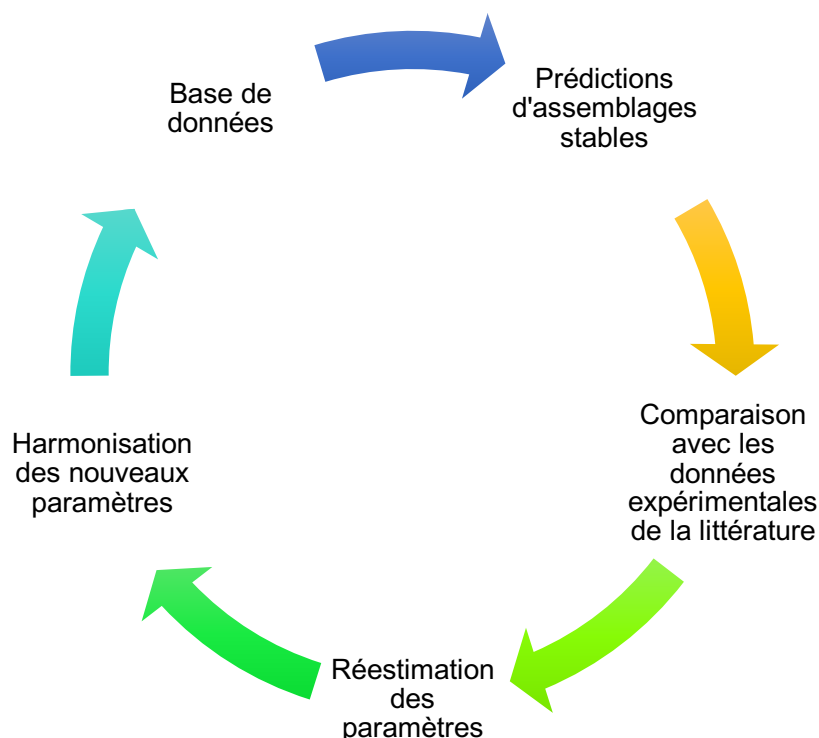


Figure 73 : Schéma résumant les étapes importantes de constitution d'un modèle thermodynamique

5.2 Méthode de modélisation thermodynamique du champ de stabilité des serpentines riches en fer

5.2.1 Méthode de calcul des assemblages à l'équilibre

Afin d'évaluer les conditions de stabilité des serpentines riches en fer, nous nous sommes basés sur des calculs de paragenèses à l'équilibre dans un système, par minimisation de l'énergie libre de Gibbs de ce système. Ce type de calcul se base sur la seconde loi de la thermodynamique, c'est-à-dire que l'équilibre est atteint quand la valeur de l'entropie est maximale. Si l'on considère la pression et la température comme variables, l'équilibre est atteint quand l'enthalpie libre (notée G) est minimale. Elle ne peut être calculée que par rapport à un état de référence, on parlera dans cette partie d'énergie libre de formation par rapport à l'état de référence (notée $\Delta_f G$). Cette approche permet de prédire l'assemblage minéralogique stable à l'équilibre pour une composition du système, une pression et une température données. Pour effectuer ces calculs, nous avons utilisé le logiciel Theriak Domino (Capitani et Brown, 1987 ; Capitani et Petrakakis, 2010). Dans cette partie nous allons nous intéresser au formalisme de l'algorithme afin de mieux comprendre son fonctionnement et donc ses limites.

Pour déterminer un assemblage de minéraux stables il faut satisfaire la condition suivante :

$$\text{minimisation de } G = \sum_{k=1}^N n_k \cdot g_k$$

Avec n_k le nombre de mole, g_k l'enthalpie libre molaire pour une phase k et N le nombre de phases coexistantes. Le formalisme utilisé par l'algorithme est complexe car il n'est pas possible de connaître N avant de réaliser un calcul. Il remplace alors g_k par le potentiel chimique μ_j , avec j une espèce listée dans la base de données utilisée. Mais ce type de formulation ne permet d'exprimer qu'une seule fois chaque espèce dans le calcul, ce qui pose un problème dans le cas où il existerait plusieurs solutions au calcul d'équilibre (par exemple lorsqu'il se forme une phase métastable, ou dans le cas d'une démixtion). Dans ces cas là, l'algorithme peut converger vers un minimum incorrect d'énergie et générer un artefact.

Ce type d'approche implique un fonctionnement itératif. Sur la figure 74 est représenté le cheminement réalisé par l'algorithme dans un cas simple. Pour une pression et une température donnée, il va réaliser une première prédiction avec les phases A et B. Le programme remplace alors chaque phase à chaque itération pour obtenir l'assemblage le plus stable. Ici, A est d'abord remplacée par C car ce dernier dispose d'un $\Delta_f G$ moins important, permettant de remplir la condition de minimisation d'énergie. De la même manière, B est remplacé par D puis par E. L'assemblage stable se révèle être formé par H et E. Le nombre d'itérations utilisé pour un calcul doit donc être suffisant pour pouvoir tester chaque possibilité. Ce type d'approche permet aussi d'identifier rapidement les transitions de phases, en concentrant les itérations au niveau de ces limites. En effet, si ce type d'outil peut nous permettre de prédire un assemblage minéralogique pour des conditions données, il peut aussi nous permettre de produire des pseudo-sections pour deux variables définies par l'utilisateur. TheriakDomino permet aussi de considérer la présence de solutions solides entre plusieurs pôles minéraux. Elles rendent le traitement du calcul beaucoup plus complexe, surtout s'il existe de nombreux pôles, mais l'algorithme reste similaire (voir Capitani et Brown, 1987). L'algorithme peut gérer les solutions solides idéales ou non ; dans le cas des serpentines riches en fer, du fait du peu d'information disponible et en première approximation, nous avons considéré qu'elles forment une solution solide idéale.

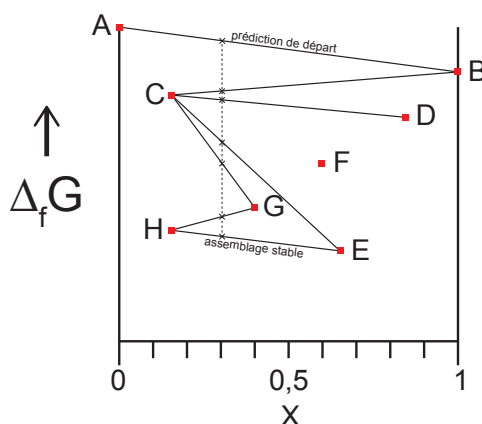


Figure 74 : Exemple de traitement réalisé par l'algorithme pour une composition de système correspondant à $X = 0.3$. L'assemblage H+E présente le $\Delta_f G$ minimum. D'après Capitani et Brown, 1987.

Cet outil se révèle donc adapté pour reproduire, par le calcul, le champ de stabilité des serpentines riches en fer, et ainsi mieux comprendre leurs conditions de formation dans les chondrites ou d'autres systèmes naturels. La mise en œuvre de ces calculs repose sur une base de données recensant les propriétés thermodynamiques standard des phases d'intérêt, dont on a vu en introduction qu'elles étaient peu connues. L'essentiel de notre travail a consisté à affiner les données thermodynamiques standard des serpentines riches en fer en nous basant sur des résultats expérimentaux, et à les intégrer de façon cohérente aux bases de données existantes. Afin de mieux reproduire les résultats d'expériences au laboratoire et d'objets naturels, nous avons apporté d'autres modifications aux bases de données utilisées.

5.2.2 Les bases de données thermodynamiques utilisées

5.2.2.1 La base de données de Berman

La base de données développée par Berman (1988) a été utilisée dans de nombreux contextes. Elle a été développée sur la base de 67 références minérales d'intérêt géologique dont les propriétés ont été déterminées expérimentalement et couvre le système Na-K-Mg-Fe²⁺-Fe³⁺-Al-Si-Ti-C-O-H. Les standards utilisés sont essentiellement des silicates et des oxydes mais on retrouve aussi quelques hydroxydes (ex : brucite) et carbonates. Si cette base de données contient des lacunes (surtout pour les carbonates et sulfates), elle a été très utilisée pour modéliser des réactions métamorphiques. Elle a permis, par exemple, de réaliser des prédictions thermodynamiques dans le cadre d'études s'intéressant aux interactions fluides-roches dans les zones de subduction (Peacock et al., 1990) et aux mécanismes de serpentinisation dans ces mêmes zones (Reynard et al., 2013, 2015). Ces données ont aussi été utilisées dans le cadre d'études géothermiques (Kastner et al., 2013) qui demandent une fiabilité à basse température et pression (<140°C et <50MPa/<500bar dans le cas de l'étude de Kastner). Très souple, cette base de donnée inter-cohérente permet d'ajouter aisément de nouvelles phases dans le système défini initialement par l'auteur. Cette base de données polyvalente, tant en termes de composition que de conditions P-T d'utilisation, comporte des limites. Par exemple, dans le cas de la solution solide des serpentines, le pôle lizardite est absent de la base. Cette absence empêche en l'état toute interprétation sur le comportement des serpentines magnésiennes à haute pression (>500MPa/>5kbar). Les smectites, indissociables des réactions fer-argiles et présentes dans certaines chondrites carbonées sont elles aussi mal représentées. Cette base de données a donc été reprise par Olivier Vidal afin de compléter les lacunes dont certaines ont été identifiées plus haut. Ainsi, par exemple, les données publiées sur les chlorites alumineuses par Vidal et al. (2001), sur les Fe-Mg-chlorites par Vidal et al. (2005) et sur les argiles par Vidal et Dubacq (2009) ont été ajoutées. Elle a été sélectionnée car l'ensemble de ces améliorations et sa polyvalence favorisent une intégration plus facile et fiable des serpentines riches en fer. Par ailleurs, l'intégration des argiles par Vidal et Dubacq

(2009) permet une comparaison de notre modèle avec les expériences fer-argiles décrites dans la littérature.

5.2.2.2 La base de données de Holland et Powell

Nous nous sommes aussi intéressés à la base de données d'Holland et Powell (1998), très utilisée dans la littérature. Son objectif initial était de reproduire l'ensemble des phénomènes géologiques se produisant à des pressions de l'ordre de 100kbar (10GPa) ou plus. Elle est basée sur les propriétés de 154 pôles purs minéraux, 13 pôles purs de liquides silicatés et 22 espèces en solution et améliore, par rapport aux bases qui l'ont précédée, la prise en compte de l'expansion thermique, la compressibilité, l'extrapolation de la capacité calorifique, des phases fluides et de l'évolution du désordre dans les phases minérales à haute pression. Si cette base de données permet de reproduire les systèmes à basse pression et basse température, y compris pour les systèmes carbonatés et sulfatés, il est particulièrement efficace dans la prédiction d'équilibres minéral – liquide magmatique à des pressions et température élevées (0-25kbar et 400-1000°C dans l'exemple présenté par Holland et Powell, 1998). De nombreuses études se sont basées sur cette base de données et ont permis son amélioration progressive. Ainsi, des modifications ont été apportées à partir des études menées par Holland et Powell (1999, 2003), White et al. (2000, 2002, 2007), Coggon et Holland (2002), Kelsey et al. (2004) et Baldwin et al. (2005), ce qui en fait une des bases de données les plus complètes, avec une des communautés les plus actives et larges.

Nous avons choisi de travailler sur ces deux bases de données car elles sont complémentaires en termes de construction et qu'elles sont toutes deux inter-cohérentes. Elles nous ont permis de réaliser des comparaisons avec les études existantes concernant la serpentinisation et plus particulièrement la formation des serpentines riches en fer. Une inter-comparaison des résultats obtenus sur les deux bases nous a aussi permis d'évaluer la fiabilité de nos résultats.

5.2.2.3 Méthode d'harmonisation et inter-cohérence des bases de données

L'estimation de l'ensemble des paramètres thermodynamique (ΔH°_f , S° , V , C_p) constitue la première étape de la création d'une nouvelle base de données. Ici, nous avons utilisé des bases de données préexistantes auxquelles nous avons intégré de nouvelles phases, de nouvelles solutions solides afin de réaliser de nouvelles prédictions d'assemblages stables pour les environnements de formation des serpentines riches en fer. Ces bases de données ont été constituées à partir de données ayant des origines et des méthodes d'acquisition différentes. Cela signifie que les propriétés intégrées à la base de données et les données estimées ou mesurées peuvent montrer de faibles différences (e.g. de l'ordre de quelques dizaines de kJ/mol pour l'enthalpie) qui sont liées à la calibration. Dans le cas de l'intégration d'une nouvelle phase, sauf cas particulier, il convient donc de normaliser les valeurs des propriétés thermodynamiques de la phase à intégrer par celles d'une phase analogue nativement présente dans la base. On appellera par la suite ce processus par le terme d'harmonisation. Cette

méthode de mise à l'échelle permet un fonctionnement optimal de la base de donnée mais réduit tout de même son inter-cohérence si le champ de stabilité de cette phase n'est pas contraint expérimentalement. Par exemple, pour intégrer la cronstedtite dans la base de données Berman, on peut utiliser le chrysotile comme analogue. Soit n un paramètre et N le même paramètre harmonisé. On a alors la relation suivante :

$$N_{cronstedtite} = \frac{n_{cronstedtite} * n_{chrysotile}}{N_{chrysotile}}$$

Le processus d'harmonisation implique que pour chaque technique d'estimation d'un paramètre utilisé pour un minéral non caractérisé, il est nécessaire de réaliser le même calcul pour une phase de référence présente dans la base de donnée.

5.3 Construction et tests des modèles thermodynamiques

5.3.1 Modèle construit à partir de la base de données de Berman

5.3.1.1 Propriétés thermodynamiques standard de la cronstedtite : données de la littérature et estimations

5.3.1.1.1 Enthalpie de formation

Seule l'intégration des pôles purs ferriphères de serpentines dans une base de donnée inter-cohérente peut permettre d'affiner le champ de stabilité de ces phyllosilicates. Pour ce faire, il faut contraindre les paramètres thermodynamiques standard (ΔH° , S° , V , C_p) de ces pôles. Si l'idéal est de déterminer expérimentalement ces paramètres, ce n'est pas toujours possible pour toutes les phases et pour tous les paramètres, qui doivent alors être estimés. L'approche la plus simple consiste à estimer les grandeurs manquantes par des techniques de sommation d'oxydes ou de polyèdres. Ces méthodes considèrent que les paramètres recherchés ont un comportement linéaire en fonction de la composition des minéraux. En réalisant cette approximation, il est possible de définir chaque minéral comme constitué d'unités plus petites dont les propriétés thermodynamiques sont connues. Par exemple, la cronstedtite idéale $(Fe^{2+}Fe^{3+})(SiFe^{3+})O_5(OH)_4$ est constituée de $Fe_2^{3+}O_3 + 2 * Fe^{2+}O + SiO_2 + 2 * H_2O$. Les propriétés thermodynamiques de la cronstedtite sont estimées en faisant la somme des contributions de chaque polyèdre. Des techniques plus complexes ont été développées pour affiner les estimations en prenant en compte la coordination des cations, et donc la variabilité des polyèdres possibles. Par exemple, l'aluminium en site octaédrique et l'aluminium en site tétraédrique ont des contributions différentes qui peuvent elles-mêmes être estimées à partir d'oxydes ou de phases simples à propriétés thermodynamiques bien connues (*e.g.* Chermak et Rimstidt, 1989).

L'étude réalisée par Chermak et Rimstidt (1989) utilise une série de polyèdres dont les valeurs des paramètres thermodynamiques sont calibrées afin de reproduire l'enthalpie de formation des

phyllosilicates. En fonction de sa coordinance, chaque cation se voit attribuer un polyèdre calculé selon sa coordinance. Le calcul attribue une « part » d'oxyde et une « part » d'hydroxyde afin de reproduire la présence de cations dans les sites tétraédriques et octaédriques. Par exemple, pour un phyllosilicate 1:1, chaque cation tétraédrique est associé à un polyèdre composé de 66,666% d'une composante hydroxyde et 33,333% d'une composante d'oxyde. Dans cette étude, il n'est pas fait mention de référence d'hydroxyde de Fe^{3+} qui permettrait l'étude de phyllosilicates contenant du Fe^{3+} tétraédrique. Nous avons intégré les cations Fe^{3+} en site tétraédriques en nous appuyant sur l'enthalpie de formation de la goethite déterminée par Majzlan et al. (2003). Cette technique nous a permis de réaliser d'estimer l'enthalpie de formation de la cronstedtite à -3319,19 kJ/mol.

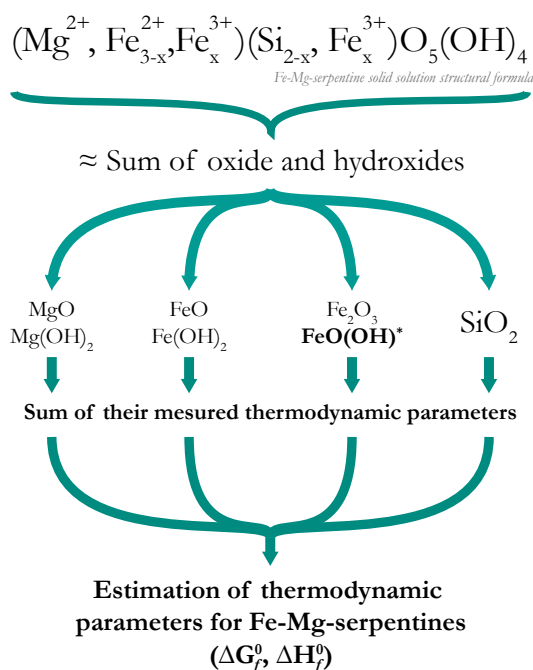


Figure 75 : Schéma de la méthode décrite par Chermak et Rimstidt (1989) de sommation d'oxydes. * la goethite ne fait pas partie de calcul original, elle a été rajoutée afin de pouvoir prendre en compte la présence de Fe^{3+} en site octaédrique.

A titre de comparaison nous nous sommes également intéressés à la méthode proposée récemment par Evans et collaborateurs (2013). Pour estimer les propriétés thermodynamiques standard d'un pôle Fe^{3+} de la solution solide des serpentines, cette étude propose d'additionner ou de soustraire les propriétés de phases connues de manière à reproduire la composition de la phase recherchée. Le calcul suit le raisonnement suivant :

L'enthalpie libre de Gibbs d'une brucite riche en Fe^{2+} ($G_{\text{Fe}^{2+}\text{brucite}}$) peut être modélisée à partir de la valeur connue pour la brucite ($G_{\text{Mg brucite}}$) à laquelle on aurait substitué un atome de magnésium par un atome de Fe^{2+} dans sa formule structurale (FeMg^{-1}). Voir équation 1. Cette substitution peut être reproduite par l'ajout d'une phase riche en Fe^{2+} et la soustraction d'une phase riche en Mg, de manière à retrouver stœchiométriquement la formule structurale de la Fe^{2+} -brucite (équation 2.).

1. $G_{Fe^{2+}brucite} = G_{Mg\ brucite} + FeMg^{-1} = G_{Mg\ brucite} + \frac{1}{2}G_{Fayalite} - \frac{1}{2}G_{Forstérite}$
2. $MgFe(OH)_4 = 2 * Mg(OH)_2 + Fe - Mg = 2 * Mg(OH)_2 + \frac{1}{2}Fe_2^{2+}SiO_4 - \frac{1}{2}Mg_2SiO_4$

Si on applique une philosophie similaire pour une Fe^{3+} -lizardite, on obtient alors léquation 3. :

$$3. \ G_{Fe^{3+}serpentine} = G_{lizardite} + Fe_2^{3+}(MgSi)^{-1} \\ = G_{Lizardite} + \frac{1}{2}G_{Mg-pyroxène} - G_{Enstatite} + 2G_{Acmite} - 2G_{Jadeite}$$

Nous avons appliqué cette méthode pour obtenir une Fe^{3+} -antigorite :

$$G_{Fe^{3+}Antigorite} = G_{Antigorite} + Fe_2^{3+}(MgSi)^{-1} \\ = G_{Antigorite} + \frac{1}{2}G_{Mg-pyroxène} - G_{Enstatite} + 2G_{Acmite} - 2G_{Jadeite}$$

Ayant déterminé par la méthode de Chermak et Rimstidt (1989) un pôle Fe^{2+} (greenalite), on peut alors réaliser une estimation pour une phase de composition cronstedtite :

$$G_{Cronstedtite} = n * G_{Fe^{3+}Antigorite} (G_{Antigorite} + G_{Greenalite})^{-1}$$

Cette méthode permet d'obtenir un modèle de cronstedtite à partir de données disponibles pour l'antigorite et estimées pour la greenalite. On notera la présence d'un facteur de calibration n qui a été estimé tout d'abord à partir des données expérimentales de Merkulova et al. (2016) puis affiné afin de tenir compte de l'absence de cronstedtite stable au-delà de 150-200  C d'après la littérature. Nous avons ainsi convergé vers une valeur de $n = 1,0483$. Un calcul équivalent a aussi été réalisé avec le chrysotile avec le même facteur n . Les résultats sont présentés dans le Tableau 15. Nous y présentons également les valeurs affinées, dont l'obtention est détaillée dans la partie 5.3.1.2.1.

Il existe malheureusement une grande incertitude sur la validité de l'extrapolation de ces valeurs dans le cas de la solution solide des serpentines riches en fer, en partie car son comportement, idéal ou non, n'est pas connu. L'hypothèse d'une solution solide idéale est probablement valable dans le cas des substitutions $Mg-Fe^{2+}$ car ces atomes présentent une taille et une charge similaires.    l'inverse, pour la double substitution $Fe^{2+}-Si^{4+} \Leftrightarrow Fe^{3+}-Fe^{3+}$, réalisée entre les pôles greenalite et cronstedtite, c'est moins évident. Des méthodes plus sophistiquées, telles que le $\partial HO^{2-}M^{z+}$ développé par Vieillard (1994a, b), essayent de corriger les erreurs inhérentes aux méthodes de sommation d'oxydes en tenant compte de la structure et de l'énergie réticulaire du minéral étudié. Pour ce faire cette étude se base sur une échelle d'électronégativité déterminée pour les phases étudiées. Benoît Dubacq a appliqué cette méthode dans sa thèse (2008) en la combinant donc avec des calculs d'énergie réticulaire pour estimer l'évolution de l'enthalpie de formation entre le pôle Fe^{2+} (greenalite) et le pôle riche en Fe^{3+} (cronstedtite) des serpentines riches en fer. Ces résultats ne permettent néanmoins pas d'atteindre la résolution en énergie nécessaire pour déterminer le comportement idéal ou non de cette

solution solide. Nous avons rassemblé les valeurs d'enthalpie estimées par sommation d'oxydes ou de polyèdre pour les pôles purs de la solution solide des serpentines riches en fer dans le Tableau 15. Ces valeurs présentent une dispersion importante, c'est pourquoi nous avons essayé d'adapter les méthodes de Chermak et Rimstidt (1989) et Evans et al. (2013) à l'étude des serpentines riches en fer. Ces résultats ont servi de point de départ avant de réaliser un affinement des valeurs d'enthalpie standard de formation pour les pôles purs de serpentines riches en fer en nous basant sur des données expérimentales.

Tableau 15 : Synthèse des estimations d'enthalpies standard de formation réalisée par sommation d'oxydes ou de polyèdre pour les pôles pur de la solution solide des serpentines riches en fer.

Méthodes	$\Delta H^\circ f_{\text{cronstedtite}}$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ f_{\text{greenalite}}$ (kJ/mol)
<i>Estimations réalisées dans la littérature</i>		
Wolery, 1978	-2919,78 ¹	-3012,48
Miyano et Klein, 1989	-	-3301,00
Vieillard, 1994	-3324,19	-
Dubacq, 2008 ³	-3098,70	-3328,22
Wilson et al., 2010	-2906,58	-3244,85
Blanc et Vieillard, 2014	-2914,55	-3301,00
Wilson et al., 2015	-2923,31	-3248,25
<i>Estimations réalisées dans cette étude</i>		
Chermak et Rimstidt (1989) avec Fe ³⁺ tétraédrique ²	-3319,19	-3304,63
Evans et al. (2013) – Modèle basé sur l'antigorite ⁴	-9684,98	-
Evans et al. (2013) – Modèle basé sur le chrysotile ⁴	-2714,12	-
Estimation après la phase d'affinement	-2926	-3309

¹calculé selon la méthode de Tardy et Garrels (1974)

²calculé dans cette étude

³calculé d'après la méthode définie par Vieillard (1994)

⁴la valeur de l'enthalpie de formation de la greenalite déterminée avec la technique de Chermak et Rimstidt a été utilisée pour ces estimations.

5.3.1.1.2 Volume

Le volume molaire de la cronstedtite-1T (le polytype le plus commun) a été mesuré par Hybler et al. (2000, 2006). Les valeurs sont représentées sur la figure 76. Les échantillons analysés dans ces études ne représentent pas le pôle pur mais des membres intermédiaires de la solution solide greenalite – cronstedtite. La valeur x, qui représente ici la position dans la solution solide, varie pour ces échantillons entre 0,44 et 0,80 ce qui est assez représentatif des compositions observées pour des ce type de phase. La structure de l'autre pôle de la solution solide, la greenalite, a fait l'objet de quelques

rare études (Gruner, 1936 ; Steadman et Youell, 1958 ; Shirozu et Bailey, 1965 ; Mizutani et al., 1991 ; Guggenheim et Eggleton, 1988, 1998) mais la structure complexe et l'absence de monocristaux qui permettrait un affinement de cette structure empêche une estimation précise du volume molaire. C'est donc dans le but de mieux caractériser les pôles purs que Dubacq (2008) a réalisé des calculs de champ moyen au cours de sa thèse afin de déterminer l'évolution de cette propriété le long de la solution solide des serpentines riches en fer. Les résultats qu'il a obtenus sont représentés par des losanges bleus sur la figure 76. Ceux-ci prédisent une évolution non linéaire du volume entre les pôles greenalite et cronstedtite, avec un maximum très proche des valeurs mesurées par Hybler et al. (2006) pour un $x=0,48$. Cette évolution indique un volume d'excès important et donc une solution solide non-idéale. D'après l'auteur, il est extrêmement difficile d'estimer l'erreur sur ces estimations du volume. Ce biais est potentiellement à l'origine de l'importante différence entre la mesure prédite par Dubacq (2008) pour un $x=1$ et la mesure obtenue par Hybler et collaborateurs (2000) pour une valeur x proche ($x=0,8$). L'estimation du pôle greenalite, du fait de l'absence d'affinement de structure, comporte elle aussi une incertitude très importante. On note d'ailleurs une différence significative avec la mesure de Shirozu et Bailey (1965). Néanmoins celle-ci peut en partie s'expliquer par la présence de 1,3 et 0,65 pfu d'aluminium et de magnésium dans l'échantillon étudié par Shirozu et Bailey (1965). Du fait de la grande incertitude sur l'évaluation du volume pour les pôles purs, nous avons décidé de considérer un modèle linéaire dont le volume molaire pour le pôle greenalite est celui prédit par Dubacq (2008) et celui pour le pôle cronstedtite ($V=188 \text{ Å}^3$) est le résultat d'une extrapolation linéaire des résultats obtenus par Hybler et collaborateurs (2000, 2006) et par Dubacq (2008) pour les compositions $x=0$ et $x=0,48$.

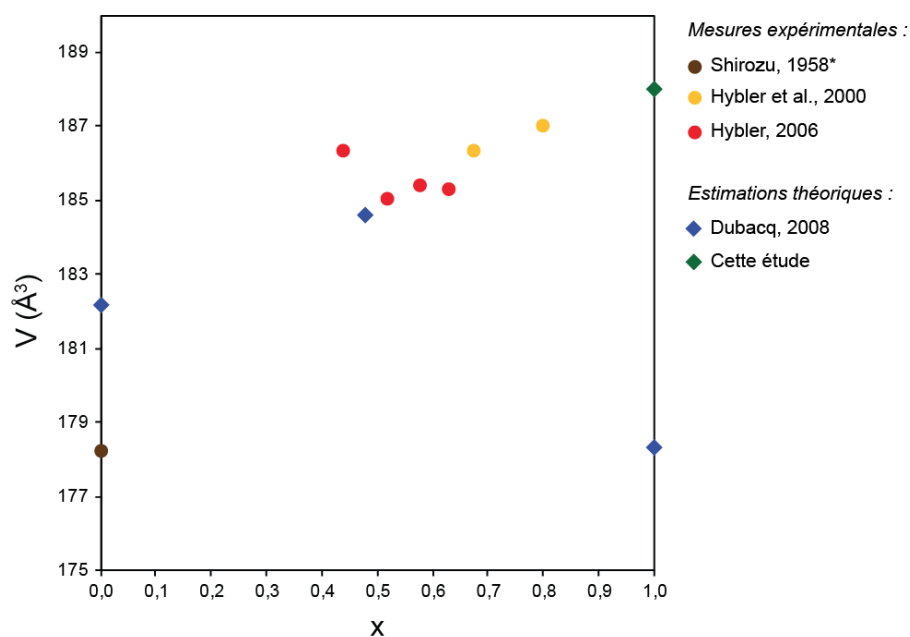


Figure 76 : Mesures et estimations du volume de la cellule unitaire (V) pour différentes compositions de serpentines riches en fer. Greenalite : $x=0$; cronstedtite idéale : $x=1$. Seul le polytype 1T de la

cronstedtite a été considéré ici. *volume normalisé pour une formule structurale composée de 9 O ; l'échantillon de Shirozu et Bailey (1965) est une greenalite contenant 1,3 et 0,65 pfu d'aluminium et de magnésium, respectivement. La valeur utilisée dans cette étude pour le pôle pur cronstedtite (représentée par un losange vert) est une extrapolation linéaire des valeurs déterminées par Hybler et al. (2000, 2006).

5.3.1.1.3 Entropie de formation

Comme pour l'enthalpie, l'entropie n'a pas été mesurée pour les serpentines riches en fer, mais a un comportement quasi-linéaire en fonction de la composition est assumé. Le Tableau 16 synthétise les estimations présentes dans la littérature.

Les estimations réalisées par Holland et Powell (1989) avec ou sans entropie de configuration et par Miyano et Klein (1989) pour le pôle pur greenalite sont assez proches. Il n'est pas possible de comparer ces résultats avec l'étude de Blanc et Vieillard (2014) car elle utilise la greenalite comme minéral de référence. Dans la suite, c'est la valeur définie par Miyano et Klein qui sera utilisée. L'ensemble des données disponibles tend à montrer une faible différence d'entropie (<15J/mol/K) entre les deux pôles purs des serpentines riches en fer, c'est pourquoi nous n'avons pas considéré d'évolution de l'entropie le long de cette solution solide.

Tableau 16 : synthèse des valeurs d'entropie estimées par sommation de polyèdres pour les pôles purs des serpentines riches en fer

Méthodes	S° _{cronstedtite} (J/mol/K)	S° _{greenalite} (J/mol/K)
Holland et Powell, 1989 (1)	281,64	304,75
Holland et Powell, 1989 (2)	270,11	292,32
Blanc et Vieillard, 2014	304,59	-
Miyano et Klein, 1989	-	304,5
Cette étude (3)	304,59	304,5

(1) Avec entropie de configuration

(2) Sans entropie de configuration

(3) Estimation obtenue après affinement

5.3.1.1.4 Capacité calorifique

Une bonne estimation de la capacité calorifique est surtout importante à haute température car ses effets sont alors significatifs. Comme nous nous sommes intéressés au diagramme de phase de la cronstedtite à pression et température élevées, il a été nécessaire d'en faire une estimation. Les résultats des estimations obtenues grâce aux méthodes de sommation de polyèdres proposées par Berman et Brown (1984) et Blanc et Vieillard (2014) sont présentées dans le Tableau 17. La valeur calculée à partir de données expérimentales pour la berthiérine (Bertoldi et al., 2005) sont donnés à titre de comparaison. Suite à la phase d'affinement des paramètres thermodynamique de la

cronstedtite, nous avons utilisé une autre approche : Nous avons normalisé la valeur de capacité calorifique chrysotile (Berman, 1988) par rapport aux enthalpies de formation du chrysotile et de la cronstedtite afin d'estimer $C_p(\text{cronstedtite})$. Pour plus de clarté voici la relation utilisée :

$$C_{p_{\text{cronstedtite}}} = \frac{\Delta H_{\text{cronstedtite}}^0 * C_{p_{\text{chrysotile}}}}{\Delta H_{\text{chrysotile}}^0}$$

La principale différence entre les valeurs de Blanc et al. (2015) et notre étude concerne la valeur de capacité calorifique de la greenalite. En l'absence de contraintes expérimentales, il nous faudra considérer cette différence comme une incertitude dans notre modèle.

Tableau 17 : synthèse des valeurs de capacité calorifiques estimées et mesurées pour plusieurs pôles de la solution solide supposée des serpentines. Valeurs exprimées en J/mol/K, pour des conditions standard de pression et de température.

Études	$C_{p_{\text{cronstedtite}}}$	$C_{p_{\text{greenalite}}}$	$C_{p_{\text{berthiérine}}}$	$C_{p_{\text{chrysotile}}}$	$C_{p_{\text{antigorite}}}$
Blanc et al., 2015	307,60	302,32	270,87	274,39 ¹	4380,66
Berman, 1988	-	-	-	274,39	4534,33
Bertoldi et al., 2005 ²	-	-	283,92	-	-
Cette étude	312,43 ³	240,22	265,88	274,39 ¹	4534,33 ¹

¹valeur basée sur l'étude de Berman, 1988

²estimation expérimentale

³estimation obtenue après la phase d'affinement

5.3.1.2 Construction et tests du modèle

L'estimation des propriétés thermodynamiques standard de la cronstedtite n'est qu'une première étape dans l'élaboration d'un modèle robuste. Les modèles thermodynamiques, surtout quand ils sont basés sur des estimations théoriques, comportent de grandes incertitudes, c'est pourquoi il est nécessaire de les affiner en utilisant des données expérimentales, et de tester leur sensibilité à la variation des propriétés standard.

5.3.1.2.1 Affinement des propriétés thermodynamiques standard de la cronstedtite par des tests de sensibilité

5.3.1.2.2 Enthalpies de formation des serpentines riches en fer

Le paramètre dont les incertitudes ont les répercussions les plus importantes sur les calculs d'équilibre, à basse température, est l'enthalpie de formation des serpentines riches en fer. Afin de tester l'influence des variations de l'enthalpie dans le modèle construit à partir de la base de données de Berman, nous avons calculé le diagramme de phases de la cronstedtite en utilisant les différentes valeurs d'enthalpie présentées dans de tableau 15 (figures 77, 78, 79). Sur les figures 77a et b, nous

présentons les résultats obtenus après avoir affiné la valeur d'enthalpie de formation de la cronstedtite par essais successifs et par comparaison aux études de Pignatelli et al. (2014) et Lantenois et al. (2005). Nous avons abouti à des valeurs d'enthalpie de formation de -2926 et -3309 kJ/mol pour la cronstedtite et la greenalite, respectivement.

Le modèle développé dans cette étude (figure 77) montre une stabilité de la cronstedtite (notée « Cron ») à basse température (<210°C) et une forte influence de la pression sur la limite de stabilité en température. Ainsi à une pression de 1 bar, la cronstedtite est stable jusqu'à 104°C alors qu'à 100 bar son champ de stabilité s'étend jusqu'à 204°C. La cronstedtite est remplacée par un mélange greenalite – oxyde de fer lorsque la température augmente. A plus haute pression la cronstedtite est remplacée par un mélange fayalite – magnétite ou fayalite – magnétite – Fe-talc (au dessus de 190 bar). Ces résultats sont en bon accord avec les expériences fer-argiles qui, menées à des températures inférieures à 100°C et à une pression de 1 bar, conduisent à la formation de cronstedtite (*e.g.* Pignatelli et al., 2013 ; Pignatelli et al., 2014). De même, pour les chondrites carbonées de type CM les moins altérées, des températures inférieures à 100°C ont été estimées (voir chapitre 1).

Si l'on compare ce modèle avec celui obtenu avec les données de Blanc et Vieillard (2014) (figures 77c et d), on observe les mêmes tendances. La différence majeure est une absence de cronstedtite à 1 bar, ce qui va à l'encontre des résultats des expériences fer-argiles. On notera aussi la stabilité du Fe-talc à basse pression dans ce modèle (>5 bar). En l'état ce modèle ne semble pas représentatif des données expérimentales à notre disposition.

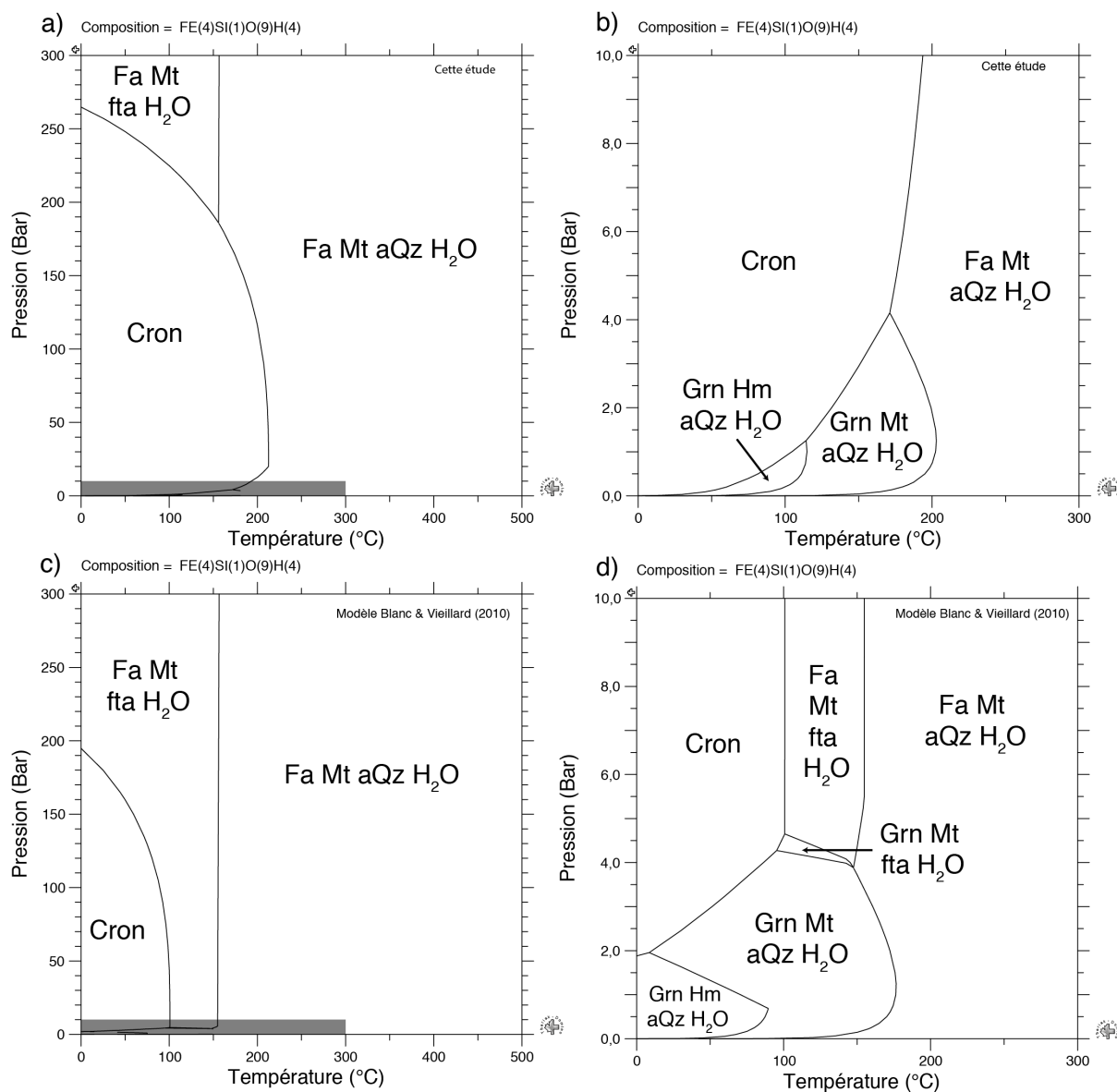


Figure 77 : Diagrammes de phases pour une composition de type cronstedtite idéale pour les différentes valeurs d'enthalpies de formation reportées dans la littérature pour les pôles purs des serpentines riches en fer (cronstedtite et greenalite). Les valeurs sont spécifiées dans le Tableau 15.

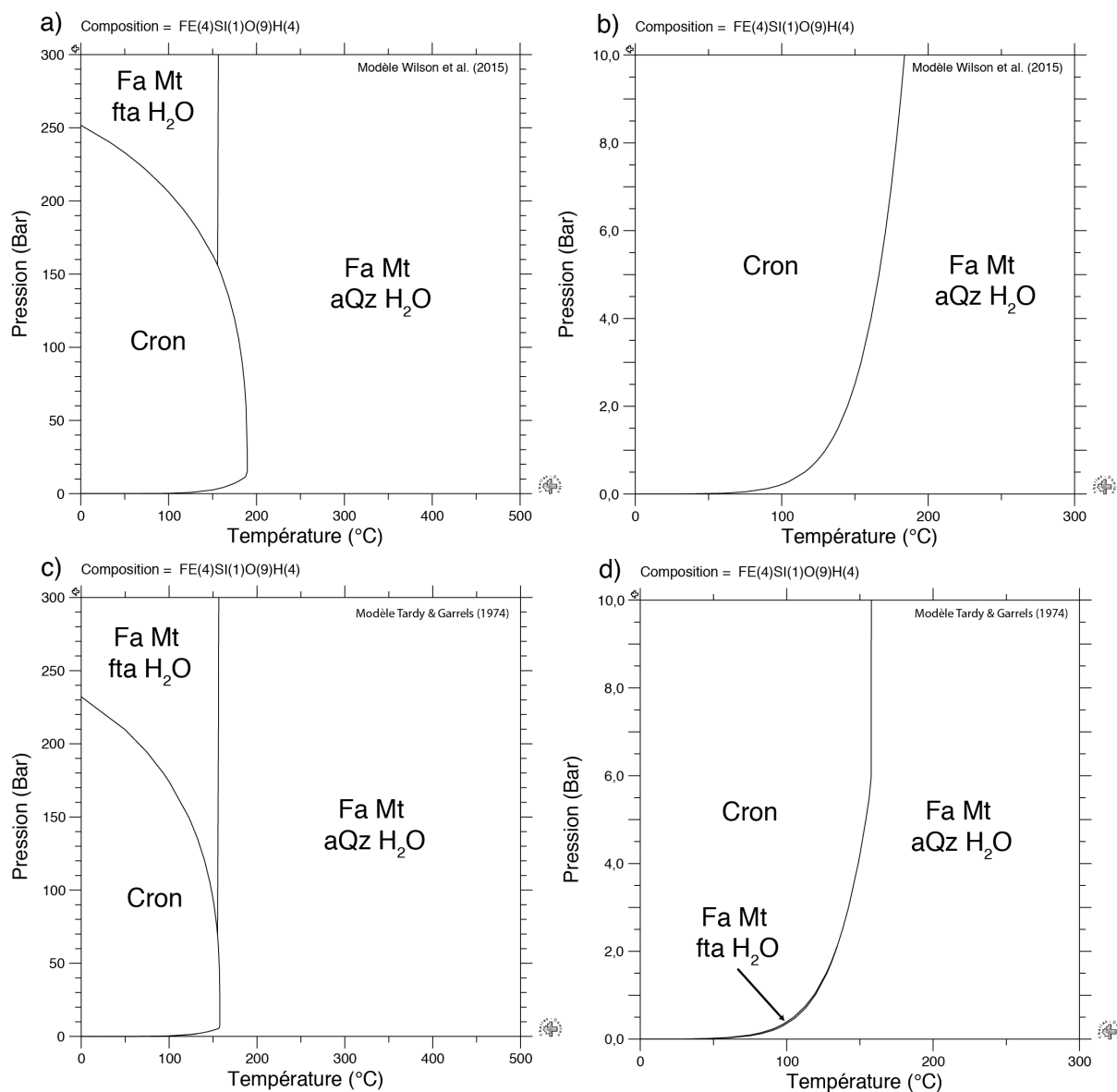


Figure 78 : Diagrammes de phases pour une composition de type cronstedtite idéale pour les différentes valeurs d'enthalpies de formation reportées dans la littérature pour les pôles purs des serpentines riches en fer (cronstedtite et greenalite). Suite de la Figure 77. Les valeurs sont spécifiées dans le Tableau 15. Fa : fayalite ; Mt : magnétite ; fta : Fe-talc ; Cron : cronstedtite ; aQz : quartz-alpha.

Les estimations de Wilson et al. (2015) et de Wolery (1978) (réalisées avec la technique de Tardy et Garrels, 1974) proposent des valeurs d'enthalpie de formation de la cronstedtite très proches, mais des valeurs significativement différentes pour celle de la greenalite (voir Tableau 15). La figure 78 représente les champs de stabilité obtenus avec les données estimées par ces études. On observe que les deux modèles proposent des tendances très similaires à celles observées dans la figure 77. On n'observe pas, par contre, dans ces modèles d'équilibre cronstedtite – greenalite + oxyde de fer mais un remplacement direct de la cronstedtite par un mélange fayalite – magnétite – silice. On notera aussi sur la figure 78d, entre 0 et 2 bar, entre les champs de stabilité de la cronstedtite et de la fayalite, la présence d'un champ de stabilité, très fin, du Fe-talc.

Sur la figure 79 nous avons rassemblé les champs de stabilité obtenus à partir des valeurs des études/méthodes de Chermak et Rimstidt (1989), Dubacq (2008) et Wilson et al. (2010). La valeur d'enthalpie de formation définie par Wilson et al. (2010) est la plus faible relevée dans la littérature. Les résultats obtenus avec ces valeurs ne montrent pas de serpentine riche en fer stable, en désaccord avec les données expérimentales sur les serpentines riches en fer. A l'inverse, les figures 79c, d, e et f montrent que pour les données obtenues par Dubacq (2008) et avec la méthode de Chermak et Rimstidt (1989) nous obtenons un champ de stabilité des serpentines riches en fer très développé, en désaccord là aussi avec les observations réalisées dans les expériences fer-argiles.

Cette comparaison des différents modèles possibles en fonction de l'enthalpie de formation des pôles purs des serpentines riches en fer nous montre que les variations d'enthalpie de la greenalite ont une influence moins importante que celles de la cronstedtite. Par ailleurs, les modèles obtenus avec les données de Wolery, 1978 et Wilson et al., 2015 montrent des tendances générales similaires au modèle développé dans cette étude, avec une pression maximale de stabilité (à 25°C) de la cronstedtite située entre 220 et 260 bar et une température de remplacement à 1 bar de la cronstedtite située entre 104 et 130°C. La grande différence entre notre étude et les modèles établis à partir des données de Wolery (1978) et Wilson et al. (2015) réside dans l'évolution de l'assemblage minéralogique en fonction de la température à basse pression (<4bar). Ces modèles suggèrent un simple remplacement de la cronstedtite par un mélange de fayalite, magnétite et silice alors que le modèle réalisé dans cette étude propose sa transformation en greenalite et oxyde de fer, puis en fayalite, magnétite et silice. Il est difficile en l'absence de contraintes expérimentales supplémentaire de conclure quand à la nature du remplacement de la cronstedtite avec une augmentation de la température. Néanmoins ces modèles demeurent en accord avec les données des expériences fer-argiles et les conditions estimées pour l'altération hydrothermale sur le corps parent des chondrites CM. Une inconnue majeure subsiste, la contrainte en pression, si ces trois modèles convergent vers la même gamme pression pour la limite supérieure du champ de stabilité de la cronstedtite, il n'existe pas suffisamment de contraintes expérimentales pour conclure quand à la validité de ces estimations.

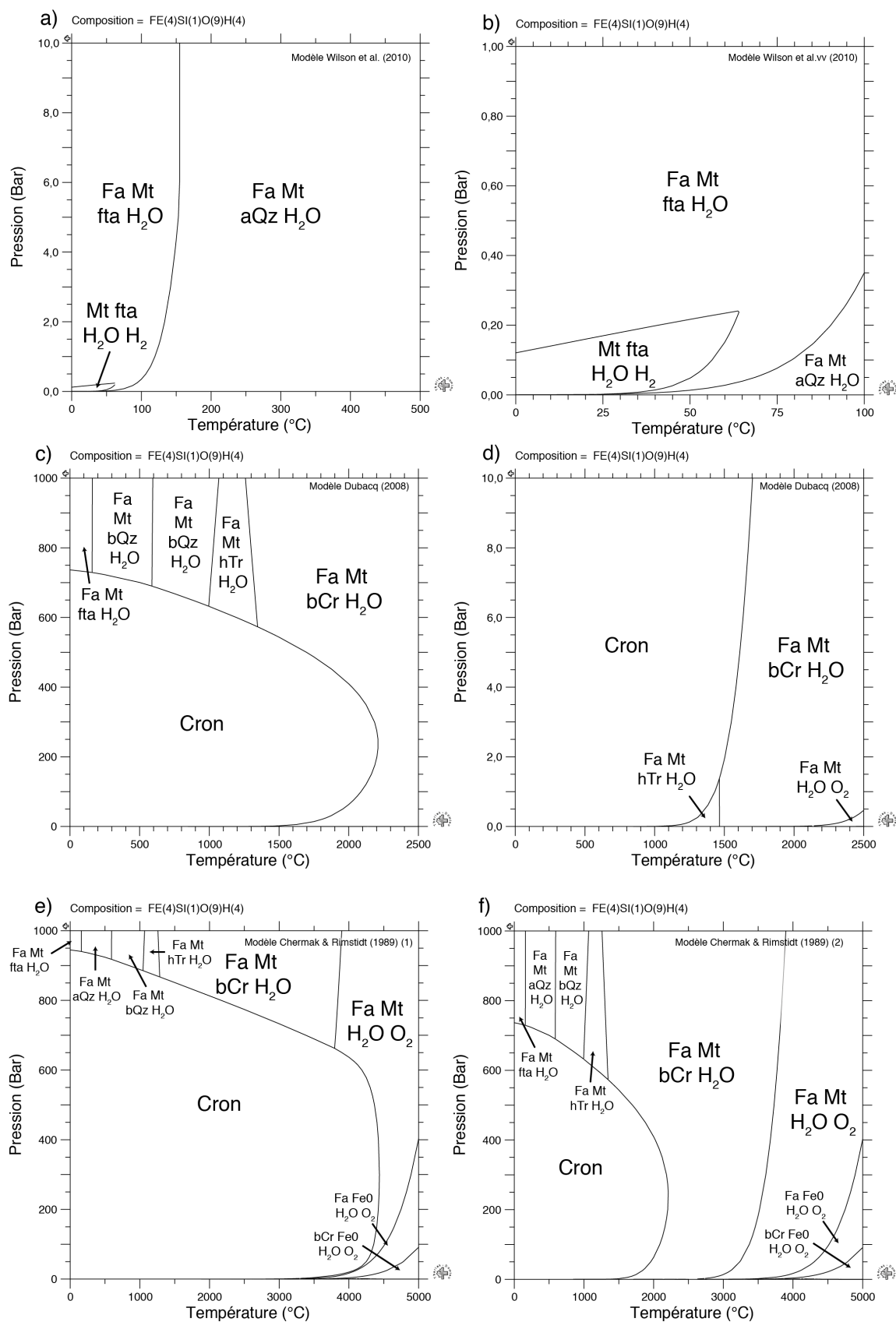


Figure 79 : Diagrammes de phases pour une composition de type cronstedtite idéale pour les différentes valeurs d'enthalpies de formation reportées dans la littérature pour les pôles purs des

serpentines riches en fer (cronstedtite et greenalite). Suite des figures 77 et 78. Les valeurs sont spécifiées dans le tableau 15.

5.3.1.2.2.1 La capacité calorifique

Les estimations de capacité calorifique des serpentines (chrysotile, cronstedtite, greenalite, berthiérine) montrent des variations inférieures à 75J/mol/K. Ainsi dans la Figure 80 représente les résultats de nos tests de sensibilité réalisés dans une gamme de variation de 52J/mol/K pour la cronstedtite autour de la valeur utilisée dans la base de donnée développée dans cette étude. Pour les tests A, B et C nous avons modifié arbitrairement la valeur C_p de la cronstedtite tout en conservant le même écart avec la valeur pour la greenalite. D'autre part le test D permet d'observer l'influence de la réduction de cet écart.

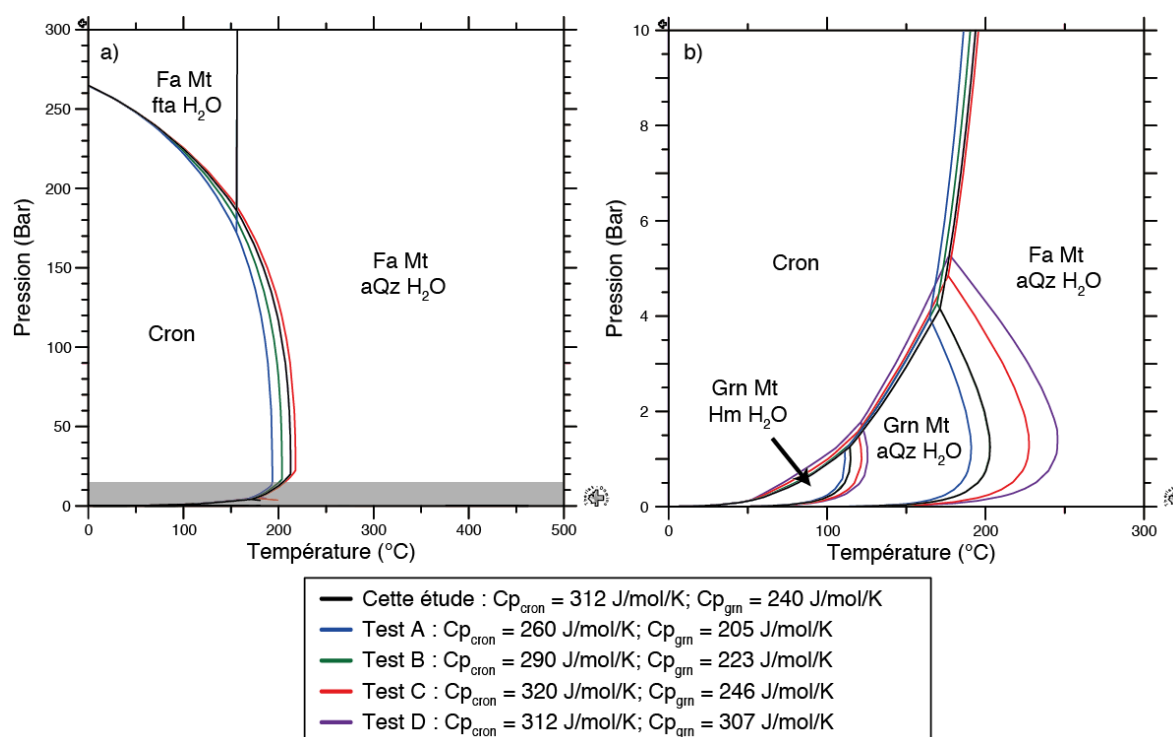


Figure 80 : Pseudosections calculées pour une composition de cronstedtite idéale et plusieurs valeurs de capacité calorifique pour la cronstedtite et la greenalite. Les figures a et b représentent deux champs de pression, températures différents. La zone grisée, visible sur la figure a représente la gamme de pression explorée dans la figure b. Sur la figure a la courbe noire se superpose à la courbe en violet. Fa : fayalite ; Mt : magnétite ; Hm : Hématite ; fta : Fe-talc ; Cron : cronstedtite ; Grn : greenalite ; aQz : α -quartz.

On observe dans ces tests que les équilibres minéralogiques sont modifiés en fonction de la température. A basse pression (figure 80b) ces différences sont mineures pour le champ de stabilité de la cronstedtite mais modifient sensiblement celui de la greenalite. En effet dans le cas d'une augmentation de la valeur de C_p de la greenalite (tests C et D) on observe des températures de stabilité supérieures à 200 °C à 1 bar. Par ailleurs, à des pressions comprises entre 17 et 200 bar, on observe une corrélation entre C_p (cronstedtite) et température maximale de stabilité de la cronstedtite. Ainsi

l'incertitude sur la détermination des valeurs de chaleur spécifique pour les pôles purs des serpentines riches en fer ne semble pas constituer un biais significatif dans la détermination de leur champ de stabilité.

5.3.1.2.3 Bilan des modifications apportées à la base de données de Berman

Nous détaillons ici la liste des pôles purs minéraux utilisés, incluant ceux qui n'étaient pas initialement présents dans la base de données de Berman, et que nous avons considérés afin de modéliser des expériences fer-argiles et des réactions d'altération dans les chondrites carbonées.

5.3.1.2.3.1 Solution solide des serpentines

Nous avons modélisé une première solution solide pour les serpentines en considérant 7 pôles :

- Chrysotile : $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
- Greenalite : $Fe_3^{2+}Si_2O_5(OH)_4$
- Cronstedtite : $Fe_2^{2+}Fe_2^{3+}SiO_5(OH)_4$
- Al-chrysotile : $Al_2Mg_2SiO_5(OH)_4$
- Amésite Fe^{2+} : $Fe_2^{2+}Al_2SiO_5(OH)_4$
- Amésite $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ (1) : $Fe_2^{2+}Fe_{Oc}^{3+}Al_{Th}SiO_5(OH)_4$
- Amésite $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ (2) : $Fe_2^{2+}Fe_{Th}^{3+}Al_{Oc}SiO_5(OH)_4$

Le chrysotile était nativement présent dans la base de données, nous l'avons utilisé comme point de départ pour la constitution de la solution solide. Les paramètres de la cronstedtite et de la greenalite sont définis dans la partie 5.3.1.2.1. Ceux des autres pôles de la solution solide ont été estimés par la méthode de Chermak et Rimstidt (1989) et harmonisés avec les paramètres du chrysotile. Deux modèles d'amésite ferreuse-ferrique ont été utilisés car on ne connaît pas le comportement du Fe^{3+} et de l'Al vis à vis de la distribution de sites pour les serpentines riches en fer. Néanmoins Vidal et al. (2005, 2006) ont réalisé l'hypothèse, dans le cas de chlorites, que l'Aluminium était placé uniquement dans le site M4 octaédrique et il sera intéressant de voir si pour les serpentines riches en fer nous observons un comportement similaire. Dans le paragraphe 5.4.3, nous nous sommes intéressés à la question de savoir si les serpentines présentaient un comportement similaire.

Nous avons volontairement séparé cette solution solide de celle de l'antigorite, une autre serpentine. De la même manière que pour le chrysotile, nous nous sommes basés sur ce pôle magnésien pour construire les pôles alumineux et ferriques. Nous obtenons ainsi 4 pôles dans cette solution solide :

- Antigorite : $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
- Cronstedtite-A : $Fe_2^{2+}Fe_2^{3+}SiO_5(OH)_4$
- Greenalite-A : $Fe_3^{2+}Si_2O_5(OH)_4$

- Al-chrysotile-A : $Al_2Mg_2SiO_5(OH)_4$

Les compositions de ces pôles sont identiques à ceux de la première solution solide mais ils ont été déterminés et harmonisés à partir des données de l'antigorite. Les pôles greenalite et berthiérine ont été déterminés d'après la méthode de Chermak et Rimstidt (1989). Le pôle de composition cronstedtite a été déterminé grâce à la méthode d'Evans et al. (2013).

5.3.1.2.3.2 *Smectites*

La présence des smectites dans la base de données est indispensable afin de reproduire les expériences fer-argiles. La base de données comprend deux familles de smectites afin de former une solution solide recouvrant les pôles riches en Na, Mg, Al, K, Ca, et Fe. Les propriétés thermodynamiques de ces phases ont été déterminées par Vidal et al. (2009). Les deux types familles considérés sont les beidellites (dioctaédriques) et les saponites (trioctaédriques). Différents états d'hydratation sont considérés pour chaque phase.

5.3.1.2.4 *Oxydes de fer*

Une bonne prise en compte des oxydes et hydroxydes de fer est essentielle pour identifier les limites du champ de stabilité des serpentines riches en fer. Si la magnétite et l'hématite sont présentes nativement, la goethite a été importée depuis la base de données de Holland et Powell (1998), la lépidocrocite a quant à elle été établie à partir de Zolotov (2013). Ces deux phases ont été harmonisées grâce aux paramètres de la magnétite. Nous avons aussi essayé d'intégrer des modèles de lépidocrocite et de maghémite mais celles-ci, malgré une harmonisation montraient un champ de stabilité beaucoup trop important et ne reflétant pas la réalité des environnements étudiés.

5.3.1.2.4.1 *Carbonates*

L'altération aqueuse dans les chondrites carbonées conduit à la formation de carbonates, c'est pourquoi nous avons procédé à l'intégration de ces phases. Si la calcite, la dolomite, et la magnésite étaient présentes nativement dans la base, nous avons rajouté un pôle Fe^{2+} (sidérite) à cette solution solide. Pour ce faire, nous avons importé les paramètres de ce minéral présents dans la base de données d'Holland et Powell (1998). L'harmonisation a été réalisée avec la magnésite.

5.3.1.2.4.2 Sulfates

Plusieurs expériences présentées dans le chapitre 2 ont montré la présence de sulfates. Ils font également partie des assemblages d'altération chondritique. Nous avons ajouté plusieurs pôles à cette solution solide :

- Pôles Ca :
 - Gypse (Vidal *p.c.*)
 - Anhydrite (Vidal *p.c.*)
- Pôles Na :
 - Thénardite (Chase, 1998)
 - Mirabilite (Harvie et al., 1984 ; Robie et al. 1984)
- Pôles Fe :
 - Variété Fe^{2+} : Mélantérite (Parker et Khodakovsky, 1995)
 - Variété à valence mixte : Ferricopiapite (Majzlan et al., 2006)
 - Variétés Fe^{3+} :
 - Sulfate ferrique pentahydraté (Majzlan et al., 2006)
 - Coquimbite (Majzlan et al., 2006)
 - Paracoquimbite (Ackermann et al, 2009)
 - Rhomboclase (Majzlan et al., 2006)
 - Kornélite (Ackermann et al, 2009)
- Variétés Mg (Grevel et al., 2012) :
 - Epsomite
 - Hexahydrate

Les valeurs de la thénardite, la mirabilite et de la mélantérite ayant été importées depuis la base de données Thermoddem, nous les avons considérées comme étant inter-cohérentes. Nous les avons normalisées au gypse puis nous les avons utilisées afin de normaliser les différents pôles provenant des différentes études.

5.3.1.2.4.3 Silice amorphe

La base de donnée Berman ne comprend pas de phase de type silice amorphe, alors que dans d'autres études, comme Zolotov (2013), cette dernière joue un rôle important à basse température. Nous avons pour cela essayé d'utiliser les données fournies par Helgeson et al. (1978) et nous les avons harmonisées avec celles du quartz alpha de la base de Berman. Cette phase ne s'est révélée stable dans aucune des conditions que nous avons explorées. Son intégration par affinement des propriétés standard serait intéressante à l'avenir afin de reproduire plus fidèlement l'éventuelle apparition de silice amorphe dans les systèmes de basse température et pression. En l'absence de cette phase dans notre base de donnée, c'est le quartz alpha qui est considéré comme stable pour de faibles

pressions et températures. Ce remplacement constitue probablement un biais dans la modélisation du champ de stabilité des phases de la silice dans les milieux d'altération complexes comme les chondrites carbonées ou les expériences Fe-argiles.

5.3.1.2.5 Comparaison des résultats du modèle avec des données de la littérature

5.3.1.2.5.1 Description des études considérées

Nous avons sélectionné 3 études afin de tester notre modèle et ainsi d'adapter notre base de données afin de reproduire les données présentées dans ces travaux. Néanmoins il est nécessaire de distinguer 2 types d'études : d'une part nous nous intéressés aux travaux théoriques de Zolotov (2009, 2013) sur la formation de cronstedtite sur Cérès et d'autre part aux travaux expérimentaux de Pignatelli et al. (2014) et Lantenois (2003, 2005) sur les expériences fer-argiles. Notre objectif, au cours de cette phase a été double : d'une part nous avons affiné l'enthalpie de formation de la cronstedtite grâce à la comparaison avec les données d'expériences fer-argiles et d'autre part de poser un premier point de comparaison avec un modèle thermodynamique développé pour des compositions et un milieu très proche à celui étudié dans cette thèse.

Les expériences s'intéressant aux réactions fer-argiles peuvent par ailleurs être considérées comme des modèles des milieux d'altération des chondrites carbonées (Morlok et Libourel, 2013). Nous avons sélectionné l'étude de Pignatelli et al. (2014) car la cronstedtite y est bien caractérisée, par diffraction électronique, et parce que l'étude expérimentale s'appuie sur un modèle thermodynamique. Les expériences réalisées mettent en jeu du fer métal et des argiles à 1 bar et à 90°C. Le modèle thermodynamique permet ensuite aux auteurs de réaliser des prédictions dans une gamme de température plus large (25 – 150 °C). D'autre part nous avons aussi utilisé dans nos comparaisons les études de Lantenois et al. (2003, 2005). Les conditions de réactions sont similaires mais les compositions des argiles de départ différent, par ailleurs une description plus détaillée des phases secondaire nous a permis de mettre à l'épreuve notre modèle.

Les études de Pignatelli et al. (2014) et de Lantenois et al. (2003, 2005) nous ont permis d'affiner la valeur d'enthalpie de formation de la cronstedtite grâce à la comparaison du champ de stabilité des serpentines riches en fer en fonction de paramètres tels que la température, les fugacités d'oxygène et d'hydrogène ou l'activité de la silice en solution. D'autre part les études de Lantenois et al. (2003, 2005) nous ont permis d'aborder la question de la concurrence serpentines-smectites dans les milieux d'intérêt.

5.3.1.2.5.2 Influence de fO_2 , fH_2 , $a(SiO_2)_{aq}$ et température sur la stabilité des serpentines

5.3.1.2.5.3 Expériences Fe-argiles

La figure 81 compare les résultats obtenus avec notre modèle avec ceux obtenus par Pignatelli et al. (2014). Comme on peut le voir sur cette figure, les résultats obtenus sont très proches dans les deux cas dans un milieu sous-saturé en silice, reflétant ainsi un affinement efficace des paramètres thermodynamique des serpentines riches en fer, dans notre base de données (partie des diagrammes qui se trouve à gauche de la courbe de saturation de la silice, en rouge). Notons également que dans les deux cas, le champ de stabilité de la cronstedtite recoupe la droite d'équilibre entre l'hématite et la magnétite, et se déplace avec la position de l'équilibre hématite – magnétite lors d'un changement de température. On observe par ailleurs plusieurs différences entre les deux études. Tout d'abord, dans le modèle développé dans cette étude, on observe une inflexion de la droite d'équilibre entre la magnétite et la greenalite à l'équilibre H_2O-H_2 . Ensuite, le calcul réalisé par Pignatelli et collaborateurs ne considère que la cronstedtite, la greenalite, l'hématite et la magnétite, c'est pourquoi on n'observe pas de transition vers la fayalite ou le fer métal sur la figure 81b. Enfin dans notre modèle, on note l'intersection du champ de stabilité de la cronstedtite avec la droite de saturation de la silice, non représenté sur la figure 81b. Au delà de la limite de saturation, dans notre modèle, les équilibres entre les différents assemblages minéralogiques ne dépendent que de la fugacité d'oxygène. A 90°C, La cronstedtite est stable dans un domaine restreint correspondant à $\log(fO_2) \approx -55$. Ce domaine disparaît au profit de la greenalite à 100°C. Une cronstedtite de composition proche du pôle pur ($XCron = 0,92$) est stable en présence de greenalite dans un domaine où $\log(fO_2)$ est compris entre -55 et -52. Les champs de stabilité de la cronstedtite à 100 et à 150 °C ne sont pas affichés sur la figure 81a car nous avons observé lors de nos calculs un déplacement de l'équilibre lié au passage en phase vapeur de l'eau présente dans le système (figure 81c).

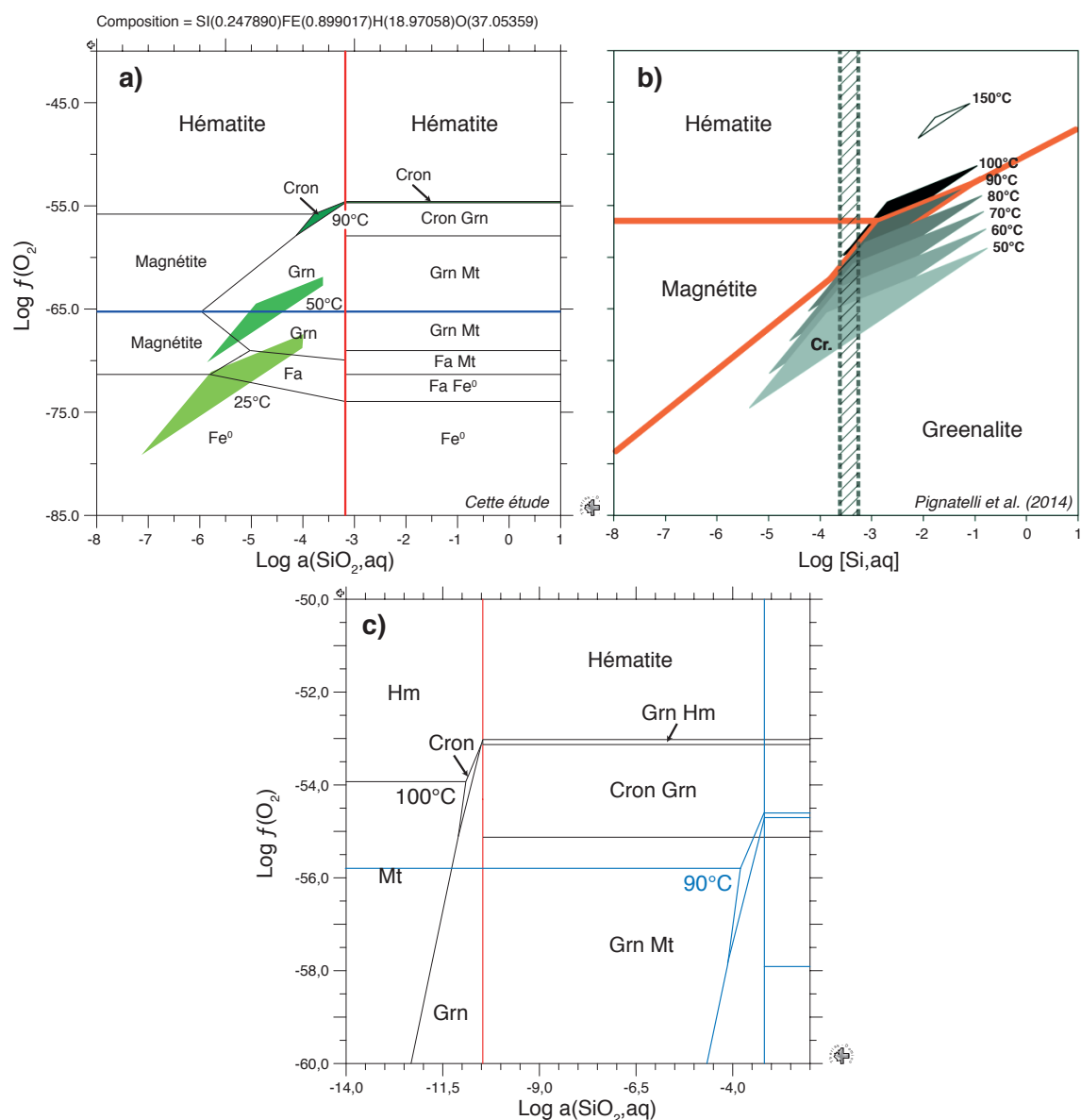


Figure 81 : Diagrammes de phases en fonction de l'activité en solution de la silice (a, c) ou du silicium (b) et de la fugacité d'oxygène, calculés avec la base de données Berman développée dans cette étude (a et c) et par Pignatelli et al., 2014 (b). La composition de départ est issue de Pignatelli et al., 2014. (a) Diagramme de phase à 90°C, 1bar. L'équilibre eau-hydrogène moléculaire a été tracé en bleu. En vert sont indiqués les champs de stabilité estimés pour plusieurs températures (25, 50 et 90°C). (b) Diagramme de phase modifié d'après Pignatelli et al., 2014, calculé à 90°C, 1bar. L'évolution du champ de stabilité de la cronstedtite en fonction de la température est représentée en nuances de gris. La zone hachurée représente la gamme mesurée pour la silice en solution aqueuse, lors de leur expérience. (c) Diagrammes de phases superposés représentés en fonction de l'activité en solution de la silice et de la fugacité d'oxygène, calculés avec notre modèle. En noir, le calcul à 100°C, 1 bar et en bleu celui réalisé à 90°C, 1bar. En a et b, le trait rouge représente la limite de saturation de la silice. Grn : greenalite ; Mt : magnétite ; Fa : fayalite ; Fe^0 : fer métallique.

5.3.1.2.5.4 *Modèle thermodynamique de Cérés*

La figure 83 indique que les équilibres minéralogiques calculés avec notre modèle sont similaires à ceux obtenus par Zolotov (2013, figure 82). Cependant, la goethite n'est pas calculée comme étant stable entre 25 et 75°C. Nous observons aussi l'intersection du champ de stabilité de la cronstedtite et de la droite d'équilibre entre magnétite et hématite, comme dans la figure 82. Zolotov (2013) observe une intersection similaire avec l'équilibre magnétite – goethite quand il intègre la goethite dans son modèle. L'absence de goethite dans les diagrammes de phases produits avec notre modèle est le résultat de la compétition entre les différents oxydes de fer présents dans la base (hématite, ferrihydrite, goethite, magnétite). Mais cette absence est en désaccord avec les données expérimentales qui observent la formation de goethite à 1 bar en dessous de 100°C (Diakanov et al., 1994). Malgré ce biais, le résultat de notre modèle est intéressant car les assemblages d'altération présents dans les chondrites carbonées de type CM (formés donc sur le corps parent astéroïdal), ne présentent ni goethite, ni hématite (Zolensky et al., 1992). Cette différence de comportement des oxydes de fer se retrouve dans la figure 84 où l'on observe qu'une partie du champ de stabilité de la magnétite prédit par Zolotov est remplacé par celui de l'hématite avec notre modèle. Nous ne pouvons pas, en l'état actuel, expliquer cette absence de goethite et d'hématite dans notre modèle mais la réalisation de nouveaux tests afin d'explorer l'origine de ces différences pourraient permettre de mieux comprendre leur absence dans les chondrites CM. Par ailleurs, mis à part le cas de la goethite et de l'hématite, les deux modèles sont en bon accord. Cet accord est confirmé par les relations de phases calculées en fonction de fH_2 et de la température (figure 84). Il est intéressant de noter dans la figure 85 que la silice amorphe présente dans le modèle de Zolotov (2013), est substituée par de la greenalite dans notre modèle. Comme sur la figure 81, on observe une variation brusque de la valeur d'activité en solution de la silice de l'ensemble des équilibres à environ 100°C. Ce phénomène est lié au passage en phase vapeur de l'eau présente dans le système.

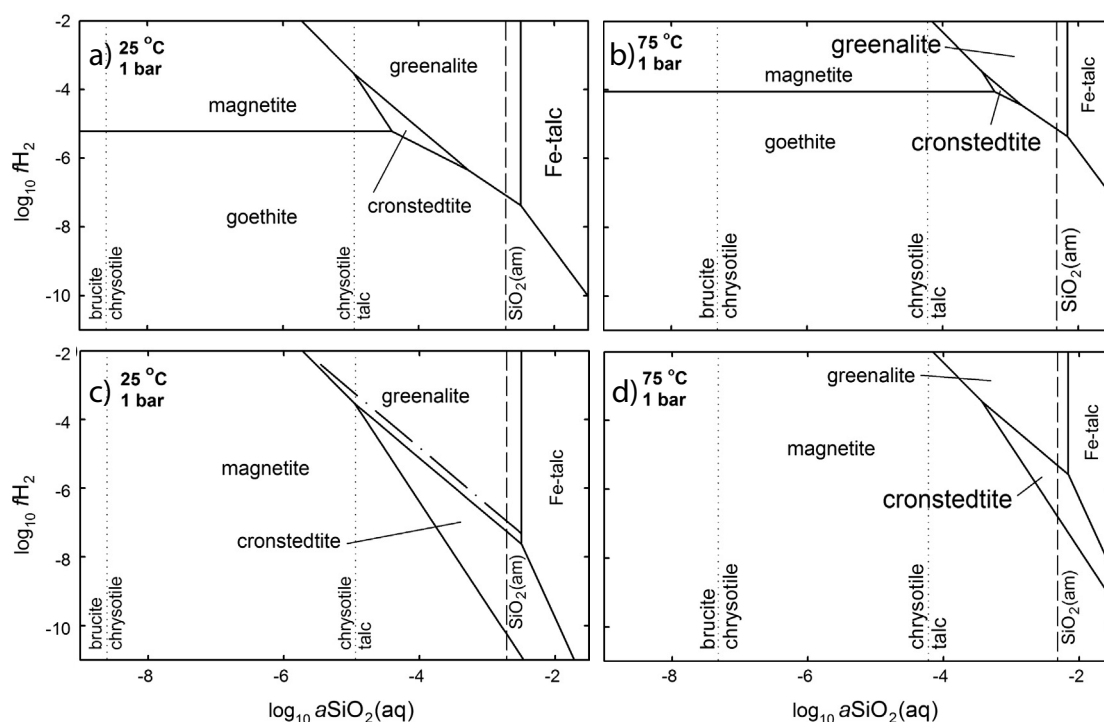


Figure 82 : Phases stables dans le système Fe-Si-O-H en fonction de l'activité de silice en solution et de la fugacité d'hydrogène. La présence de goethite n'est considérée que dans les figures a et b. Extrait de Zolotov, 2013.

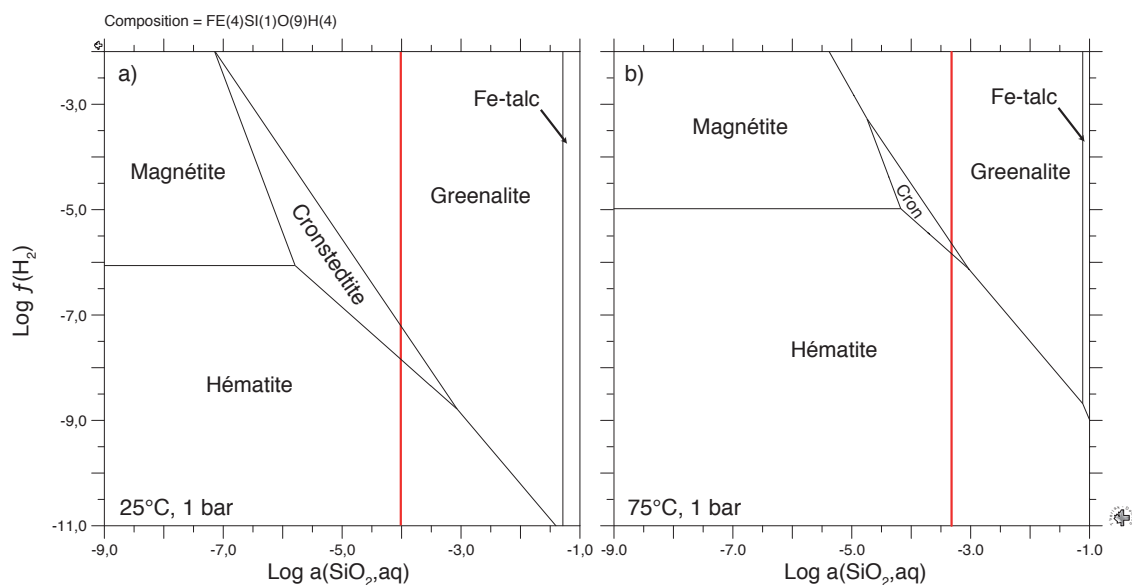


Figure 83 : Diagrammes de phases analogues à ceux présentés dans l'étude de Zolotov (2013, Figure 82). Les diagrammes a et b ont été calculés avec la base de données Berman (1988), comprenant aussi un modèle de goethite, pour des conditions de température différentes (25 et 75°C, respectivement). La composition de départ est celle du pôle pur cronstedtite.

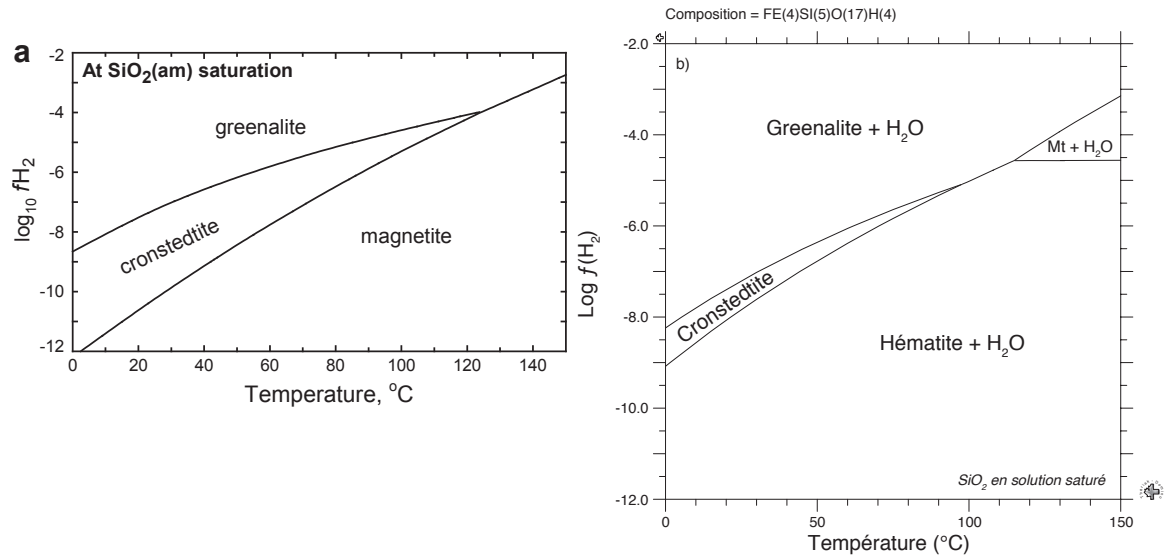


Figure 84 : Diagrammes de phase calculés en fonction de la température et de fH_2 à saturation de SiO_2 en solution. (a) Extrait de Zolotov, 2013. (b) calculé dans cette étude. Mt : Magnétite.

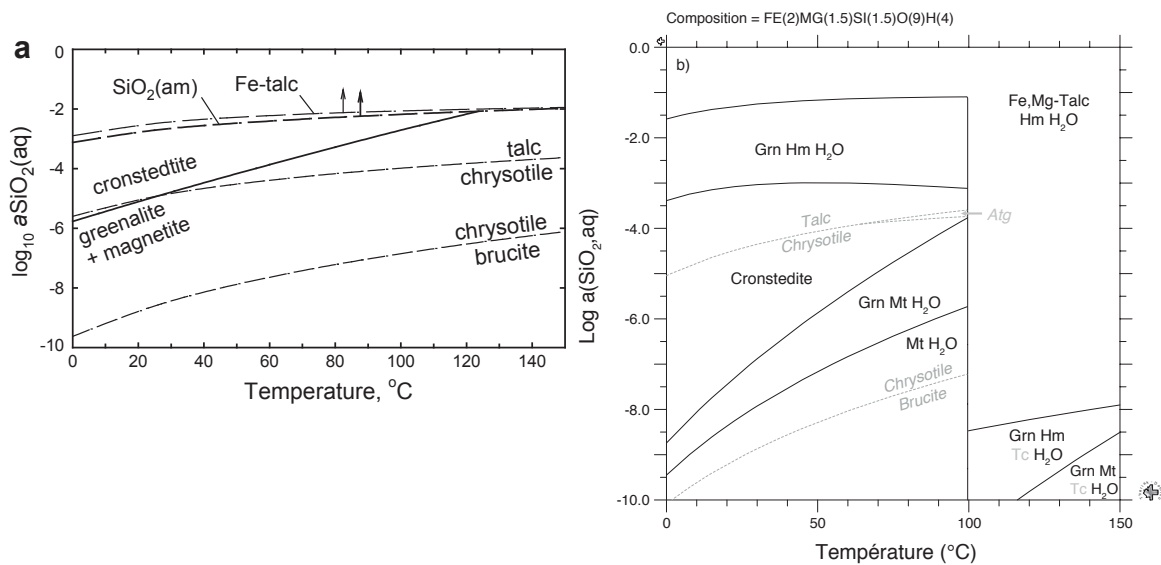


Figure 85 : Comparaison du diagramme de phases, présentés par Zolotov (2013) (figure a) avec notre modèle (figure b). Pour la figure a, Zolotov (2013) a pris une composition Fe-Mg-Si-O-H permettant la saturation en SiO_2 . La figure b utilise une composition intermédiaire entre cronstedtite idéale et chrysotile. Les courbes d'équilibre des phases magnésiennes ont été indiquées en pointillés gris. Mt : magnétite ; Hm : hématite ; Grn : greenalite ; Tc : talc.

5.3.1.2.6 Concurrence smectite-serpentes

Les smectites comme la nontronite peuvent contenir du fer en abondance. Ainsi, dans le cas de compositions de départ riches en Na ou Ca une compétition peut s'installer entre la formation d'une serpentine riche en fer ou d'une smectite riche en fer, car toutes deux peuvent se former à basse température. Nous nous sommes basés sur les travaux de Vidal et al. (2009) pour intégrer les paramètres thermodynamiques des smectites dans la base de données. Afin de tester l'influence de cette intégration, nous avons comparé notre modèle avec les résultats expérimentaux obtenus par Lantenois et al. (2005), présentés de façon plus détaillée dans sa thèse par Sébastien Lantenois (2003), et avec les résultats expérimentaux de Pignatelli et al. (2014).

Dans les expériences de réactions fer-argiles menées par Lantenois et al. (2005), à 80°C et 1 bar, le fer est corrodé et les smectites dioctaédriques primaires sont déstabilisées alors que les argiles trioctaédriques montrent une très faible réactivité. Les auteurs observent la formation de serpentines Fe-Al, proches du pôle cronstedtite. Dans le Tableau 18, nous avons rassemblé les résultats de 3 expériences issus de cette étude, que nous comparons avec les prédictions thermodynamiques réalisées avec notre modèle pour les compositions et conditions correspondantes. Dans deux d'entre elles, Swy-2 et SapFe08, les smectites primaires ne sont pas complètement transformées, alors que dans l'expérience Garfield, il ne reste plus que 95% des argiles primaires dans l'assemblage d'altération. Cette dernière semble donc plus proche de l'équilibre et paraît être la plus adaptée à une comparaison avec nos prédictions. Notre modèle reproduit bien la formation de magnétite et de serpentine, mais il prédit également la stabilité de la saponite, une smectite trioctaédrique qui n'a pas été caractérisée dans l'échantillon. Cette absence peut être liée à des effets cinétiques de formation des serpentines riches en fer, évoqués au Chapitre 3 de cette thèse, qui ne sont pas pris en compte dans notre modèle thermodynamique. Par ailleurs, si notre modèle n'est pas parfaitement adapté à une description correcte des espèces en solution, on peut noter que l'on reproduit la présence de calcium en solution dans l'expérience de Lantenois et collaborateurs.

L'expérience SWy-2 est très intéressante pour notre étude car les phyllosilicates 1:1 y ont été caractérisés en MET-EDS (voir leur composition dans le Tableau 18). Ces phases ont une composition riche en Fe et Al, proche de celle du pôle cronstedtite des serpentines. Les rapports Fe/Si et Al/Si mesurés sont de 2,12 et 0,20, respectivement. Nos prédictions nous permettent de reproduire la présence de ces serpentines et de la magnétite qui a aussi été caractérisée. L'assemblage minéralogique stable calculé est aussi composé d'une proportion significative de saponites. Les serpentines de notre modèle ont une composition riche en Fe et Al mais les proportions ($\text{Fe/Si} = 2,96$, $\text{Al/Si} = 0,90$) sont significativement différentes des valeurs mesurées par Lantenois et al. (2003). Cette différence peut-être due à l'imprécision de nos données thermodynamiques sur les pôles Fe et Al des serpentines, mais peut aussi être liée à des effets cinétiques liés au Fe, au Fe^{3+} (voir chapitre 3) ou à la présence d'aluminium (Andreani et al., 2013b).

L'expérience SapFe08 montre un taux de déstabilisation des smectites de 0%. En effet, Lantenois observe que les smectites trioctaédriques restent stables pour cette composition. A l'inverse, notre modèle prédit la formation d'un mélange composé uniquement de Fe-Mg-serpentine et de magnétite. Notre modèle ne comprenant pas de pôle riche en aluminium parmi les smectites, la formation de serpentines a été favorisée. Cette lacune dans notre base de données nécessiterait d'être comblée dans le futur afin de pouvoir étudier plus efficacement les systèmes riches en aluminium.

En conclusion, si l'intégration des smectites dans la base de données n'est pas parfaite (en particulier dans le cas de compositions riches en aluminium), elle permet de déterminer les tendances de formation de ces dernières. La compétition entre la formation de ces phyllosilicates avec les serpentines, dans le système Fe-Si-Mg-Al-Na-Ca-K-O-H, peut nous permettre d'être plus précis dans notre détermination du champ de stabilité des serpentines.

Tableau 18 : Comparaison des résultats expérimentaux obtenus par Lantenois (2003) et Lantenois et al. (2005) avec les prédictions thermodynamiques de notre modèle. Expériences menées à 80°C, 1 bar.

Smectites de départ	Garfield	SWy-2*	SapFe08
<i>Résultats expérimentaux (Lantenois 2003 et Lantenois et al. 2005)</i>			
Minéraux primaires	Nontronite (Garfield) + fer métal	Montmorillonite (Swy-2) + Fer métal	Saponite (SapFe08) + Fer métal
% de déstabilisation des smectites primaires	95	50	0
Phyllosilicates secondaires 1:1	oui	$Fe_{3,16}Al_{0,29}Si_{1,49}O_5(OH)_4^{**}$	non
Autres minéraux	magnétite	magnétite	-
Éléments en solution à la fin de l'expérience	Na, Ca	Na, Ca	NC
<i>Résultats des calculs thermodynamiques (cette étude)</i>			
Minéraux stables	Saponite (25,7%) Serpentine (14,7%) Magnétite (59,6%)	Saponite (31,6%) Serpentine (64,8%) Magnétite (3,5%)	Serpentine (57,6%) Magnétite (42,3%)
Fluides et phases en solution	Eau, hydrogène, calcium	Eau, hydrogène, calcium	Eau, hydrogène, sodium
Composition serpentine	$Fe_{2,13}^{2+}Fe_{0,97}^{3+}Al_{0,77}Si_{1,13}O_5(OH)_4$	$Fe_{2,03}^{2+}Fe_{1,02}^{3+}Al_{0,93}Si_{1,03}O_5(OH)_4$	$Fe_{1,31}^{2+}Fe_{0,31}^{3+}Mg_{1,53}Si_{1,84}O_5(OH)_4$
Cations présents dans les smectites	K, Na, Ca, Fe, Mg, Al	K, Na, Ca, Fe, Mg, Al	-

NC : non communiqué

*Le calcul thermodynamique pour cette expérience a été réalisé avec une composition prenant en compte les 50% de smectites primaires n'ayant pas réagi.

**Composition moyenne mesurée par MET-EDS sur 6 cristallites par Lantenois (2003). [Mg] et [Ca] n'ont pas été considérées car inférieures à 1at.%.

5.3.1.2.7 Conclusions

En nous basant sur les estimations et les diverses techniques d'estimation présentes dans la littérature nous avons pu intégrer à la base de donnée de Berman (1989) une solution solide intégrant des pôles riches en fer et riches en aluminium. Grâce à la comparaison de notre modèle avec les données expérimentales de Pignatelli et al. (2014) et Lantenois et al. (2003, 2005), nous avons pu affiner l'estimation de l'enthalpie standard de formation des pôles cronstedtite et greenalite de la solution solide des serpentines. Les valeurs estimées sont de -2926 et -3309 kJ/mol pour la cronstedtite et la greenalite, respectivement. Cet affinement permet de reproduire les résultats des expériences fer-argiles de Pignatelli et al. (2014) et Lantenois et al. (2003, 2005). Néanmoins on observe une moindre précision de la reproduction des phases riches en aluminium, signe de la nécessité d'améliorer l'intégration de cet élément dans la solution solide. Cela peut se caractériser par l'ajout de nouveau pôles et par un affinement équivalent à celui réalisé pour les pôles riches en fer. La comparaison de nos résultats avec ceux de Zolotov (2013), pour la composition de surface de Cérès qui demeure très similaire à celle des chondrites CM, montre un bon accord de notre modèle avec les résultats de cette étude théorique. Néanmoins, des différences de comportement des oxydes et hydroxydes de fer (goethite et hématite) ont été notés. Notre modèle ne permet la formation de goethite ou d'hématite comme le fait le modèle de Zolotov (2013), en accord avec des données expérimentales. Il ne nous est pas possible de conclure quand à l'origine de cette différence mais il sera intéressant de mieux la comprendre afin de mieux contraindre les raisons de la rareté de ces minéraux dans les chondrites carbonées de type CM. Le rapport eau/roche est un des paramètres les plus difficile à contraindre pour l'altération hydrothermale des chondrites carbonées, Zolotov (2013), propose dans son étude que ce paramètre joue un rôle majeur dans la formation de cronstedtite pour une composition CM. A l'inverse, dans notre modèle nous n'observons pas l'effet de ce rapport. Cette différence est potentiellement liée au formalisme de calcul utilisé dans le cadre de nos calculs et il sera intéressant de trouver de nouvelles possibilités pour pouvoir préciser cette possible contrainte du rapport eau/roche pour la formation des serpentines riches en fer.

5.3.2 Modèle construit à partir de la base de données de Holland et Powell

La base de données de Holland et Powell (1998) a été et est toujours très utilisée dans la communauté géologique. Cela s'explique par la grande fiabilité de cette base pour reproduire le comportement à haute pression des phases d'intérêt géologique et par les nombreuses améliorations intégrées au fil des différentes études qui les ont utilisées (*e.g.* Holland et Powell, 1999, 2003 ; White et al., 2000, 2002, 2007 ; Coggon et Holland, 2002 ; Kelsey et al., 2004 ; Baldwin et al., 2005). C'est pour faire le lien entre les conditions présentes dans les colis de stockage de déchets nucléaires et dans les chondrites carbonées à basse pression d'une part avec d'autre part les milieux de serpentinisation terrestre et les milieux extraterrestres de haute pression dont les conditions de température et de

pression sont bien plus élevés mais pour lesquels le fer semble jouer un rôle important (e.g. Marcaillou et al., 2011). Par ailleurs, dans les chondrites carbonées, chlorites et serpentines coexistent souvent mais leurs conditions de formation respectives sont encore mal comprises, et un tel modèle pourrait permettre d'améliorer notre compréhension de cette problématique. Cette base de données a été établie en collaboration avec M. Merkulova de l'ISTerre.

Nous avons utilisé une solution solide à 5 pôles pour les serpentines :

- Antigorite : $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
- Greenalite : $Fe_3^{2+}Si_2O_5(OH)_4$
- Cronstedtite : $Fe_2^{2+}Fe_2^{3+}SiO_5(OH)_4$
- Fe^{3+} -antigorite : $Mg_2Fe_2^{3+}SiO_5(OH)_4$
- Al-chrysotile : $Al_2Mg_2SiO_5(OH)_4$

A la différence de la base de Berman, nous avons pris ici l'antigorite comme point de départ pour constituer la solution solide. Les pôles cronstedtite, greenalite et Fe^{3+} -antigorite ont été déterminés selon la méthode proposée par Evans et al. (2013) (Valeurs synthétisées dans le Tableau 15 et méthode détaillée dans la partie 5.3.1.1.1). Le calcul étant réalisé au cœur de la base de données, la présence de l'ensemble des minéraux utilisés pour le calcul est nécessaire dans la base de données. Par ailleurs, lors d'un calcul, TheriakDomino n'appelle dans la base de données que les phases dont il a besoin pour le système chimique demandé. Ainsi par exemple pour une composition dans le système Fe-Si-O-H, seules les phases ne contenant que ces éléments sont considérées lors du calcul. Afin d'utiliser le calcul d'Evans, il a donc été systématiquement nécessaire d'introduire les éléments suivants dans la composition : Fe, Mg, Si, O, Al et Na. Par exemple, si Al est manquant dans la composition, la jadéite et le pyroxène magnésien ne seraient pas considérés, rendant impossible le calcul des paramètres thermodynamiques de la cronstedtite avec la méthode d'Evans et al. (2013). Pour étudier des systèmes ne comportant pas certains de ces éléments nécessaires pour le calcul, nous avons contourné le problème en utilisant des proportions très faibles (jusqu'à 10^{-6} pfu) pour les éléments non désirés dans la composition. Cette technique a l'inconvénient de générer des phases accessoires dans les systèmes modélisés qui constituent des artefacts. Ces phases accessoires sont les minéraux utilisés dans le calcul.

L'intégration des smectites dans cette base de données est encore préliminaire et se base principalement sur une importation du travail réalisé sur la base de données de Berman. De la même manière que dans cette base de données, deux familles (saponite et beidellite) sont présentes, avec les mêmes pôles de composition et différents états d'hydratation pour chaque phase. Le travail réalisé d'intégration de l'ensemble des phases (serpentines, smectites, etc.) demande encore un grand nombre d'ajustements afin de pouvoir reproduire fidèlement les données expérimentales existantes. Ce modèle ne permet pas encore, par exemple de reproduire le diagramme de phase établi par Pignatelli et

al. (2013) (figure 81b). On peut tout de même comparer les résultats obtenus avec ceux de la base de Berman. Nous présentons le champ de stabilité de la cronstedtite calculé avec le modèle construit avec la base de données de Holland et Powell figure 86. Le champ de stabilité ainsi défini montre une limite de stabilité à environ 100°C pour 1 bar de pression, ce qui est très similaire à ce qui a été calculé avec la base de Berman (figures 77a et b). Au delà, la cronstedtite est remplacée par un mélange quartz-alpha + magnétite, ce qui diffère des résultats obtenus avec le modèle précédent (cronstedtite → greenalite + magnétite + quartz-alpha → fayalite + magnétite + quartz-alpha). On observe une décroissance de la limite en pression du champ de stabilité de la cronstedtite avec la température. Ainsi à 25°C, dans ce modèle, la cronstedtite est stable jusqu'à 13kbar (=130GPa) mais à 100°C elle n'est plus stable que jusqu'à 1kbar. Ce champ de stabilité extrêmement large est potentiellement dû à une absence de remplacement de la cronstedtite par une phase équivalente de plus haute pression (ex : fe-talc).

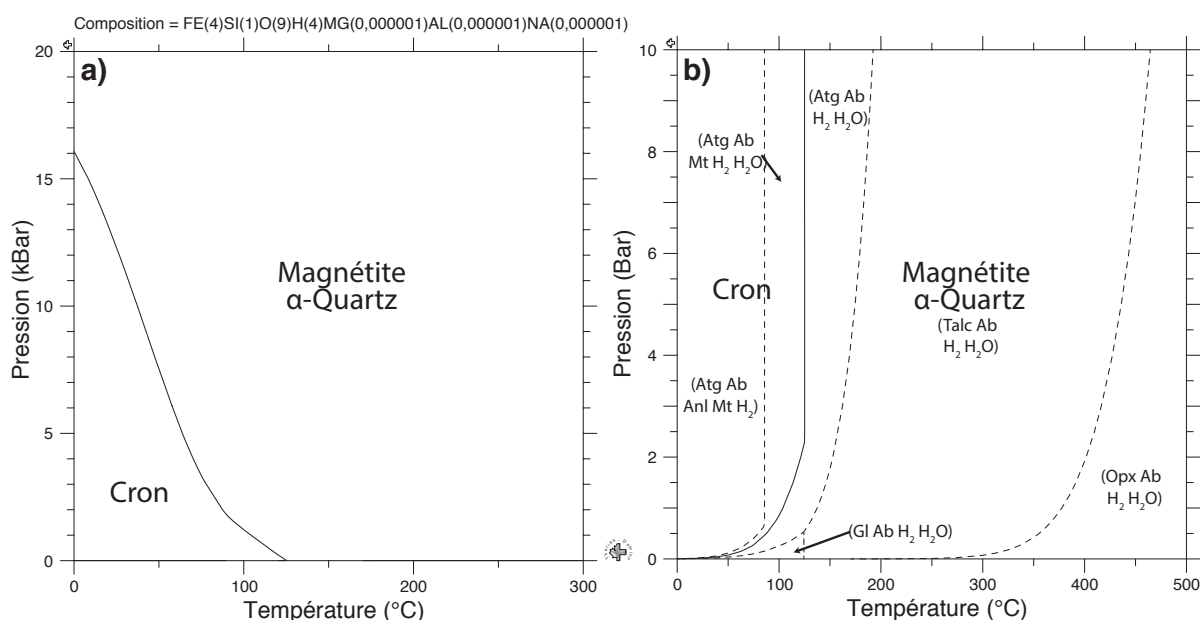


Figure 86 : Diagrammes de phases dans le système Fe-Si-O-H calculés avec la base de données modifiée d'après Holland et Powell (1998). La composition utilisée pour les figures a et b correspond à celle d'une cronstedtite idéale. De faibles quantités de Mg, Al et Na ont dû être ajoutées pour utiliser la méthode d'Evans et al. (2013). Les minéraux formés (acmite et jadéite, principalement) à cause de ces éléments ont donc été considérés comme des artefacts du calcul. La figure a montre le champ de stabilité à haute pression des serpentines riches en fer. Les équilibres formés par les minéraux artefacts n'ont pas été représentés pour simplifier. La figure b montre le champ de stabilité des serpentines riches en fer à basse pression. Les équilibres formés par les minéraux artefacts ont été représentés par des pointillés et les phases correspondantes sont indiquées entre parenthèses.

5.4 Champ de stabilité des serpentines riches en fer

Dans cette partie nous allons tout d'abord discuter du système Fe-Si-O-H. Par la suite, comme ce système est trop simple en comparaison des systèmes naturels qui nous intéressent, nous allons nous pencher sur le champ de stabilité des serpentines dans les systèmes contenant aussi du magnésium et de l'aluminium. Ces modèles nous permettront de poser les bases nécessaires à la comparaison avec des milieux complexes tels que celui des chondrites carbonées.

5.4.1 Système Fe-Si-O-H

Les deux pôles de la solution solide des serpentines dans ce système sont la cronstedtite et la greenalite. Dans les échantillons naturels, peu de compositions intermédiaires entre ces deux pôles sont observées. Par ailleurs le pôle cronstedtite idéale n'a jamais été observé. Si l'on calcule avec notre base de donnée l'assemblage stable pour des compositions le long de la solution solide greenalite – cronstedtite on obtient alors la figure 87. Notre modèle thermodynamique n'exclue pas la formation de l'ensemble des intermédiaires entre les deux pôles. D'après notre modèle la position dans la solution solide des serpentines riches en fer n'est pas dépendante que de la composition dans notre modèle car il existe des conditions P, T ou un mélange oxyde de fer – greenalite peut être formé (figure 88).

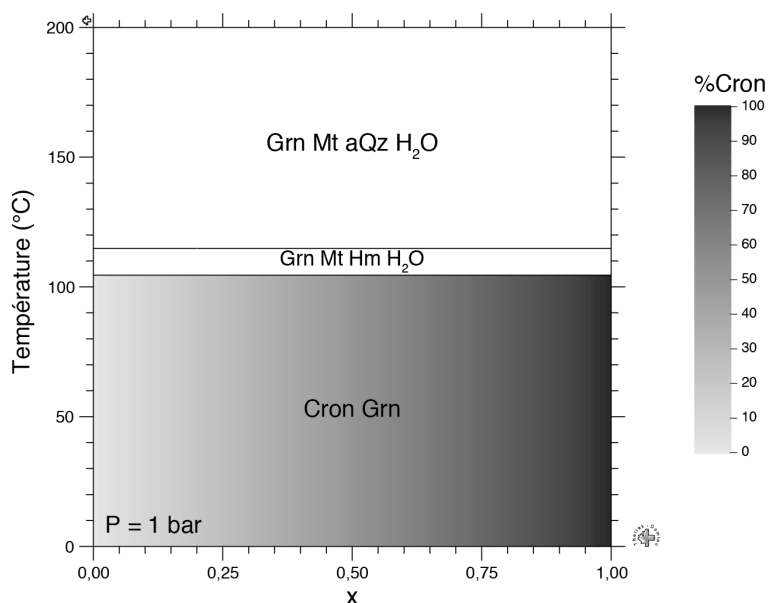


Figure 87 : Assemblages stables pour les compositions de la solution solide des serpentines riches en fer ($x=0$: greenalite ; $x=1$: cronstedtite) en fonction de la température. Est représentée en nuances de gris la proportion du pôle cronstedtite dans la solution solide des serpentines riches en fer. Grn : greenalite ; Cron : cronstedtite ; Mt : magnétite ; Hm : hématite. Base de données de Berman (1988).

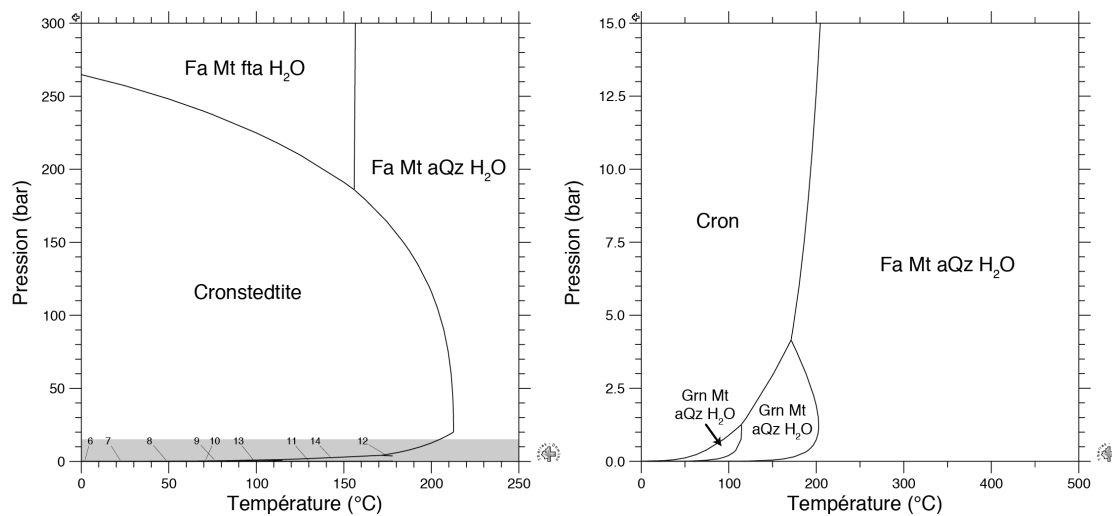


Figure 88 : Assemblages stables en fonction de la température et de la pression pour une composition de cronstedtite idéale. En b, le champ grisé montré au a est élargi. Grn : greenalite ; Cron : cronstedtite ; Fe^{3+} -serp : Fe^{3+} -serpentine ; fta : Fe-talc ; Fa : fayalite ; aQz : α -quartz ; Mt : magnétite ; Hm : hématite. Base de données de Berman (1988).

5.4.2 Système *Fe-Mg-Si-O-H*

Comprendre le système Fe-Mg-Si-O-H est crucial afin de mieux comprendre pourquoi l'on observe un remplacement des serpentines riches en fer par des serpentines magnésiennes au cours de l'altération. Nous avons vu précédemment que, dans ce système, nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Zolotov (2013). On observe sur les figures 89 et b que l'ajout de magnésium dans le système ne change pas radicalement le champ de stabilité du pôle riche en fer des serpentines (et ce quelque soit la proportion). Sur ces diagrammes, obtenus à partir d'une composition intermédiaire entre la cronstedtite et le chrysotile permettant d'observer simplement l'influence du Mg et du Fe, on observe tout d'abord que les serpentines formées ont une composition conforme à celle que l'on a fixée (50% cronstedtite, 50% chrysotile). Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus dans le système Fe-Si-O-H, on notera qu'à basse pression (<5bar), les serpentines Fe-Mg sont stables à plus haute température (jusqu'à 200°C environ). Les serpentines montrent une déshydratation progressive avec la montée en température. Si l'on se place à 5 bar on observe, on observe un début de déstabilisation des serpentines à 125°C, qui se caractérise par l'apparition de magnétite et de talc, et l'apparition d'une faible quantité de greenalite. À 180°C, la déstabilisation des serpentine se poursuit, et à la croissance des phases précédemment citées s'ajoute l'apparition d'olivine proche du pôle fayalite. À 195°C, on observe un remplacement total des serpentines. On notera qu'au cours de ce processus de déshydratation, les serpentines se sont aussi largement appauvries en fer. Ceci est plus visible si l'on représente l'évolution de la proportion de cronstedtite dans les serpentines dans leur champ de stabilité (figure 90). Ce phénomène est aussi observé si la pression du système augmente.

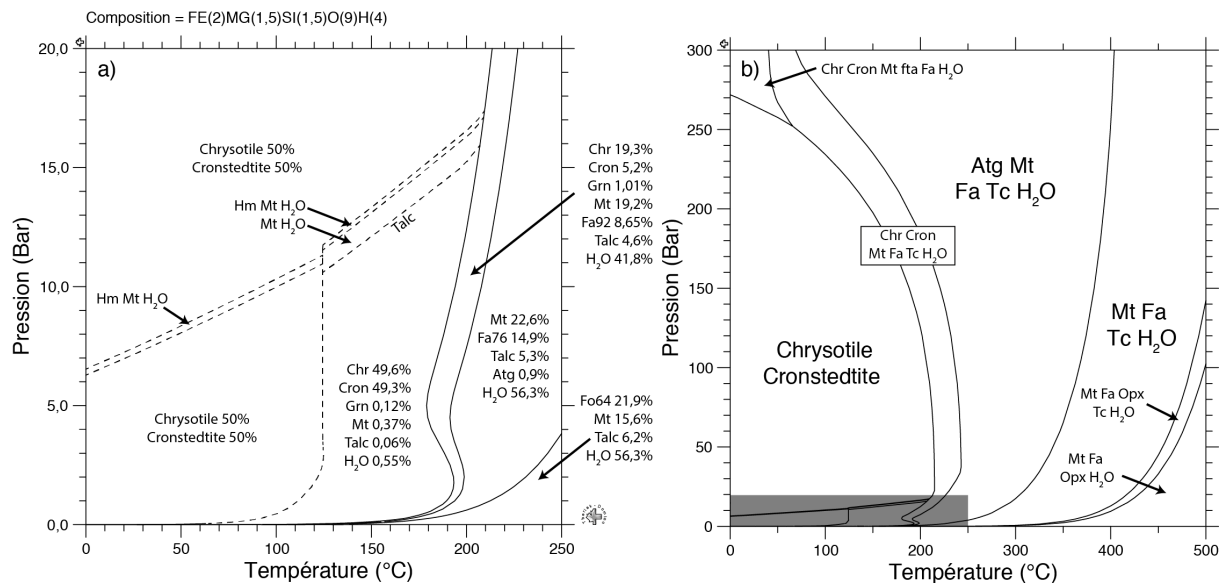


Figure 89 : Diagrammes de phases dans le système Fe-Si-Mg-O-H pour une composition intermédiaire entre cronstedtite et chrysotile. Les proportions données dans la figure a sont exprimées en mol%. Les pointillés désignent les changements de phase subis par les minéraux mineurs. Sur la figure b, la zone grisée correspond au champ de pression et température de la figure a. Hm : Hématite ; Mt : Magnétite ; Chr : Chrysotile ; Cron : Cronstedtite ; Grn : Greenalite ; Tc : Talc ; fta : Fe-talc ; Opx : orthopyroxène ; Fa : fayalite ; Fo : forstérite. La notation Fa92 désigne une olivine dont la composition est à 92% fayalite et 8% forstérite. De la même manière Fo64 désigne une olivine ferromagnésienne dont la composition est à 64% de forstérite et 36% de fayalite.

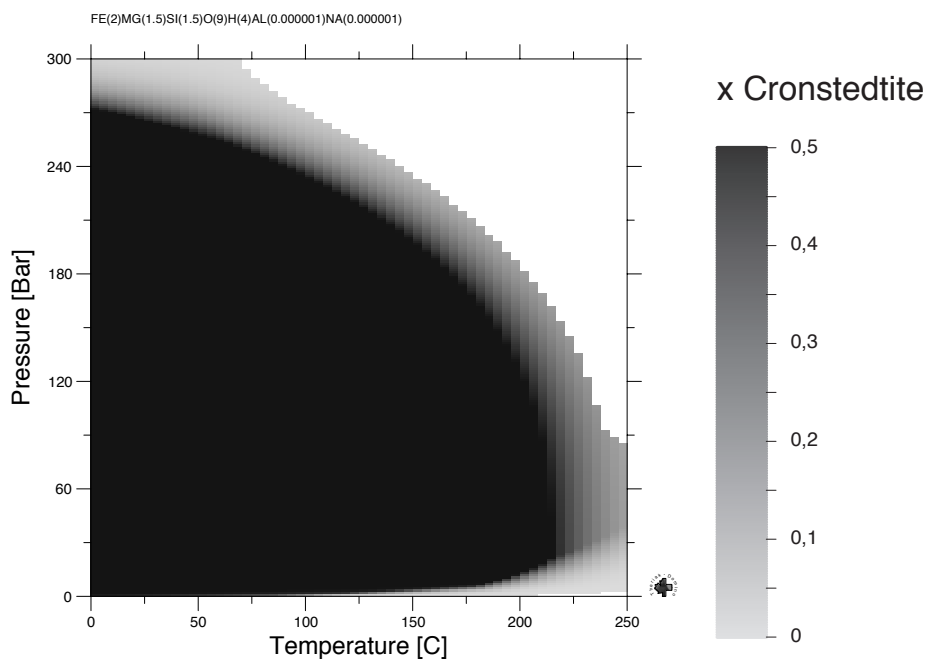


Figure 90 : Proportion molaire x du pôle cronstedtite dans la solution solide des serpentines en fonction de la température et de la pression. Se référer à la Figure 89b pour associer les variations de x à l'évolution de

l'assemblage stable. La valeur $x=0$ est indiquée en gris, le blanc correspondant à une zone où la solution solide que nous avons définie n'est pas présente. La composition est la même que dans les Figure 89a et b.

5.4.3 Système *Fe-Al-Si-O-H*

La figure 91 représente les résultats que nous avons obtenus par le calcul d'une composition intermédiaire entre cronstedtite et Fe-amésite, dans le système Fe-Al-Si-O-H. L'intégration d'aluminium dans le système permet la formation de serpentines jusqu'à 1,72kbar (à 25°C) et des températures dépassant 500°C (à 1bar) (Figure 91a). Elles sont remplacées par des assemblages Al-phylosilicates (voir figure 91 pour plus de détails) + fayalite + magnétite + Al-hydroxyde en dessous de 475°C puis par fayalite + Fe-Al-orthopyroxène + magnétite, à plus haute température. De la même manière que dans le système Fe-Si-Mg-O-H, on observe une déshydratation progressive des serpentines avec l'augmentation de pression et/ou de température qui se caractérise par leur remplacement par des phases anhydres (ex : fayalite) (figure 91b). Nous observons sur la (figure 91d) que le pôle cronstedtite se déshydrate plus vite que le pôle alumineux, ainsi on observe un enrichissement en aluminium des serpentines avec l'augmentation de la température et/ou de la pression. D'autre part, il est important de noter dans la (figure 92) que les serpentines que nous formons avec notre modèle sont essentiellement représentées ici par 3 pôles (parmi les 7 présents) :

- Greenalite (Grn) : $Fe_3^{2+}Si_2O_5(OH)_4$
- Cronstedtite (Cron) : $Fe_2^{2+}Fe_2^{3+}SiO_5(OH)_4$
- Amésite $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ (2) (noté F23A2) : $Fe_2^{2+}Al_{oc}Fe_{Th}^{3+}SiO_5(OH)_4$

Ce pôle Fe-amésite a la particularité d'avoir l'ensemble de l'aluminium en site octaédrique et en conséquence le fer ferrique en site tétraédrique. Cette tendance est en accord avec l'hypothèse posée par Vidal et al. (2005, 2006) pour les chlorites et permet de poser une hypothèse similaire pour les serpentines riches en fer sur la distribution préférentielle du Fe^{3+} et de l' Al^{3+} entre les sites octaédriques et tétraédriques.

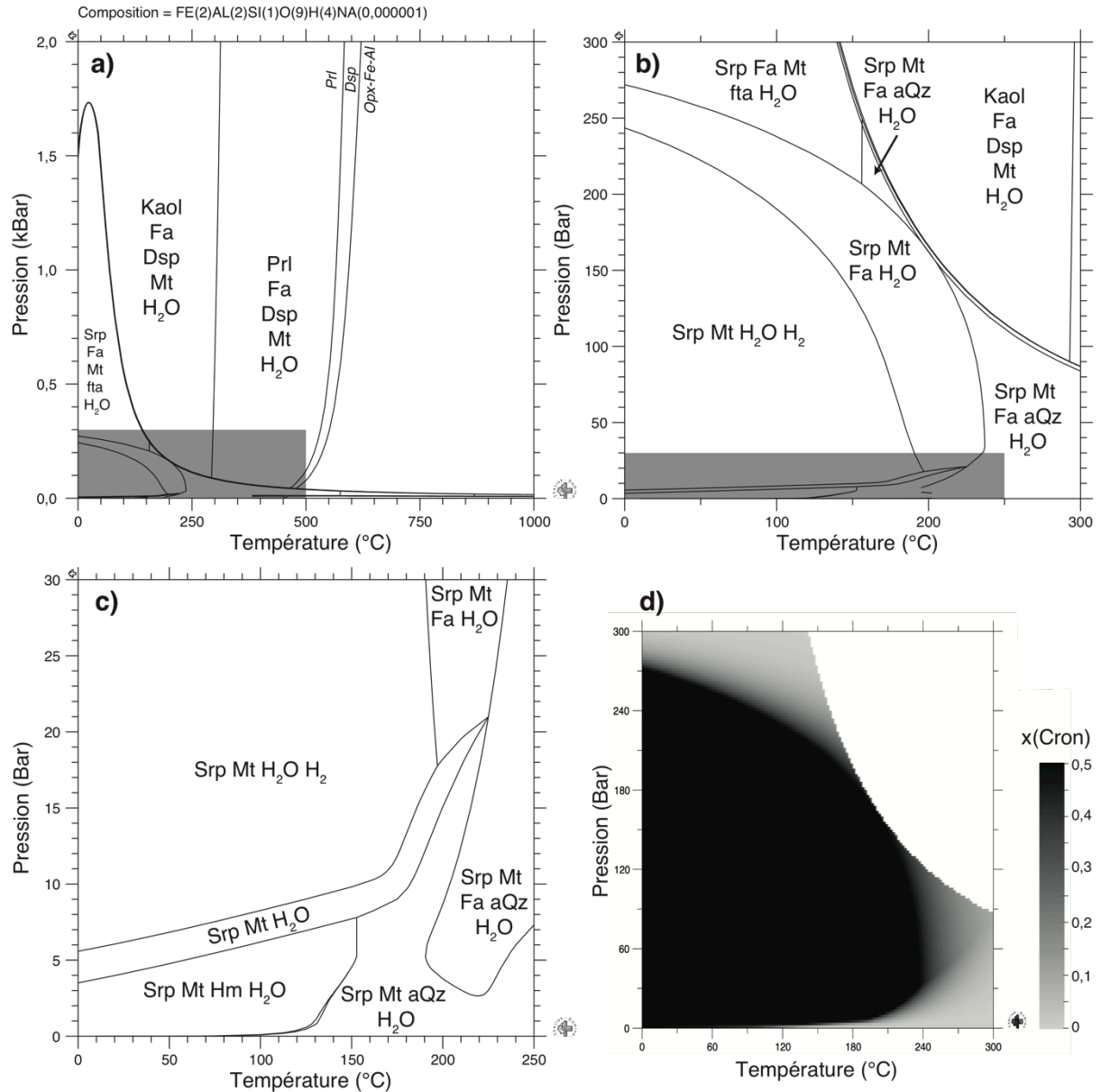


Figure 91 : Diagrammes de phases calculés dans le système Fe-Si-Al-O-H pour une composition intermédiaire entre cronstedtite et Fe^{2+} - Fe^{3+} -amésite. Les figures a, b et c représentent les courbes d'équilibre entre les différents assemblages stables quand la figure d représente l'évolution de la proportion molaire (notée x) du pôle cronstedtite dans la solution solide des serpentines. Les zones grisées dans les figures a et b sont représentées avec plus de détails dans les figures b et c, respectivement. Dans la figure a, les légendes en italiques indiquent non pas l'assemblage stable mais l'apparition/disparition d'une phase. On notera que sur la figure d, la valeur 0 de x est représentée en gris clair ; la zone en blanc correspond à une zone où les serpentines sont absentes de l'assemblage minéralogique stable. Srp : solution solide des serpentines ; Cron : cronstedtite ; fta : Fe-talc ; Fa : fayalite ; Mt : magnétite ; Hm : hématite ; Kaol : kaolinite ; Prl : pyrophyllite ; Dsp : diaspore ; aQz : α -quartz.

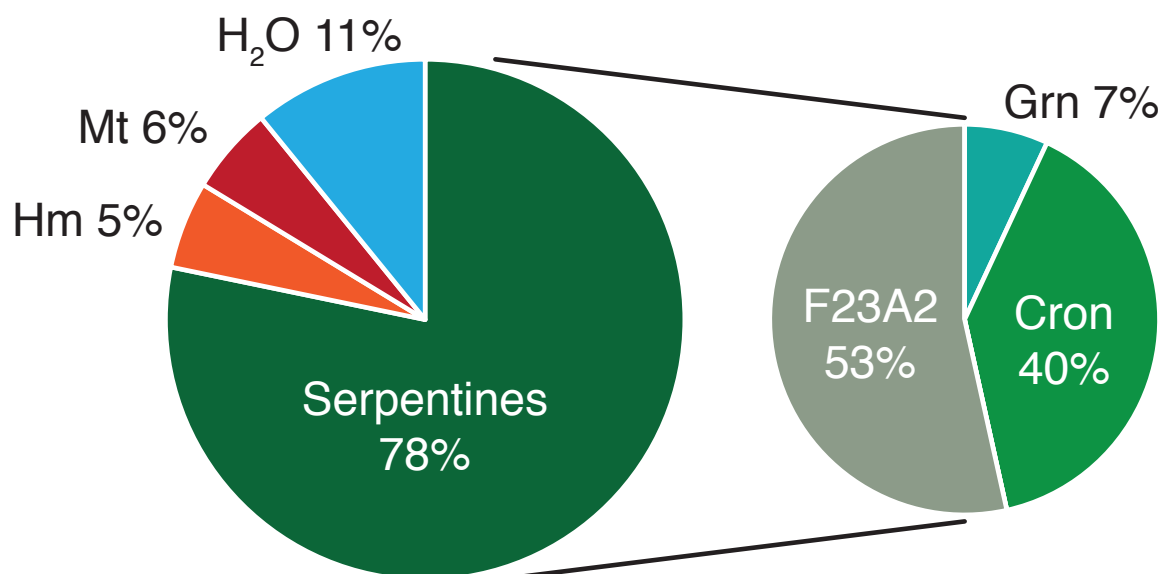


Figure 92 : Proportion des phases stables prédite par notre modèle à 90°C, 1bar, pour une composition intermédiaire entre cronstedtite et Fe²⁺-Fe³⁺-amésite. A droite, est représentée la proportion molaire de chaque pôle de la solution solide des serpentines. Les pôles non représentés ne sont pas formés ici mais demeurent présents dans la base de données. Hm : Hématite ; Mt : Magnétite ; Cron : cronstedtite ; Grn : greenalite ; F23A2 : Amésite Fe²⁺-Fe³⁺ (2).

5.5 Applications

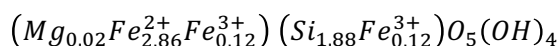
5.5.1 Résultats pour des compositions d'assemblages chondritiques simples

Dans le cadre du chapitre 4, nous avons réalisé plusieurs expériences d'altération d'assemblages chondritiques simples (voir bilan des expériences dans le Tableau 14). Dans cette partie nous avons repris les compositions et les conditions utilisées dans ces expériences afin de déterminer les assemblages stables dans ces conditions. L'objectif est d'une part d'améliorer la compréhension des phases en cours de formation mais aussi de pouvoir identifier de possibles effets cinétiques.

L'expérience Mk2 a consisté à altérer un mélange de 90 wt.% Fe⁰ et 10 wt.% forstérite à 60°C et 1 bar. Les prédictions thermodynamiques réalisées pour un rapport eau/roche de 5 montrent que les phases néoformées sont dominées par les serpentines (94,3 mol%). Les serpentines formées sont proches du pôle chrysotile avec une composition $(Mg_{2,58}Fe_{0,29}^{2+}Fe_{0,12}^{3+}Al_{0,01})(Si_{1,87}Fe_{0,13}^{3+})O_5(OH)_4$. Si l'on s'intéresse, par exemple, à la composition d'une zone d'altération comme celle présentée dans le chapitre 4 (partie 4.3.2.1.2) au niveau d'une zone d'altération riche en Si, on observe la formation de serpentines beaucoup plus proche du pôle greenalite : $(Mg_{0,13}Fe_{2,71}^{2+}Al_{0,16})(Si_{1,84}Fe_{0,16}^{3+})O_5(OH)_4$. Ce résultat confirme que la composition des microenvironnements a pu fortement influencer la nature des germes des phases d'altération. Par ailleurs, dans le chapitre 3 nous avons vu que ce type de composition proche du pôle greenalite ne permet pas la formation rapide de Fe-serpentine.

Dans l'expérience FaNat, la forstérite a été remplacée par de la fayalite par rapport à l'expérience Mk2. Les prédictions thermodynamiques que nous avons réalisées montrent la formation de magnétite en grande majorité (94,2 wt.%) mais aussi de serpentines très riches en fer, proches du pôle cronstedtite : $(Mg_{0,07}Fe_{2,27}^{2+}Fe_{0,66}^{3+})(Si_{1,34}Fe_{0,66}^{3+})O_5(OH)_4$. Néanmoins, nous n'avons pu caractériser de phases secondaires dans cet échantillon, nous ne pouvons donc confronter ce résultat à l'expérience. Si l'on fait une prédiction équivalente pour une composition plus riche en Si, comme il pourrait y en avoir à la surface de la fayalite, la composition des serpentines est très proche du pôle greenalite avec la composition suivante : $(Fe_{2,60}^{2+}Al_{0,40})(Si_{1,60}Fe_{0,40}^{3+})O_5(OH)_4$. Dans cet expérience aussi l'influence de la chimie des micro-environnements apparaît comme un facteur majeur du contrôle de la formation des phases secondaires. Ainsi si la composition globale favorise la formation de serpentines proches du pôle cronstedtite, la composition mesurée au niveau d'une zone d'altération donne avec notre modèle la formation de serpentines plus proches du pôle greenalite. Cette différence peut s'expliquer potentiellement par la présence de l'aluminium dans le système. Cet élément, absent de la composition nominale a donc potentiellement orienté l'altération vers la formation de serpentines riches en Fe^{2+} . Cette observation intéressante mériterait d'être complétée par la réalisation d'expériences similaires à celles réalisées dans le chapitre 3 pour pouvoir caractériser le rôle de l'aluminium dans la formation des serpentines riches en fer et ainsi préciser les tendances dégager par notre modèle thermodynamique.

Dans le cas des expériences incluant de faibles quantités de spinelles, nos prédictions thermodynamiques ne semblent pas fortement influencées par l'apport d'aluminium dans le système. Ainsi les serpentines prédites pour les expériences GRE et GRESP (voir chapitre 4) présentent des compositions strictement identiques :



Ce calcul nous permet de vérifier la faible influence à l'équilibre de l'introduction de spinelle dans l'expérience GRESP. D'autre part on observe que les compositions des phases secondaires sont beaucoup plus propices à la formation de serpentines riches en fer que les compositions totales. Cette observation sera à mettre en comparaison avec une étude plus poussée de ces échantillons au MET et en EELS.

5.5.2 Exemple de l'altération d'un CAI dans la météorite Murray (CM2.5)

Les CAI sont, pour rappel, des inclusions réfractaires riches en Ca et Al. Les CAI non altérés sont aussi très pauvres en fer, or les produits majoritaires de l'altération des CAI dans les chondrites CM sont des serpentines riches en fer (Greenwood et al., 1994, Lee et Greenwood, 1994, Elmaleh et al., 2015). Ceci met donc en évidence l'importance d'un transport du fer dans ce milieu. Dans cette partie nous avons repris les compositions de départ calculées à partir de données de CAI non altérés

(Tableau 19, Elmaleh et al., 2015) afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'altération. La cristallographie des serpentines, et en particulier la valence du fer dans ces minéraux, ayant été déterminée dans l'étude de Elmaleh et al. (2015), il est possible de comparer les compositions prédites aux compositions mesurées. Afin de contraindre l'influence de la température nous avons calculé l'assemblage minéralogique stable pour une série représentative des conditions d'altérations supposées dans les chondrites carbonées de type CM (25, 60, 90, 150 et 200 °C).

Les prédictions réalisées grâce à notre modèle sont présentées dans le Tableau 20. Sans surprises, à l'équilibre, l'altération seule d'une composition de CAI, du fait de sa faible teneur en fer, ne permet pas d'expliquer la formation de serpentines comme la cronstedtite ou la greenalite. On n'observe pas de variation significative de l'assemblage minéralogique entre 25 et 200°C. Néanmoins on note la formation de serpentines riches en Mg et Al de composition $(Mg_{1,91}Al_1Fe_{0,09}^{2+})(Si\ Al)\ O_5(OH)_4$. D'autres phyllosilicates sont formés en moindres quantités, des smectites, principalement dioctaédriques de type beidellite et de composition moyenne $Ca_{0,15}Al_{2,24}Mg_{0,07}Si_{3,7}O_{10}(OH)_2 \cdot n\ H_2O$. On note aussi la présence de diasprore (AlOOH) et de rutile (TiO₂) et le fait que la majeure partie du calcium initialement présent reste dans la solution aqueuse. Ceci est en bon accord avec les observations, qui montrent l'exportation de la majorité du calcium hors du CAI lors de l'altération (Elmaleh et al., 2015). Dans ce système, la présence de serpentines riches en Mg et Al empêche la formation de grandes quantités de smectites, ainsi le calcium ne peut précipiter et reste en solution. On notera la formation de rutile, un oxyde de titane dont un analogue est potentiellement à l'origine des auréoles riches en titane observées dans Murray en bordure du spinelle. Notre modèle ne comptant pas le chrome dans son système chimique il nous a été impossible d'observer des prédictions similaires pour cet élément.

Tableau 19 : Compositions de CAI avant et après altération. Extrait d'Elmalem et al., 2015.

Mean major element composition of alteration assemblages of the Murray CAI compared to the compositions of CAIs in CV chondrites.

wt%	Literature data, CV chondrites		This study	
	Simon and Grossman (2004) *		Alteration assemblages ***	
	Average	S.D.	Average	S.D.
SiO ₂	23.44	1.45	31.37	5.87
Al ₂ O ₃	35.22	2.70	33.13	6.13
FeO	0.68	0.30	1.33	0.97
MgO	8.26	2.81	13.40	3.01
CaO	30.68	4.93	19.62	4.13
TiO ₂	1.70	0.48	0.81	0.47
MnO	0.0040	0.0031	<0.08	
Na ₂ O	0.06	0.03	0.12	0.04
K ₂ O	n.d.		<0.04	
Cr ₂ O ₃	n.d.		0.15	0.09
S	n.d.		n.d.	
Ni	n.d.		n.d.	
Cl	n.d.		n.d.	

* Average of INAA data from type A and CTA CAI from Allende, Leoville and Efremkova meteorites from Simon and Grossman (2004, Table 1).

** Average of CAI EMPA data from fine-grained CAIs from Leoville and Efremkova, from Krot et al. (2004, Table 7), n.d. = no data.

*** This study, EMPA. Surface analyzed ≈2200 μm².

Tableau 20 : assemblages stables calculés pour une composition de CAI non altéré (Simon et Grossman, 2004 ; Tableau 19) et un CAI altéré (Elmaleh et al., 2015 ; Tableau 19)

	Température (°C)				
	25	60	90	150	200
<i>CAI</i>					
Smectites	7,2%	7,2%	7,2%	7,2%	7,2%
Al-Mg-Fe ²⁺ serpentes	9,9%	10,0%	10,0%	10,1%	10,0%
Diaspore	29,4%	29,3%	29,3%	29,0%	29,2%
Rutile	2,5%	2,5%	2,5%	2,5%	2,5%
Ca*	50,9%	51,0%	51,0%	51,1%	51,0%
<i>CAI altéré</i>					
Smectites	2,1%	2,2%	2,2%	2,2%	2,2%
Serpentes Fe-Al-Mg	59,3%	62,5%	62,5%	62,5%	62,5%
Brucite	20,9%	20,5%	20,5%	19,6%	19,6%
Magnétite	3,7%	5,3%	5,3%	6,0%	6,0%
Rutile	1,6%	1,6%	1,6%	1,7%	1,7%
Sulfate	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%
Sels	2,8%	2,1%	2,2%	2,3%	2,3%
Cr*	1,3%	1,1%	1,1%	1,1%	1,1%
Mn*	1,3%	1,3%	1,3%	1,3%	1,3%
Ni*	1,7%	1,8%	1,8%	1,8%	1,8%
<i>CAI altéré - Composition des serpentines</i>					
Chrysotile	14,5%	15,0%	15,9%	16,1%	16,1%
Greenalite	0,2%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%
Cronstedtite	2,3%	0,8%	0,4%	0,0%	0,0%
F23A2	83,0%	83,6%	83,7%	83,9%	83,9%
Fe ³⁺ /Fe _{tot}	33,8%	33,5%	33,4%	33,3%	33,3%

La composition de CAI altéré donne un assemblage minéralogique significativement différent. Quelle que soit la température on observe une faible quantité de smectites en comparaison des serpentines (rapport serp./smect. compris entre 9 et 28). On observe aussi la formation de brucite, de magnétite, de sulfates, de rutile, et de sels (NaCl et KCl). De légers ajustements sont visibles selon la température, on note ainsi que les serpentines s'appauvrissent légèrement en Fe avec l'augmentation de température. Cela se traduit par une diminution de la part des pôles cronstedtite et greenalite avec l'augmentation de la température. Ces changements sont compensés par l'augmentation de la quantité de magnétite et la diminution de celle de brucite. Sur la figure 93, la composition prédite des serpentines est comparée avec les compositions mesurées par Elmaleh et al., 2015. On observe que la teneur en Fe (comprise entre 2,52 et 2,59 *apfu*) est parfaitement intermédiaire entre les deux types de serpentines identifiés (à grains fins et à grains grossiers) et représente probablement le mélange de ces deux pôles. Des différences significatives sont, à l'inverse, à relever entre nos prédictions et les

mesures pour les teneurs en Mg et Al+Si. Ainsi la teneur en magnésium est inférieure à la valeur de mélange des deux pôles et située dans la gamme observée pour les serpentines à grain grossier (teneur en Mg comprise entre 0,44 et 0,48 *apfu*). On observe la différence inverse pour la somme Al+Si, dont la valeur, comprise entre 1,98 et 2,00 *apfu*, est située dans la gamme des serpentines « fine grained ».

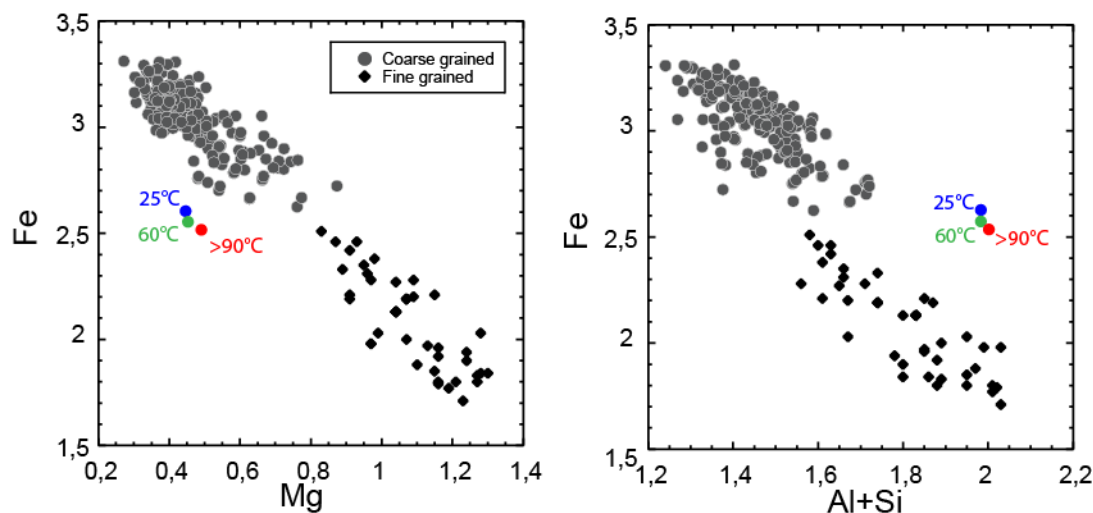


Figure 93 : Compositions mesurées de serpentines riches en fer par EPMA (symboles gris et noirs) dans un CAI altéré de la météorite Murray (Elmaleh et al., 2015) et prédites par notre modèle thermodynamique pour des températures comprises entre 25 et 200 °C (ronds en couleurs). Valeurs exprimées en cation par formule unitaire. Les losanges noirs sont les mesures réalisées sur les serpentines à grains fins et les cercles gris sur les serpentines à grain grossier. Modifié d'après Elmaleh et al., 2015.

D'autre part on observe que les serpentines formées dans notre modèle sont significativement plus riches en Fe^{2+} que la plupart des zones riches en serpentines observées par Elmaleh et al. (2015). Ceci peut être le signe d'une mauvaise contrainte sur les paramètres thermodynamiques du pôle alumineux F23A2 mais aussi peut refléter la présence de processus favorisant l'oxydation du fer dans ce milieu et n'étant pas pris en compte dans notre modèle thermodynamique (e.g. influence des minéraux de type spinelle : Mayhew et al., 2013).

Nos prédictions présentent donc un bon accord avec la teneur moyenne en Fe mesurée dans les serpentines riches en fer d'un CAI de la chondrite carbonée Murray décrites par Elmaleh et al. (2015). La dispersion des valeurs mesurées autour de deux pôles de minéralogie différente est donc très probablement liée à des effets non quantifiables par nos prédictions thermodynamiques, tels que des effets cinétiques ou des variations des conditions d'altération (rapport eau/roche par exemple). D'autre part, nos prédictions favorisent l'apparition de serpentines plus riches en Al et plus pauvre en Mg que les serpentines observées dans cette zone d'altération. Ces différences sont potentiellement liées au manque d'affinement des paramètres thermodynamiques des pôles riches en Al des serpentines. Ce travail sera nécessaire avant de pouvoir réellement avoir un regard quantitatif sur la proportion en Al dans les serpentines.

5.6 Conclusions

5.6.1 Constitution des modèles

Notre volonté de reproduire l'altération observée dans les chondrites carbonées par une modélisation thermodynamique nous a amené à proposer une nouvelle estimation des paramètres thermodynamiques des pôles purs de la solution solide des serpentines riches en fer (cronstedtite et greenalite). La variabilité des estimations de l'enthalpie de formation obtenues par différentes techniques nous a amené à affiner ces paramètres en les confrontant aux quelques données expérimentales disponibles. Les résultats obtenus par notre modèle ont montré de fortes similitudes avec les modélisations thermodynamiques proposées par Zolotov (2013), néanmoins notre modèle permet d'estimer pour la première fois un diagramme de phase en pression et température pour les serpentines riches en fer. La comparaison avec les expériences fer-argiles de Pignatelli et al. (2013) d'une part, et de Lantenois (2003) et Lantenois et al. (2005) nous a permis d'affiner efficacement les paramètres thermodynamiques des pôles purs des serpentines riches en fer. L'étude basée sur les résultats expérimentaux de Lantenois et al. (2005) a montré des différences entre la composition des serpentines observées et celles prédites dans notre étude. Si elles peuvent potentiellement être attribuées à la nécessité d'affiner notre modèle, elles reflètent aussi peut-être la présence de contrôles cinétiques dans la formation de ces minéraux, comme proposé dans les chapitres 3 et 4.

Le modèle suggère la formation de serpentines riches en fer, quasiment constituées uniquement de cronstedtite, à basse température et à basse pression, en accord avec les conclusions des expériences fer-argiles et nos expériences de synthèse et d'altération. Nous observons dans le système Fe-Si-O-H que la cronstedtite est stable jusqu'à 104°C à 1 bar, ce qui demeure inférieur aux estimations réalisées par Pignatelli et al. (2013), mais cohérent avec les conditions d'altération des chondrites carbonées (Morlok et Libourel, 2013). Il existe peu de contraintes sur la pression maximale de stabilité des serpentines riches en fer (Lindgren et al., 2013, 2015), néanmoins nous observons dans notre modèle que cette dernière atteint 257 bar à 25°C. Elle diminue ensuite avec l'augmentation de la température.

Le système Fe-Si-O-H étant peu représentatif de l'altération des chondrites carbonées, nous avons étudié l'influence de Mg et Al sur le champ de stabilité des serpentines. L'intégration de l'un de ces éléments, entrant très bien dans la composition des serpentines, amène l'apparition de modifications sensibles de leur champ de stabilité. Ainsi on observe par exemple, avec l'intégration de magnésium, la stabilité de serpentines à plus haute température pour de faibles pressions (<5 bar). Par ailleurs, afin de reproduire l'ensemble des possibilités de substitution pour les serpentines riches en fer nous avons défini plusieurs pôles riches en aluminium. Dans le système Fe-Si-Al-O-H nous avons observé que les serpentines contenant le fer dans les feuillets tétraédriques et l'aluminium dans les feuillets octaédriques étaient favorisées. Néanmoins, les pôles développés pour reproduire l'intégration de l'aluminium ne permettent pas encore de reproduire avec précision les compositions expérimentales,

cela peut s'expliquer par la nécessité de nouveaux affinements à réaliser pour ces pôles mais aussi par l'absence d'un pôle réaliste pour la berthiérine.

5.6.2 Applications

La réalisation de prédictions thermodynamiques pour des compositions et des conditions reproduisant les expériences du chapitre 4 nous permettent de dégager plusieurs résultats. D'une part, les compositions totales et de phases secondaire permettent la formation de serpentines contenant du fer. Par ailleurs, les compositions de phases secondaires sont plus propices à la formation de serpentines riches en fer. Dans le chapitre 3 nous avons vu que le Fe^{3+} pouvait jouer un rôle majeur dans la cinétique de cristallisation des serpentines riches en fer, l'absence de phases bien cristallisées dans ces zones d'altération décrites dans le chapitre 4 est donc potentiellement liée aux conditions d'oxydation. Néanmoins cette hypothèse souffre de l'incertitude que nous avons sur les paramètres thermodynamiques des pôles alumineux qui ont pu influencer la valence du fer des serpentines dans nos prédictions. Aussi ces prédictions ne prennent pas en compte des effets cinétiques et des processus de passivation des surfaces qui ont pu jouer un rôle majeur dans l'évolution des premières étapes d'altération décrites dans le chapitre 4.

Nous avons pu comparer nos prédictions aux mesures réalisées par Elmaleh et al. (2015) sur les serpentines riches en fer formées par l'altération hydrothermale s'étant déroulée au cœur d'un CAI de la chondrite carbonée CM de Murray. Des prédictions pour une composition originelle de CAI et la composition moyenne mesurée du CAI altéré de Murray ont été réalisées. L'étude de la composition CAI non altéré montre que la formation de smectite est inhibée à cause de la présence de serpentines riches en Mg et Al dans l'assemblage minéralogique stable. En l'absence de smectites en quantité suffisante, le calcium n'entre dans aucune phase stable et reste donc probablement en solution. Cela constitue une explication plausible de la disparition du calcium du CAI lors de son altération. Par ailleurs le titane précipité, dans nos prédictions sous forme de TiO_2 , qui est susceptible d'être à l'origine des auréoles riches en titane observées autour des spinelles dans cette même étude. Il est en revanche plus difficile de réaliser des conclusions à partir de la composition en Mg et Al du fait de l'absence d'affinement des paramètres des pôles alumineux de la solution solide des serpentines riches en fer. Le contenu en Fe^{3+} des serpentines estimée dans nos prédictions est très inférieur aux mesures réalisées par Elmaleh et al. (2015) et ne permettent pas d'expliquer l'augmentation du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ dans les serpentines les plus riches en Mg et Al. Ces résultats nous indiquent de possibles effets cinétique et aussi le fait que pour reproduire fidèlement ces milieux d'altération, les pôles définis dans notre base de données ne sont pas suffisants. Il manque par exemple un pôle berthiérine, ou un pôle Mg-Fe^{3+} . C'est en intégrant ces nouveaux pôles et en affinant l'ensemble des paramètres thermodynamiques des pôles purs de la solution solide des serpentines que nous pourrions à terme reproduire ce type d'environnement fidèlement.

Conclusions générales et perspectives

En conclusion, nous proposons dans cette thèse un modèle thermodynamique prenant en compte les serpentines riches en fer à valence mixte. Nous avons affiné les propriétés standard de ces minéraux, et nous les avons intégrées à des bases de données thermodynamiques inter-cohérentes pour construire le modèle. Ce modèle permet de reproduire de façon satisfaisante les résultats d'expériences d'interaction fer-argile-eau, menées dans le contexte du stockage des déchets nucléaires, du moins dans le système Fe-Si-O-H. D'autre part, en étendant notre démarche à une plus vaste gamme de compositions, et en intégrant mieux les smectites, nous pourrions aboutir à une meilleure prise en compte de la formation des serpentines alumineuses, telles que celles qui se sont formées dans les chondrites carbonées. Néanmoins, notre modèle nous permet déjà de proposer une évaluation du champ de stabilité des serpentines riches en fer dans un milieu contenant également Mg et Al, jusqu'à des pressions qui n'avaient été pas étudiées auparavant. Une perspective intéressante consisterait à explorer expérimentalement ces champs de stabilité calculés. Par ailleurs, la comparaison des prédictions du modèle à la composition de serpentines riches en fer chondritiques a apporté des résultats intéressants à deux titres. D'une part, les compositions calculées sont proches de celles observées, pour des températures basses ($< 100^{\circ}\text{C}$), ce qui apporte une contrainte intéressante sur les conditions d'altération sur le corps parent des chondrites carbonées. D'autre part, la teneur en fer ferrique est sous-estimée par le modèle. Ceci soulève la question de l'influence de facteurs cinétiques dans le contrôle de la valence du fer lors de l'altération chondritique. Les études expérimentales effectuées au cours de cette thèse ont permis d'aborder cette question.

En effet, nos expériences de synthèse et nos expériences d'altération d'assemblages chondritiques simples nous ont permis d'étudier les premiers stades de néo-formation de phases secondaires dans des milieux riches en fer, silicium et magnésium. Si nous combinons les résultats des diverses expériences, nous pouvons conclure en premier lieu que le rapport Fe/Si et la teneur en fer ferrique paraissent favoriser la formation, à basse température (environ 20, et 60°C selon les expériences), des serpentines. Ces observations permettent donc de mieux comprendre la précipitation précoce des serpentines riches en fer dans les chondrites, et les processus d'incorporation du fer ferrique dans les serpentines terrestres. Lors des expériences d'altération d'assemblages de fer métallique et de forstérite, nous avons observé la formation de phases lamellaires mal cristallisées. Nous pouvons mettre cette observation en rapport avec le faible taux d'oxydation du fer dans le milieu réactionnel. Les distances mesurées pour ces phases mal cristallisées, par HRTEM notamment, sont variables et supérieures aux distances basales des serpentines riches en fer, avec un minimum d'environ 0.8nm. Néanmoins, nous avons également observé, par synthèse de serpentines riches en fer et par leur observation par DRX, que les distances basales augmentaient lorsque la cristallinité diminue,

suggérant donc que nous avons observé les premiers stades de cristallisation de serpentines riches en fer dans ces expériences d'altération. La formation de sphérules nano-cristallisées paraît également caractéristique de ces premiers stades. Ces résultats valident donc une approche expérimentale basée sur l'altération d'assemblages très simples en comparaison du milieu chondritique. Ce milieu est par ailleurs très hétérogène, et présente des micro-environnements aux caractéristiques diverses, et parfois très pauvres en soufre. Nous avons d'ailleurs vu que les prédictions thermodynamiques de l'altération dans les chondrites étaient améliorées en tenant compte de ces variations. Les perspectives expérimentales les plus intéressantes si l'on considère les résultats obtenus, seraient l'exploration de l'influence de paramètres physico-chimiques tels que le pH ou la teneur en carbonates, sur la cristallographie du fer, la chimie et la structure des serpentines. Nous avons effectué quelques expériences dans cette optique, mais leurs résultats sont trop préliminaires pour être présentés ici. Enfin, nous proposons une perspective transversale, concernant aussi bien les expériences et les calculs thermodynamiques, qui consisterait à tester l'effet de variations du rapport fluides-roches sur la composition des assemblages d'altération. Une telle approche apporterait des informations fondamentales concernant les processus d'altération précoces des corps parents des chondrites carbonées.

Bibliographie

1. Ackermann, S., Lazic, B., Armbruster, T., Doyle, S., Grevel, K. D., & Majzlan, J. (2009). Thermodynamic and crystallographic properties of kornelite $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7.75 \text{H}_2\text{O}]$ and paracoquimbite $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$. *American Mineralogist*, 94(11-12), 1620-1628.
2. Anders, E. and N. Grevesse (1989). Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1), 197-214.
3. ANDRA (2005) Référentiel de comportement des colis de déchets à haute activité et à vie longue. Dossier ANDRA, Paris.
4. Andreani M., Munoz M., Marcaillou C. and Delacour A. (2013a) μXANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization. *Lithos* 178, 70-83.
5. Andreani, M., Daniel, I., & Pollet-Villard, M. (2013b). Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. *American Mineralogist*, 98(10), 1738-1744.
6. Baldwin, J. A., Powell, R., Brown, M., Moraes, R., & Fuck, R. A. (2005). Modelling of mineral equilibria in ultrahigh-temperature metamorphic rocks from the Anápolis-Itaçu Complex, central Brazil. *Journal of Metamorphic Geology*, 23(7), 511-531.
7. Ballet, O., & Coey, J. M. D. (1978). Greenalite-a clay showing two-dimensional magnetic order. *Le Journal de Physique Colloques*, 39(C6), C6-765.
8. Beck, P., Quirico, E., Montes-Hernandez, G., Bonal, L., Bollard, J., Orthous-Daunay, F. R., Howard K. T., Schmitt B., Brissaud O., Deschamps F., Wunder, B. & Guillot S. (2010). Hydrous mineralogy of CM and CI chondrites from infrared spectroscopy and their relationship with low albedo asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(16), 4881-4892.
9. Berman R. G. (1983) A thermodynamic model for multicomponent melts, with application to the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Ph.D. thesis. University of British Columbia, Vancouver, British Columbia, Canada.
10. Berman, R. G. (1988). Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. *Journal of petrology*, 29(2), 445-522.
11. Bertoldi, C., Dachs, E., Cemic, L., Theye, T., Wirth, R., & Groger, W. (2005). The heat capacity of the serpentine subgroup mineral berthierine $(\text{Fe}_{2.5}\text{Al}_{0.5})[\text{Si}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_5](\text{OH})_4$. *Clays and clay minerals*, 53(4), 380-388.
12. Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., & Burnol, A. (2007). Thermoddem: a database devoted to waste minerals. BRGM, Orléans, France.
13. Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., & Gaucher, E. C. (2012). Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry*, 27(10), 2107-2116.
14. Blanc, P., Vieillard, P., Gailhanou, H., Gaboreau, S., Gaucher, É., Fialips, C. I., Madé, B. & Giffaut, E. (2015). A generalized model for predicting the thermodynamic properties of clay minerals. *American Journal of Science*, 315(8), 734-780.
15. Bloise, A., Belluso, E., Barrese, E., Miriello, D., & Apollaro, C. (2009). Synthesis of Fe-doped chrysotile and characterization of the resulting chrysotile fibers. *Crystal Research and Technology*, 44(6), 590-596.
16. Bourdelle F., Benzerara K., Beyssac O., Cosmidis J., Neuville D.R., Brown G.E. and Paineau E. (2013) Quantification of the ferric/ferrous iron ratio in silicates by scanning transmission X-ray microscopy at the Fe L2,3-edges. *Contrib. Mineral. Petr.* 166, 423–434.
17. Brearley, A. & Jones. A. (1998). Planetary Materials, chap. 3, MSA, p. 3–1–3–398.
18. Browning, L. B., McSween, H. Y., & Zolensky, M. E. (1996). Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(14), 2621-2633.

19. Bunch, T. E., & Chang, S. (1980). Carbonaceous chondrites—II. Carbonaceous chondrite phyllosilicates and light element geochemistry as indicators of parent body processes and surface conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(10), 1543-1577.
20. Cannat, M., Fontaine, F. & Escartín, J. in *Geophysical Monograph Series 188*, 241–264 (American Geophysical Union, 2010).
21. Capitani, C. D., & Brown, T. H. (1987). The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(10), 2639-2652.
22. Capitani, C. D., & Petrakakis, K. (2010). The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software. *American Mineralogist*, 95(7), 1006-1016.
23. Chase, M.W.J. (1998) NIST-JANAF Thermochemical Tables, *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, Vol. 9, 4th Edition. National Institute of Standards and Technology, Washington DC, 1951 pp.
24. Chermak, J. A., & Rimstidt, J. D. (1989). Estimating the thermodynamic properties (ΔG of and ΔH of) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions. *American Mineralogist*, 74(9-10), 1023-1031.
25. Ciesla, F. J., Lauretta, D. S., Cohen, B. A., & Hood, L. L. (2003). A nebular origin for chondritic fine-grained phyllosilicates. *Science*, 299(5606), 549-552.
26. Clayton, R. N. (2003). Oxygen isotopes in the solar system. In *Solar System History from Isotopic Signatures of Volatile Elements* (pp. 19-32). Springer Netherlands.
27. Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. (1984). The oxygen isotope record in Murchison and other carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(2), 151-161.
28. Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. (1996). Oxygen isotope relations among CO, CK, and CM chondrites and carbonaceous chondrite dark inclusions. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 31.
29. Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. (1999). Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(13), 2089-2104.
30. Cody, G. D., & Alexander, C. M. D. (2005). NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4), 1085-1097.
31. Coey J. M. D. (1980) Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques: the contribution of Mössbauer spectroscopy. *Atomic Energy Review*, 18(1), 73-124.
32. Coey J. M. D., Bakas T., McDonagh C. M., and Litterst F. J. (1989) Electrical and magnetic properties of cronstedtite. *Phys. Chem. Miner.* 16, 394-400.
33. Coey J. M. D., Ballet O., Moukarika A., and Soubeyroux J. L. (1981) Magnetic properties of sheet silicates; 1/1 layer minerals. *Phys. Chem. Miner.* 7, 141-148.
34. Coey J. M. D., Moukarika A., and Ballet O. (1982) Magnetic order in silicate minerals. *J. Appl. Phys.* 53, 8320-8325.
35. Coey, J. M. D. 1984. Mössbauer spectroscopy of silicate minerals. p. 443-509. In G. J. Long (ed.) *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol.1. Plenum, New York.
36. Coggon, R., & Holland, T. J. B. (2002). Mixing properties of phengitic micas and revised garnet-phengite thermobarometers. *Journal of Metamorphic Geology*, 20(7), 683-696.
37. Collins, B. A., & Ade, H. (2012). Quantitative compositional analysis of organic thin films using transmission NEXAFS spectroscopy in an X-ray microscope. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 185(5), 119-128.
38. Cosmidis J. and Benzerara K. (2014) Soft X-ray scanning transmission micro-spectroscopy. In *Handbook of Biomineralization* (eds. L. Gower and E. DiMasi). Taylor and Francis, London.

39. Cosmidis, J. (2013). Biominéralisation bactérienne des phosphates de calcium et de fer actuels et anciens (Doctoral dissertation, Paris 7).
40. De Grave, E., & Vandenberghe, R. E. (1986). ^{57}Fe Mössbauer effect study of well-crystallized goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). *Hyperfine Interactions*, 28(1-4), 643-646.
41. De Grave, E., Chambaere, D., De Sitter, J., & Govaert, A. (1978). Temperature dependence of the Mössbauer parameters of $\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{1.9}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_4$ and $\text{Fe}_{0.4}\text{Mg}_{1.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_4$. *Solid State Communications*, 25(1), 17-19.
42. De Grave, E., Persoons, R. M., Chambaere, D. G., Vandenberghe, R. E., & Bowen, L. H. (1986). An ^{57}Fe Mössbauer effect study of poorly crystalline $\gamma\text{-FeOOH}$. *Physics and Chemistry of Minerals*, 13(1), 61-67.
43. Decarreau A. (1980) Cristallogenese expérimentale des smectites magnésiennes: hectorite, stevensite. *Bulletin de Minéralogie*, 103, 579-590.
44. Decarreau A. (1981) Cristallogenèse à basse température de smectites trioctaédriques par vieillissement de coprécipités silicométalliques de formule $(\text{Si}_{4-x})\text{M}_3^{2+}\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, où x varie de 0 à 1 et où $\text{M}^{2+} = \text{Mg-Ni-Co-Zn-Fe-Cu-Mn}$. *CR Acad. Sci. Paris*, 292, 61-64.
45. Decarreau A. (1983) Etude expérimentale de la cristallogenèse des smectites. Mesures des coefficients de partage smectite trioctaédrique — solution aqueuse pour les métaux M^{2+} de la première série de transition.
46. Decarreau A. and Bonnin D. (1986) Synthesis and crystallogenesi at low temperature of Fe (III)-smectites by evolution of coprecipitated gels: experiments in partially reducing conditions. *Clay Minerals*, 21(5), 861-877.
47. Dubacq, B. (2008). Thermodynamique des phyllosilicates de basse température: de l'approche macroscopique à la simulation atomistique (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).
48. DuFresne, E. R., & Anders, E. (1962). On the chemical evolution of the carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26(11), 1085-1114.
49. Dyar M. D., Agresti D. G., Schaefer M. W., Grant C. A. and Sklute E. C. (2006) Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 34, 83-125.
50. Dyar M. D., Schaefer M. W., Sklute E. C. and Bishop, J. L. (2008) Mössbauer spectroscopy of phyllosilicates: Effects of fitting models on recoil-free fractions and redox ratios. *Clay Minerals*, 43(1), 3-33.
51. Ehlmann B.L., Mustard J.F., Murchie S.L. (2010) Geologic setting of serpentine deposits on mars. *Geophys. Res. Lett.* 37 . L06201.
52. Elmaleh A., Tarantino S. C., Zema M., Devouard B. and Fialin M. (2012) The low-temperature magnetic signature of Fe-rich serpentine in CM2 chondrites, comparison with terrestrial cronstedtite and evolution with the degree of alteration. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 13, Q05Z42.
53. Elmaleh, A., Bourdelle, F., Caste, F., Benzerara, K., Leroux, H., & Devouard, B. (2015). Formation and transformations of Fe-rich serpentines by asteroidal aqueous alteration processes: A nanoscale study of the Murray chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 158, 162-178.
54. Evans, K. A., Powell, R., & Frost, B. R. (2013). Using equilibrium thermodynamics in the study of metasomatic alteration, illustrated by an application to serpentinites. *Lithos*, 168, 67-84.
55. Fuchs L. H., Olsen E., and Jensen K. J. (1973) Mineralogy, mineral-chemistry, and composition of the Murchison (C2) meteorite. *Smithsonian Contrib. Earth Sci.* 10, 1-39.
56. Garvie, L. A., Zega, T. J., Rez, P., & Buseck, P. R. (2004). Nanometer-scale measurements of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ by electron energy-loss spectroscopy: A cautionary note. *American Mineralogist*, 89, 1610-1616.

57. Grevel, K. D., Majzlan, J., Benisek, A., Dachs, E., Steiger, M., Fortes, A. D., & Marler, B. (2012). Experimentally Determined Standard Thermodynamic Properties of Synthetic $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Starkeyite) and $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: A Revised Internally Consistent Thermodynamic Data Set for Magnesium Sulfate Hydrates. *Astrobiology*, 12(11), 1042-1054.
58. Grimm R.E., McSween H.Y. (1989) Water and the thermal evolution of carbonaceous chondrite parent bodies. *Icarus* 82, 244–280.
59. Grossman, L. (2010). Vapor-condensed phase processes in the early solar system. *Meteoritics & Planetary Science*, 45(1), 7-20.
60. Gruner, J.W. (1936) The structure and chemical composition of greenalite. *American Mineralogist*, 21, 449-455.
61. Guggenheim, S., & Eggleton, R. A. (1988a). Crystal chemistry, classification, and identification of modulated layer silicates. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 19(1), 675-725.
62. Guggenheim, S., & Eggleton, R. A. (1998b). Modulated crystal structures of greenalite and caryopilite; a system with long-range, in-plane structural disorder in the tetrahedral sheet. *The Canadian Mineralogist*, 36(1), 163-179.
63. Guo, W., & Eiler, J. M. (2007). Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(22), 5565-5575.
64. Hamilton D. L., & Henderson C. M. B. (1968) The preparation of silicate compositions by a gelling method. *Mineralogical Magazine*, 36(282), 832-838.
65. Hanhan S., Smith A. M., Obst M. and Hitchcock A. P. (2009) Optimization of analysis of soft X-ray spectromicroscopy at the Ca 2p edge. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 173, 44–49.
66. Hanowski N. P. and Brearley A. J. (2001) Aqueous alteration of chondrules in the CM carbonaceous chondrite, Alan Hills 81002: implications for parent body alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 495–518.
67. Harvie C.E., Moller N., and Weare J.H.. (1984), The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 C. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 48, pp. 723-751.
68. Hayatsu, R., & Anders, E. (1981). Organic compounds in meteorites and their origins. In *Cosmo-and geochemistry* (pp. 1-37). Springer Berlin Heidelberg.
69. Hewins R.H., Bourot-Denise M., Zanda B., Leroux H., Barrat J.-A., Humayun M., Gopel C., Greenwood R. C., Franchi I. A., Pont S., Lorand J.-P., Cournede C., Gattacceca J., Rochette P., Kuga M., Marrocchi Y. and Marty B. (2014) The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochim. Cosmochim. Acta* 124, 190-222.
70. Hitchcock, A. P. (1997). aXis2000 is free for non-commercial use. It is written in Interactive Data Language (IDL) and available from <http://unicorn.mcmaster.ca/aXis2000.html>.
71. Hitchcock A. (2014) aXis 2000 – Analysis of X-ray Images and Spectra. Available at: <<http://unicorn.mcmaster.ca/aXis2000.html>>.
72. Holland, T. J. B., & Powell, R. (1998). An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of metamorphic Geology*, 16(3), 309-343.
73. Holland, T., & Powell, R. (2003). Activity–composition relations for phases in petrological calculations: an asymmetric multicomponent formulation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145(4), 492-501.
74. Holm N. G., Oze C., Mousis O., Waite J. H., & Guilbert-Lepoutre A. (2015) Serpentinization and the formation of H₂ and CH₄ on celestial bodies (planets, moons, comets). *Astrobiology*, 15(7), 587-600.

75. Howard K. T., Alexander C. M. O. D., Schrader D. L. and Dyl K. A. (2015) Classification of hydrous meteorites (CR, CM and C2 ungrouped) by phyllosilicate fraction: PSD-XRD modal mineralogy and planetesimal environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 149, 206-222.
76. Howard K. T., Benedix G., Bland P. A. and Cressey G. (2009) Modal mineralogy of CM2 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). Part 1: Total phyllosilicate abundance and the degree of aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4576-4589.
77. Huertas F. J., Fiore S. and Linares J. (2004) In situ transformation of amorphous gels into spherical aggregates of kaolinite: A HRTEM study. *Clay Minerals*, 39(4), 423-431.
78. Hybler, J. (2006) Parallel intergrowths in cronstedtite-1T: Determination of the degree of disorder. *European journal of mineralogy*, 18(2), 197-205.
79. Hybler, J., Petříček, V., Ďurovič, S., & Smrčok, Ľ. (2000). Refinement of the crystal structure of cronstedtite-1T. *Clays and Clay Minerals*, 48(3), 331-338.
80. Hybler, J., Petříček, V., Fábry, J., & Durovič, S. (2002). Refinement of the crystal structure of cronstedtite-2H2. *Clays and Clay Minerals*, 50(5), 601-613.
81. Hybler, J. (2014). Refinement of cronstedtite-1M. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 70(6), 963-972.
82. Hybler, J., Sejkora, J., & Venclík, V. (2016). Polytypism of cronstedtite from Pohled, Czech Republic. *European Journal of Mineralogy*, ejm2532_pap_gsw.
83. Ikeda, Y., & Prinz, M. (1993). Petrologic study of the Belgica 7904 carbonaceous chondrite: Hydrous alteration, oxygen isotopes, and relationship to CM and CI chondrites. *Geochimica et cosmochimica acta*, 57(2), 439-452.
84. Jarosewich E. (1990) Chemical analyses of meteorites: a compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics* 25, 323-337.
85. Jogo, K., Nakamura, T., Noguchi, T., & Zolotov, M. Y. (2009). Fayalite in the Vigarano CV3 carbonaceous chondrite: Occurrences, formation age and conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 287(3), 320-328.
86. Kastner, O., Sippel, J., Scheck-Wenderoth, M., & Huenges, E. (2013). The deep geothermal potential of the Berlin area. *Environmental earth sciences*, 70(8), 3567-3584.
87. Kebukawa, Y., Nakashima, S., & Zolensky, M. E. (2010). Kinetics of organic matter degradation in the Murchison meteorite for the evaluation of parent-body temperature history. *Meteoritics & Planetary Science*, 45(1), 99-113.
88. Kelsey, D. E., White, R. W., Holland, T. J. B., & Powell, R. (2004). Calculated phase equilibria in K₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O for sapphirine-quartz-bearing mineral assemblages. *Journal of Metamorphic Geology*, 22(6), 559-578.
89. Kimura, M., Grossman, J. N., & Weisberg, M. K. (2011). Fe-Ni metal and sulfide minerals in CM chondrites: An indicator for thermal history. *Meteoritics & Planetary Science*, 46(3), 431-442.
90. Krot, A. N., Hutcheon, I. D., Brearley, A. J., Pravdivtseva, O. V., Petaev, M. I., & Hohenberg, C. M. (2006). Timescales and settings for alteration of chondritic meteorites. *Meteorites and the early solar system II*, 525-553.
91. Kumazawa, M. and O. L. Anderson (1969). "Elastic moduli, pressure derivatives, and temperature derivatives of single-crystal olivine and single-crystal forsterite." *Journal of Geophysical Research* 74(25): 5961-5972.
92. Kvenvolden, K., Lawless, J., Pering, K., Peterson, E., Flores, J., Ponnampereuma, C., Kaplan I. R. & Moore, C. (1970). Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite. *Nature* 228, 923 – 926.
93. Lantenois, S. (2003). Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80 C (Doctoral dissertation, Université d'Orléans).

94. Lantenois S., Lanson B., Muller F., Bauer A., Jullien M. and Plançon A. (2005) Experimental study of smectite interaction with metal iron at low temperature: 1. Smectite destabilization. *Clays Clay Miner.* 53, 597-612.
95. Lauretta, D. S., X. Hua, and P. R. Buseck (2000), Mineralogy of fine grained rims in the ALH 81002 CM chondrite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 3263-3273.
96. Le Guillou, C., Dohmen, R., Rogalla, D., Müller, T., Vollmer, C., & Becker, H. W. (2015). New experimental approach to study aqueous alteration of amorphous silicates at low reaction rates. *Chemical Geology*, 412, 179-192.
97. Legrand L., Savoye S., Chausse A. and Messina A. (2000). Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate. *Electrochimica Acta* 46, 111–117.
98. Leroux H., Cuvillier P., Zanda B., and Hewins R. H. (2015) GEMS-like material in the matrix of the Paris meteorite and the early stages of alteration of CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 170:247–265.
99. Lindgren, P., Price, M. C., Lee, M. R., & Burchell, M. J. (2013). Constraining the pressure threshold of impact induced calcite twinning: implications for the deformation history of aqueously altered carbonaceous chondrite parent bodies. *Earth and Planetary Science Letters*, 384, 71-80.
100. Majzlan, J., Grevel, K. D., & Navrotsky, A. (2003). Thermodynamics of Fe oxides: Part II. Enthalpies of formation and relative stability of goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH), and maghemite (γ -Fe₂O₃). *American Mineralogist*, 88(5-6), 855-859.
101. Majzlan, J., Navrotsky, A., McCleskey, R. B., & Alpers, C. N. (2006). Thermodynamic properties and crystal structure refinement of ferricopiapite, coquimbite, rhomboclase, and Fe₂(SO₄)₃(H₂O)₅. *European Journal of Mineralogy*, 18(2), 175-186.
102. Manceau A., Chateigner D. and Gates W. P. (1998). Polarized EXAFS, distance-valence least-squares modeling (DVLS), and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement of Garfield nontronite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25(5), 347-365.
103. Marcaillou, C., Munoz, M., Vidal, O., Parra, T., & Harfouche, M. (2011). Mineralogical evidence for H₂ degassing during serpentinization at 300°C/300bar. *Earth and Planetary Science Letters*, 303(3), 281-290.
104. Mayhew, L. E., Ellison, E. T., McCollom, T. M., Trainor, T. P., & Templeton, A. S. (2013). Hydrogen generation from low-temperature water-rock reactions. *Nature Geoscience*, 6(6), 478-484.
105. McCollom T. M., and Seewald J. S. (2013) Serpentinites, hydrogen, and life. *Elements*, 9(2), 129-134.
106. McCord, T. B., & Sotin, C. (2005). Ceres: Evolution and current state. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 110(E5).
107. McSween H. Y. (1979) Alteration in CM carbonaceous chondrites inferred from modal and chemical variations in matrix. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1761–1770.
108. McSween, H. Y. (1999). *Meteorites and their parent planets*. Cambridge University Press.
109. Metzler, K., Bischoff, A., & Stöffler, D. (1992). Accretionary dust mantles in CM chondrites: Evidence for solar nebula processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7), 2873-2897.
110. Miyano, T., & Klein, C. (1989). Phase equilibria in the system K₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-CO₂ and the stability limit of stilpnomelane in metamorphosed Precambrian iron-formations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102(4), 478-491.
111. Mizutani T., Fukushima Y., Okada A., Kamigaito O., and Kobayahi T. (1991) Synthesis of 1:1 and 2:1 iron phyllosilicates and characterization of their iron state by Mössbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 39, 381-386.

112. Morlok, A., & Libourel, G. (2013). Aqueous alteration in CR chondrites: Meteorite parent body processes as analogue for long-term corrosion processes relevant for nuclear waste disposal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103, 76-103.
113. Murad, E. (2010). Mössbauer spectroscopy of clays, soils and their mineral constituents. *Clay Minerals*, 45(4), 413-430.
114. Murad E. and Cashion J. (2011) Mössbauer spectroscopy of environmental materials and their industrial utilization. Springer Science & Business Media.
115. Oufi, O., Cannat, M., & Horen, H. (2002). Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 107(B5).
116. Palguta, J., Schubert, G., & Travis, B. J. (2010). Fluid flow and chemical alteration in carbonaceous chondrite parent bodies. *Earth and Planetary Science Letters*, 296(3), 235-243.
117. Parker, V.B., Khodakovsky, I.L. (1995) Thermodynamic properties of aqueous ions (2+ et 3+) of iron and the key compounds of iron. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 24 (5) p. 1699-1745.
118. Peacock, S. M. (1990). Fluid processes in subduction zones. *Science*, 248(4953), 329-337.
119. Peng, Y., Xu, L., Xi, G., Zhong, C., Lu, J., Meng, Z., ... & Qian, Y. (2007). An experimental study on the hydrothermal preparation of tochilinite nanotubes and tochilinite-serpentine-intergrowth nanotubes from metal particles. *Geochimica et cosmochimica acta*, 71(11), 2858-2875.
120. Perronnet, M. (2004). Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique (Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine).
121. Perronnet, M., Villiéras, F., Jullien, M., Razafitianamaharavo, A., Raynal, J., & Bonnin, D. (2007). Towards a link between the energetic heterogeneities of the edge faces of smectites and their stability in the context of metallic corrosion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(6), 1463-1479.
122. Perronnet M., Jullien M., Villieras F., Raynal J., Bonnin D. and Bruno G. (2008) Evidence of a critical content in Fe(0) on FoCa7 bentonite reactivity at 80 degrees C. *Appl. Clay Sci.* 38, 187–202.
123. Pignatelli I., Mugnaioli E., Hybler J., Mosser-Ruck R., Cathelineau M., Michau N. (2013) A multi-technique characterisation of cronstedtite synthesized by iron–clay interaction in a step-by-step cooling procedure. *Clays Clay Minerals* 61, 277–289.
124. Pignatelli, I., Bourdelle, F., Bartier, D., Mosser-Ruck, R., Truche, L., Mugnaioli, E., & Michau, N. (2014). Iron–clay interactions: Detailed study of the mineralogical transformation of claystone with emphasis on the formation of iron-rich T–O phyllosilicates in a step-by-step cooling experiment from 90° C to 40° C. *Chemical Geology*, 387, 1-11.
125. Rancourt D. G. (2001) Magnetism of earth, planetary, and environmental nanomaterials. *Rev. Mineral. Geochem.* 44, 217–292.
126. Rancourt D. G., Christie I. A. D., Lamarche G., Swainson I., and Flandrois S. (1994) Magnetism of synthetic and natural annite mica: ground state and nature of excitations in an exchange-wise two-dimensional easy-plane ferromagnet with disorder. *J. Magnet. Magnet. Mater.* 138, 31-44.
127. Reynard, B. (2013). Serpentine in active subduction zones. *Lithos*, 178, 171-185.
128. Reynard, B., Bezacier, L., & Caracas, R. (2015). Serpentes, talc, chlorites, and their high-pressure phase transitions: a Raman spectroscopic study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 42(8), 641-649.
129. Robert, F. (2001). The origin of water on Earth. *Science*, 293(5532), 1056-1058.
130. Robie R.A., and Hemingway B.S., 1995. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geol. Survey Bull., 2131, 461 pp.

131. Robinson G.R. Jr., Haas J.L. Jr. (1983) Heat capacity, relative enthalpy, and calorimetric entropy of silicate minerals : an empirical method of prediction. *American Mineralogist* vol. 68 : 541-553
132. Rosenberg, N. D., Browning, L., & Bourcier, W. L. (2001). Modeling aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 36(2), 239-244.
133. Roy, R. (1956). Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both “Dry” and “Wet” Phase Equilibrium Studies. *Journal of the American Ceramic Society*, 39(4), 145-146.
134. Rubin A. E. (2007) Petrography of refractory inclusions in CM2.6 QUE 97990 and the origin of melilite-free spinel inclusions in CM chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 42, 1711-1726.
135. Rubin A. E., Trigo-Rodríguez J. M., Huber H., & Wasson J. T. (2007) Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9), 2361-2382.
136. Rubin, A. E. (2012). Collisional facilitation of aqueous alteration of CM and CV carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 90, 181-194.
137. Rumori, C., Mellini, M., & Cecilia, V. I. T. I. (2004). Oriented, non-topotactic olivine→serpentine replacement in mesh-textured, serpentized peridotites. *European Journal of Mineralogy*, 16(5), 731-741.
138. Saldi, G., Daval D., Guo H., Guyot F., Bernar S., Le Guillou, C., Davis, J.A. and Knauss, K.G. (2015) Mineralogical evolution of Fe-Si rich layers at the olivine-water interface during carbonation reactions. *American Mineralogist*, 100, 2655-2669/
139. Schrader D. L., Conolly, Jr., H. C. and Lauretta D. S. (2008) Opaque phases in type-II chondrules from CR2 chondrites: implications for CR parent body formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 6124–6140.
140. Scott E. R. D. and Krot A. N. (2003) Chondrites and their components. In *Meteorites, Comets, and Planets* (ed. A. M. Davis), Treatise on Geochemistry, Vol. 1. (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian). Elsevier- Pergamon, Oxford, pp. 143–200.
141. Scott, E. R. (2007). Chondrites and the protoplanetary disk. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 35, 577-620.
142. Scott, E. R., & Taylor, G. J. (1983). Chondrules and other components in C, O, and E chondrites: Similarities in their properties and origins. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 88(S01).
143. Seyfried W. E., Foustoukos D. I., & Fu Q. (2007) Redox evolution and mass transfer during serpentization: An experimental and theoretical study at 200° C, 500bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15), 3872-3886.
144. Shirozu, H. (1958). X-ray powder patterns and cell dimensions of some chlorites in Japan, with a note on their interference colors. *Mineralogical Journal*, 2(4), 209-223.
145. Shirozu H. and Bailey S. W. (1965). Chlorite Polytypism. 3. Crystal structure of an orthohexagonal chlorite. *American Mineralogist*, 50(7-8), 868.
146. Steadman, R. and Youell, R.F. (1958) Mineralogy and Crystal Structure of Greenalite. *Nature* 181, 45-45.
147. Tarantino, S. C., Carpenter, M. A., & Domeneghetti, M. C. (2003). Strain and local heterogeneity in the forsterite–fayalite solid solution. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30(9), 495-502.
148. Tardy, Y., & Garrels, K. M. (1974). A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(7), 1101-1116.
149. Tomeoka K, Kojima H, Yanai K (1989) Yamato-86720: A CM carbonaceous chondrite having experienced extensive aqueous alteration and thermal metamorphism. *NIPR Symp Antarct Meteorit* 2:55-74

150. Tomeoka K. and Buseck P. R. (1985) Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites : Microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 2149-2163.
151. Van Schmus, W. R., & Wood, J. A. (1967). A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(5), 747-765.
152. Vidal, O., Parra, T., & Trotet, F. (2001). A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100 to 600°C, 1 to 25 kb range. *American journal of Science*, 301(6), 557-592.
153. Vidal, O., Parra, T., & Vieillard, P. (2005). Thermodynamic properties of the Tschermak solid solution in Fe-chlorite: Application to natural examples and possible role of oxidation. *American Mineralogist*, 90(2-3), 347-358.
154. Vidal, O., & Dubacq, B. (2009). Thermodynamic modelling of clay dehydration, stability and compositional evolution with temperature, pressure and H₂O activity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(21), 6544-6564.
155. Vieillard, P. (1994a). Prediction of enthalpy of formation based on refined crystal structures of multisite compounds: Part 1. Theories and examples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(19), 4049-4063.
156. Vieillard, P. (1994b). Prediction of enthalpy of formation based on refined crystal structures of multisite compounds: Part 2. Application to minerals belonging to the system Li₂O-Na₂O-K₂O-BeO-MgO-CaO-MnO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. Results and discussion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(19), 4065-4107.
157. Wadhwa, M., Amelin, Y., Davis, A. M., Lugmair, G. W., Meyer, B., Gounelle, M., & Desch, S. J. (2007). From dust to planetesimals: implications for the solar protoplanetary disk from short-lived radionuclides in meteorites. *Protostars and Planets V*. University of Arizona Press, Tucson, 835-848.
158. Weisberg, M. K., McCoy, T. J., & Krot, A. N. (2006). Systematics and evaluation of meteorite classification. *Meteorites and the early solar system II*, 19.
159. White, R. W., Powell, R., Holland, T. J. B., & Worley, B. A. (2000). The effect of TiO₂ and Fe₂O₃ on metapelitic assemblages at greenschist and amphibolite facies conditions: mineral equilibria calculations in the system K₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-TiO₂-Fe₂O₃. *Journal of Metamorphic Geology*, 18(5), 497-512.
160. White, R. W., Powell, R., & Clarke, G. L. (2002). The interpretation of reaction textures in Fe-rich metapelitic granulites of the Musgrave Block, central Australia: constraints from mineral equilibria calculations in the system K₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-TiO₂-Fe₂O₃. *Journal of metamorphic Geology*, 20(1), 41-55.
161. White, R. W., Powell, R., & Holland, T. J. B. (2007). Progress relating to calculation of partial melting equilibria for metapelites. *Journal of Metamorphic Geology*, 25(5), 511-527.
162. Wilson, J. C. (2010). A new polymer model for estimating Gibbs free energy of formation (ΔG_f) of 7, 10 and 14 Å phyllosilicates at 25° C, 1 Bar.
163. Wilson, J. C., Benbow, S., Sasamoto, H., Savage, D., & Watson, C. (2015). Thermodynamic and fully-coupled reactive transport models of a steel–bentonite interface. *Applied Geochemistry*, 61, 10-28.
164. Wolery, T. J. (1978). Some chemical aspects of hydrothermal processes at mid-oceanic ridges: A theoretical study. 1: Baltic-sea water reaction and chemical cycling between the oceanic crust and the oceans. 2: Calculat[Ph. D. Thesis].
165. Wolery, T. J., & Jove-Colon, C. F. (2004). Qualification of thermodynamic data for geochemical modeling of mineral-water interactions in dilute systems (No. ANL-WIS-GS--000003). Yucca Mountain Project.
166. Zazzi, Å., Hirsch, T. K., Leonova, E., Kaikkonen, A., Grins, J., Annersten, H., & Edén, M. (2006). Structural investigations of natural and synthetic chlorite minerals by X-ray

diffraction, Mössbauer spectroscopy and solid-state nuclear magnetic resonance. *Clays and Clay Minerals*, 54(2), 252-265.

167. Zega T. J., Garvie L. A. J. and Buseck P. R. (2003) Nanometer-scale measurements of iron oxidation states of cronstedtite from primitive meteorites. *Am. Mineral.* 88, 1169-1172.
168. Zega T. J., Garvie L. A., Dódoný I., Friedrich, H., Stroud R. M. and Buseck P. R. (2006) Polyhedral serpentine grains in CM chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 41(5), 681-688.
169. Zeyen, N., Benzerara, K., Li, J., Groleau, A., Balan, E., Robert, J. L., ... & López-García, P. (2015). Formation of low-T hydrated silicates in modern microbialites from Mexico and implications for microbial fossilization. *Frontiers in Earth Science*, 3, 64.
170. Zolensky M. E., Mittlefehldt D. W., Lipschutz M. E., Wang M.-S., Clayton R. N., Mayeda T. K., Grady M. M., Pillinger C. T. and Barber D. (1997) CM chondrites exhibit the complete petrologic range from type 2 to 1, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5099-5115.
171. Zolensky, M. E. (1984). Hydrothermal alteration of CM carbonaceous chondrites; implications of the identification of tochilinite as one type of meteoritic PCP. *LPI Contributions*, 537, 19.
172. Zolensky, M. E., Bourcier, W. L., & Gooding, J. L. (1989). Aqueous alteration on the hydrous asteroids: Results of EQ3/6 computer simulations. *Icarus*, 78(2), 411-425.
173. Zolensky, M., Barrett, R., & Browning, L. (1993). Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(13), 3123-3148.
174. Zolensky, M. E., Mittlefehldt, D. W., Lipschutz, M. E., Wang, M. S., Clayton, R. N., Mayeda, T. K., Grady M. M., Pillinger C. & David, B. (1997). CM chondrites exhibit the complete petrologic range from type 2 to 1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(23), 5099-5115.
175. Zolensky, M. E., Krot, A. N., & Benedix, G. (2008). Record of low-temperature alteration in asteroids. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 68(1), 429-462.
176. Zolotov, M. Y. (2009). On the composition and differentiation of Ceres. *Icarus*, 204(1), 183-193.
177. Zolotov, M. Y. (2013). Strong Oxidants are Needed to form Sulfates in CM Chondrites. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 76.
178. Zolotov, M. Y. (2014). Formation of brucite and cronstedtite-bearing mineral assemblages on Ceres. *Icarus*, 228, 13-26.
179. Zolotov, M. Y. (2016). Formation of Sulfates on Parent Bodies of Carbonaceous Chondrites, Ceres, Europa, and Other Icy Bodies. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 47, p. 1778).
180. Zolotov, M. Y., & Mironenko, M. V. (2008). Early alteration of matrices in parent bodies of CI/CM carbonaceous chondrites: Kinetic-thermodynamic modeling. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 39, p. 1998).
181. Zolotov, M. Y., & Mironenko, M. V. (2013). On the Formation of Brucite and Cronstedtite on Ceres. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, 76.

Annexe



Formation and transformations of Fe-rich serpentines by asteroidal aqueous alteration processes: A nanoscale study of the Murray chondrite

Agnès Elmaleh^{a,*}, Franck Bourdelle^{a,b,1}, Florent Caste^a, Karim Benzerara^a,
Hugues Leroux^c, Bertrand Devouard^d

^a *Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Université Pierre et Marie Curie, Sorbonne Universités, CNRS UMR 7590, MNHN, IRD UR 206, Campus Jussieu, 4 Place Jussieu, Boîte Courrier 115, 75252 Paris Cedex 05, France*

^b *GeoRessources, Université de Lorraine, CNRS UMR 7359, FST, rue Jacques Callot, BP 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France*

^c *Unité Matériaux et Transformations, Université Lille 1, CNRS UMR 8207, 59655 Villeneuve d'Ascq, France*

^d *CEREGE UM34, Aix-Marseille Université, CNRS UMR 7330, Europôle Méditerranéen de l'Arbois – Avenue Louis Philibert, BP 80, 13545 Aix en Provence Cedex 04, France*

Received 22 August 2014; accepted in revised form 5 March 2015; Available online 12 March 2015

Abstract

Fe-rich serpentines are an abundant product of the early aqueous alteration events that affected the parent bodies of CM carbonaceous chondrites. Alteration assemblages in these meteorites show a large chemical variability and although water–rock interactions occurred under anoxic conditions, serpentines contain high amounts of ferric iron. To date very few studies have documented Fe valence variations in alteration assemblages of carbonaceous chondrites, limiting the understanding of the oxidation mechanisms. Here, we report results from a nanoscale study of a calcium–aluminum-rich inclusion (CAI) from the Murray chondrite, in which alteration resulted in Fe import and Ca export by the fluid phase and in massive Fe-rich serpentines formation. We combined scanning and transmission electron microscopies and scanning transmission X-ray microscopy for characterizing the crystal chemistry of Fe-serpentines. We used reference minerals with known crystallographic orientations to quantify the Fe valence state in Fe-rich serpentines using X-ray absorption spectroscopy at the Fe $L_{2,3}$ -edges, yielding a robust methodology that would prove valuable for studying oxidation processes in other terrestrial or extra-terrestrial cases of serpentinization. We suggest that aqueous Fe^{2+} was transported to the initially Fe-depleted CAI, where local changes in pH conditions, and possibly mineral catalysis by spinel promoted the partial oxidation of Fe^{2+} into Fe^{3+} by water and the formation of Fe-rich serpentines close to the cronstedtite endmember. Such mechanisms produce H_2 , which opens interesting perspectives as hydrogen may have reacted with carbon species, or escaped and yield increasingly oxidizing conditions in the parent asteroid. From the results of this nanoscale study, we also propose transformations of the initial cronstedtite, destabilized by later input of Al- and Mg-rich solutions, leading to Fe^{2+} leaching from serpentines, as well as to random serpentine-chlorite interstratifications. Such transformations towards polysomatic assemblages that are un-equilibrated from the structural, chemical and redox point of views are probably controlled by the various rates of alteration of primary minerals, but also by porosity gradients, as in terrestrial hydrothermal systems. We suggest that the proposed

* Corresponding author. Tel.: +33 1 4427 5061; fax: +33 1 4427 3785.

E-mail addresses: elmaleh@impmc.upmc.fr (A. Elmaleh), franck.bourdelle@univ-lille1.fr (F. Bourdelle), caste@impmc.upmc.fr (F. Caste), benzerara@impmc.upmc.fr (K. Benzerara), hugues.leroux@univ-lille1.fr (H. Leroux), devouard@cerege.fr (B. Devouard).

¹ Present address: LGCgE, Université Lille 1, SN5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

mechanisms may have played a role in the early formation of (Fe^{2+} , Fe^{3+})-rich serpentines documented in CM chondrites, as well as in their transformation with on-going alteration towards Fe-poorer compositions inferred from previous petrologic, mineralogical and magnetic studies of CM chondrites.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. INTRODUCTION

Despite their nearly solar chemical composition (highly-volatile elements excluded), the C- and H-rich carbonaceous chondrites of the CI and CM groups are mainly composed of phyllosilicates, attesting to early secondary processing of their parent asteroids (McSween, 1979a; Zolensky et al., 2008). Rare phyllosilicates may have formed in the nebula during passage of shock waves (Ciesla et al., 2003). However, the bulk of the minerals hydration probably occurred in these meteorites parent bodies after ice that accreted with rocky materials have melted. Indeed, there is a wealth of petrologic evidence in CM and CI chondrites showing that primary components (chondrules, metal and refractory inclusions) have been transformed by *in situ* water–rock interactions and demonstrating the alteration of primary anhydrous minerals and their replacement by phyllosilicate-rich assemblages (McSween, 1979a; Bunch and Chang, 1980; Tomeoka and Buseck, 1985; Lee and Greenwood, 1994; Greenwood et al., 1994; Rubin et al., 2007; Velbel et al., 2012). The CM group, where primary features are better preserved than in CI chondrites (Scott and Krot, 2003) is an interesting target for studying the reactions of hydration involved.

The composition of the phyllosilicate assemblages differs among CM chondrites between Fe-rich and Mg-rich end-members (McSween, 1979b; Browning et al., 1996; Howard et al., 2009) with variable amounts of Al, and large compositional variations at the micro and nanoscales (Zolensky et al., 1993, 1997). These changes have been related to varying degrees of aqueous alteration of CM2 chondrites and models of the progression of aqueous alteration involving the transformation from Fe-rich to Mg-rich serpentines have been proposed based on petrography and mineralogy (McSween, 1979b; Tomeoka and Buseck, 1985; Tomeoka et al., 1989; Browning et al., 1996; Rubin et al., 2007). Elmaleh et al. (2012) used the low-temperature bulk magnetic properties of several CM2 chondrites to target specifically the Fe-rich serpentines amongst serpentines. They suggested transformations of Fe-serpentine assemblages predominated by minerals close to the endmember cronstedtite in the Murray chondrite towards predominant Fe-serpentines with a lower FeO/SiO_2 contents in the more highly altered chondrites (such as Cold Bokkeveld), in good agreement with these models. Several hypotheses have been put forward to explain compositional variations including (1) a mass balance effect involving different precursor phases along the fayalite–forsterite joint (Howard et al., 2009) or (2) evolution with the degree of alteration, as some phases (metal, Fe-rich glass in chondrules for instance) would react more rapidly than others (e.g., Mg-olivine) (Tomeoka and Buseck, 1985; Zolensky et al., 1993;

Hanowski and Brearley, 2001). The relationship between the composition of the precursor phase and that of serpentine remains, however, unclear (Velbel et al., 2012) and is still poorly known in the Si–Fe–Mg–Al system. Alternatively, Lee et al. (2013) proposed, from the study of a carbonate-rich CM2 chondrite, the crystallization of Fe-rich serpentines from breunnerite or other Mg- and Fe-bearing carbonates, suggesting possible complex multi-stages reactions. An analogy can be drawn between the evolution of Fe speciation in altered chondrites and changes in Fe partitioning during the serpentinization of abyssal peridotites (Oufi and Cannat, 2002; Klein et al., 2009). From an experimental study of the hydrothermal alteration of peridotite, Marcaillou et al. (2011) have shown that serpentines incorporate Fe^{3+} in tetrahedral sites during the first stages of serpentinization. This early precipitation suggests a kinetic control of the formation of Fe^{3+} -bearing serpentine, which would subsequently transform into Mg-richer serpentines as alteration proceeds, thus bearing similarities to CM chondrites (Elmaleh et al., 2012). The present study aims at better understanding the parameters controlling the composition (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Al contents) of serpentines in the particular case of serpentinization on asteroids by a study at the nanoscale of alteration assemblages in the Murray chondrite (CM2 chondrite). It also aims at evaluating equilibrium/disequilibrium processes and mass transfers on the parent body of this meteorite.

In CM2 chondrites, a clear predominance of Fe-bearing serpentines is observed with significant amounts of cronstedtite, which contains a high proportion of Fe^{3+} in both octahedral and tetrahedral crystallographic sites (Müller et al., 1979; Bunch and Chang, 1980; Tomeoka and Buseck, 1985; Zega et al., 2003). Given that alteration minerals in CM chondrites are Fe-rich and mixed-valent, understanding the alteration processes and the associated redox reactions necessitates the accurate determination of the amount of Fe^{2+} and Fe^{3+} in these samples. Some direct measurements of the Fe valence state have been performed at the micron-scale by X-ray absorption at the Fe K-edge (Beck et al., 2012). Most estimates are provided by charge balance calculations on average, micro-scale data from the matrix, assuming a general stoichiometry for phyllosilicates (e.g. the Mineralogical Alteration Index developed by Browning et al. (1996)), which is problematic because the matrix of CM consists of a complex mixture of nanometer-sized minerals (Bland et al., 2006). Therefore, direct nanoscale determinations of Fe speciation in chondritic phyllosilicates appear more relevant. So far, only a few such measurements have been made, by electron energy loss spectroscopy (Zega et al., 2003). Here, in combination with transmission electron microscopy (TEM), scanning TEM and energy dispersive spectroscopy in scanning mode

(STEM–EDS), we characterized the Fe valence state of secondary assemblages of a CAI in the Murray chondrite at the nanoscale by scanning transmission X-ray microscopy and X-ray absorption near edge spectroscopy (STXM–XANES) at the Fe $L_{2,3}$ -edges. For this purpose, we used oriented reference samples of cronstedtite so that dichroic effects were taken into account, as their quantitative importance in phyllosilicates has been demonstrated in the case of micas at the pre-edge of the Fe K-edge (Dyar et al., 2001). From this combined, nanoscale approach, we propose mechanisms for the oxidation of Fe, mineral hydration processes during alteration in asteroids, and transformation of Fe-rich serpentines as alteration proceeds.

2. SAMPLES AND METHODS

2.1. Samples selection, characterization and preparation

Three samples were studied: a petrologic thin section of the Murray meteorite (meteorites collection of Arizona State University, USA, section #365-3) and two millimeter-sized single crystals of cronstedtite: crystal_1 from the Kisbanya mine, Romania (Sorbonne mineral collection, Paris, France) and crystal_2 from the Salsigne mine, France (minerals and meteorites collection of Blaise Pascal University, Clermont-Ferrand, France).

The Murray meteorite is a fall CM2 carbonaceous chondrite that was recovered a few months after its fall in 1950 in Kentucky, USA. It consists of $\sim 74\%$ serpentine according to Howard et al. (2009). The Murray chondrite is characterized by a relatively high preservation of primary chondritic features (Rubin et al., 2007), and contains ~ 1.6 area% preserved CAIs as evaluated by Hezel et al. (2008) from petrologic data. Rubin et al. (2007) describe a sample where some metal grains contain limonite along their edges and in their interiors, suggesting a low degree of terrestrial weathering, but the petrologic thin section used here has no evidence for such terrestrial products. The refractory inclusion from which we extracted an electron transparent foil was first studied using scanning electron microscopy (SEM) observations, using a field emission gun (FEG) SEM Zeiss Ultra 55 at IMPMC (Paris, France). The image shown in Fig. 3a was taken using an acceleration voltage of 15 kV, in back-scattered electrons detection mode (BSE

mode). Electron Micro-Probe Analyses (EMPA) based on wavelength dispersive spectroscopy (WDS) were performed by chemical mapping using a CAMECA SX-5 micro-probe at CAMPARIS (Paris, France) with an acceleration voltage of 15 kV, a current intensity of 40 nA and acquisition times of 150 ms/pixel at a step size of $\sim 0.4 \mu\text{m}$ and using a selection of natural and synthetic references. Data reduction was performed using the PAP program (Pouchou and Pichoir, 1985). The uncertainties taken into account are the standard deviation over a series of measurements of the sample.

We studied samples of cronstedtite in order to further test the method setup by Bourdelle et al. (2013) to determine the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratio in silicates by STXM–XANES at the $L_{2,3}$ -edges, which proved particularly useful for phyllosilicates, with negligible radiation damages (Fig. 7 of Bourdelle et al., 2013). Here, we tested the method further, paying attention to dichroic effects and their impact on the determination of the $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ through the analysis of cronstedtite reference crystals. Cronstedtite was chosen because serpentine close to cronstedtite is a major component of the Murray chondrite as well as of other CM2 chondrites (Howard et al., 2009; Elmaleh et al., 2012; Hewins et al., 2014). This serpentine contains Fe at two valence states and in two crystallographic sites, tetrahedral and octahedral: $(\text{Fe}_{3-x}^{2+}\text{Fe}_{x-x}^{3+})(\text{Si}_{2-x}\text{Fe}_{x-x}^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$. We determined the following structural formula for crystal_1 using EMPA at CAMPARIS (acceleration voltage: 15 kV, current intensity: 40 nA, acquisition times: 10 s/10 s for peak/background): $(\text{Fe}_{2.25}^{2+}\text{Fe}_{0.74}^{3+})(\text{Si}_{1.26}\text{Fe}_{0.74}^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$. The mean structural formula for crystals from the Salsigne mine (crystal_2) is: $(\text{Fe}_{2.19}^{2+}\text{Fe}_{0.81}^{3+})(\text{Si}_{1.20}\text{Fe}_{0.81}^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Elmaleh et al., 2012). The $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ratios calculated assuming an ideal formula, with a lack of vacancies in the structure (Hybler et al., 2000, 2002) are therefore 0.41 for crystal_1 and 0.43 for crystal_2 with a standard deviation of 0.03 from multiple measurements (Table 1).

Four ultra-thin foils were prepared for the nanoscale study using focused ion beam (FIB) milling. Two FIB ultra-thin foils were extracted using a FEI strata DualBeam 235 at the Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (Lille, France): ultra-thin foil 1 from crystal_1, and the Murray ultra-thin foil. These two foils have a thickness ~ 100 nm. The other two (2/1 and 2/2) were cut at IMPMC (Paris, France) using

Table 1
Valence of Fe in cronstedtite deduced from STXM and EMPA measurements.

Sample	EMPA	STXM			
	Deduced $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ^a	Ultra-thin section	Polarization ^b	Apparent $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ^c	$2/3(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}})_{\varepsilon \perp \text{c}} + 1/3(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}})_{\varepsilon // \text{c}}$
Crystal_1	0.41	1 ^d	$\varepsilon // \text{c}$	0.50	0.41
		1 ^d	$\varepsilon \perp \text{c}$	0.37	
Crystal_2	0.43	2/1 ^e	$\varepsilon // \text{c}$	0.56	0.45
		2/1 ^e	$\varepsilon \perp \text{c}$	0.40	

^a Deduced from the structural formula obtained by EMPA.

^b Orientation of the polarization vector ε relative to the c axis.

^c STXM measurements, quantification at the L_2 -edge using the calibration of Bourdelle et al. (2013).

^d Measured at ALS.

^e Measured at CLS.

a Zeiss Crossbeam Neon40 (~ 300 nm). Ultra-thin foils 2/1 and 2/2 were cut from crystal 2 with the *c* axis within (2/1) or perpendicular (2/2) to the plane of the foils. We used a lift-out procedure as described by Heaney et al. (2001). A FIB-assisted Pt deposit was first made. A 30 kV Ga⁺ beam operated at ~ 5 nA was then used for the initial milling steps, consisting in rough excavations from both sides of the thin foil. An *in situ* micromanipulator was attached to the foil by FIB-assisted platinum deposition prior to separation of the foil (at ~ 100 pA). The thin foil was transferred to a TEM grid and welded to it. The thinning of the ultra-thin foil was performed with the beam operated at a ~ 100 pA current. A last cleaning step was performed at low acceleration tension (~ 3 kV). After milling, the ultra-thin foils were sealed in a glove box and X-ray absorption experiments were performed prior to transmission electron microscopy.

2.2. X-ray absorption spectroscopy

2.2.1. STXM–XANES data collection

STXM–XANES measurements were mainly carried out on Molecular Environmental Science 11.0.2.2 beamline at the Advanced Light Source (ALS, Berkeley, USA) (Murray chondrite, angular dependent measurements on ultra-thin Section 1). The ALS storage ring was operated at 1.9 GeV and 500 mA current. Measurements were performed at the Fe L_{2,3}-edges in the 690–730 eV energy range. Methods used for STXM data acquisition and analysis can be found for example in Cosmidis and Benzerara (2014). Spectra were acquired at a resolution of ~ 0.2 eV and calibrated in energy by fixing the maximum of the L₂-edge (which energy has been shown to be constant among various Fe²⁺ and/or Fe³⁺-compounds, see Table 1 in Bourdelle et al., 2013) at 723.54 eV. Ultra-thin foils 2/1 and 2/2 were analyzed at the Canadian Light Source (CLS) with STXM on beamline 10ID-1. The beamline 10ID-1 at the CLS was described in detail by Kaznatcheev et al. (2007). For both experiments, focus was achieved for each sample, and precision in the determination of the focus position was better than the focus depth. For each sample, we acquired maps of the whole FIB foils (at 702, 707.9, 709.7, 708.2, 717.9, 720.7 and 723.2 eV for ALS experiments) and a few image stacks (one image at each energy point between 690 and 730 eV) in smaller areas of the ultra-thin foils (in the case of Murray section, the area is shown in Fig. 4).

2.2.2. STXM–XANES data analysis

AXis2000 software (Hitchcock, 2014) was used to align images, extract XANES spectra from image stacks and for STXM map construction. For spectra, the optical density (OD) was chosen between 0.5 and 1.5. At higher OD, distortions of the spectra are observed. In ultra-thin areas of the FIB foils, with very low OD, we observed a reduction of Fe, and no dichroic effect in cronstedtite: beam damage is suspected. At the L₂-edge, the Fe³⁺/ΣFe ratio is calculated using (i) the ratio between an integration window with a 2 eV width centered around the maximum of the L₂-edge (labeled 2 in Fig. 2b) and the total L₂-edge intensity obtained by integrating the area under the X-ray absorption

spectra, and (ii) an experimental calibration, established from reference samples analysis by Bourdelle et al. (2013). These authors used 14 silicate references including phyllosilicates with variable compositions (see their Table 1). In particular, phyllosilicates with variable amounts of Fe, Mg and Al (various chlorites, smectite, micas) were used, all of which fall in single calibration lines at the L₂ edge and at the L₃ edge (Figs. 3 and 5 of Bourdelle et al., 2013).

The spatial resolution is about 50 nm for maps (Fig. 7), and ~ 150 nm for reconstructing spectra of Fe-rich serpentines with a good signal to noise ratio (Fig. 6b), although larger areas were also used for averaging purposes or to increase the signal to noise ratio (Figs. 1 and 2 and values given at the beginning of Section 3.2.2). The semi-quantitative Fe valence map of the whole Murray FIB ultra-thin foil (Fig. 7) was built using a sequence of images at the L₂ edge (at 717.9, 720.7 and 723.2 eV), following a procedure analogous to that described by Bourdelle et al. (2013) at the L₃-edge. The map was obtained using the ratio of 723.2–720.7 eV images after background subtraction (717.9 eV image). Furthermore, the map was corrected using the image stack obtained on the full energy range. Consistency was evaluated and the scale of the map was set using a series of discrete spectra. Distortions of the images are observed, due to slight deformations of the FIB foil acquired between the STXM experiments and microscopic observations.

2.3. Transmission electron microscopy (Murray ultra-thin foil)

High-resolution TEM (HRTEM) and selected area electron diffraction (SAED patterns) were performed with a JEOL JEM-3010 at CINAM (Marseille, France). Areas selected for SAED are 280 nm in diameter. For measurement of d-spacing, we took care of keeping a constant objective current. Under these conditions, the precision on d-spacing measurements proved to be better than $\pm 5\%$. STEM and microanalysis by STEM–EDS on the Murray ultra-thin foil were performed using a Philips CM30 equipped with a Brucker EDS (Esprit software) at the electron microscopy center of the University of Lille. STEM–EDS maps shown are semi-quantitative. For these maps, binning for quantification using k-factors (O, Si, Al, Mg and Fe determined experimentally) and absorption correction, which results are given in Table 2 and Fig. 4, yielded a resolution of ~ 120 nm; quantitative analyses are expressed for 100% on an anhydrous basis. The uncertainties taken are standard deviations from multiple measurements.

3. RESULTS

3.1. Linear polarization dependent X-ray absorption spectroscopy of reference cronstedtite at the Fe L_{2,3}-edges

The estimation of the Fe³⁺/ΣFe ratio from XANES spectra at the Fe L_{2,3}-edges (dipole *2p-3d* transitions) is based on the ~ 2 eV chemical shift between the absorption edges of Fe²⁺ (*d⁶*) and Fe³⁺ (*d⁵*), and relies on the measurement of ratios of different peak heights or areas (e.g.,

Cressey et al., 1993; Bourdelle et al., 2013). However, the relative height of different peaks in the XANES spectrum measured on a given crystal may change, independently of the $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ ratio, with the orientation of the crystallographic axes with respect to the polarization of light. This angular dependence of X-ray absorption depends on the symmetry of the crystal, as investigated in detail by Brouder (1990). In order to assess quantitatively the impact of variations due to crystal orientation on the estimation of the $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ ratio, we measured the XANES spectra of cronstedtite at the Fe $L_{2,3}$ -edges using linearly polarized light on FIB ultra-thin foil 1 (with the c axis within the plane of the foil) for two directions of the linear polarization vector ε , vertical and horizontal. Hence, with a normal incidence of the beam (k vector perpendicular to the c axis), we measured the spectrum for ε either parallel or perpendicular to the c axis. The spectra displayed in Fig. 1 and in Fig. 2a (close up at the L_2 -edge, after a double-arc-tangent background subtraction and normalization to the

maximum), present a strong linear dichroism (Fig. 1a). The same applies to FIB ultra-thin foil 2/1, measured in similar conditions (Fig. 2b, L_2 -edge data). On the contrary, no azimuthal angular dependence is observed for ultra-thin foil 2/2, where the polarization vector is oriented along two mutually perpendicular orientations in the (a,b) plane (Fig. 2c, L_2 -edge data). This observation is consistent with the dipolar electric approximation for a crystal with a trigonal point group symmetry, such as the samples studied here (space group $P31m$ in Salsigne crystals – Elmaleh et al., 2012 – and in Kisbanya crystals – Hybler et al., 2000 and Elmaleh et al., 2012). Crystals with a trigonal symmetry are indeed expected to show dichroism, with an absorption cross section depending only on the angle between the threefold rotation axis (the c axis) and ε (Brouder, 1990). As shown in the inset of Fig. 1, measurements at 708 eV for different values of θ , the angle between the polarization vector and the threefold, c axis, show that the absorption obeys at first order the electric dipole expression of the

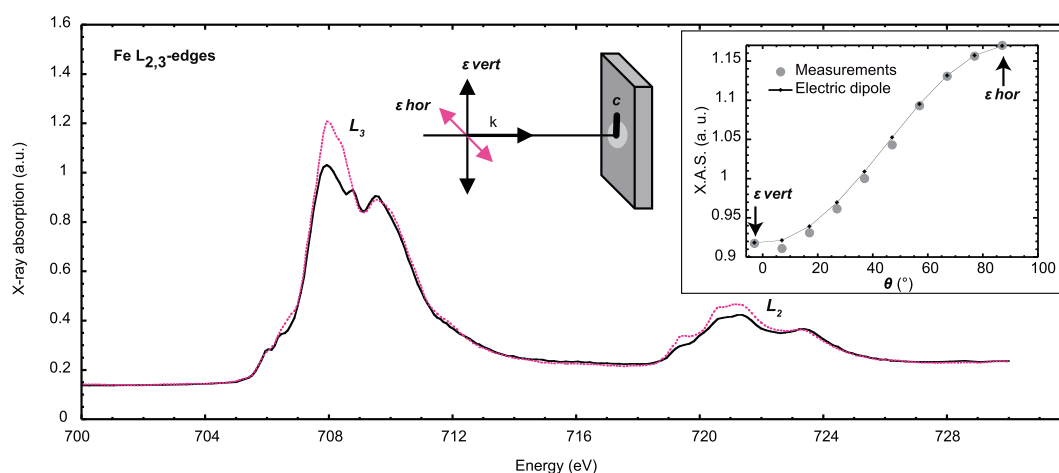


Fig. 1. X-ray absorption spectra of cronstedtite (ultra-thin foil 1) at the Fe $L_{2,3}$ -edges measured in transmission mode (STXM, ALS) (no background correction, no normalization, same area of the FIB foils for both polarizations, $0.6 < \text{O.D.} < 0.9$). We used a linear polarization with the polarization vector ε either perpendicular or parallel to the c axis. The evolution of the absorption at 708.2 eV for intermediate positions of ε with respect to the c axis is shown in the inset, as well as a fit (see Section 3.1 for explanation). The experimental setup is shown in the upper part of the graphics.

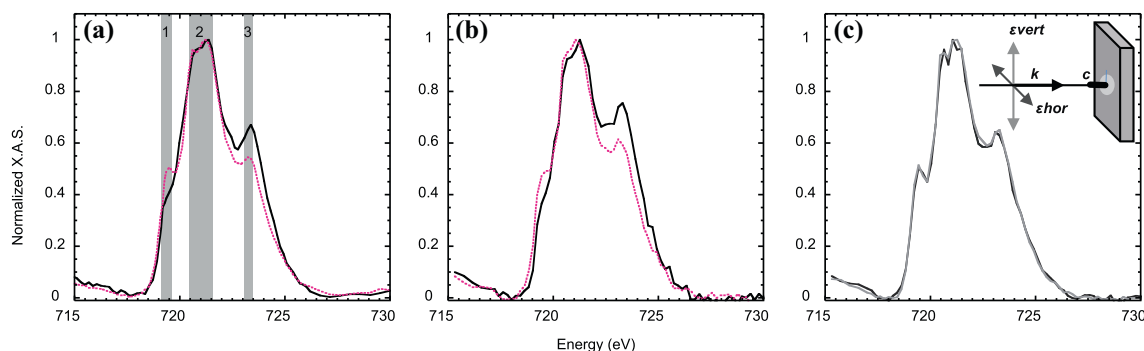


Fig. 2. Fe L_2 -edge data obtained for cronstedtite using linear polarization, in different orientations and from different samples, after background correction and normalization to the maximum. (a) Data from Fig. 1 (ALS, ultra-thin foil 1), with peak assignment (see Section 3.1 for explanation). (b) STXM data from ultra-thin foil 2/1 (measured at CLS), same experimental setup as in (a). (c) STXM data from ultra-thin foil 2/2 (measured at CLS), with c perpendicular to k .

angular dependence (Heald and Stern, 1977): $\sigma(\theta) = \sigma_{\text{perp.}} \sin^2\theta + \sigma_{\text{par.}} \cos^2\theta$, where σ is the absorption cross-section, and $\sigma_{\text{perp.}}$ and $\sigma_{\text{par.}}$ correspond to the cross sections measured with ϵ respectively perpendicular and parallel to the unique high-symmetry axis of the crystal, here the threefold symmetry axis (corresponding respectively to the ϵ_{vert} and the ϵ_{hor} cases in Fig. 1).

In transmission mode, it may sometimes be better to measure the L_2 -edge rather than the more intense L_3 -edge, because of saturation effects arising when the sample is too thick, which distorts the L_3 -edge as described by Hanhan et al. (2009) for the STXM technique. Close-ups of spectra at the L_2 -edge are displayed in Fig. 2. Three main structures can be identified at the L_2 edge, at ~ 719.4 eV, ~ 721 eV (subdivided into two peaks) and 723.2 eV, respectively labeled 1–3. Comparison with published experimental or calculated X-ray absorption spectra (van der Laan and Kirkman, 1992; Cressey et al., 1993; Kuiper et al., 1997) or with electron energy loss spectra (Gloter et al., 2003) suggests that peak 1 corresponds to Fe^{2+} , peak 2, to a mixture and peak 3, to Fe^{3+} . In order to quantify the effect of the polarization on the determination of the valence state of iron, the ferric iron ratio was calculated using the calibrations of Bourdelle et al. (2013) in different cases (Table 1), and compared to the estimates provided by the structural formulae established using EMPA. We find higher apparent Fe^{3+} concentrations when ϵ is parallel to c . Values obtained for the same polarization, but in different experimental conditions are analogous within the 5–10% error of the method (van Aken and Liebscher, 2002; Bourdelle et al., 2013). In the electric dipole approximation, the isotropic spectra can be evaluated considering a 2/3 contribution of the absorption with ϵ perpendicular to c and a 1/3 contribution

of the absorption with ϵ parallel to c . It is therefore possible to evaluate the valence state of Fe in the isotropic case as the weighted average of these two extreme cases. The valence obtained by this approach is in good agreement with the expected value, within error (Table 1). Taken literally, data in Table 1 may suggest an uncertainty of over $\pm 20\%$ on the Fe valence state of a crystal of unknown orientation. However, the largest difference between the isotropic and apparent $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ values is observed for a single orientation of the polarization vector with respect to the c axis, i.e. $\epsilon//c$. The probability to encounter such an orientation is low. Moreover, we recorded the spectra of the meteorite sample using circularly polarized light, which is equivalent to averaging out ϵ orientations (partial depolarization) with respect to c in the plane of polarization, which is the plane of the ultra-thin foil. Taking also into account the uncertainty on the quantification at the $L_{2,3}$ -edges, the total uncertainty is of the order of 10–15%.

3.2. Primary minerals and alteration assemblages of the altered refractory inclusion (Murray chondrite)

3.2.1. Electron microscopy, EDS and WDS analyses

We studied a small ($<100\ \mu\text{m}$ wide) and heavily altered CAI (Fig. 3). The area displays a few primary relicts of micrometer sized Mg,Al-spinel (MgAl_2O_4) and of micrometer to $10\ \mu\text{m}$ sized Ca,Ti-perovskite (CaTiO_3). A FIB foil was cut across such relicts (Fig. 4). Spinel contains minor elements such as V (1.2 ± 0.05 wt%), Fe (0.6 ± 0.1 wt%), Ti (0.2 ± 0.1 wt%) and Si (0.2 ± 0.08 wt%). Minor Al (0.8 ± 0.2 wt%) and Si (0.3 ± 0.2 wt%) were found in perovskite. The altered CAI mostly consists of Fe,Mg,Al-phyllosilicates that are found around and in between the relicts,

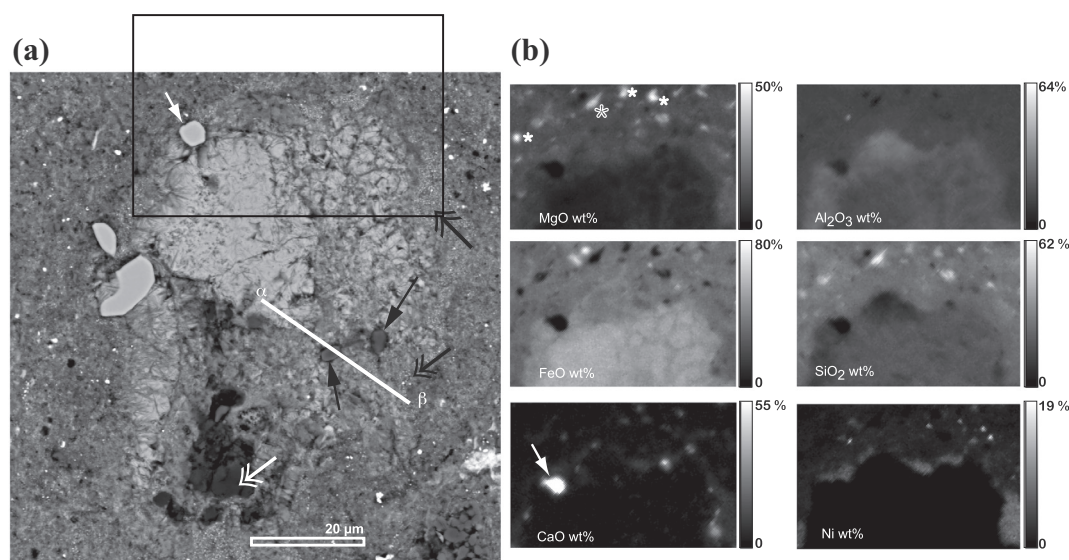


Fig. 3. SEM and EMPA data from the altered CAI of the Murray chondrite. (a) SEM backscattered electron image showing the location of the FIB ultra-thin foil (α – β). The frame refers to the EMP composition maps displayed in (b). Note the high density of Ca-rich phases and Ni-rich sulfides around the CAI. White asterisks highlight olivine (closed symbol) and pyroxene (open symbol). In (a) and (b) the white arrows indicate Ca,Ti-perovskite. In (a): the black arrows indicate Al,Mg-spinels. The black double arrows point towards dense patches of nanometer sized Fe,Ni-sulfides (visible in the bottom right of the Ni map in (b)), and the white double arrow indicates the Na-bearing hydrated aluminosilicate mentioned in Section 3.2.1.

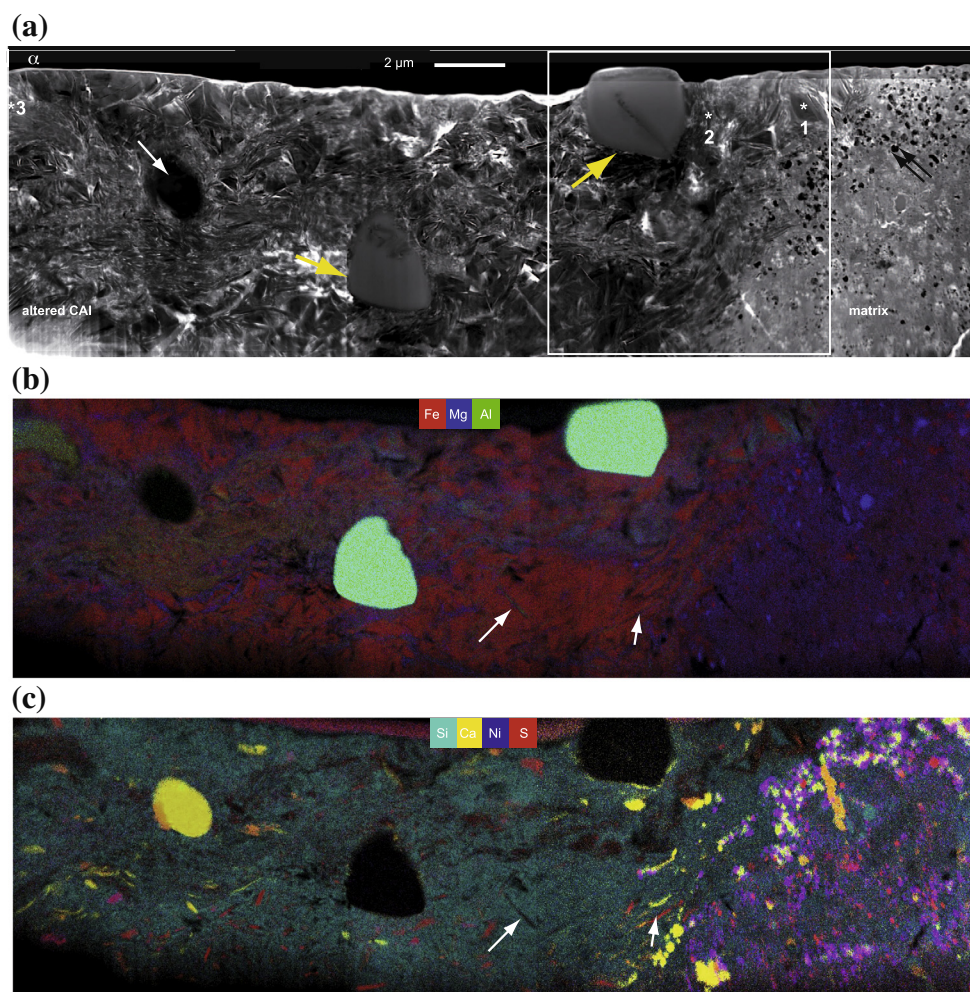


Fig. 4. STEM image and STEM-EDS composition maps of the FIB foil taken from the Murray chondrite (α and β refer to Fig. 3). (a) STEM image. White arrow: perovskite; yellow arrows: spinels, the tip of the arrows signals Ti and Ca-enriched rims. The asterisks and numbers 1, 2 and 3 refer respectively to Fig. 5a–c. White rectangle: area where STXM stack images were taken. (b) and (c) STEM-EDS maps. In (b), Fe is in red, Mg, in blue and Al, in green. In (c), Si is in turquoise, Ca in yellow, Ni in dark blue and S in red. The Fe-sulfides appear red and the Fe,Ni-sulfides appear purple on the image. The Pt edge appears in (c) as a pink band. Note the patchy distribution of Ca, mostly as phosphate grains (P not shown here) and S-rich lamellae. Ca-rich phases are more abundant at the edge the CAI. White arrows in (b) and (c): examples of Fe, Mg, Al and S-rich lamellae interpreted as tochilinite lamellae.

which suggests that these secondary minerals replaced the primary ones. No clear rim was observed around the altered inclusion, but in a $\sim 20\ \mu\text{m}$ wide area, abundant micrometer-sized crystals of Fe-poor and Mg-rich pyroxene and olivine (marked by asterisks in Fig. 3b), Fe,Ni-sulfides and rare Fe,Cr-oxides are observed. Additionally, dense patches of nanometer-sized Fe,Ni-sulfides are found at the edge of the CAI (Figs. 3 and 4). As visible in compositional maps displayed in Figs. 3b and 4b, c, the altered CAI is characterized by Al enrichment, Fe enrichment, and Mg depletion with respect to the surrounding matrix. On the contrary, Ca concentrations are low ($<1\ \text{wt}\%$ CaO in average), but Ca-enriched phases, either phosphates or S-rich phases, are observed within and especially around the CAI. Calcium as well as Ti-rich rims are also observed around and within fractures of the spinels (Figs. 4 and 5b). Sulfur and Ni are globally less

concentrated in the CAI area ($1.1 \pm 1.1\ \text{wt}\%$ and $0.56 \pm 0.26\ \text{wt}\%$, respectively) than in the surrounding matrix ($4.6 \pm 2.8\ \text{wt}\%$ and $2.2 \pm 1.04\ \text{wt}\%$). Rare S-rich phases, sulfates and sulfides, are observed in the CAI. In particular, a few lamellae of a Fe,Mg,Al- and S rich-phase, interpreted as tochilinite, are present among the phyllosilicates (Fig. 4). Most areas of the CAI are depleted in Si with respect to the matrix, except for a Si rich aggregate (Fig. 3a). The EMPA yielded low totals for this aggregate ($70\text{--}80\ \text{oxides wt}\%$), suggesting that it corresponds to a Na-bearing hydrous aluminosilicate, containing up to $\sim 0.3\ \text{wt}\%$ Cl and $\sim 0.7\ \text{wt}\%$ F, which exact nature could not be determined. Moreover, this aggregate presents a high chemical heterogeneity, with values of ~ 25 to $35\ \text{wt}\%$ SiO_2 , ~ 20 to $30\ \text{wt}\%$ Al_2O_3 , ~ 2 to $10\ \text{wt}\%$ Na_2O and ~ 3 to $20\ \text{wt}\%$ FeO with increasing Fe towards the edges, and with about $6\text{--}8\ \text{wt}\%$ MgO.

Two main populations of phyllosilicates are identified within the altered CAI, based on their grain size and morphology (Fig. 4). One population composed of coarse phyllosilicates (up to $>1\ \mu\text{m}$) with planar morphologies is found in large areas of the CAI, which appear brighter in Fig. 3a and red in Fig. 4b, due to their high Fe content (Table 2). A second population is composed of phyllosilicates with fine grain sizes, and more fibrous and curved morphologies, which mostly surround the primary anhydrous minerals, spinel and perovskite being enclosed within a ribbon of fibrous phyllosilicates (bluish–yellowish–greenish in Fig. 4b, depending on their relative Mg and Al content). SAED patterns and high-resolution TEM images of both the coarse and fine phyllosilicate areas show the predominance of $\sim 0.7\ \text{nm}$ basal layer spacing, typical of the (001) lattice plane of serpentine-kaolin group as shown by the examples displayed in Fig. 5a and b (areas analyzed located in Fig. 4a). The coarse phyllosilicates are well ordered, despite frequent streaking due to stacking faults (Fig. 5a, upper part). SAED patterns of fine phyllosilicates areas show spotty rings, reflecting both the small size of the crystallites and their low amount of orientation (Fig. 5b). TEM images of a fine-grained area with a very high Al content, moderate S enrichment, and conversely low Si content are shown in Fig. 5c (location in Fig. 4a, composition in Table 2). They show that well ordered, $\sim 0.7\ \text{nm}$ basal spacing areas predominate. However, they only occur as packets of ~ 10 layers. Some layers of the 1:1 phase are bent (Fig. 5c). Packets of $\sim 0.7\ \text{nm}$ layers are separated by disordered and /or beam damaged areas, as well as domains

displaying larger spacings, mostly ~ 1.4 , ~ 2.1 and $\sim 2.8\ \text{nm}$, suggesting intergrowth with brucite-type layers and serpentine-chlorite interstratifications as observed in terrestrial hydrothermal systems (Banfield et al., 1994; Mellini et al., 2005). A well-ordered domain with a d-spacing of $\sim 0.5\ \text{nm}$ was observed at the edge of a coarse crystal surrounded by an Al-, Mg- and S-enriched aureole (Fig. 5a, lower part; compositional data in Fig. 4b). This d-spacing value, typical of a hydroxide, is very close to the basal spacing of brucite ($0.48\ \text{nm}$).

Compositions determined by STEM–EDS analyses distinguish the two morphological groups: the coarse grains are enriched in Fe and depleted in Mg and Al with respect to the fine ones, whereas the Si contents are statistically identical, with mean SiO_2 concentrations of $14.31 \pm 0.17\ \text{wt}\%$ and $15.13 \pm 1.83\ \text{wt}\%$, respectively (Table 2, coarse and fine grained phyllosilicates, area analyzed located in Fig. 4a). We expressed the atom% composition of phyllosilicates (or packets of secondary phases, predominated by phyllosilicates) for a total of 5 cations (Fig. 6a, Table 2). Note that if occupancy of the octahedral sites were only partial, the total number of cations would be comprised between 4 and 5 for 7 O. As discussed below, the data rather suggests trioctahedral structures (serpentine structures). In both the fine and coarse groups, the number of Si for 5 cations is generally close to one, as in cronstedtite (1 Si and 1 Fe^{3+} for 2 tetrahedral sites), or in amesite (1 Si, 1 Al), but it falls below 1 in some instances (note that this is not readily visible from Fig. 6 as we represented Al + Si). The Si tetrahedral

Table 2
STEM–EDS analyses of alteration assemblages of the altered CAI in the Murray chondrite.

	Coarse-grained phyllosilicates ^a		Fine-grained phyllosilicates ^a		Al- and Mg rich assemblages ^b	
	Average	S.D.	Average	S.D.	Average	S.D.
<i>wt%</i>						
SiO_2	14.31	0.17	15.13	1.83	8.32	1.82
Al_2O_3	5.11	2.25	14.21	2.74	26.36	2.4
FeO	73.86	2.93	53.22	4.51	49.82	2.38
MgO	5.03	0.49	15.24	2.28	12.72	3.28
CaO	0.43	0.44	0.23	0.21	0.34	0.29
TiO_2	0.08	0.12	0.18	0.13	0.22	0.16
MnO	0.39	0.1	0.21	0.13	0.24	0.14
K_2O	<0.4		0.07	0.11	0.08	0.1
Cr_2O_3	<0.4		0.06	0.1	0.07	0.11
S	0.79	1.12	1.34	0.24	1.75	0.43
Ni	<0.2		0.08	0.07	0.06	0.07
<i>Number of atoms for a total of 5 cations^c</i>						
Si	1.02	0.01	0.98	0.11	0.55	0.95
Al	0.32	0.14	0.79	0.14	1.49	1.09
Fe	3.23	0.11	2.12	0.22	2.00	0.76
Ca	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.12
Mg	0.39	0.04	1.07	0.14	0.91	1.88
Mn	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04
S	0.08	0.11	0.12	0.02	0.16	0.31

Analyses in wt% normalized to 100% on an anhydrous basis. S.D.: standard deviation from multiple measurements.

^a Average of analyses performed in the area highlighted by the rectangle in Fig. 4(a), fully displayed in Fig. 6.

^b Average of analyses from the Al- and Mg-rich region of the alteration assemblages marked by *3 in Fig. 4(a).

^c The average is close to 0, the maximum values are given here.

^d Only values ≥ 0.01 are shown.

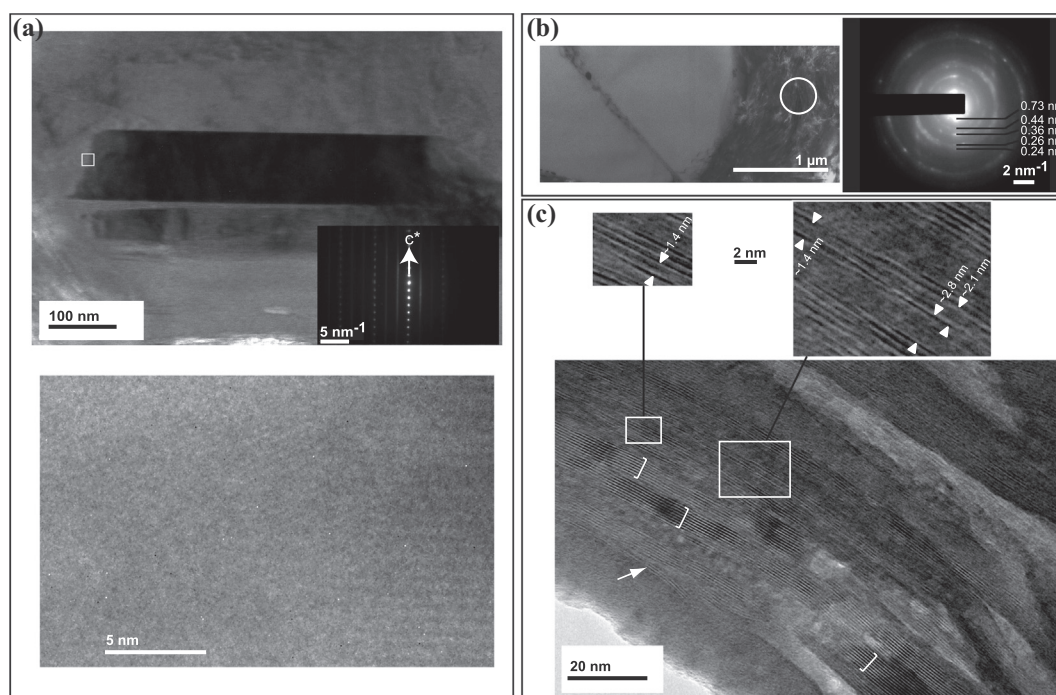


Fig. 5. Electron microscopy observations and analyses of phyllosilicate assemblages, in areas labeled 1, 2 and 3 in Fig. 4a. (a) Bright field TEM image of a coarse grained serpentine (labeled 1, dark lath; the image is rotated by 120° with respect to Fig. 4), and corresponding SAED pattern, displaying a 0.7 nm basal spacing. Below is a higher resolution image of the left edge of the crystal (white rectangle in the image upper), showing the 0.7 nm spacing on the right, and a faint but regular 0.48 nm spacing on the left. (b) Bright field TEM image (left), selected area (white circle), and corresponding electron diffraction pattern (right) of fine grained serpentine from the area labeled 2 in Fig. 4a, surrounding one of the spinels. Indexing is as follows: 0.73 nm/001, 0.44 nm/020, 0.36 nm/002, 0.26 nm/200 and 0.24 nm/003. Note the tiny black crystals at the edge of the spinel crystal and within the fracture, corresponding to the Ca- and Ti-enriched rim mentioned in Section 3.2.1. (c) HRTEM image of the area labeled 3 in Fig. 4a. Packets with a 0.7 nm basal spacing are shown by brackets; domains with different spacing are shown in the images below, which are higher magnification images of the framed areas.

occupancy of phyllosilicates is observed to be at least $\frac{1}{2}$ (with the exception of clintonite, Sanz et al., 2003), which is interpreted as a consequence of local charge equilibrium constraints (also called Al-avoidance or Loewenstein's rule). The situation is even clearer in Al-rich patches (Table 2, Fig. 5c). Mixing with a Si-poor phase is therefore likely, in agreement with TEM observations, which suggest the presence of hydroxide layers. Small but consistent amounts of S (1.34 ± 0.24 in the fine grained areas, 0.79 ± 1.12 wt% S in coarse grains, and 1.75 ± 0.43 wt% S in Al-rich assemblages, Table 2) also suggest limited mixing with a S-bearing phase. Tochilinite, which was observed in association with coarse phyllosilicates (Fig. 4), was not identified in the fine-grained phyllosilicates areas, so that if present, it is only as packets of a few layers. Note that on the basis of 5 cations, S values represent a maximum of 0.2 S, contributing to the scattering of data in Fig. 6a. On this figure, two compositional groups are clearly defined: the coarse-grained and the fine-grained phyllosilicate populations. Their compositions plot along an anti-correlation trend linking the Mg and Fe contents. Similarly, the Al + Si content is anti-correlated to the Fe content. Such trends suggest that the two populations shared common processes of formation during aqueous alteration on the parent body of the Murray chondrite.

3.2.2. STXM measurements

Large variations of the valence state of Fe are observed throughout the altered CAI area, from purely ferrous in the spinel, which contains ~ 0.6 wt% FeO (image stack analysis), to largely ferric in the fine-grained matrix (Fig. 7). The average ferric iron percentages estimated the matrix surrounding the altered CAI and the CAI itself are, however, very close, $\sim 70\%$ and $\sim 75\%$ respectively (from image stack). Within the matrix, the L_2 -edge spectrum of Fe, Ni-sulfides yielded mostly Fe^{2+} with $\sim 25\%$ Fe^{3+} . Given the size of the sulfide grains (aggregates of <100 nm grains), it is unclear whether this actually corresponds to the valence state of Fe in the minerals, in which case it would have partly oxidized after formation, or whether it is that of a mixture with the adjacent fine-grained matrix. We mostly focused here on the phyllosilicate assemblages that replaced the primary anhydrous phases of the CAI. Examples of X-ray absorption spectra of the coarse-grained and fine-grained phyllosilicates areas at the Fe L_2 -edge are shown in Fig. 6b. L_3 spectra are not shown here, because most of the spectra obtained are above the saturation levels (optical density >1.5). All spectra show a relative intensity of the L_2 -3 peak higher than the reference cronstedtite sample, which contains $\sim 40\%$ Fe^{3+} , suggesting higher $Fe^{3+}/\Sigma Fe$. Variations are observed, due both to orientation

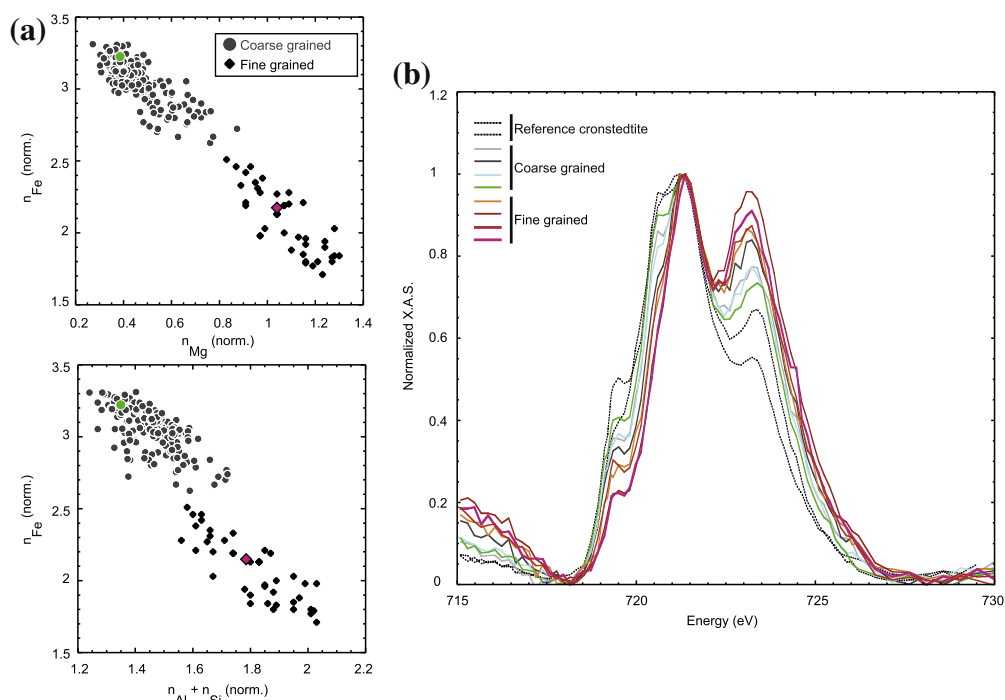


Fig. 6. STEM-EDS and STXM-XANES (ALS) data of phyllosilicate assemblages. Data come from within the white rectangle in Fig. 4a. (a) Variations in the Fe, Mg and Al + Si content of the phyllosilicates from the altered CAI in the Murray chondrite, obtained by STEM-EDS, and expressed as the number of atoms for a total of 5 cations. (b). Examples of corresponding normalized X-ray absorption spectra (X.A.S.) at the Fe L_2 -edge. The reference spectra of cronstedtite obtained using linear polarization (ϵ parallel and perpendicular to the c axis, same as Fig. 2a) are shown as dotted lines. In all figures, the coarse grained and fine-grained populations are distinguished. The composition data and spectra discussed in Section 4.3 are shown in pink and green in both (a) and (b).

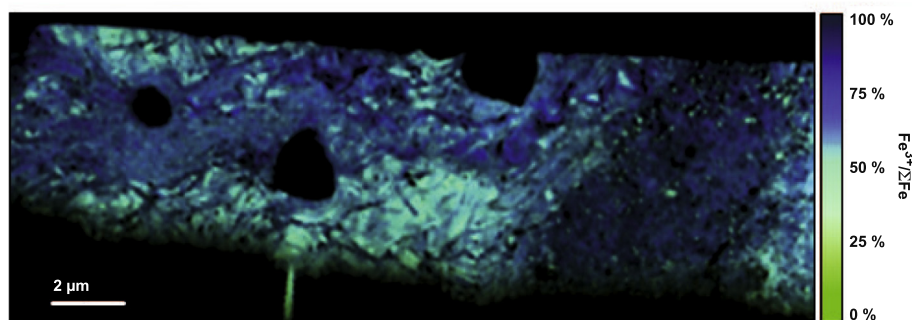


Fig. 7. Semi-quantitative map of the valence state of iron in the Murray ultra-thin foil based on STXM Fe L_2 -edge data (ALS). Black areas, including spinel, perovskite and the Pt deposit of the FIB foil contain very low amounts of Fe and yielded a high noise over signal ratio at this resolution. Fe^{2+} -rich minerals such as nanometer size Fe,Ni-sulfides observed at the edge of the CAI appear bright green on that map. The coarse serpentine minerals close to the endmember cronstedtite appear pale green or turquoise on the map whereas the fine-grained serpentines appear blue due to their higher Fe^{3+} content.

and valence changes. According to the electron diffraction study, the spectra were taken from coarse grains with various orientations (c axis either contained in the plane of the FIB foil or out of the plane) and as mentioned earlier, the orientation of fine crystallites is random. Yet, systematic differences are observed between the coarsest phyllosilicates, showing $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios (between 45% and 65% Fe^{3+} ; 50% in average) significantly lower than

the fine-grained areas where $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios of about 70–80% are measured (determined from the spectra shown in Fig. 6b). This also appears clearly in the semi-quantitative Fe valence map of Fig. 7, where coarse-grained phyllosilicates have a greenish color, whereas the fine-grained assemblages including the Al-rich assemblages mentioned earlier (see location in Fig. 4a) appear bluish as they contain more Fe^{3+} .

4. DISCUSSION

4.1. Mass transfers during aqueous alteration

It is difficult to evaluate the reactions of alteration, particularly in meteorites, because the composition of the precursor phase is poorly known. Calcium–aluminum-rich inclusions (CAIs) are of particular interest from this point of view because the mineralogy of most refractory inclusions in chondrites is limited to relatively few essential minerals. Spinel, melilite, perovskite, hibonite, calcic pyroxene are the most common minerals, with anorthite and olivine also often present as rim phases, and with less common metal (MacPherson, 2003). Accordingly, the chemical composition of CAIs mainly consists in a small number of refractory elements, so that a geochemical budget of alteration can be proposed. Assessing mass transfers is a key to understanding the alteration pathways in chondrites. We compared the average elemental composition of the alteration assemblages of the CAI and average compositions of more pristine CAIs from CV chondrites, which have been extensively studied (Table 3). Although secondary processes have affected CV chondrites (Hashimoto and Grossman, 1987; Krot et al., 1995, 1998), they remain limited in comparison with those that impacted CM chondrites (Krot et al., 1998; Zolensky et al., 2008). Russell et al. (1998) noticed textural and mineralogical similarities between the pristine CAIs found in the least metamorphosed CO CAIs and CM CAIs, which would have made the former an appropriate reference in this context. Bulk data from CO CAIs are, however, very scarce. As a consequence, we used CV CAIs data instead, but we did not consider data from the large igneous type B CAIs that are found only in CV chondrites (MacPherson, 2003). Due to

secondary processing, the concentrations of Fe, alkalis and halogens are very heterogeneous in CV chondrites. The literature data presented in Table 3 come from CV CAIs studied by Simon and Grossman (2004, see their Table 1) and by Krot et al. (2004, see their Table 7), which largely lack secondary mineralizations, and have low Fe concentrations. One of the most prominent features of the Murray CAI alteration assemblages is, therefore, the enrichment in Fe. Iron, mostly included here in phyllosilicates, was thus imported by the fluid phase. As Ni is also enriched, Fe in the altered CAI likely originates at least partly from the alteration of the Fe,Ni-alloy kamacite from chondrules or the matrix, via corrosion of the metal by water, similar to earlier suggestions (Tomeoka and Buseck, 1985). The second striking feature is Ca depletion. Note that the conclusion holds true if we include the perovskite relicts in the average (Ca concentration is then <3 wt%). Looking at elemental maps (Figs. 3b and 4c), Ca exported from the CAI may in fact have partly precipitated at the rim of the CAI (see Section 3.2.1). The case of Al is more complicated. Indeed, large variations of the Al content are observed among the alteration assemblages (Table 2, and Section 3.2.1), although the total relative content of Al is low compared to average CAIs (Table 3). Aluminum has a complex chemistry: it is very insoluble at circumneutral pH but its solubility is significantly increased under acidic (pH < 6.0) or alkaline (pH > 8.0) conditions, and strongly depends on the formation of complexes with various inorganic or organic ligands (Driscoll and Schecher, 1990). As a consequence, we have no definite interpretation of the apparent Al depletion, but this point would deserve further investigation. Concentrations of Mg and Si measured here are within the range of CAI concentrations, but Si stands in the lower range. This would

Table 3

Mean major element composition of alteration assemblages of the Murray CAI compared to the compositions of CAIs in CV chondrites.

	Literature data, CV chondrites				This study	
	Simon and Grossman (2004)*		Krot et al. (2004)**		Alteration assemblages***	
	Average	S.D.	Average	S.D.	Average	S.D.
wt%						
SiO ₂	23.44	1.45	31.37	5.87	21.51	4.67
Al ₂ O ₃	35.22	2.70	33.13	6.13	10.75	3.74
FeO	0.68	0.30	1.33	0.97	53.33	9.37
MgO	8.26	2.81	13.40	3.01	9.05	2.32
CaO	30.68	4.93	19.62	4.13	0.74	1.04
TiO ₂	1.70	0.48	0.81	0.47	0.44	0.21
MnO	0.0040	0.0031	<0.08		0.35	0.06
Na ₂ O	0.06	0.03	0.12	0.04	0.85	0.58
K ₂ O	n.d.		<0.04		0.11	0.07
Cr ₂ O ₃	n.d.		0.15	0.09	0.33	0.04
S	n.d.		n.d.		1.12	0.37
Ni	n.d.		n.d.		0.43	0.21
Cl	n.d.		n.d.		0.41	0.21

* Average of INAA data from type A and CTA CAI from Allende, Leoville and Efremkova meteorites from Simon and Grossman (2004, Table 1).

** Average of CAI EMPA data from fine-grained CAIs from Leoville and Efremkova, from Krot et al. (2004, Table 7). n.d. = no data.

*** This study, EMPA. Surface analyzed ≈2200 μm².

suggest a rather low SiO_2 activity in the fluid, which is consistent with the predominance of serpentine over smectite. The only identified primary relicts are perovskite and spinel, suggesting that if any primary Si-bearing phases were present, they had been totally consumed. The most common Si-bearing phase preserved in CAIs of CM chondrites is Ca-pyroxene (Lee and Greenwood, 1994; Rubin, 2007), which was not detected here, followed by olivine, which is usually present as a rim phase. Micrometer-sized olivine observed here around the altered CAI might be a remnant of this rim. Rubin (2007) linked the lack of melilite in CAIs from CM chondrites to the high degree of alteration of the meteorites. Indeed, observations (Hashimoto and Grossman, 1987) and experiments (Nomura and Miyamoto, 1998) show that melilite is highly susceptible to alteration. The fact that Hewins et al. (2014) observed partly preserved melilite in the Paris chondrite is actually consistent with these observations, as the authors propose that this chondrite is significantly less altered than other known CM chondrites. The Na-bearing hydrated aluminosilicate described in Section 3.2.1 is the most Si-rich phase of the secondary assemblage of Murray' CAI and is analogous to the alteration phase of melilite observed in the Paris meteorite (interpreted by Hewins et al., 2014, as a zeolite) and to the secondary assemblages obtained by Nomura and Miyamoto (1998). Further investigation of this phase would be important as such phases (for instance zeolite, hydrogarnet or hydromelilite) form at temperatures higher than that generally inferred for the alteration of CM2 chondrites (<100 °C, Zolensky et al., 2008).

4.2. Oxidation of iron and implications for parent body alteration processes

The matrix and alteration assemblages of the CAI contain mostly ferric iron. It is possible that some terrestrial oxidation occurred either before or during FIB sampling. The preservation of the oxidation state of Fe in the cronstedtite reference after ion beam milling suggests a limited impact of the preparation of the samples, as suggested previously (e.g., Bourdelle et al., 2013), although the effects would depend on the size of the particles and their crystallinity. Additionally, the ferric iron ratio determined by Sephton et al. (2004) for the Murray chondrite, ~70%, agrees well with the matrix values of ~60% to 75% determined by Beck et al. (2012) using XANES at the Fe K-edge, and with the ~75% matrix average presented here. In a Mössbauer study of bulk fragments of several CM chondrites, either recovered in Antarctica or collected shortly after their fall, Sephton et al. (2004) have shown that iron in Antarctic chondritic finds is generally nearly completely oxidized (up to 90% Fe^{3+}), reflecting terrestrial weathering, whereas meteorite falls, such as the Murray chondrite, show lower ferric iron ratios, as well as a higher preservation of the organic matter. Lee and Bland (2004) evaluated terrestrial weathering processes in meteorites by comparing falls and finds of L5 and L6 equilibrated ordinary chondrites, which are interesting from that point of view because falls do not show evidence for any significant parent body aqueous alteration. They concluded that whereas terrestrial

Fe^{3+} -bearing mineralogical assemblages occurred in finds, they were absent in falls. Among the CM2 falls, the Murray chondrite is generally considered as one of the least terrestrially weathered (e.g., Bland et al., 2006; Rubin et al., 2007). So even though a terrestrial overprint is possible, and should be further tested using a methodology such as the one developed here, ideally in the future framework of asteroid samples return missions, high ferric iron ratios are observed consistently in the Murray chondrite, as well as in other CM2 falls (Sephton et al., 2004), hence the question of the processes of Fe oxidation on the parent body.

Prior to parent body aqueous alteration, the initial mineralogical assemblages formed by nebular processes would mainly comprise Fe^0 and Fe^{2+} (Zolensky et al., 1989; Rosenberg et al., 2001) due to the reducing character of the solar nebula gas. The oxidation state of the gas is controlled by the concentration of water relative to hydrogen, which would have fluctuated from values producing only metallic iron to higher values inducing the incorporation of FeO in silicates and oxides (Krot et al., 2000; Ciesla and Cuzzi, 2006). Therefore, Fe is partially oxidized during aqueous alteration in the anoxic environment of asteroids. It has been proposed that the radiolysis of ices accreted to chondritic parent bodies generates strong oxidants, such as H_2O_2 (Cody and Alexander, 2005). Hydrogen peroxide can oxidise Fe^{2+} via Fenton reactions. Oxidation of Fe^{2+} by water is another possibility, but the process and rate of electron transfer from aqueous Fe^{2+} to water are not well understood. Mayhew et al. (2013) suggest a catalytic role of minerals of the spinel group in the oxidation of aqueous Fe^{2+} during laboratory hydrothermal alteration of ultramafic and mafic assemblages at 55–100 °C under strictly anoxic conditions. Indeed, even though spinels are accessory phases (<1 vol%) in the initial assemblages considered by these authors, the surface of these minerals would efficiently promote electron transfers that would be otherwise kinetically inhibited. This may provide a mechanism by which aqueous Fe^{2+} released by the alteration of primary ferromagnesian minerals for instance is oxidized in chondrites, particularly in spinel bearing CAIs – i.e., in most CAIs. Alternatively, a large number of studies document the corrosion of metallic iron by water in anoxic conditions, yielding both ferrous and ferric iron species. The analogy between the corrosion of metal and iron-silicate reactions in confined nuclear waste disposal (e.g., Lantenois et al., 2005) and asteroidal alteration has been outlined by a number of authors (Perronnet et al., 2008; Morlok and Libourel, 2013). Legrand et al. (2000) showed that an increase of pH (8.5–9), and/or temperature, and moderate concentrations of dissolved carbonate promoted the production of Fe^{3+} species under anoxic conditions. Conditions for this mechanism to occur are likely met in chondritic parent bodies, where alkaline and carbonated fluids would be produced by the inferred rock and ice precursors (Rosenberg et al., 2001). In the present case, the geochemical budget of the alteration of the CAI supports the supply of Fe from the fluid. Transport as Fe^{3+} would have required strongly acidic conditions, whereas numerical modeling suggests that alkaline conditions prevailed (Zolensky et al., 1989; Rosenberg et al., 2001). But if Fe

was transported as Fe^{2+} then either a local increase of pH or catalysis by minerals such as spinel might have promoted the oxidation and precipitation of Fe in phyllosilicates – not necessarily simultaneously. Nomura and Miyamoto (1998) monitored the pH during the alteration of primary CAI phases, and observed increasing pH, especially in the case of melilite. The mechanisms discussed above generate hydrogen, which opens an important question: given the low density and the high rate of diffusion of hydrogen, would the system have evolved toward increasingly oxidizing conditions, through H_2 escape? Studies of the global Fe valence state in chondrites are still scarce (Sephton et al., 2004; Bland et al., 2006; Beck et al., 2012) and it is still difficult to decipher whether or not there is a trend towards a higher Fe^{3+} content with a higher degree of parent body alteration, which might have been induced by H_2 escape as discussed previously (Alexander et al., 2010; Zolotov, 2014; Howard et al., 2015). Alternatively, if H_2 was produced, it may have reacted locally with carbon species for instance (e.g., Guo and Eiler, 2007), and hence played a role in prebiotic organosynthesis.

4.3. Parameters controlling the crystal-chemistry of Fe-rich serpentines

The alteration assemblages of the CAI, containing mixed-valence serpentines, Fe,Ni-sulfides and sulfates suggest redox disequilibrium, which is expected given the slow electron transfer rates. Among the serpentine assemblages, $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ is inversely correlated with the Fe content (comparison between Figs. 4b and 7). This suggests a local mobility of Fe^{2+} together with Mg and Al, and not only a redox process. The compositional and structural variability of serpentines reflects metastability and suggests transformations in response to nanoscale differences in the composition of the fluid. Establishing whether the phyllosilicates of the altered CAI evolved toward Al- and Mg-richer compositions or the contrary is not straightforward. However, in assemblages with higher Al and Mg concentrations, bending of 1:1 layers and random interstratifications with hydroxide layers may suggest the destabilization of an initial, Mg- and Al-poorer, serpentine phase. The effect can be better evaluated using both compositional and X-ray absorption data, in areas where the full L_2 -edge spectra were obtained (data displayed in Fig. 6). Here we bear in mind that data for the fine-grained assemblages are often Si deficient, suggesting inter-layering with Mg,Al-rich hydroxides. The structural formula calculated for the coarse serpentine is close to that of cronstedtite, with Al and Mg substitution limited to less than 1 per formula unit. As an example, the composition shown by the green dot in Fig. 6a, and the corresponding Fe L_2 -edge spectrum in Fig. 6b (green line) gives high amounts of tetrahedral Fe^{3+} : $(\text{Mg}_{0.39}\text{Al}_{0.36-x}\text{Fe}_{1.74}^{2+}\text{Fe}_{0.48+x})(\text{SiAl}_x\text{Fe}_{1-x}^{3+})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ with a x value within the range 0–0.36, depending on the distribution of Al over tetrahedral and octahedral sites. Calcium, Ti and Mn yield a total of ~ 0.02 per 5 cations, and other cations yield even smaller concentrations, and are not shown in the structural formula. The total cationic charge calculated using the Fe valence state is 13.83, which

suggests that the structural model is correct. In fact, data for fine assemblages also seem compatible with a serpentine model. Indeed, we found for instance a cationic charge of 14.18 (pink symbol and curve in Fig. 6) suggesting that there are 5 cations for 7 O (and, therefore, no cation vacancy). This is consistent with structural data (Fig. 5b). Thereby calculating the number of Fe^{3+} cations for 5 cations using X-ray absorption spectra at the L_2 -edge, we obtain about 1.5 Fe^{3+} in the previous case, a maximum of 2 Fe^{3+} in fine-grained phyllosilicates and 0.9–1.8 in coarse-grained phyllosilicates.

The low amount of Al in the coarse, cronstedtite-type phyllosilicates of the altered CAI is striking, and comparable to the Al content of other meteoritic cronstedtite, regardless of the context. Lee and Greenwood (1994) measured 0.12 Al and 0.7 Mg for 5 cations in Fe-rich serpentine rimming an altered CAI of the Murray chondrite. In the Paris chondrite, ATEM analyses of matrix cronstedtite crystals yield about 0.3 Al and 0.8 Mg for 5 cations (Hewins et al., 2014, see their Table 9). Zega and Buseck (2003) studied fine-grained rims around chondrules in one of the most heavily altered CM2 chondrites, the Cold Bokkeveld meteorite. There, cronstedtite crystals have about 0.4 Al and 0.9 Mg for 5 cations. In all cases, cronstedtite is intergrown with variable amounts of tochilinite (higher than in the present study). Similarly, the $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$ ratio of cronstedtite determined using electron energy loss spectroscopy by Zega et al. (2003) in fine-grained rims around chondrules and in the matrix of Murray, Murchison (presenting an alteration degree comparable to that of Murray) and Cold Bokkeveld are very close to one another (0.45–0.54) and to the one found here in the coarse phyllosilicates. Cronstedtite has long been proposed as an early alteration phase (e.g., McSween, 1979b). This observation, and the fact that a Fe-rich phyllosilicate phase, sometimes identified as cronstedtite, is frequently observed around more pristine spinel and perovskite bearing CAIs, for instance in the Paris chondrite (Hewins et al., 2014) support their formation at early stages of alteration. Our results support the hypothesis of a primary Fe oxidation and precipitation of a cronstedtite-type phase containing small but consistent amounts of Al and Mg in CM. The early formation of Fe^{3+} -rich serpentine may be kinetically controlled, similarly to the early formation of Fe^{3+} -bearing serpentine during the experimental alteration of peridotite observed by Marcaillou et al. (2011).

This primary formation of cronstedtite would then be followed by destabilization by input of Al- and Mg-rich solutions, and Fe^{2+} leaching in the CAI, thus providing a possible mechanism for the transformation from Fe-rich to Mg-richer serpentines with alteration observed in CM chondrites. Fe^{2+} leaching was possibly followed by Fe precipitation as nanometer-sized Fe,Ni-sulfides at the edge of the CAI, maybe along a sulfur gradient, as observed in terrestrial hydrothermal systems (e.g., mid-ocean vent sulfide deposits, Haymon, 1983). Indeed, we expect variations of the fluid's properties in and out of the CAI, partly because of differences in permeability, hindering homogenization. The matrix has a very low permeability, so that water flux might have been more important along grain boundaries

(Bland et al., 2009), for instance in CAIs. Also, chemical gradients are expected in a heterogeneous system where incomplete reactions take place in a similar way to hydrothermal alteration of mafic and ultramafic rocks where reactions are limited temporally and spatially by the fluid flux (Alt et al., 2010). As outlined by Bland et al. (2009), aqueous alteration in chondrites would be isochemical because of the localized scale of circulation (<1 mm), as opposed to open-system convection. Similar conclusions were reached by Andreani et al. (2007) from a chemical microanalysis of oceanic serpentinites. As outlined by these authors, important feedbacks are expected between the hydrodynamic properties (permeability, porosity) of a system and physico-chemical processes such as dissolution, diffusion and crystallization. In peridotites, serpentine crystallization in veins may result from local, out-of-equilibrium, diffuse mass transfer (Andreani et al., 2007). Here, similar mechanisms may be at play at grain boundaries. It is important to identify such processes and to evaluate their quantitative influence relative to equilibrium processes in the control of the crystal-chemistry of alteration phases.

5. CONCLUSIONS

This study provides new insights into the processes of formation of Fe-rich serpentines and of Fe oxidation in carbonaceous chondrites. The combination of analytical electron microscopy and STXM–XANES techniques used here gave an accurate account of the crystal-chemistry of Fe-rich serpentine assemblages in the Murray chondrite, yielding details about the complex chemical and mineralogical transformations associated with the aqueous alteration of a refractory CAI inclusion. Spinel and perovskite are the only remaining primary phases, suggesting a total consumption of any initial Si-bearing phases. The altered CAI is highly enriched in Fe, depleted in Ca relative to the average CAIs, and mostly replaced by Fe-bearing serpentines, suggesting alteration by a fluid with a low Si activity and a high Fe activity. Serpentines are Fe³⁺-rich, indicating an oxidation phase likely promoted by local changes in pH, which are known to occur during the alteration of primary phases of CAIs and/or by mineral catalysis, for instance by spinel phases. We observed the coexistence of two main populations of Fe-serpentines. The first is Al- and Mg-bearing cronstedtite, with a composition very close to that of cronstedtite found in other chondrites, either in CAIs, fine-grained rims or matrix. The second consists in finer grained Fe,Mg,Al-serpentines, containing significantly less Fe²⁺ per formula unit. Association with brucite-type layers and random interstratification is frequent in assemblages with the highest Al and Mg content. Chemistry, redox and structure of the serpentine-rich assemblages reveal strong disequilibria, similar to polysomatic assemblages observed in hydrothermal terrestrial systems. The partial oxidation of Fe²⁺ in Fe³⁺ and the subsequent formation of Mg- and Al-bearing cronstedtite occurred first and was followed by a destabilization by small-scale inputs of Al and Mg-rich solutions, thus providing possible mechanisms by which

the Fe content of Fe-rich serpentines decreases as alteration proceeds. Associated changes in the valence state of Fe would have been at least partly controlled by the mobility of Fe²⁺. Ferrous iron may then have re-precipitated as Fe,Ni-sulfides at the edge of the refractory inclusion along porosity and presumably fluid composition gradients. Overall, kinetic factors and disequilibrium mass transfers played an important role in the formation of Fe³⁺-rich serpentines and their transformations in the parent body of the meteorite. Finally, the generation of hydrogen by the reactions proposed for Fe oxidation, and its possible interaction with the abundant carbon species present in the parent body of carbonaceous chondrites deserve further attention.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was funded by an Agence Nationale de la Recherche (ANR – France) JC program (“Water-rock interactions in the early Solar system: clues from Fe-serpentines in CM2 chondrites”, coordinated by A. Elmaleh). The SEM and FIB facilities at IMPMC were supported by Région Ile de France grant SESAME 2006 I-07-593/R, INSU-CNRS, INP-CNRS, UPMC, Paris. The EMP facility at CAMPARIS is supported by INSU, CNRS and UPMC – France. The TEM national facility in Lille (France) is supported by the Conseil Regional du Nord-Pas de Calais, the European Regional Development Fund (ERDF), and INSU-CNRS – France. Advanced Light Source (ALS) Molecular Environmental Science beamline 11.0.2 is supported by the Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, Division of Chemical Sciences, Geosciences, and Biosciences and Materials Sciences Division, U.S. Department of Energy, at the Lawrence Berkeley National Laboratory. The Canadian Light Source, Saskatoon, Canada (CLS) is supported by NSERC, CIHR, NRC and the University of Saskatchewan – Canada. We thank Tolek Tylicszak (LBNL) at the ALS STXM, and Jian Wang, Jay Dynes and Yingshen Lu at the CLS STXM, for their expert support. We also thank Julie Cosmidis and Sylvain Bernard for their help in data collection at ALS and CLS respectively. We thank David Troadec and Imène Estève for the FIB foils, Jean-Claude Boulliard for the cronstedtite samples, ASU Center for Meteorite Studies and Peter R. Buseck for providing the Murray petrological section, Michel Fialin for his help at the EMP (CAMPARIS), and Delphine Cabaret for helpful discussions. We thank Sara S. Russell for her editorial handling, as well as the three reviewers, an anonymous reviewer, Martin R. Lee and Kieren T. Howard for their comments that helped to improve the manuscript.

REFERENCES

- Alt J. C., Laverne C., Coggon R. M., Teagle D. A. H., Banerjee N. R., Morgan S., Smith-Duque C. E., Harris M. and Galli L. (2010) Subsurface structure of a submarine hydrothermal system in ocean crust formed at the East Pacific Rise, ODP/IODP Site 1256. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **11**, Q10010.
- Alexander C. M. O'., Newsome S. D., Fogel M. L., Nittler L. R., Busemann H. and Cody G. D. (2010) Deuterium enrichments in chondritic macromolecular material – implications for the origin and evolution of organics, water and asteroids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4417–4437.
- Andreani M., Mével C., Boullier A.-M. and Escartin J. (2007). *Geophys. Geosyst.* **8**, Q02012.
- Banfield J. F., Bailey S. W. and Barker W. W. (1994) Polysomatism, polytypism, defect microstructures and reaction

- mechanisms in regularly and randomly interstratified serpentine and chlorite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **117**, 137–150.
- Beck P., De Andrade V., Orthous-Daunay F. R., Veronesi G., Cotte M., Quirico E. and Schmitt B. (2012) The redox state of iron in the matrix of CI, CM and metamorphosed CM chondrites by XANES spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **99**, 305–316.
- Bland P. A., Zolensky M. E., Benedix G. K. and Sephton M. A. (2006) Weathering of chondritic meteorites. In *Meteorites and the Early Solar System II* (eds. D. S. Lauretta and H. Y. McSween). The University of Arizona Press, Tucson, pp. 853–867.
- Bland P. A., Jackson M. D., Coker R. F., Cohen B. A., Webber J. B.-W., Lee M. R., Duffy C. M., Chater R. J., Ardakani M. G., McPhail D. S. and Benedix G. K. (2009) Why aqueous alteration in asteroids was isochemical: high porosity–high permeability. *Earth Planet. Sci. Lett.* **287**, 559–568.
- Bourdelle F., Benzerara K., Beyssac O., Cosmidis J., Neuville D. R., Brown G. E. and Paineau E. (2013) Quantification of the ferric/ferrous iron ratio in silicates by scanning transmission X-ray microscopy at the Fe L_{2,3}-edges. *Contrib. Mineral. Petrol.* **166**, 423–434.
- Brouder C. (1990) Angular dependence of X-ray absorption spectra. *J. Phys. Condens. Mater.* **2**, 701–738.
- Browning L. B., McSween H. Y. J. and Zolensky M. E. (1996) Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2621–2633.
- Bunch T. E. and Chang S. (1980) Carbonaceous chondrites: II. Carbonaceous chondrite phyllosilicates and light element geochemistry as indicators of parent body processes and surface conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1543–1577.
- Ciesla F. J. and Cuzzi J. N. (2006) The evolution of the water distribution in a viscous protoplanetary disk. *Icarus* **181**, 178–204.
- Ciesla F. J., Lauretta D. S., Cohen B. A. and Hood L. L. (2003) A nebular origin for chondritic fine-grained phyllosilicates. *Science* **299**, 549–552.
- Cody G. D. and Alexander C. M. O'. D. (2005) The history of early solar system processes recorded in the structure of meteoritic organic solids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1085–1097.
- Cosmidis J. and Benzerara K. (2014) Soft X-ray scanning transmission micro-spectroscopy. In *Handbook of Biomimetic Mineralization* (eds. L. Gower and E. DiMasi). Taylor and Francis, London.
- Cressey G., Henderson C. M. B. and van der Laan G. (1993) Use of L-edge X-Ray-absorption spectroscopy to characterize multiple valence states of 3d transition-metals: a new probe for mineralogical and geochemical research. *Phys. Chem. Miner.* **20**, 111–119.
- Driscoll C. T. and Schecher W. D. (1990) The chemistry of aluminum in the environment. *Environ. Geochem. Health* **12**, 28–49.
- Dyar M. D., Delaney J. S. and Sutton S. R. (2001) Fe XANES spectra of iron-rich Micas. *Eur. J. Mineral.* **13**, 1079–1098.
- Elmaleh A., Tarantino S. C., Zema M., Devouard B. and Fialin M. (2012) The low-temperature magnetic signature of Fe-rich serpentine in CM2 chondrites, comparison with terrestrial cronstedtite and evolution with the degree of alteration. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **13**, Q05Z42.
- Gloter A., Douiri A., Tence M. and Colliex C. (2003) Improving energy resolution of EELS spectra: an alternative to the monochromator solution. *Ultramicroscopy* **96**, 385–400.
- Greenwood R. C., Lee M. R., Hutchison R. and Barber D. J. (1994) Formation and alteration of CAIs in Cold Bokkeveld (CM2). *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1913–1935.
- Guo W. and Eiler J. M. (2007) Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5565–5575.
- Hanhan S., Smith A. M., Obst M. and Hitchcock A. P. (2009) Optimization of analysis of soft X-ray spectromicroscopy at the Ca 2p edge. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **173**, 44–49.
- Hanowski N. P. and Brearley A. J. (2001) Aqueous alteration of chondrules in the CM carbonaceous chondrite, Alan Hills 81002: implications for parent body alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 495–518.
- Hashimoto A. and Grossman L. (1987) Alteration of Al-rich inclusions inside amoeboid olivine aggregates in the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1685–1704.
- Haymon R. (1983) Growth history of hydrothermal black smoker chimneys. *Nature* **301**, 695–698.
- Heald S. M. and Stern E. A. (1977) Anisotropic X-ray absorption in layered compounds. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **16**, 5549–5559.
- Heaney P. J., Vicenzi E. P., Giannuzzi L. A. and Livi K. J. T. (2001) Focused ion beam milling: a method of site-specific sample extraction for microanalysis of earth and planetary materials. *Am. Mineral.* **86**, 1094–1099.
- Hewins R. H., Bourot-Denise M., Zanda B., Leroux H., Barrat J.-A., Humayun M., Gopel C., Greenwood R. C., Franchi I. A., Pont S., Loran J.-P., Cournede C., Gattacceca J., Rochette P., Kuga M., Marrocchi Y. and Marty B. (2014) The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far. *Geochim. Cosmochim. Acta* **124**, 190–222.
- Hezel D. C., Russell S., Ross A. and Kearsley A. T. (2008) Modal abundances of CAI's: implications for bulk chondrite element abundances and fractionations. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, 1879–1894.
- Hitchcock A. (2014) aXis 2000 – Analysis of X-ray Images and Spectra. Available at: <<http://unicorn.mcmaster.ca/aXis2000.html>>.
- Howard K. T., Benedix G., Bland P. A. and Cressey G. (2009) Modal mineralogy of CM2 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). Part 1: total phyllosilicate abundance and the degree of aqueous alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4576–4589.
- Howard K. T., Alexander C. M. O', Schrader D. L. and Dyl K. A. (2015) Classification of hydrous meteorites (CR, CM and C2 ungrouped) by phyllosilicate fraction: PSD-XRD modal mineralogy and planetesimal environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **149**, 206–222.
- Hybler J., Petricek V., Ďurovič S. and Smrček L. (2000) Refinement of the crystal structure of the cronstedtite-1T. *Clays Clay Miner.* **48**, 331–338.
- Hybler J., Petricek V., Fabry J. and Ďurovič S. (2002) Refinement of the crystal structure of cronstedtite-2H₂. *Clays Clay Miner.* **50**, 601–603.
- Kaznatcheev K. V., Karunakaran C., Lanke U. D., Urquhart S. G., Obst M. and Hitchcock A. P. (2007) Soft X-ray spectromicroscopy beamline at the CLS: commissioning results. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **582**, 96–99.
- Klein F., Bach W., Joens N., McCollom T. M., Moskowitz B. and Berquo T. (2009) Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15 N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 6868–6893.
- Krot A. N., Scott E. R. D. and Zolensky M. E. (1995) Mineralogical and chemical modification of components in CV3 chondrites: nebular or asteroidal processing. *Meteoritics* **30**, 748–775.
- Krot A. N., Petaev M. I., Scott E. R. D., Choi B.-G., Zolensky M. E. and Keil K. (1998) Progressive alteration in CV3 chondrites:

- more evidence for asteroidal alteration. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 1065–1085.
- Krot A. N., Fegley B., Lodders K. and Palme H. (2000) Meteoritical and astrophysical constraints on the oxidation state of the solar nebula. In *Protostars and Planets IV* (eds. V. Mannings, A. P. Boss and S. S. Russell). Univ. of Arizona Press, Tucson, pp. 1019–1054.
- Krot A. N., MacPherson G. J., Ulyanov A. A. and Petaev M. I. (2004) Fine-grained, spinel-rich inclusions from the reduced CV chondrites Efremovka and Leoville: I. Mineralogy, petrology, and bulk chemistry. *Meteorit. Planet. Sci.* **39**, 1517–1553.
- Kuiper P., Searle B., Duda L.-C., Wolf R. and van der Zaag P. (1997) Fe $L_{2,3}$ linear and circular magnetic dichroism of Fe_3O_4 . *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **86**, 107–113.
- Lantenois S., Lanson B., Muller F., Bauer A., Jullien M. and Plançon A. (2005) Experimental study of smectite interaction with metal iron at low temperature: 1. Smectite destabilization. *Clays Clay Miner.* **53**, 597–612.
- Lee M. R. and Bland P. A. (2004) Mechanisms of weathering of meteorites recovered from hot and cold deserts and the formation of phyllosilicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 893–916.
- Lee M. R. and Greenwood R. C. (1994) Alteration of calcium- and aluminium-rich inclusions in the Murray (CM2) carbonaceous chondrite. *Meteoritics* **29**, 780–790.
- Lee M. R., Sofe M. R., Lindgren P., Starkey N. A. and Franchi I. A. (2013) The oxygen isotope evolution of parent body aqueous solutions as recorded by multiple carbonate generations in the Lonewolf Nunataks 94101 CM2 carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 452–466.
- Légrand L., Savoye S., Chausse A. and Messina A. (2000) Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate. *Electrochim. Acta* **46**, 111–117.
- MacPherson G. J. (2003) Calcium–aluminum-rich inclusions in chondritic meteorites. In *Meteorites, Planets, and Comets*, Vol. 1 (ed. A. M. Davis) (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian). Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 201–246.
- Marcaillou C., Muñoz M., Vidal O., Parra T. and Harfouche M. (2011) Mineralogical evidence for H(2) degassing during serpentinization at 300 degrees C/300 bar. *Earth Planet. Sci. Lett.* **303**, 281–290.
- Mayhew L. E., Ellison E. T., McCollom T. M., Trainor T. P. and Templeton A. S. (2013) Hydrogen generation from low temperature water–rock reactions. *Nat. Geosci.* **6**, 478–484.
- McSween H. Y. (1979a) Are carbonaceous chondrites primitive or processed? A review. *Rev. Geophys. Space Phys.* **17**, 1059–1078.
- McSween H. Y. (1979b) Alteration in CM carbonaceous chondrites inferred from modal and chemical variations in matrix. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1761–1770.
- Mellini M., Rumori C. and Viti C. (2005) Hydrothermally reset magmatic spinels in retrograde serpentinites: formation of ‘ferritchromit’ rims and chlorite aureoles. *Contrib. Mineral. Petrol.* **149**, 266–275.
- Morlok A. and Libourel G. (2013) Aqueous alteration in CR chondrites: meteorite parent body processes as analogue for long-term corrosion processes relevant for nuclear waste disposal. *Geochim. Cosmochim. Acta* **103**, 76–103.
- Müller W. F., Kurat G. and Kracher A. (1979) Chemical and crystallographic study of cronstedtite in the matrix of the Cochabamba (CM2) carbonaceous chondrite. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **26**, 293–304.
- Nomura K. and Miyamoto M. (1998) Hydrothermal experiments on alteration of Ca–Al-rich inclusions (CAIs) in carbonaceous chondrites: Implications for aqueous alteration in parent asteroids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3575–3588.
- Oufi O. and Cannat M. (2002) Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites. *J. Geophys. Res.* **107**(B5), 2095.
- Perronnet M., Jullien M., Villieras F., Raynal J., Bonnin D. and Bruno G. (2008) Evidence of a critical content in Fe(0) on FoCa7 bentonite reactivity at 80 degrees C. *Appl. Clay Sci.* **38**, 187–202.
- Pouchou J.-L. and Pichoir F. (1985) “PAP” phi-rho-Z procedure for improved quantitative microanalysis. In *Microbeam Analysis* (ed. J. L. Armstrong). San Francisco Press Inc, San Francisco, California, pp. 104–106.
- Rosenberg N. D., Browning L. and Bourcier W. L. (2001) Modeling aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, 239–244.
- Rubin A. E. (2007) Petrography of refractory inclusions in CM2.6 QUE 97990 and the origin of melilite-free spinel inclusions in CM chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **42**, 1711–1726.
- Rubin A. E., Trigo-Rodríguez J. M., Huber H. and Wasson J. T. (2007) Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 2361–2382.
- Russell S. S., Huss G. R., Fahey A. J., Greenwood R. C., Hutchison R. and Wasserburg G. J. (1998) An isotopic and petrologic study of calcium–aluminum-rich inclusions from CO3 meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 689–714.
- Sanz J., Herrero C. P. and Robert J.-L. (2003) Distribution of Si and Al in clintonites: a combined NMR and Monte Carlo study. *J. Phys. Chem. B* **107**, 8337–8342.
- Scott E. R. D. and Krot A. N. (2003) Chondrites and their components. In *Meteorites, Comets, and Planets*, Vol. 1 (ed. A. M. Davis) (eds. H. D. Holland and K. K. Turekian). Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 143–200.
- Sephton M. A., Bland P. A., Pillinger C. T. and Gilmour I. (2004) The preservation state of organic matter in meteorites from Antarctica. *Meteorit. Planet. Sci.* **39**, 747–754.
- Simon S. B. and Grossman L. (2004) A preferred method for the determination of bulk compositions of coarse-grained refractory inclusions and some implications of the results. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4237–4248.
- Tomeoka K. and Buseck P. R. (1985) Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites: microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2149–2163.
- Tomeoka K., McSween H. Y. and Buseck P. R. (1989) Mineralogical alteration of CM chondrites: a review. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites* **2**, 221–234.
- van Aken P. A. and Liebscher B. (2002) Quantification of ferrous/ferric ratios in minerals: new evaluation schemes of Fe L-23 electron energy-loss near-edge spectra. *Phys. Chem. Miner.* **29**, 188–200.
- van der Laan G. and Kirkman I. W. (1992) The 2p absorption spectra of 3d transition metal compounds in tetrahedral and octahedral symmetry. *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 4189–4204.
- Velbel M. A., Tonui E. K. and Zolensky M. E. (2012) Replacement of olivine by serpentine in the carbonaceous chondrite Nogoya (CM2). *Geochim. Cosmochim. Acta* **87**, 117–135.
- Zega T. J. and Buseck P. R. (2003) Fine-grained rim mineralogy of the Cold Bokkeveld CM chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1711–1721.
- Zega T. J., Garvie L. A. J. and Buseck P. R. (2003) Nanometer-scale measurements of iron oxidation states of cronstedtite from primitive meteorites. *Am. Mineral.* **88**, 1169–1172.
- Zolensky M. E., Bourcier W. L. and Gooding J. L. (1989) Aqueous alteration on the hydrous asteroids: results of EQ3/6 computer simulations. *Icarus* **78**, 411–425.

- Zolensky M. E., Barrett R. and Browning L. (1993) Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3123–3148.
- Zolensky M. E., Mittlefehldt D. W., Lipschutz M. E., Wang M.-S., Clayton R. N., Mayeda T. K., Grady M. M., Pillinger C. T. and Barber D. (1997) CM chondrites exhibit the complete petrologic range from type 2 to 1. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5099–5115.
- Zolensky M. E., Krot A. N. and Benedix G. (2008) Low-temperature alteration in asteroids. *Rev. Mineral. Geochem.* **68**, 429–462.
- Zolotov M. (2014) Formation of brucite and cronstedtite-bearing mineral assemblages on Ceres. *Icarus* **228**, 13–26.

Associate editor: Sara S. Russell