



HAL
open science

Etude expérimentale du omportement des Terres Rares en milieu réducteur : applications à la nébuleuse solaire et à la formation des chondrites à enstatite

Nathan Ingrao

► **To cite this version:**

Nathan Ingrao. Etude expérimentale du omportement des Terres Rares en milieu réducteur : applications à la nébuleuse solaire et à la formation des chondrites à enstatite. Sciences de la Terre. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2019. Français. NNT : 2019CLFAC109 . tel-03244683

HAL Id: tel-03244683

<https://theses.hal.science/tel-03244683v1>

Submitted on 1 Jun 2021

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

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

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

Laboratoire Magmas et volcans

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Sciences de la Terre

Par **INGRAO Nathan**

Étude expérimentale du comportement des Terres Rares en milieu réducteur: applications à la nébuleuse solaire et à la formation des chondrites à enstatite

Soutenue publiquement le 27 novembre 2019, devant la commission d'examen.

Dr. Yves Marrocchi	Chargé de recherche-HDR-CRPG-Nancy	Rapporteur
Dr. Hélène Bureau	Directrice de recherche-IMPMC-Paris	Rapporteur
Dr. Jean-Alix Barrat	Professeur-UBO-Brest	Examineur
Pr. Audrey Bouvier	Professeur-University of Bayreuth	Examineur
Dr. Caroline Fitoussi	Chargé de recherche-ENS-Lyon	Examineur
Pr. Pierre Schiano	Professeur-UCA-Clermont-Fd	Examineur
Dr. Ivan Vlastélic	Chargé de Recherche-LMV-Clermont-Fd	Directeur de thèse
Pr. Tahar Hammouda	Professeur-UCA-Clermont-Fd	Directeur de thèse

À demain...

Résumé

L'étude des chondrites en tant que matériel primitif du système solaire permet de comprendre la formation et la différenciation de la Terre et le matériau d'origine de l'accrétion. Parmi ces chondrites, les chondrites à enstatite, un candidat important en tant que matériel primitif terrestre, se forment dans des conditions réductrices. Une des problématiques concernant ces météorites est l'origine de leurs oldhamites (CaS), qui concentrent plus de la moitié de leur bilan en terres rares (jusqu'à 1000 fois les chondrites CI).

La première partie de cette étude présente des expériences de fusion de mélanges de poudres synthétiques et naturelles (dopées en lanthanides) à 1300 et 1400°C, à basse pression et à basse fugacité d'oxygène. La comparaison des échantillons obtenus aux échantillons naturels montre que les abondances de terres rares dans les sulfures expérimentaux sont très basses par rapport aux échantillons naturels ce qui permet de rejeter une origine ignée simple de ces phases dans les météorites. Les spectres élémentaires naturels et expérimentaux présentent des points communs en ce qui concerne la présence d'anomalies en Eu et Yb qui sont positives dans la majorité des échantillons expérimentaux et dans certains échantillons naturels. Des analyses XANES sur l'Yb et le Sm montrent la présence de ces deux terres rares sous deux états de valence dans les échantillons. Les modélisations des partages oldhamite/verre silicaté, FeS/verre silicaté et enstatite/verre silicaté montrent que les intensités des anomalies sont dépendantes de ce changement de valence sous l'effet des conditions redox.

Dans la seconde partie de ce travail nous avons analysé des condensats issus des mêmes expériences. Nous avons développé des méthodes de traitement des dépôts afin de les analyser à l'ICP-MS en solution et au MEB. Cette série d'expérience nous permet de constituer une base de données des abondances en terres rares dans les condensats selon les conditions de condensation. Cette base de données nous permet de discuter de la volatilité des lanthanides dans des conditions réductrices : Eu, Yb et Sm sont les trois terres rares les plus volatiles. Nous concluons en proposant un modèle de comportement des terres rares dans la nébuleuse solaire réductrice qui nous permet d'expliquer la formation des oldhamites des chondrites à enstatite et leurs abondances en terres rares.

Mots-clés : E-Chondrites, Terres Rares, Oldhamite, Volatilité, Fugacité d'oxygène

Abstract

Studying chondrites as a primitive material of the solar system permit to understand formation and differentiation of the Earth and the original material of the accretion. Among the chondrites classes, the enstatite chondrites (E.C), a main candidate for Earth primitive material, are associated with reducing conditions. One of the main problematics around these meteorites is the origin of their oldhamite (CaS) that concentrate more than half of their REE (rare earth elements) budget (up to 1000 times CI chondrites).

The first part of this study presents melting experiments done with mixtures of synthetic and natural powders doped in REE at 1300 and 1400°C, low pressure and low oxygen fugacity. Comparing experimental samples to natural samples shows that high natural abundances are not reproduced experimentally and reject a simple igneous origin for CaS in these meteorites. Despite this observation, natural and experimental patterns show anomalies in the same elements: Eu and Yb. These anomalies are mainly positive in the experiments and also for some natural patterns. XANES analyses on Yb and Sm show the presence of 2+ Yb and Sm together with their 3+ valence state. Models of oldhamite/melt, FeS/melt and enstatite/melt shows that the intensity of the anomalies are dependant of this valence change under different redox conditions

In the second part of this study we analysed the condensates associated to the same experiments. We developed a treatment method for the deposits in order to analyse them with the ICP-MS and the SEM. We constituted a database about REE concentrations in the condensates as a function of the condensation conditions. From this database we discuss the volatility of the REE under reducing conditions: Eu, Yb and Sm are the most volatiles. We conclude with a simple model of REE behaviour under the reducing solar nebula conditions, this model can explain the formation of CaS in E.C and their budget in REE.

Key-Words : E-chondrite, REE, Oldhamite , Volatility, Oxygen fugacity

Table des matières

Introduction	1
1 État de l'art	5
1.1 Les météorites:	7
1.1.1 Classification des météorites :	7
1.1.2 Classification des chondrites :	8
1.1.3 Les composants des chondrites :	10
1.1.4 Chimie des chondrites :	12
1.1.5 La formation des chondrites :	12
1.1.6 L'état d'oxydation	13
1.1.7 Les chondrites à enstatite :	16
1.1.8 L'accrétion de la Terre :	17
1.1.9 Le matériel fondateur de la Terre :	19
1.2 Les terres rares :	20
1.2.1 Définition et configuration électronique :	20
1.2.2 Géochimie et cosmochimie des REE :	22
1.2.3 Les terres rares dans les chondrites à enstatite :	23
1.3 La question de la volatilité dans la nébuleuse :	27
1.3.1 Le modèle de condensation de Lodders :	27
1.3.2 Techniques expérimentales :	29
1.3.3 L'origine de ces abondances en terres rares, la formation des oldhamites dans les chondrites à enstatite :	39

1.3.4	L'origine par condensation:	40
2	Méthodes	43
2.1	Matériel de départ :	43
2.2	Le four	45
2.3	Préparation des charges :	46
2.4	Déroulement d'une expérience :	47
2.5	Préparation des échantillons pour l'analyse :	48
2.6	Analyse des dépôts :	49
2.7	Analyse des échantillons expérimentaux	51
2.7.1	Microsonde électronique :	51
2.7.2	Microscope électronique à balayage:	53
2.7.3	ICP-MS:	54
2.7.4	Spectroscopie d'absorption de rayons X:	57
2.7.5	Analyse des images:	58
3	Fugacité d'oxygène et de soufre	61
3.1	La fugacité d'oxygène, définition:	61
3.2	Modélisation thermodynamique d'un système et calcul de f_{O_2} :	64
3.3	La fugacité du soufre :	66
4	Partage des terres rares entre les sulfures et le liquide	73
4.1	Résumé:	73
5	Expériences et données supplémentaires	95
5.1	Description des assemblages de phases :	95
5.2	Composition chimique des échantillons :	97
5.2.1	Composition en majeurs :	97
5.2.2	Compositions en traces :	97
5.3	Discussion :	104
5.3.1	Abondances de terres rares dans les sulfures dans l'expérience avec FeS :	104

5.3.2	Abondances de terres rares dans les enstatites comparaison aux études précédentes :	104
5.3.3	Partage des terres rares dans les expériences avec FeS, effet des conditions redox :	105
5.3.4	Effet des conditions redox sur le partage enstatite/verre silicaté .	106
6	Expériences témoins	111
6.1	Description des assemblages de phase :	111
6.1.1	Echantillons avec CaS:	111
6.1.2	Echantillons avec FeS:	112
6.1.3	Echantillons avec la poudre CMAS:	113
6.1.4	Echantillons avec Hvittis seule:	114
6.2	Composition chimique des échantillons :	114
6.2.1	Composition en majeurs :	114
6.2.2	Compositions en traces :	117
6.2.3	Cartographies chimiques :	124
6.3	Discussion	127
6.3.1	Discussion sur l'origine de la wollastonite :	127
6.3.2	Discussion sur la présence du silicate de sodium :	128
6.4	Conclusion :	128
7	Comportement des terres rares en phase vapeur	131
7.1	La question de la volatilité des terres rares :	131
7.2	Méthodes :	133
7.3	Résultats:	135
7.3.1	Description des tubes:	135
7.3.2	Observations au MEB:	138
7.3.3	ICP-MS en solution:	146
7.4	Discussion:	160
7.4.1	Qualité des données:	160
7.4.2	Traitement des données:	165

8 Conclusion

197

Introduction

Les météorites sont des fragments rocheux ou métalliques d'origine extraterrestre qui atteignent la surface de la Terre. Les âges absolus de la majorité des météorites (exceptées certaines comme les martiennes) avoisinent les 4.57 Ga ce qui en fait les matériaux les plus anciens du Système Solaire. Cet âge fait qu'elles sont considérées comme des matériaux primitifs dont la composition informe sur la composition passée et les mécanismes de différenciation du Système Solaire et de la Terre. Les chondrites à enstatite (E-chondrites) sont des météorites qui présentent de fortes similarités isotopiques avec la Terre et qui sont sûrement impliquées dans sa formation (Javoy et al., 2010) . L'étude de ces chondrites pourrait permettre de comprendre la formation et la différenciation de la Terre et le matériau d'origine de l'accrétion. Au sein de ces météorites de nombreux éléments normalement lithophiles se comportent comme des sidérophiles ou des chalcophiles, produisant de nombreuses phases sulfures ou silice métallique. Ces comportements mais aussi la présence de phases silicatées sans fer sont propres aux conditions très réductrices associées aux chondrites à enstatite (McCoy 1999). Parmi les éléments qui deviennent chalcophiles dans ces conditions se trouvent les lanthanides, qui sont des éléments très utilisés pour étudier l'évolution des réservoirs chimiques. Cette famille d'éléments est aussi très intéressante en géochimie car elle présente plusieurs couples radioactifs utilisés pour la radiochronologie. Ces terres rares sont très abondantes dans les oldhamites des chondrites à enstatite (Crozas et Lundberg, 1995; Barrat et al., 2011; Gannoun et al., 2011) qui concentrent environ 50% de la masse totale de lanthanides dans 1% du volume des roches. Cette distribution des terres rares dans les chondrites à enstatite a été étudiée et discutée afin de mieux comprendre les processus de formation de ces

météorites. Sur la base de la température de fusion des oldhamites élevée, beaucoup d'auteurs ont proposé que les oldhamites étaient des reliques de la condensation de la nébuleuse (Kurat et al., 1992; Floss et Crozaz, 1993; Lodders, 1992; Lodders, 1996 a, b). Mais sur la base des évidences texturales et de certaines compositions naturelles d'autres auteurs penchent en faveur d'une origine ignée (Floss et Crozaz, 1993; Piani et al., 2016; Wheelock et al., 1994). Dans le passé des études expérimentales ont déjà été réalisées pour étudier le partage entre les sulfures et un liquide silicaté (Jones et Boynton, 1983; Lodders et Palme, 1989, 1990; Lodders, 1996a, 1996b; Dickinson et al., 1990a, 1990b, 1991; Dickinson et McCoy, 1997; Wohlers et Wood, 2015, 2017). Aucune de ces études ne pouvait expliquer les abondances de terres rares élevées dans les oldhamites naturelles par des processus ignés simples et aucune étude complète n'a été réalisée sur toutes les terres rares. Jusque-là, aucune étude expérimentale du comportement des terres rares en phase vapeur dans des conditions réductrices (qui correspondent à la formation des chondrites à enstatite) n'a été réalisée. L'objectif de cette étude est de répondre à la question suivante : « Comment se comportent les terres rares dans des chondrites à enstatite et dans une phase gazeuse dans des conditions réductrices ? »

Pour cela nous avons tenté de répondre à trois sous-questions:

I Comment le partage sulfure/liquide silicaté des terres rares se fait dans des conditions réductrices ? Pour y répondre nous avons constitué une importante base de données d'expériences de partage CaS/silicate et FeS/silicate à basse pression et à différentes températures.

II Comment la fugacité d'oxygène contrôle le partage des terres rares dans les sulfures ? Pour y répondre nous avons modélisé le comportement des terres rares en fonction de cette fugacité d'oxygène en nous basant sur des analyses XANES pour avoir un aperçu des états de valence des éléments.

III Comment les terres rares se comportent en phase vapeur dans des conditions réductrices ? Pour répondre à cette question nous avons constitué une base de donnée complète de compositions de condensats contenant des terres rares que nous avons discutée selon les conditions associées à chaque série de données. Cette dernière de question nous permet de dresser un modèle simple pour expliquer les abondances en terres rares dans les oldhamites naturelles par condensation.

Ce manuscrit est divisé en sept Chapitres organisés comme suit:

Le **premier Chapitre** est un état de l'art. Il présente les modèles de formation du Système Solaire et la distribution des éléments dans le Système Solaire primitif. Dans une première partie nous présentons l'évolution de la nébuleuse primitive jusqu'à la formation des planètes telluriques en présentant une liste précise des différents types de météorites existants. Dans une seconde partie nous présentons les terres rares, leurs caractéristiques électroniques et chimiques et leur intérêt en sciences de la Terre et de l'Univers. Enfin nous discutons de la question de la volatilité, appliquée notamment au contexte de la nébuleuse. Dans cette dernière partie nous présentons les travaux expérimentaux sur la volatilité des éléments depuis le milieu du vingtième siècle.

Le **second Chapitre** présente les méthodes expérimentales et analytiques utilisées et développées pendant cette étude. Ces techniques ont été mises en places pour obtenir les résultats présentés dans les Chapitres suivants.

Le **troisième Chapitre** porte sur la fugacité d'oxygène et la fugacité de soufre. Nous y présentons la notion de fugacité de gaz et la manière dont elle est traitée dans les systèmes expérimentaux. Puis nous proposons une méthode de calcul de fugacités d'oxygène et de soufre intrinsèque.

Le **quatrième Chapitre** présente les coefficients de partage sulfure/verre silicaté obtenus pour les terres rares dans les parties solides de nos expériences. Il est associé à des analyses XANES effectuées sur certains de nos échantillons et qui mettent en avant le changement de valence du Sm et de l'Yb dans des conditions réductrices. Une méthode de modélisation des coefficients de partage oldhamite/verre silicaté est appliquée aux échantillons de cette étude. Mis en commun avec les valeurs de fugacité d'oxygène calculées plus tôt, ces coefficients de partage modélisés nous permettent de discuter de l'effet des conditions redox sur le partage des terres rares. Ces observations sont appliquées à une discussion autour des modèles de formation des sulfures dans les chondrites à enstatite naturelles. Ce Chapitre est constitué d'un article publié dans le journal *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Le **cinquième Chapitre** traite aussi des données obtenues sur la partie solide des expériences. Il contient des données supplémentaires sur des échantillons qui n'ont pas été discutés dans le Chapitre précédent. Il aborde aussi la question du partage enstatite/verre

silicaté pour les terres rares dans nos expériences. Dans ce Chapitre nous modélisons les coefficients de partage sulfure de fer/verre silicaté et enstatite/verres silicaté des terres rares. Comme dans le Chapitre précédent les effets de la fugacité d'oxygène sur le partage des terres rares entre ces phases est discuté à l'aide des valeurs modelisées.

Le **sixième Chapitre** présente les expériences témoins qui ont été réalisées sur des compositions plus simple. Les abondances élémentaires dans les échantillons solides de ces expériences sont présentées puis les partages sulfure/silicate sont discutés. Ce Chapitre a vocation à discuter du comportement des éléments dans des systèmes plus simples afin de mieux comprendre les processus en cours dans les systèmes plus complexes.

Le **septième Chapitre** présente le comportement des terres rares dans la phase vapeur associée à nos expériences. Tout d'abord des analyses au MEB des condensats des expériences permettent de discuter de la nature du gaz. Puis des analyses à l'ICP-MS de solutions de lessivage de ces condensats nous permettent de discuter de l'évaporation des terres rares et de leur mobilité dans la phase vapeur. Les abondances des terres rares selon différents paramètres fugacité d'oxygène, fugacité de soufre, température, chimie de la source... sont discutées. Toutes ces données sont utilisées pour discuter du comportement des terres rares dans la nébuleuse solaire et présenter un modèle de formation des sulfures observés dans les chondrites naturelles.

Chapitre 1

État de l'art

Il y a environ 4.57 milliards d'années, notre Système Solaire était un grand nuage froid, riche en gaz et en poussières. L'effondrement de ce nuage amène à la formation rapide d'un proto-Soleil, qui regroupe plus de 99% de la masse de ce nuage. La matière forme ensuite un disque turbulent, en rotation autour de ce Soleil, au sein duquel la matière va s'accréter pour former des entités de plus en plus importantes en masse et en volume. Au sein de ce disque proto-planétaire la matière accrétée finit par former des corps massifs de l'ordre du millier de kilomètres de diamètres qui vont entrer en collision les uns avec les autres afin d'aboutir à la formation de planètes telluriques. Ce modèle de formation du Système Solaire et des planètes telluriques est à l'heure actuelle admis par la communauté scientifique depuis la fin des années 60 (Safranov 1967). Le modèle a, par la suite, été appuyé par des observations de systèmes en formation à l'aide des télescopes modernes (à partir des années 1990). D'après ce modèle, les planètes telluriques seraient formées à 95% en moins de 30 millions d'années (Owen et Bar Nun, 1995). Une partie de ce matériel n'a pas été ratisé et accrété dans les planétésimaux et est regroupé sous le nom de météorites. La figure 1.1 présente une représentation schématique du modèle d'accrétion du Système Solaire.

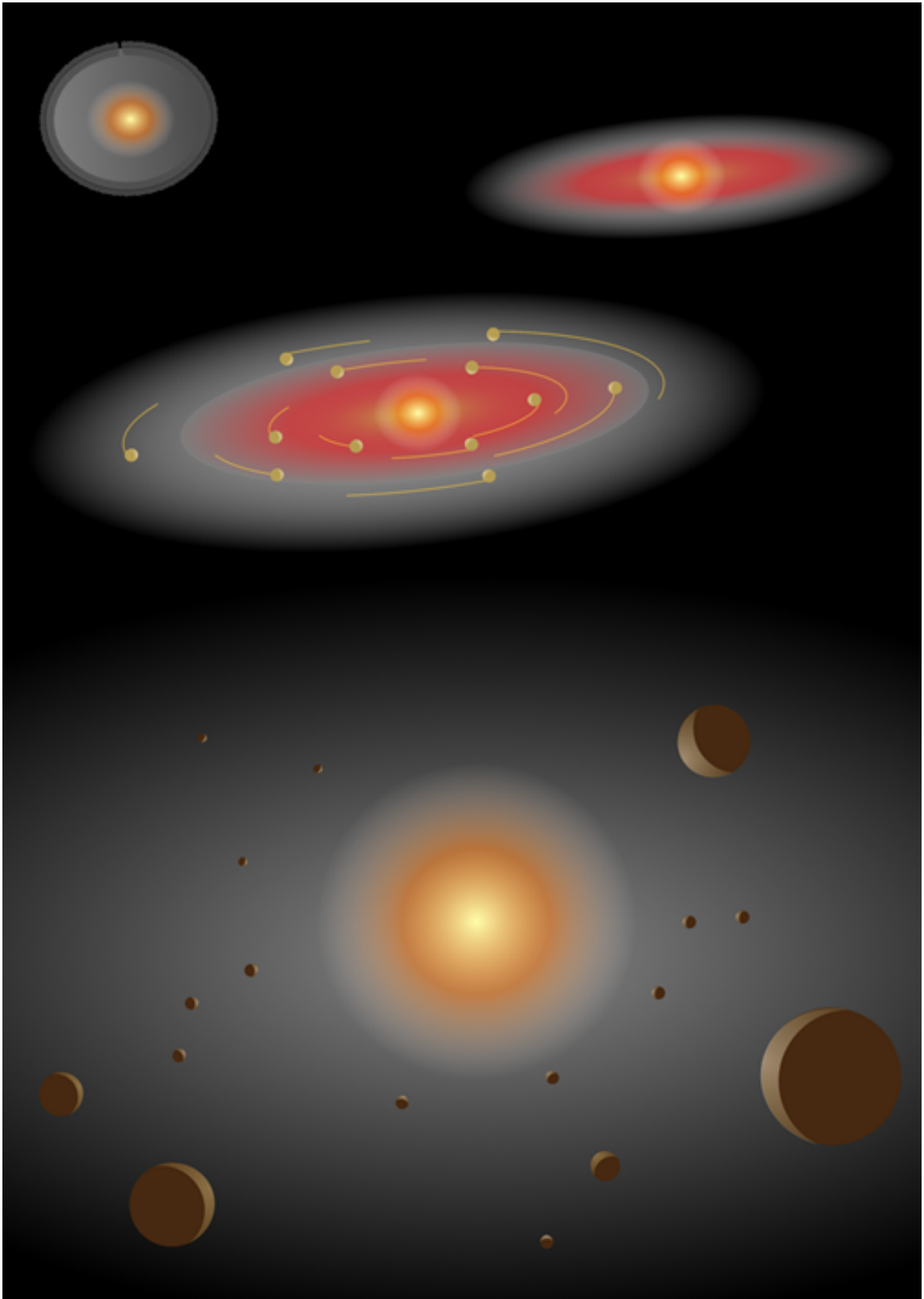


Figure 1.1: Modèle de condensation et d'accrétion du Système Solaire (artiste: Narouherallaman)

1.1 Les météorites:

Chaque année, des dizaines de milliers de tonnes de matériel spatial atteignent la surface terrestre. 99% de ce matériel arrive sous la forme de poussière mais il tombe aussi des fragments rocheux de masses supérieures. Ces fragments d'astéroïdes, les météorites, sont traqués et récoltés, parfois longtemps après leur chute. A ce jour, plus de 60000 échantillons de météorites sont référencés par la Meteoritical Society. Les météorites sont, mis à part les échantillons Lunaires ramenés par les missions Apollo et les astéroïdes Hayabusa, les seuls témoins physiques de la composition d'autres corps célestes que la Terre. En raison de leur âge assez proche de celui du Système Solaire (entre 4.5 et 4.57 Ga), les météorites non planétaires sont considérées comme des témoins primitifs du Système Solaire. L'âge le plus ancien obtenu sur des échantillons du Système Solaire (4.568 Ga pour des inclusions réfractaires ; Bouvier et Wadhwa, 2010) est l'âge considéré comme l'âge zéro du Système Solaire.

1.1.1 Classification des météorites :

Toutes les météorites sont divisées en deux grandes familles : les météorites différenciées et les météorites non différenciées (les chondrites). Le tableau 1.1 ci-dessous présente la classification de Krot et al. (2003) des météorites. Les météorites différenciées sont des fragments d'un corps parent qui a fondu et s'est différencié, généralement en un noyau métallique, un manteau silicaté et une croûte. La nature de ces météorites est très variée étant donné qu'elles peuvent être des fragments des différentes couches du corps parent. Les météorites de fer, les pallasites, les diogénites, eucrites, howardites, les SNC martiennes ou les météorites lunaires sont toutes des météorites qui peuvent être comparées à des fragments de noyau, d'interface manteau/noyau ou bien de croûte de ces corps parents.

Les chondrites proviennent de corps non différenciés. Ces météorites dites pierreuses (qui contiennent moins de 30% de métal) représentent la majorité des météorites connues (plus de 70%, Hutchison 2004). Elles sont des agrégats de quatre types de composants primitifs. Des chondres (des sphérules de moins de quelques millimètres composés de silicates ferromagnésiens), des phases opaques (des alliages métalliques Fe Ni Si ou bien

Table 1.1: Classification des météorites, d'après Krot et al. (2003)

		CHONDRITES										NON-CHONDRITES								
Classe →		Carbonée								Ordinaire		Enstatite		Primitive			Différenciée			
Groupe →		CI	CM	CO	CR	CB	CH	CV	CK	H	L	LL	EH	L	R	K				
Type →		1	1-2	3-4	1-2	3	3	3-4	3-6	3-6			3-6	3-6	3-6	3				
Sous-groupe →						CB _a			CV _A											
						CB _b			CV _B											
									CV _{red}											
	astéroïde seul?																Acapulcoites			
																	Lodranites			
																	Winonaites			
	astéroïde seul?																Inclusions silicatée IAB			
																	Inclusion silicatée IIICD			
																	<u>Achondrites</u>			
																	<u>Litho-sidérites</u>			
																	<u>Fers</u>			
																	Angrites	Mesosidérites pallasites	IAB*	
																	Aubrites		IC	
																	Brachinites		IIAB	
																	Ureilites		IIC	
																	<u>HED</u>		IID	
	astéroïde seul? (Vesta?)																Howardites		IIE*	
																	Eucrites		IIIAB	
																	Diogenites		IIICD*	
																	<u>Martiennes</u>		IIIE	
																	Shergottites		IIIF	
	Mars																Nakhlites		IVA*	
																	Chassignites		IVB	
																	Orthopyroxénites			
	Lune																Lunaire			

* Fers avec des silicates

des sulfures), des inclusions réfractaires et d'une matrice de matériau finement cristallisé ou amorphe ($<5\mu\text{m}$).

1.1.2 Classification des chondrites :

Il existe 15 groupes distincts de chondrites sur la base de la minéralogie, la pétrographie, la composition chimique en éléments ou en isotopes (de l'oxygène) et leur état d'oxydation. Couramment 13 de ces 15 groupes sont divisés en trois classes majeures : les chondrites carbonées, ordinaires ou à enstatite. Les chondrites carbonées sont divisées en 8 groupes, les chondrites ordinaires en 3 groupes et les chondrites à enstatite en 2 groupes. Dans le cas des chondrites ordinaires et des chondrites à enstatite les différents groupes sont déterminés sur la base de la teneur en fer global ou métallique (respectivement) de ces météorites. Les lettres H, L et LL (simplement H et L pour les chondrites à enstatite) désignent une teneur élevée, faible ou très faible. Le tableau 1.2 montre les différences en abondances de phases entre les météorites des différents groupes.

Table 1.2: Classification des chondrites (d'après Berthet, 2009) les proportions volumiques des différentes phases des chondrites sont indiquées: inclusions réfractaires (CAIs et AOAs), chondres, métal et matrice

Groupe	CAI et AOA (vol%)	Chondres (vol%)	Métal (vol%)	Matrice (vol%)
Carbonées				
CI	< 0.01	< 5	< 0.01	95
CM	5	20	0,1	70
CO	13	40	1-5	30
CV	10	45	0-5	40
CR	0,5	50-60	5-8	30-50
CH	0,1	~70	20	5
CB	< 0.1	30-40	60-70	< 5
CK	4	15	< 0.01	75
Ordinaires				
H	0.01-0.2	60-80	8	10-15
L	< 0.1	60-80	3	10-15
LL	< 0.1	60-80	1,5	10-15
Enstatite				
EH	< 0.1	60-80	8	< 0.1-10
EL	< 0.1	60-80	15	< 0.1-10
Autres				
K	< 0.1	20-30	6-9	70
R	< 0.1	> 40	< 0.1	35

Une classification couvrant l'intégralité des chondrites et adaptée à la variété d'échantillons observés a été proposée par Van Schmus et Wood (1967). Cette classification prend en compte la nature et l'intensité des modifications texturales (métamorphisme ou altération) qui ont affecté les corps parents. Les roches sont classées de 1 à 7, les types 1 et 2 sont les degrés d'altération aqueuse (décroissants) et les types de 3 à 6 sont des degrés croissants de métamorphisme. Les chondrites de type 3 sont dites non-équilibrées et les chondrites de type 6 sont dites équilibrées. Les chondrites de type 3 sont donc les météorites les plus primitives. Les chondrites à enstatite, comme les chondrites ordinaires, sont toujours de types 3 à 7.

1.1.3 Les composants des chondrites :

Les phases composant les chondrites et leurs proportions volumiques dans les différents types des chondrites sont présentées dans le tableau 1.2. La distribution du fer dans les différentes phases des météorites, un des éléments dont l'abondance joue dans la classification des météorites, est présentée dans la figure 1.2. La partie suivante présente les différents composants des météorites.

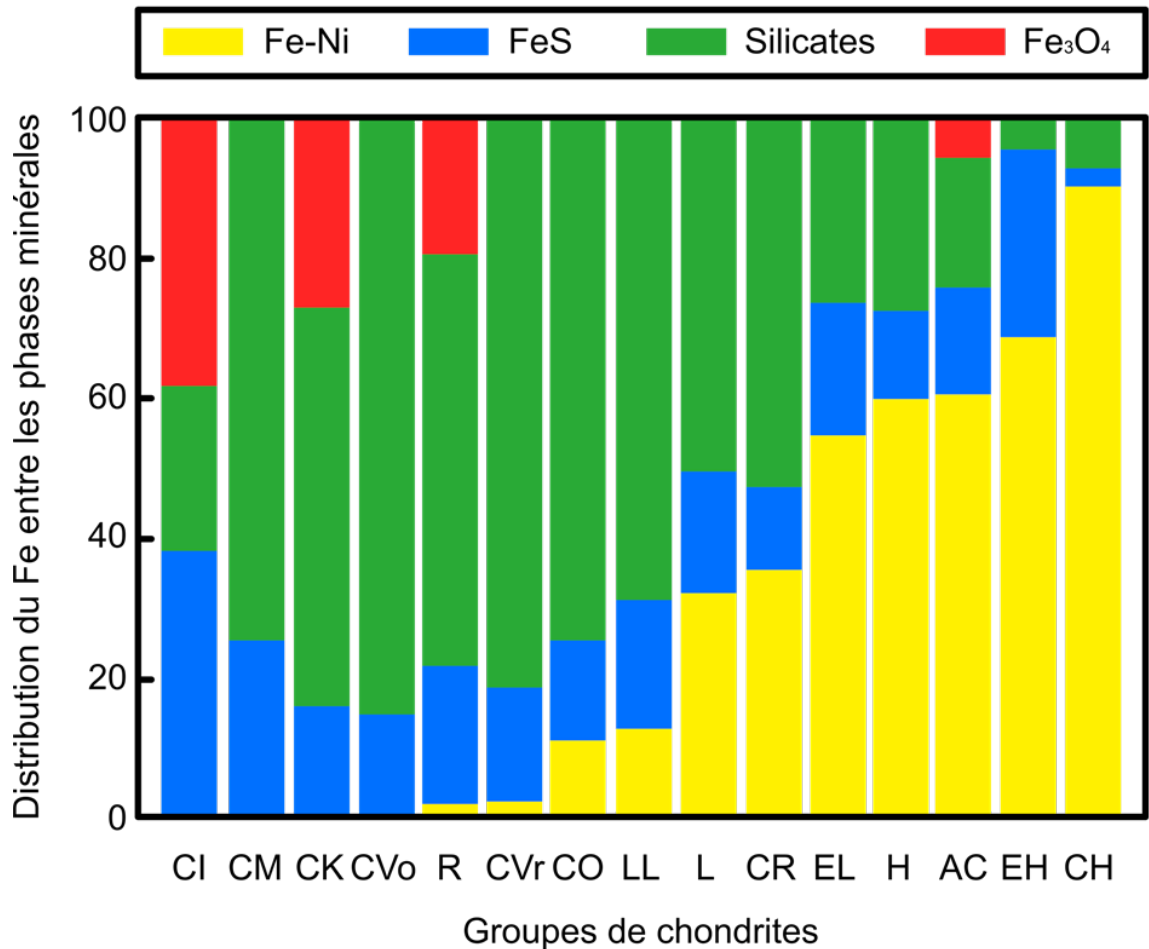


Figure 1.2: Distribution du fer entre les phases minérales selon le type de météorite, d'après Campbell (2005)

Les chondres

Les chondres sont le composant majoritaire des chondrites. Ce sont des sphérules micrométriques à millimétriques qui contiennent des cristaux. Majoritairement les chondres sont composés de silicates ferromagnésiens (olivine et pyroxène) et parfois de phases opaques dans une mésostase vitreuse.

Les phases opaques

Les phases opaques des chondrites à enstatite peuvent aussi se retrouver en tant que phase à part entière en dehors des chondres. Le terme "phase opaque" désigne les alliages métalliques (souvent kamacite ou taenite) et les sulfures (le plus souvent troilite, FeS). Ces phases opaques sont de formes et de natures diverses ce qui reflète aussi la diversité de leurs origines et de leurs histoires thermiques et chimiques. Campbell (2005) présente les différentes origines possibles pour la phase métallique dans les différentes classes de chondrites. Pour les chondrites ordinaires et de nombreuses météorites carbonées, la formation et l'évolution de la phase métallique est en lien direct avec la formation des chondres de ces roches. Des processus comme une désulfuration de sulfures ou une réduction d'oxydes sont invoqués. Dans d'autres classes de chondrites mais aussi dans le cas des CAI, le métal est plutôt considéré comme un produit de la condensation directe de la nébuleuse solaire, sur la base de la composition en éléments en traces et les zonations de ces phases.

Les inclusions réfractaires

Les inclusions réfractaires sont les produits de processus de haute température : évaporation, condensation et fusion. C'est la phase la plus primitive du Système Solaire. Il en existe de deux types, les CAIs (calcium aluminium inclusions) riches en aluminium et calcium et les AOA (amoeboid olivine aggregates) qui contiennent des olivines, des pyroxènes, du métal et des minéraux réfractaires. Par calculs d'équilibres thermodynamiques de la séquence de condensation depuis un gaz de composition solaire, Grossman (2010) prédit la formation d'assemblages minéralogiques semblables à ceux d'inclusions réfractaires par

condensation vapeur-solide directe. Beaucoup de ces météorites ont ensuite été refondues et lentement refroidies.

La matrice

Une matrice fine cimente toutes les autres phases de la chondrite. Elle est présente en des proportions très variables dans les chondrites (de quasiment absente à représentant presque l'intégralité de la roche). Cette matrice est de composition très variable : silicates (principalement olivine), oxydes, sulfures, sulfates, carbonates, métal, carbone... La matrice contient aussi des grains micrométriques identifiés comme des grains présolaires (la variété et la nature de ces grains est présentée par Zinner et al. 2003).

1.1.4 Chimie des chondrites :

En 1989 Anders et Grevesse ont mis en avant que la nature des éléments et les rapports d'abondance des chondrites CI étaient très proches de la composition du Soleil (déterminée par analyse spectroscopique de la photosphère), les éléments les plus volatils mis à part (H, He, C, N) (Palme et Jones, 2005 ; Lodders, 2003). Les groupes de chondrites qui ont été décrits plus tôt diffèrent les uns des autres par leurs compositions isotopiques en oxygène. Clayton (1993) montre que ces groupes de météorites ont des signatures distinctes dans le diagramme $\delta^{17}\text{O}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$. Les différentes signatures isotopiques peuvent être l'effet de la différence dans l'origine des chondres (emplacement de la zone de formation des chondres dans le Système Solaire), de l'addition d'une matrice distincte selon les différentes classes ou bien de processus secondaires ayant affecté le corps parent.

1.1.5 La formation des chondrites :

Les conditions pression et température varient grandement dans le Système Solaire lors de sa formation. Sous l'effet de l'effondrement de la nébuleuse proto-solaire, la température dans le Système Solaire jeune est très élevée. Garenne (2014) présente un résumé d'autres études et décrit l'ordre de condensation des différentes phases caractéristiques des chondrites durant le refroidissement de la nébuleuse solaire. Les premiers éléments à

se condenser sont l'aluminium et le calcium entre 1800 et 1450K sous forme d'oxydes. Ils se regroupent dans les inclusions réfractaires (CAI) et se forment dans un environnement encore riche en oxygène. Les minéraux principaux des chondres se forment ensuite autour de 1400K avec la condensation de Si, O, Fe et Ni sous la forme de forsterite ou de métal. Dans des conditions appauvries en O les sulfures (principalement FeS) peuvent se former, soit par condensation directe soit par chauffage du matériel déjà condensé. L'étape suivante est la séparation des opaques du reste des chondres encore liquides. Puis jusqu'à 650K les éléments des moins volatils aux plus volatils finissent par se condenser. Dans la nébuleuse seuls Al_2O_3 , Mg_2SiO_4 et Fe-Ni condensent directement depuis le gaz, les autres minéraux se forment par réaction entre le gaz et les phases solides déjà formées. Les chondres sont affectés par des processus secondaires nébulaires (évaporation en système fermé) ou astéroïdaux (impacts). Ce sont des procédés rapides de haute température comme en témoignent leurs textures qui suggèrent des épisodes de fusion, partielle ou totale, rapide puis de cristallisation fractionnée. Les volatils sont conservés dans les chondres lorsque ces procédés se produisent en système fermé et évaporés lorsque ceux-ci se produisent en système ouvert avec des interactions entre le matériel fondu et le matériel condensé.

1.1.6 L'état d'oxydation

La classe des chondrites est composée de roches présentant une vaste gamme d'états d'oxydation. Au sein de cette classe, chaque groupe présente un état d'oxydation qui lui est propre. L'état d'oxydation est exprimé à travers le rapport entre l'abondance du fer dans le métal (généralement sous forme Fe0) et le fer dans les autres phases de la météorite (sous forme Fe^{2+} ou Fe^{3+} dans les silicates, oxydes et sulfures). Le diagramme d'Urey-Craig ci-dessous présente les degrés d'oxydation des différents groupes de chondrites (Brearley et Jones, 1998). Les groupes distincts formés par les degrés d'oxydation sont en corrélation avec les groupes présentés auparavant basés sur les caractéristiques pétrologiques des roches. Le diagramme d'Urey-Craig montre que les chondrites les plus réduites sont les chondrites à enstatite et les plus oxydées sont les chondrites carbonées.

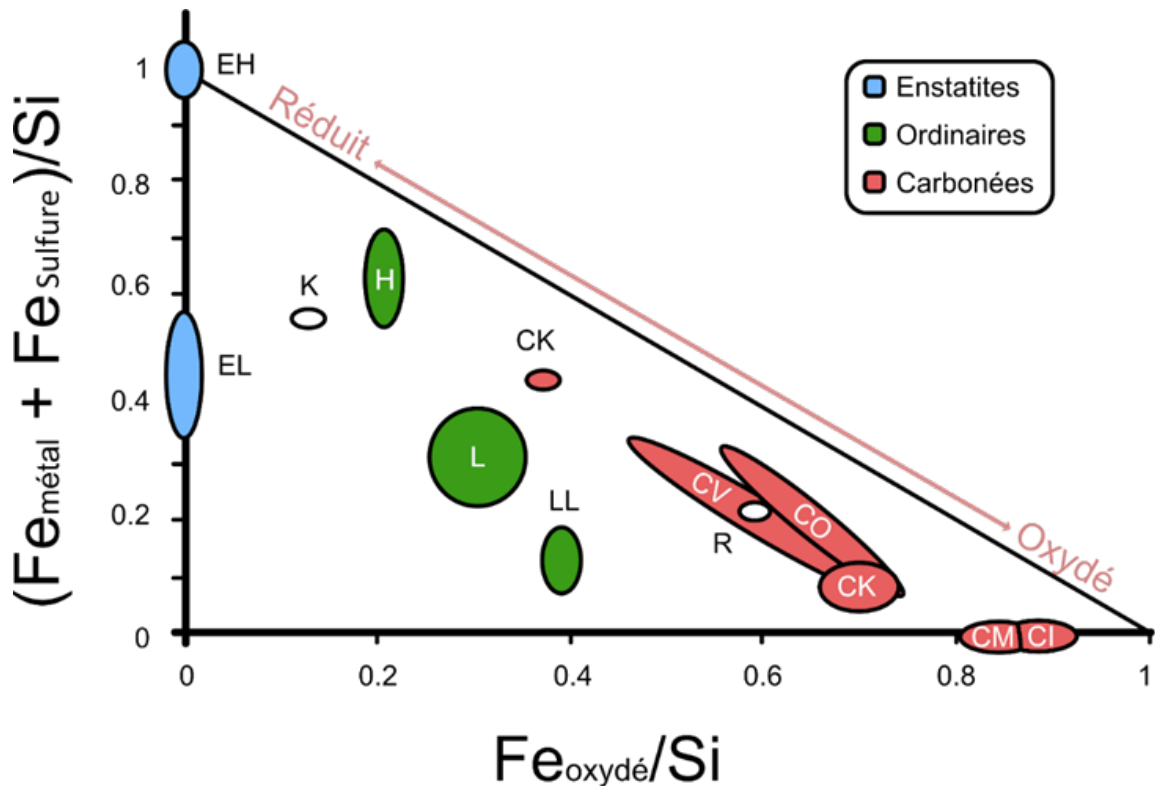


Figure 1.3: Diagramme de Urey-Craig qui classe les différents groupes de météorites selon leur degré d'oxydation et leur abondance en fer, d'après Brearley et Jones (1998)

En pétrologie l'état d'oxydation est exprimé en termes de fugacité d'oxygène. Cette grandeur est généralement exprimée par rapport à un équilibre de référence IW (Iron-Wüstite, l'équilibre Fe-FeO). Le diagramme d'Urey-Craig (Figure 1.3) présente des informations moyennées sur l'ensemble de la chondrite et ne prend pas en compte l'état redox de chacune des composantes des météorites. Brett et Sato (1984) ont réalisé des mesures intrinsèques de fugacité d'oxygène sur les parties non métalliques des chondrites des différents groupes, leurs mesures sont présentées dans la figure 1.4. Des valeurs de IW-3 ont été obtenues pour la chondrite à enstatite Hvittis (EL6) qui était beaucoup plus réduite que les autres chondrites analysées.

Étant donné que les conditions redox de leur formation déterminent la pétrologie des météorites, la fugacité d'oxygène peut aussi être déterminée en observant les phases

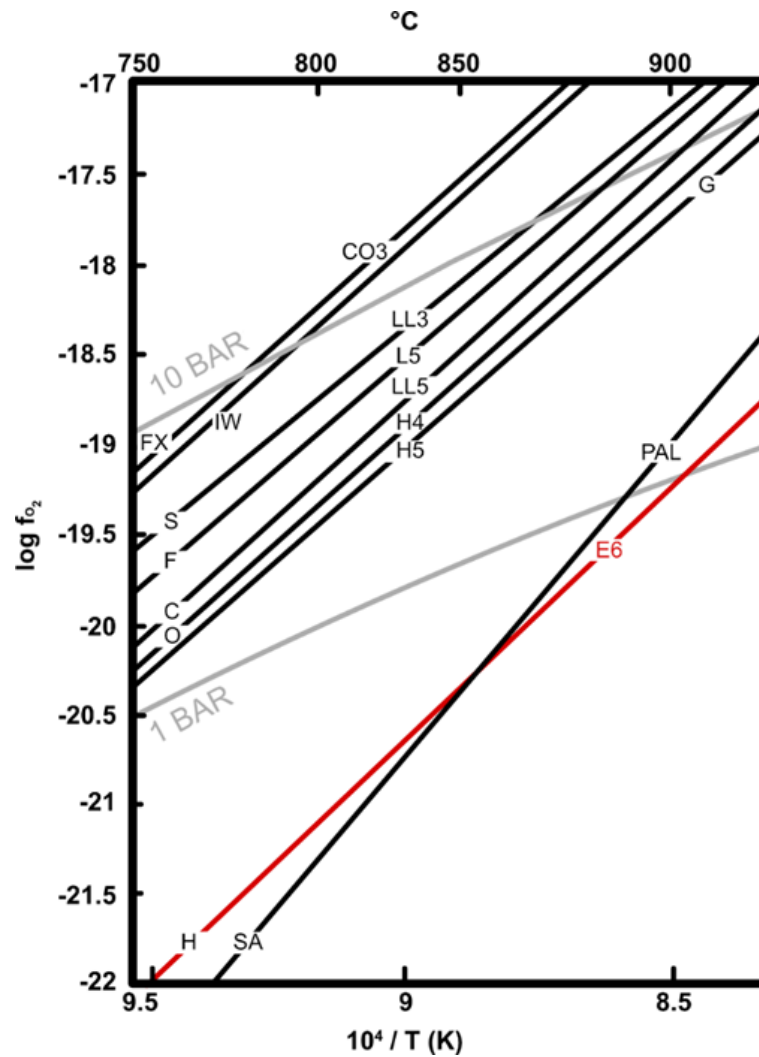


Figure 1.4: Fugacités d'oxygène mesurées sur les différents groupes de météorites, d'après Brett et Sato (1984)

présentes au sein des roches. Pour ce qui est des chondrites carbonées, le carbone et le soufre sont majoritairement présents sous la forme de carbonates, de sulfates et quelques rares sulfures (principalement des sulfures de fer) sont observés. Dans le cas des chondrites ordinaires, celles-ci contiennent plus de sulfures que les précédentes mais ceux-ci sont aussi des sulfures de fer, qui témoignent de conditions modérément réductrices. Au contraire, les chondrites à enstatite sont très riches en sulfures de natures variées.

La majorité de ces sulfures sont des FeS mais on trouve aussi des sulfures d'autres éléments qui sont lithophiles dans les conditions du manteau terrestre (Ca, Mg, Mn, Mg, Cr. . .). Ces éléments se comportent de manière sidérophile ou chalcophile dans des conditions réductrices. De manière expérimentale, Grossman et al. (2008) établit que la condensation de ces sulfures se fait dans des conditions redox entre IW-8.9 à 1500K et IW-13 à 900K. Compte tenu des températures de condensation des sulfures dans la nébuleuse, la valeur de IW-8.9 est plus adaptée aux chondrites à enstatite. Cette valeur de IW-9 est confirmée par la présence de 1 à 3% de Si dans la phase métallique des chondrites à enstatite, en effet, le Si nécessite des conditions très réductrices pour être sous forme métallique plutôt que dans les oxides.

1.1.7 Les chondrites à enstatite :

Découvertes en 1920 et caractérisées par une abondance de minéraux d'enstatites quasi pures tandis que les autres météorites sont plutôt riches en olivines, les chondrites à enstatite sont les météorites les moins abondantes dans les collections. La base de données de la Meteoritical Society contient 173 entrées pour les EL et 193 pour les EH pour 2468 chondrites carbonées et plus 53100 chondrites ordinaires. Comme dit précédemment, les chondrites à enstatite occupent une place importante dans le débat scientifique actuel compte tenu de leur implication dans les modèles de formation de la Terre. La partie qui suit consiste en une présentation des caractéristiques de cette famille de météorites. Le tableau 1.3 liste les compositions et les caractéristiques de chondrite à enstatite.

Les chondrites à enstatite sont des météorites qui contiennent jusqu'à 29% de fer, très peu de FeO dans les silicates, une phase métal riche en Si et de nombreux sulfures variés (principalement FeS mais aussi de sulfures d'éléments généralement lithophiles comme le Ca ou le Cr) et des phases non oxydées. D'après la figure 1.5, les chondrites à enstatite se distinguent des autres. En effet elles se retrouvent sur la Terrestrial Fractionation Line, ce qui fait qu'elles sont souvent considérées comme pouvant représenter un matériau terrestre primitif. La composition isotopique de ces météorites est sensiblement la même que celle de leurs chondres (Clayton, 1993). Au sein de cette famille, la différence

Table 1.3: Composition chimique et proportion volumique des composantes des chondrite à enstatite

		Formule chimique	Abondance (vol%)
Silicate	Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	75-90
	Enstatite	MgSiO_3	
	Quartz	SiO_2	
	Raedderite	$(\text{Na,K})_2(\text{Mg,Fe})_6\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$	
	Tridymite	SiO_2	
Métal	Cohenite	$(\text{Fe,Ni})_3\text{C}$	17-24
	Kamacite	Fe-Ni	
	Shreibersite	$(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$	
Sulfure	Daubreelite	FeCr_2S_4	08-11
	Niningerite	$(\text{Mg,Fe,Mn})\text{S}$	
	Oldhamite	$(\text{Ca,Mn})\text{S}$	
	Troilite	FeS	
	Alabandite	$(\text{Mn,Fe})\text{S}$	
Chondre			60-80
Matrice			<0.1-10

isotopique en oxygène entre les EH et les EL est considérée moindre, leur principale différence étant la proportion de métal qu'elles contiennent.

Les chondrites à enstatite sont les seules météorites à avoir un équivalent achondritique en termes de composition isotopique en oxygène (Clayton 1993). Sur cette base mais aussi sur la base de leurs minéralogies très proches, un lien de parenté est souvent considéré entre ces types de météorites.

1.1.8 L'accrétion de la Terre :

L'emplacement actuel des planètes telluriques dans le Système Solaire actuel serait l'emplacement où elles, avec leur matériel constituant, se sont formées. Les corps les plus proches du Soleil ont été privés de leur volatils (notamment l'eau) lors de leur formation dans cette zone. Le dernier grand épisode de formation de la Terre est la

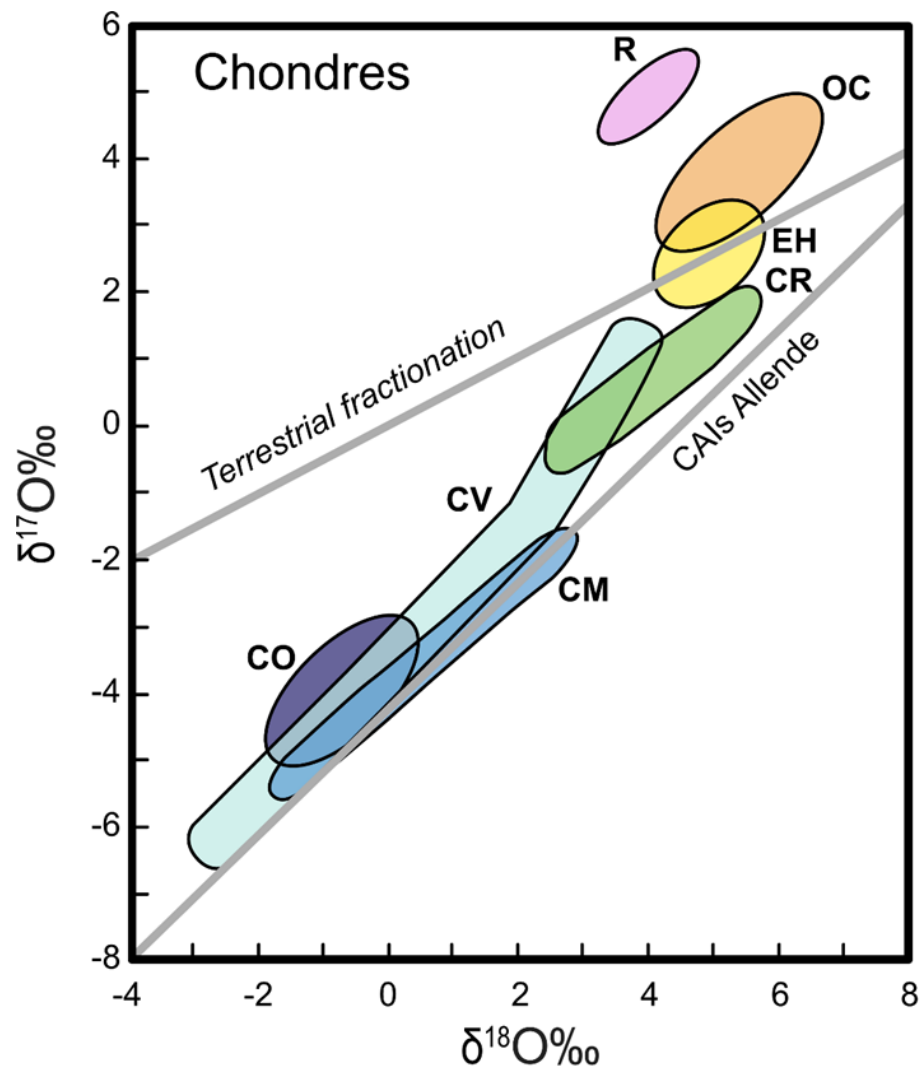


Figure 1.5: Graphe isotopique de l'oxygène $\delta^{18}\text{O}$ en fonction de $\delta^{17}\text{O}$. Sur cette figure on voit que les chondrites à enstatite se situent sur la Terrestrial Fractionation Line à l'inverse des autres groupes de météorites, d'après Scott, 2007)

collision de la proto-Terre avec un grand impacteur de la taille de Mars (Théia). Cet épisode a conduit à un échauffement de la Terre sous l'effet de l'impact : l'atmosphère primitive s'est retrouvée dispersée dans l'espace et la surface de la Terre est restée en fusion durant plusieurs milliers d'année jusqu'à une profondeur de 1000 km (Solomatov

2007). Cet épisode est aussi celui à l'origine de la formation de la Lune qui aurait été créée à partir de la matière éjectée par la collision.

1.1.9 Le matériel fondateur de la Terre :

En ce qui concerne l'accrétion de la Terre, deux modèles de formation existent. L'accrétion homogène (Ringwood 1979) en opposition au modèle hétérogène (Javoy 2005). Le modèle homogène considère un matériau homogène et non différencié comme matériau primitif terrestre. Un tel modèle impliquerait une différenciation de la Terre postérieure, mais il n'explique pas toutes les anomalies géochimiques du manteau terrestre. Le scénario le plus accepté aujourd'hui est celui de l'accrétion hétérogène, c'est-à-dire une accrétion à partir de matériel évoluant constamment en termes de composition. Dans ce modèle les différentes couches terrestres ne sont pas à l'équilibre durant l'accrétion. La nature de ce matériel est très discutée depuis deux décennies, plusieurs groupes de météorites pourraient être impliqués dans l'accrétion terrestre. C'est le modèle de la Terre chondritique. Le caractère primitif des chondrites fait qu'elles sont depuis longtemps considérées comme le matériel étant à l'origine des planètes telluriques. Bien qu'aucune classe de météorites ne semble correspondre de manière absolue à la composition globale de la Terre sous tous ses aspects, des modèles chimiques de la Terre ont été construits à partir de la composition d'échantillons chondritiques. Pendant une vingtaine d'années, le modèle majoritaire était le modèle de McDonough et Sun (1995) qui considérait les chondrites CI en tant que matériel constructeur de la Terre. Ce modèle est basé sur la proximité chimique entre ces météorites et le manteau terrestre « pyrolitique », sur la base des rapports d'éléments réfractaires. Néanmoins le caractère réducteur de la Terre, exprimé en termes de rapports FeO/Fe (Asahara 2004), est en inadéquation avec un matériel type CI, beaucoup trop oxydant. Il faut trouver un mécanisme de réduction pour correspondre aux bonnes conditions. Dans les années 80, sur la base du degré d'oxydation du manteau terrestre mais aussi des abondances de sidérophiles dans le Primitive Upper Mantle (PUM), il est supposé que la Terre se serait accrétée à partir de météorites réduites, de type EH à hauteur de 80 à 90%. Puis le matériel accrété aurait été de nature plus oxydante jusqu'au dernier 1% d'accrétion qui constitue le vernis tardif riche en volatils

et potentiel vecteur d'eau (Javoy, 2005). Un modèle chimique de Terre formée par des chondrites EH a été proposé par Javoy (1995) en se basant sur la proximité isotopique entre la Terre et les chondrites à enstatite en ce qui concerne les isotopes de l'oxygène. Les rapports d'éléments réfractaires au sein de ces météorites semblent incompatibles avec la composition de la Terre mais peuvent être expliqués par des érosions du manteau (Boujibar et al. 2015) ou des incorporations de Si dans le noyau terrestre (Fitoussi et al. 2009). Les similarités isotopiques entre la Terre et les chondrites à enstatite ont été mise en avant pour de nombreux éléments par la suite : O, N, Ca, Ti, Cr, Ni, Mo, Ru, Os (Clayton, 1993 ; Javoy et Pineau, 1984 ; Trinquier et al., 2007, 2008 ; Meisel et al., 1996 ; Dauphas et al., 2004 ; Fischer-Gödde et Kleine, 2017). Récemment Dauphas (2017) a proposé qu'un matériel de type chondrite à enstatite pouvait être impliqué à 70% dans la formation de la Terre. Sur la base du contenu en FeO du manteau actuel, Clesi et al. (2016) ont proposé que la Terre aurait pu être accrétée depuis 85 à 90% de matériel similaire aux chondrites à enstatite. D'autres modèles chondritiques composites ont été proposés pour essayer de coller à la composition de la Terre. Par exemple, Fitoussi et Bourdon (2012) ont proposé, sur la base de calculs, un modèle de mélange de trois composantes chondritiques (LL, CI et CO). Ce genre de modèles mettent en avant la possibilité d'une accréation hétérogène sans rejeter la possibilité d'inclure des chondrites à enstatite dans le mélange (jusqu'à 15%). La nature du vernis tardif a été discutée par Javoy (2005) qui propose des chondrites de type CI, CM ou des comètes afin d'avoir un matériel capable d'apporter assez d'eau à la Terre primitive. Du point de vue isotopique cette idée ne colle pas à la composition de la Terre, il faudrait donc, toujours d'après Javoy, un vernis tardif composé en majorité de chondrites à enstatite type EH (80%) et d'environ 20% de comètes riches en eau.

1.2 Les terres rares :

1.2.1 Définition et configuration électronique :

"Terres rares" est le nom donné aux lanthanides, les éléments métalliques dont le numéro atomique est compris de 57 à 71, du La au Lu. Par la suite le terme Ln sera parfois

Élément			Configuration électronique				Rayon ionique (Å)		
Z	Nom	Symbole	M	M2+	M3+	M4+	M2+	M3+	M4+
57	Lanthane	La	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²		[Xe]			1.03	
58	Cérium	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²		4f ¹	[Xe]		1.01	0.87
59	Praséodyme	Pr	[Xe] 4f ² 5d ¹ 6s ²		4f ²	4f ¹		0.99	0.85
60	Néodyme	Nd	[Xe] 4f ³ 5d ¹ 6s ²	4f ⁴	4f ³	4f ²	1.29	0.98	
61	Prométhium	Pm	[Xe] 4f ⁴ 5d ¹ 6s ²		4f ⁴			0.97	
62	Samarium	Sm	[Xe] 4f ⁵ 5d ¹ 6s ²	4f ⁶	4f ⁵		1.22	0.96	
63	Europium	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	4f ⁷	4f ⁶		1.17	0.95	
64	Gadolinium	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²		4f ⁷			0.94	
65	Terbium	Tb	[Xe] 4f ⁸ 5d ¹ 6s ²		4f ⁸	4f ⁷		0.92	0.76
66	Dysprosium	Dy	[Xe] 4f ⁹ 5d ¹ 6s ²		4f ⁹	4f ⁸	1.07	0.91	
67	Holmium	Ho	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ¹ 6s ²		4f ¹⁰			0.90	
68	Erbium	Er	[Xe] 4f ¹¹ 5d ¹ 6s ²		4f ¹¹			0.89	
69	Thulium	Tm	[Xe] 4f ¹² 5d ¹ 6s ²	4f ¹³	4f ¹²		1.03	0.88	
70	Ytterbium	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴	4f ¹³		1.02	0.87	
71	Lutécium	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		4f ¹⁴			0.861	

Table 1.4: Tableau récapitulatif des lanthanides, de leur configuration électronique en valence 0, 2, 3 et 4 et de leurs rayons ioniques en Angstrom (Shannon database)

utilisé pour parler des lanthanides. Tous les lanthanides sont des éléments du bloc f, à part le lanthane qui est un élément du bloc d. Ainsi le terme lanthanides englobe les éléments dans le bloc de remplissage de la couche électronique 4f plus le lanthane qui a un comportement chimique proche des autres lanthanides. Le tableau 1.4 montre les configurations électroniques des différentes terres rares et la configuration de leur couche externe selon les différents états de valence qu'elles peuvent prendre.

Le point commun de tous les lanthanides est qu'ils peuvent adopter l'état de valence 3+. Les éléments qui peuvent aussi passer en valence 2+ ou 4+ sont ceux dont les couches électroniques seront remplies ou à moitié remplies en atteignant ces états de valence. De cette manière on observe du Ce(IV), Eu(II) et Yb(II). On observe aussi du Sm(II), Tm (II), Pr(IV) et Nd(IV). Ces formes sont très instables mais il semble que

plus les espèces se rapprochent des configurations f0, f7 ou f14 plus elles sont stables dans l'état de valence qui y correspond. Dans les conditions terrestres, l'Eu est sous forme Eu^{2+} tandis que le Ce peut se trouver sous forme Ce^{4+} . Les autres terres rares sont trivalentes. Un des effets directs du remplissage de la couche 4f caractéristique des lanthanides est la contraction des lanthanides. La couche 4f écran le noyau beaucoup moins bien que les autres couches électroniques ce qui fait que les rayons ioniques au sein des lanthanides diminuent avec l'augmentation du numéro atomique beaucoup plus fortement que pour les autres éléments. Sous cet effet, le rayon ionique du lutetium se trouve beaucoup plus faible que celui de l'élément suivant, l'hafnium. L'évolution du rayon ionique des terres rares avec leur numéro atomique est présentée dans la figure 1.6.

1.2.2 Géochimie et cosmochimie des REE :

Traditionnellement en géochimie les terres rares sont considérées comme des éléments incompatibles, c'est-à-dire que lors de processus de fusion partielle ou de cristallisation fractionnée elles préféreront le liquide à la phase cristallisée. La figure 1.7 présente des coefficients de partage de terres rares dans différents minéraux. A part pour l'Eu dans les feldspaths on peut voir qu'aucun des coefficients de partage n'est supérieur à l'unité. Ce comportement des REE est l'effet de leur rayon ionique nettement supérieur aux cations majeurs des silicates ferromagnésiens. Chaque spectre présente aussi des fractionnements avec une pente en faveur des terres rares lourdes ou des terres rares légères. C'est l'effet de la contraction des lanthanides qui va favoriser l'incorporation des éléments plus gros ou plus petits selon lesquels seront les plus proches en taille du cation principal du minéral concerné.

Compte tenu de ces caractéristiques les terres rares sont un excellent marqueur de différents processus géologiques. Les terres rares vont se trouver fractionnées de différentes manières selon la nature du processus qui les affecte: cristallisations, fusions, évaporations, condensations... Les terres rares sont donc très étudiées pour interpréter les différents processus qui peuvent faire évoluer un réservoir connu.

1.2.3 Les terres rares dans les chondrites à enstatite :

Sous l'effet des conditions très réductrices de formation des chondrites à enstatite le comportement des éléments est grandement affecté. Comme il a été dit plus tôt, des éléments généralement lithophiles dans les conditions du manteau terrestre deviennent sidérophiles ou chalcophiles. C'est le cas du calcium qui va avoir tendance à s'associer avec le soufre pour former des oldhamites (CaS). C'est sûrement le cas des terres rares

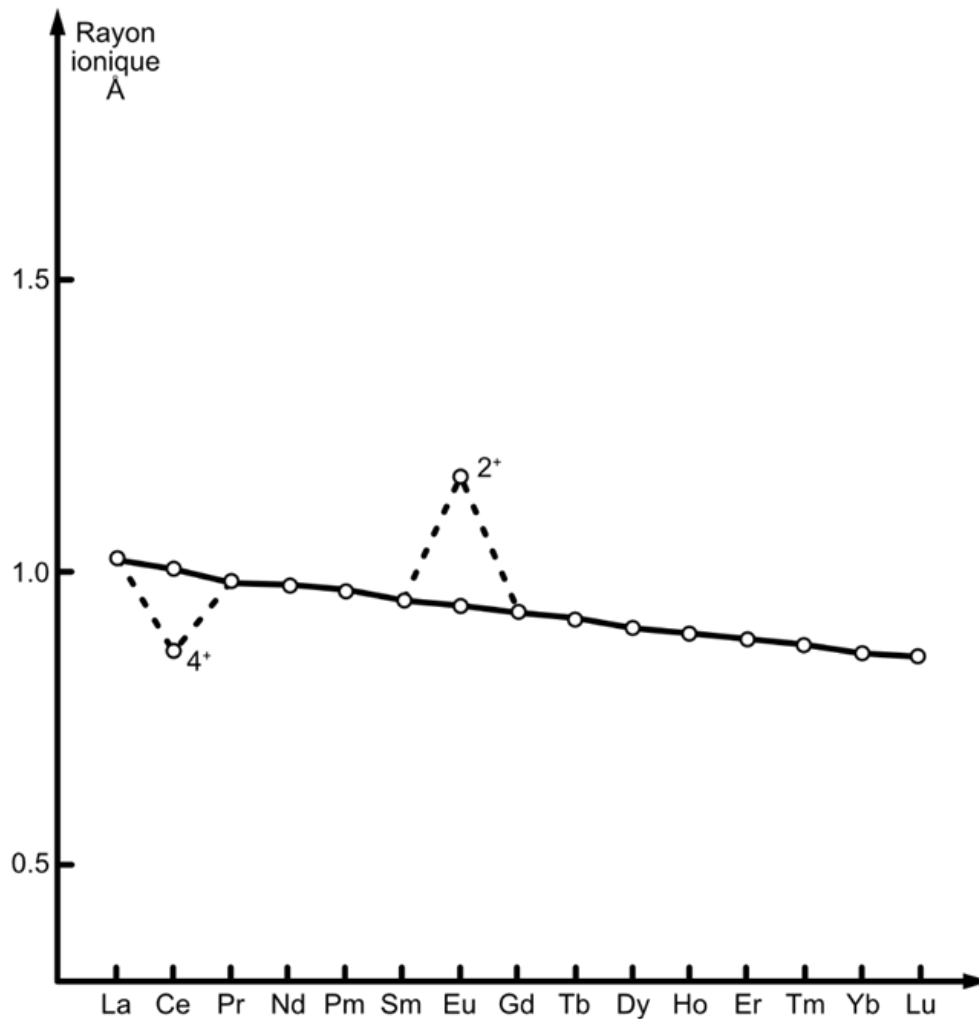


Figure 1.6: Rayon ionique des différentes terres rares en valence 3+, les rayons des ions Ce et Eu en états de valence 4+ et 2+, respectivement, sont aussi présentés

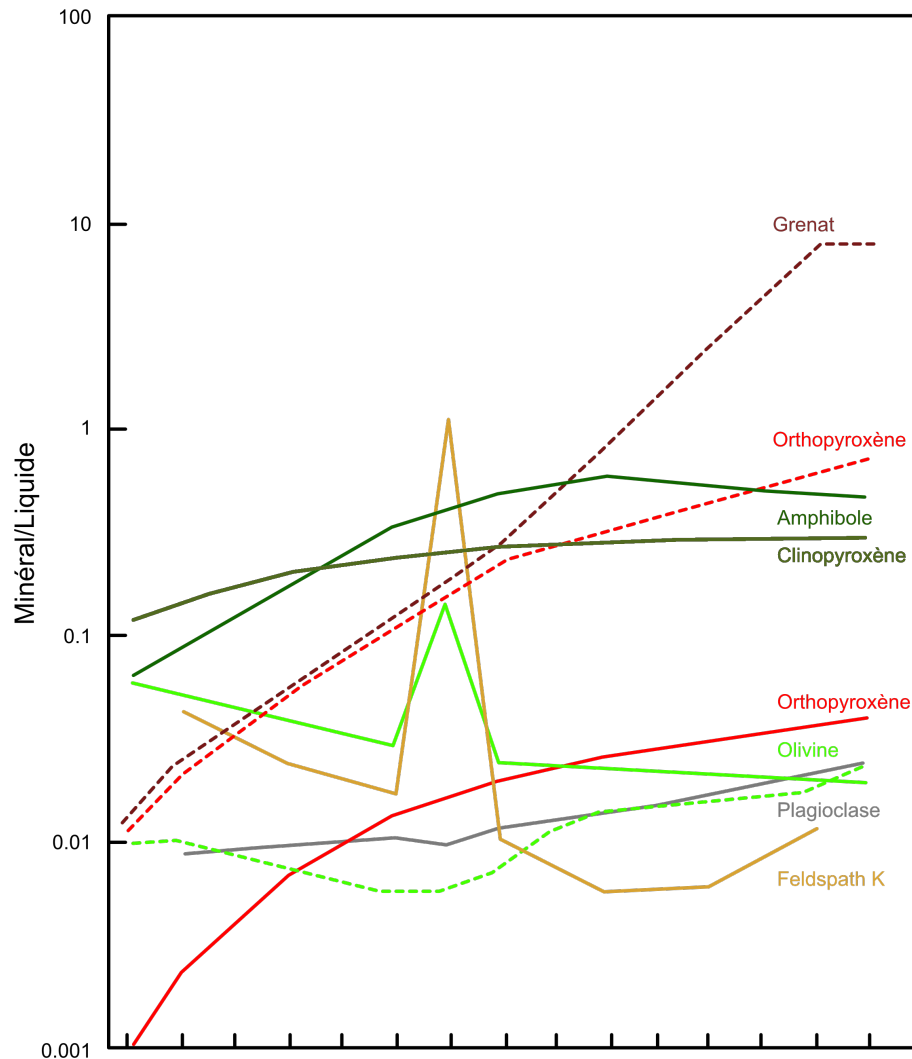


Figure 1.7: Coefficients de partage silicate/liquide basaltique des terres rares pour différents minéraux des roches terrestres, d'après Zielinski (1975) (tireté) Bonnot-Courtois (1981) (traits pleins)

(REE) dont le comportement est très différent dans ces météorites par rapport aux météorites d'autres groupes. Les abondances moyennes en REE dans les chondrites à enstatite sont pourtant du même ordre de grandeur que dans les CI mis à part des anomalies négatives en Eu, Yb et parfois Sm (Lehner et al. 2014). Mais les minéraux au sein des chondrites à enstatite ont des compositions en REE qui diffèrent beaucoup d'une phase à l'autre. La figure 1.8 présente les abondances en REE dans les différentes

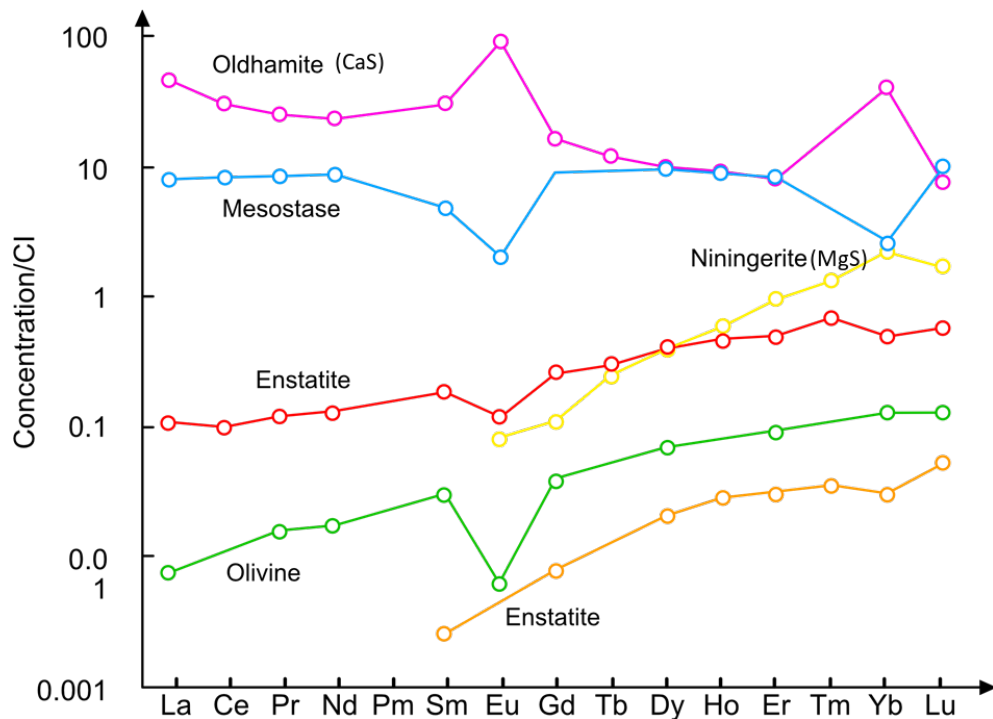


Figure 1.8: Coefficients de partage silicate/verre silicaté des terres rares pour les différentes phases des chondrite à enstatite, d'après Jacquet (2015)

phases de chondrites à enstatite normalisées aux abondances dans les CI.

Pour les silicates (enstatite ou olivine) les spectres sont pauvres en REE par rapport aux CI avec un appauvrissement en terres rares légères et des anomalies négatives en Eu, c'est ce qui a été décrit plus tôt sur les compositions terrestres. Dans certaines études, des spectres de REE d'enstatites naturelles sont plats (Weisberg et al. 1994; Crozaz et Lundberg 1995; Gannoun et al. 2011). La matrice se trouve plus riche en terres rares que les CI et présente des anomalies négatives en Eu, Yb et parfois Sm. Dans le cas des sulfures l'abondance de REE est très dépendante de la nature du sulfure considéré. Pour les ningérites (MgS) l'abondance de REE est assez proche de celle dans les CI pour les éléments lourds et plus pauvre d'un ou deux ordres de grandeur pour les éléments légers. Les oldhamites présentent des abondances de REE très particulières. Cette phase est toujours 10 à 100 fois plus riche en lanthanides par rapport aux CI et présente des anomalies positives en Eu et Yb très fréquentes dans les EH3 et des anomalies négatives

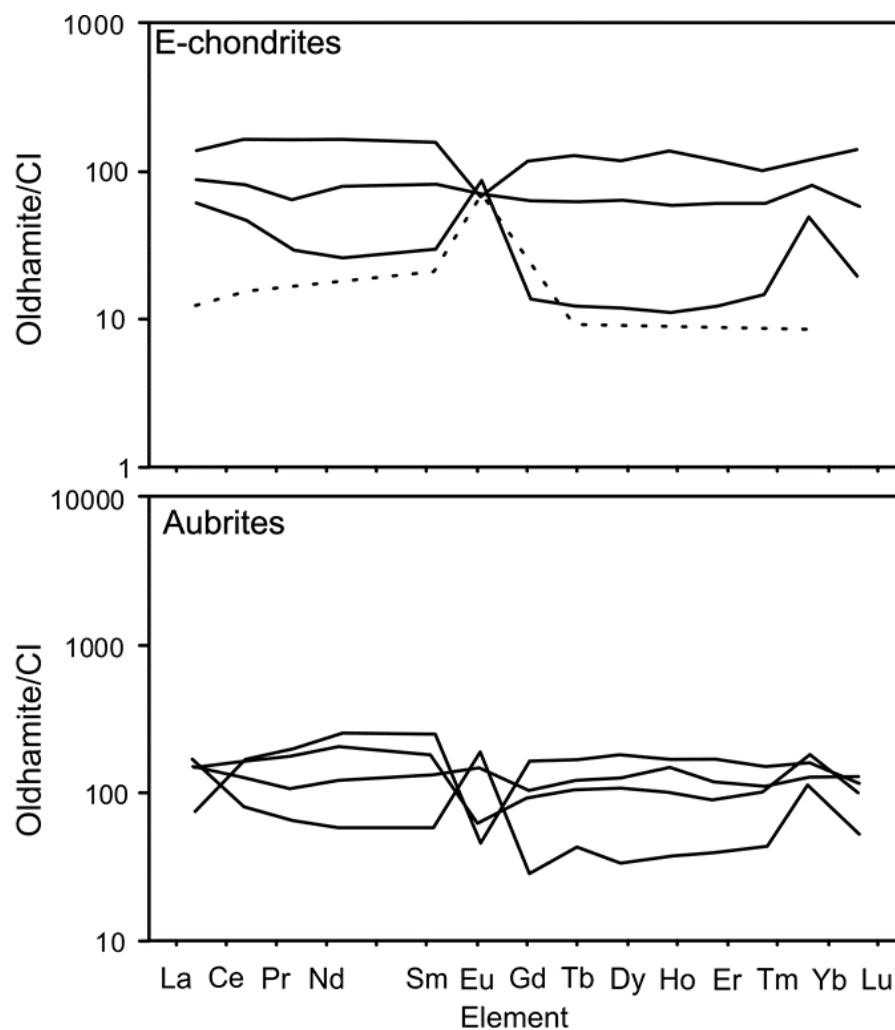


Figure 1.9: Spectres de terres rares dans les CaS normalisés aux CI dans des aubrites et des chondrite à enstatite naturelles de la littérature (Larimer et Ganapathy, 1987; Floss et Crozaz, 1993; Wheelock et al., 1994; Floss et al., 2003; Gannoun et al., 2011). Les données de Larimer et Ganapathy (1987) représentées en tireté n'ont été obtenues que sur 5 terres rares

en Eu dans les EL. Certains échantillons naturels présentent aussi des spectres plats ou bien présentant une anomalie en Eu seulement. Les sulfures de calcium décrits au sein des aubrites présentent les mêmes particularités, elles sont très riches en REE par rapport à la CI et présentent une grande variété de formes de spectres (Figure 1.9).

1.3 La question de la volatilité dans la nébuleuse :

Le modèle de condensation du Système Solaire depuis une nébuleuse primitive considère que cette nébuleuse était homogène et aurait condensé à l'équilibre. Les premières observations d'hétérogénéités chimiques entre les météorites et les calculs thermodynamiques ont mis en avant le rôle important de la condensation dans le fractionnement (Larimer, 1967 ; Grossman et Larimer, 1974). Afin de mieux contraindre le comportement des éléments et leur fractionnement lors de la condensation de la nébuleuse solaire de nombreuses études thermodynamiques ont été réalisées durant les 50 dernières années Lord (1965), Larimer (1967, 1973), Grossman (1972), Grossman et Larimer (1974), Boynton (1975), Wai et Wasson (1977, 1979), Sears (1978), Fegley et Lewis (1980), Saxena et Eriksson (1983), Fegley et Palme (1985), Kornacki et Fegley (1986), Palme et Fegley (1990) et Lodders (2003). Le modèle de Lodders (2003) est basé sur le calcul d'équilibres thermodynamiques gaz-solide pour définir le comportement des éléments et les phases qu'ils vont former au cours du processus de condensation. Dans la littérature ces modèles thermodynamiques sont appuyés par des études expérimentales qui visent à définir la volatilité des éléments mais aussi à nuancer les modèles en considérant les effets cinétiques dans ces processus.

1.3.1 Le modèle de condensation de Lodders :

Le modèle de condensation de Lodders (2003) classe les éléments chimiques sur la base de leur volatilité dans la nébuleuse solaire selon leurs températures de condensation et leurs affinités chimiques. Pour un gaz avec une composition solaire et à la pression de 10^{-4} atm, les comportements des éléments sont divisés entre les ultra-réfractaires qui condensent au-delà de 1650K (Os, Re, W, Al, Sc, Hf, Th, Y, Zr et les HREE: Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), les hautement réfractaires aux alentours de 1500K (Ir, Mo, Ru, Ca, Nb, Ta, Ti, U et les terres rares: La, Pr, Nd, Sm), les réfractaires à plus de 1360K (Pt, Rh, Ba, Be, Sr, V et les terres rares: Ce, Yb), les communs avec des températures de condensation de 1290K (Mg, Si, Fe, Co, Cr, Ni, Pd et Eu), les modérément volatils qui condensent après 704K (Ag, As, Au, Bi, Cu, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Te, Cs, B, K, Li, Na, Mn, Rb, Zn, Cl, S et F) et les volatils qui condensent sous 704K (C, N, O et les gaz

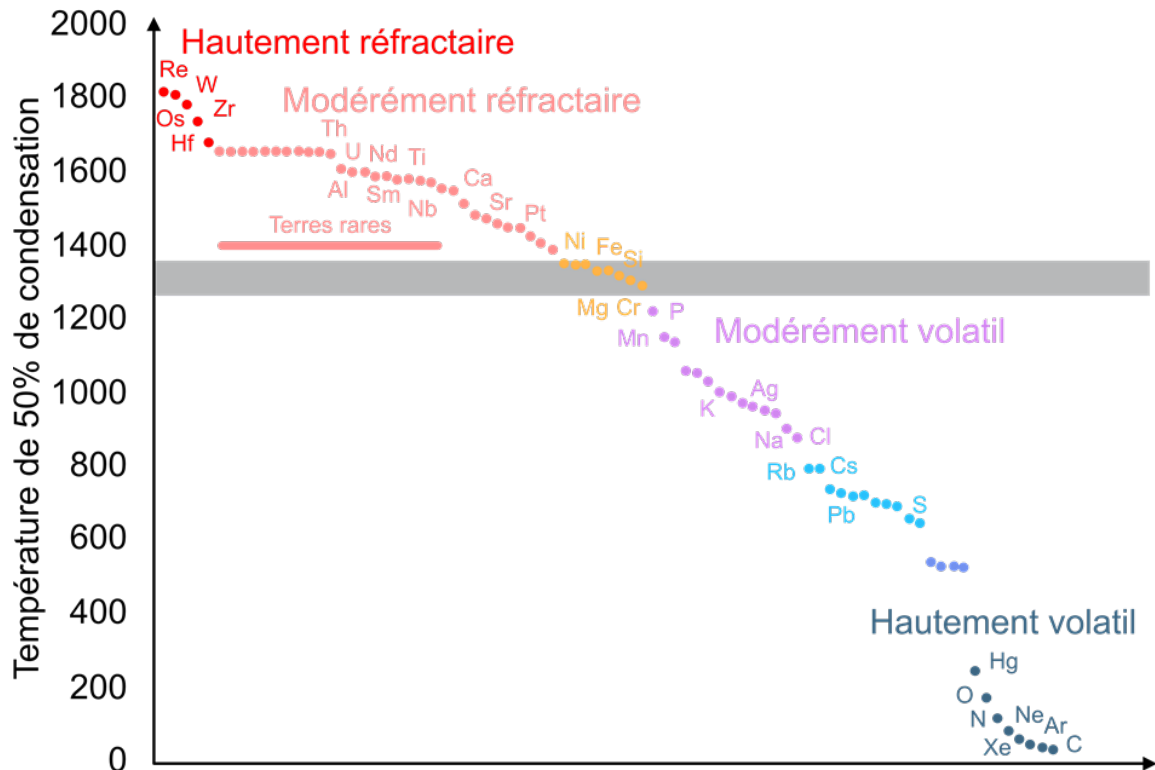


Figure 1.10: Températures de condensation des éléments, d'après Lodders et Fegley (1993), ici les éléments sont classés selon leur volatilité de hautement volatils à hautement réfractaires

rare). Les éléments sont classés selon leurs températures de condensation dans la figure 1.10.

Dans ces conditions le modèle prévoit que les majeurs se condensent en différentes phases, le plus souvent sous forme d'oxydes. Les premiers condensats, hibonite ((Ca, Ce)(Al, Ti, Mg)₁₂O₁₉), grossite (Ca Al₄O₇) et corindon (Al₂O₃), sont les condensats de Ca-Al-Ti qui sont plus souvent observés dans les CAIs. Apparaissent ensuite les premières phases silicatées, gelhenite (Ca₂Al[AlSiO₇]), melilite ((Ca,Na)₂(Mg, Fe, Al)[(Al, Si)SiO₇]) puis anorthite (CaAl₂Si₂O₈) et spinelle (Mg Al₂ O₄). Ces dernières phases sont issues de la condensation mais aussi de la conversion partielle des phases précédemment condensées. Toutes ces phases condensent intégralement Al, Ca, Si et Mg depuis le gaz. A moins de 100° de différence de la condensation du Mg et du Si, le Fe condense ensuite, sous forme métallique ou bien en tant que sulfure. C'est le dernier condensat

rocheux qui va consommer le soufre depuis le gaz, à 650K. Les comportements de tous les autres éléments sont définis en fonction des condensations des majeurs en phases hôte. La chimie de condensation des éléments mineurs et en traces est étroitement liée à leurs affinités géochimiques et la présence de phases hôtes potentielles. C'est en s'inspirant des abondances des éléments dans les différentes phases des météorites qu'un modèle de condensation a été proposé, bien que les éléments aient pu migrer après la condensation des météorites. Parfois ces éléments ont des températures de condensation qui sont supérieures à celle de leur phase hôte principale, ils ont tendance à condenser sous une autre forme à ces températures avant de se concentrer dans leur phase hôte lorsque celle-ci condense.

1.3.2 Techniques expérimentales :

Bien que des modèles complets de condensation des éléments existent, les interactions entre les gaz et les phases condensées sont assez méconnues en sciences de la Terre. L'analyse expérimentale de ces interactions représente un défi étant donné qu'une partie des composantes impliquées lors de telles expériences sont souvent perdues ou difficiles à analyser. Dans les années 1950 à 1980, trois techniques d'effusion ont été utilisées de manière intensive afin de déterminer les propriétés thermodynamiques des matériaux. La technique d'effusion en cellule de Knudsen à spectromètre de masse (Knudsen Cell Effusion Mass Spectrometer, KEMS) a été la plus utilisée. La KEMS consiste en l'évaporation de matériaux au sein d'une cellule de Knudsen maintenue sous vide (10^{-4} à 10^{-10} bar), un trou d'assez petite taille pour permettre de garder le vide est percé en haut de la cellule pour permettre l'effusion de gaz vers les spectromètres de masse. Une autre méthode est la méthode de transpiration. Selon cette méthode l'échantillon est maintenu dans la zone chaude d'un four en tube tandis qu'un flux de gaz inerte ou réactif passe au-dessus. Elle a permis d'apporter des données thermodynamiques sur des oxydes-, chlorures-, hydroxydes-, et oxyhydroxydes métalliques sous forme gazeuse et de clarifier les informations apportées par les autres méthodes. La dernière méthode est la méthode de torsion-effusion. Dans cette méthode l'échantillon est suspendu dans la cellule d'effusion et la variation de sa masse va affecter les forces de torsions qui agissent sur la suspension.

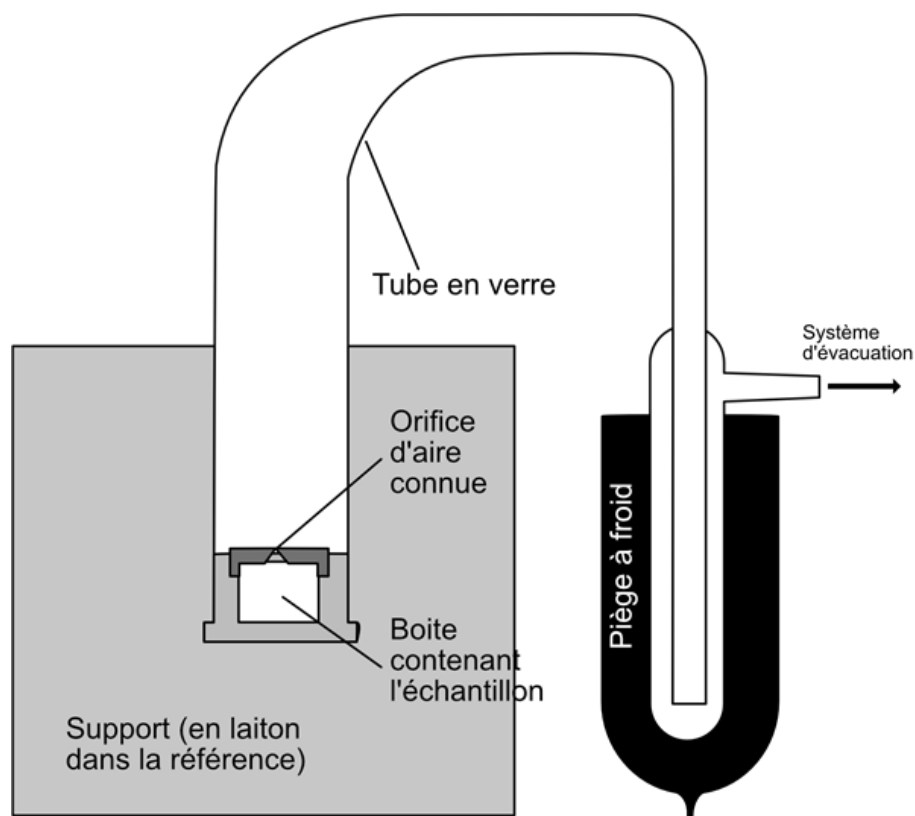


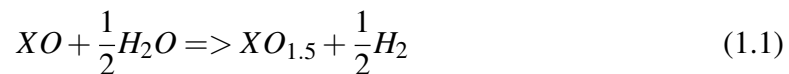
Figure 1.11: Schéma simplifié d'une cellule d'effusion de Knudsen

Les masses évaporées sont mesurées en direct grâce à des miroirs permettant d'estimer ces variations de pression de torsion. Ici nous ne nous intéresserons pas à ces expériences préliminaires qui ont permis de constituer les principales compilations thermodynamiques utilisées encore aujourd'hui (JANAF, Chase 1998 ; IVTAN, Glushko et al. 1999) mais aux expériences de volatilité appliquées au contexte de la nébuleuse. La figure 1.11 présente un schéma simplifié d'une cellule d'effusion de Knudsen.

Historique des études expérimentales appliquées aux systèmes naturels :

Le retour d'échantillons depuis les missions Apollo a permis de mettre en place des séries d'études afin de comprendre les appauvrissements en volatils (Na et K principalement) dans beaucoup de lithologies dans une bonne partie des roches lunaires (O'Hara et

al. 1970 ; Baedeker et al. 1971). Ces études ont été accompagnées des premières expériences d'évaporation de matériel complexe, ici de composition lunaire, en KEMS ou en système libre. Une part des expériences d'évaporation d'éléments depuis des échantillons silicatés complexes sont des expériences d'évaporation libre, dite cinétique ou de Langmuir. Dans les expériences libres, dans un four ou bien chauffées à l'aide de laser, le gaz produit par volatilisation est perdu, la mesure des espèces évaporées se fait donc par différence de masse étant donné que le gaz est perdu après évaporation. Ces expériences sont réalisées sous vide (e.g., Hashimoto 1983; Richter et al. 2002; Yu et al. 2003; Nagahara, 2018) ou en présence de gaz. La nature du gaz varie d'une expérience à l'autre : (1) l'air (ou le gaz résiduel) à moins de 1 atm (Notsu et al., 1978 ; Shimaoka et Nakamura, 1991), (2) des expériences à 1 atm où la fugacité d'oxygène est contrôlée par des flux de mélanges de gaz H₂/CO₂ ou CO/CO₂ (Richter et al., 1999, 2002 ; Tsuchiyama et al., 1981), (3) H₂ ou He gazeux représentant les conditions dans la nébuleuse solaire et qui peuvent favoriser l'évaporation (Richter et al., 2002 ; Richter et al., 1999 ; Wang et al., 1999 ; Yu et al., 2003) et (4) gaz avec des espèces composées des espèces gazeuses s'évaporant et qui peuvent inhiber l'évaporation (Nagahara et Ozawa, 2000). Ces différentes expériences montrent que l'évaporation est généralement favorisée à basse f_{O_2} et haute pression de H et qu'elle est annulée à des hautes pressions partielles des espèces composant le liquide.



Plus récemment des systèmes chauffés par laser avec des échantillons en lévitation sur des flux de gaz connus sont utilisés (Pack et al. 2010; Macris et al. 2016). Cette technique permet d'atteindre des températures beaucoup plus importantes, au-delà de 3500K. Ces méthodes, bien que plus adaptées à des systèmes complexes, doivent être isothermales et sont plus faciles à interpréter en l'absence de phase cristallines qui rendent l'évaporation plus difficile. Les évaporations libres apportent des coefficients d'évaporation et des preuves non équivoques du couplage entre fractionnement chimique et isotopique. La suite de cette partie présentera un historique des expériences d'évaporation réalisées, les conditions des expériences, les méthodes utilisées et les résultats obtenus.

La volatilité des majeurs:

Comme l'objectif premier de ce type d'étude était de comprendre l'appauvrissement des roches lunaires en certains éléments (notamment les alcalins), une grande partie traite du comportement des alcalins (Gibson et Hubbard 1972; Storey et al., 1973; Donaldson 1979; Tsuchiyama et al. 1981; Kreutzberger et al. 1986; Tissandier et al. 1998) ou des majeurs lors de l'évaporation depuis des liquides silicatés (Hashimoto 1983; Floss et al. 1996). Ces études ont montré que les éléments les plus volatils parmi les composants majeurs des silicates sont les alcalins (Na et particulièrement K) comme mis en avant par De Maria et al., (1971) à partir d'expériences sur des basaltes lunaires entre 1250 et 2500K ou bien par Gooding et Muenow (1976) à partir d'expériences sur des basaltes hawaïens entre 1175 et 1250K. Pour les oxides purs les volatilités des alcalins sont, dans l'ordre, $Li < Na < K < Rb < Cs$ bien que cette séquence ne soit pas confirmée par toutes les expériences de volatilité. Ainsi, Shimaoka et Nakamura (1989, 1991) et Shimaoka et al. (1994) ont montré que, parmi les alcalins, depuis l'évaporation de poudres de chondrites, Na est plus volatil que K et Rb entre 1200-1400°C à 8×10^{-6} torr. Donaldson (1979) observe aussi une perte plus rapide de Na par rapport au K depuis un basalte alcalin à olivines entre 1236°C et 1293°C et $\log f_{O_2}$ entre -3.3 et -11.9 (FMQ+4.5 à FMQ-4), tout comme Storey et al. (1973) depuis une tholeiite à quartz riche en Fe entre 1160 et 1210°C. Kreutzberg et al. (1986) a étudié l'évaporation des alcalins (Na, K, Rb, Cs) depuis un liquide An-Di à 1400°C, l'évaporation suit la séquence suivante : $Na < K < Rb < Cs$. Cet ordre est valable à FMQ-3.6 (tampon IW), à 1400°C et sous vide ($< 10^{-6}$) bar. Les expériences de Gibson et Hubbard (1972) sur des basaltes lunaires 12022 (20 wt % Fe) à 3×10^{-9} bar et réalisées entre 950 et 1400°C montrent le même ordre $P_{Rb} > P_K > P_{Na}$. Hastie et Bonnell (1985) ont mesuré l'évaporation depuis un verre NIST SRM et pour des échantillons de dolomie calcaire et ont trouvé $P_{Na} > P_K$ pour le verre (sans Fe) mais $P_K > P_{Na}$ pour les dolomies contenant du Fe. Ici, P_X est la pression partielle de l'élément X et témoigne de sa présence dans la phase vapeur, donc de sa volatilité. Les données KEMS de De Maria et al. montrent que la différence de volatilité entre Na et K change à 1200°C avec Na qui devient plus volatil que K à de telles températures. De manière générale les alcalins dans ces compositions ont des volatilités 10^4 fois plus importantes que les

autres éléments les plus volatils. L'étude de Hashimoto et al. (1979) présente l'effet d'un chauffage continu ou par étapes afin de savoir comment le « métamorphisme par évaporation » affecte le matériel chondritique et donne l'évolution de la nature des gaz au fur et à mesure de l'évaporation. Depuis, un grand nombre d'expériences d'évaporation ont été faites pour mieux comprendre la cinétique des réactions gaz-liquide silicaté afin de comprendre le fractionnement chimique et isotopique pendant la formation des chondres. Par les expériences, Fe est montré comme étant l'élément majeur le plus volatil depuis un liquide FCMAS de composition type CI ou type CAI type-B (Hashimoto, 1983 ; Floss et al. . 1996 ; Richter et al. 2011 ; Richter et al., 2002 ; Wang et al., 2001). Si, Mg, Ti, Ca et al. sont ensuite les plus volatils, dans cet ordre. Si et Mg ont le même comportement d'évaporation mais Si s'évapore plus vite en début d'évaporation et Mg plus vite en fin d'évaporation. Al, Ca et Ti ne s'évaporent pas avant les stades finaux de perte de masse vers 2000°C (Hashimoto 1983). Dans le liquide le Fe est dissout sous forme FeO et s'évapore soit sous forme de $\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ soit (plus généralement) en tant que Fe et en laissant l'oxygène dans le résidu, ce dernier mode d'évaporation est dit incongruent. Certaines études se sont intéressées à la volatilisation des majeurs depuis des minéraux. C'est le cas de la forstérite (Mysen et Kushiro 1988; Hashimoto 1990; Wang et al. 1999), qui s'évapore en libérant du Mg, du SiO et de l'O₂ sous forme gazeuse de manière congruente. A l'inverse, pour les solutions solides forstérite-fayalite (Nagahara et Ozawa, 1994 ; Costa et al. 2017 par KEMS) l'évaporation est incongruente avec une évaporation préférentielle du Fe par rapport au Mg. Le plagioclase s'évapore aussi de manière incongruente (Nagahara et Kushiro, 1988) avec une perte de Na plus importante que la perte de Ca.

Les éléments en traces :

Les études expérimentales de volatilité des éléments en traces portent le plus souvent sur les terres rares. Dans l'ensemble les terres rares s'évaporent très peu depuis les liquides silicatés à l'exception du Ce qui s'évapore autant que le Fe (Floss et al., 1996; Wang et al., 2001). Dans les conditions des expériences ce comportement est associé à l'oxydation du Ce₂O₃ en CeO₂. Notsu et al. (1978) ont fait des expériences de chauffe avec un arc DC sur la chondrite Allende CV3 à 2000°C dans l'air et sur le basalte JB-1 par chauffage d'une

résistance en Mo à 0.01 bar et ont mesuré la composition résiduelle après évaporation de Langmuir. Masuda et Tanaka (1979) ont fait des expériences de chauffage sous vide (soit environ $5 \frac{1}{0}^{-8}$ bar) de JB-1 chauffé à environ 2000°C par un filament en W, les mesures sont faites sur les éléments condensés dans un récipient lors de la trempe. Dans les deux études Al, Ca, Ti, Sc et les REE sont réfractaires et s'enrichissent dans le résidu. Masuda et Tanaka (1979) notent que La et particulièrement Eu et Yb sont plus volatils que les autres REE (en accord avec Boynton (1975)). La volatilité des traces a aussi été abordée à travers des expériences d'évaporation séquentielles de mélanges naturels complexes (le plus souvent des météorites). In, Tl, Bi et Cd sont invariablement les plus appauvris (e.g., Bart et al. 1980) et parmi les plus volatils dans la nébuleuse (Lodders, 2003; Schaefer et Fegley, 2010), ce qui correspond à leurs abondances dans les météorites ayant subi du métamorphisme (Wang et Lipschutz, 2005).

La volatilité des REE dans la nébuleuse :

Dans la plupart des processus cosmochimiques la volatilité des terres rares est un des paramètres qu'il faut le plus considérer étant donné les nombreuses condensations et volatilisations qui ont place dans la nébuleuse. Boynton (1975) montrait que la volatilité des terres rares n'était pas une fonction simple de la taille des éléments considérés. Boynton (1975) et Davis et Grossman (1979) ont mis en avant que la formation des spectres de terres rares des inclusions solides est causée par des fractionnements par volatilité en plusieurs étapes. Les évaporations des éléments volatils qui forment un gaz pauvre en réfractaires puis les condensations partielles de ce gaz qui donne un résidu pauvre en volatils et, par héritage, en réfractaires, permettent d'expliquer une bonne partie des spectres naturels dans les inclusions réfractaires. A partir de l'équilibre (1.1), Lipin et McKay (1990) ont estimé les fractions de terres rares en phase solide ou en phase vapeur au sein de la nébuleuse au début, au milieu ou à la fin d'une étape de condensation (voir figure 1.12).

A partir de ces calculs Lipin et McKay arrivent à reproduire, par condensations et évaporations, les formes des diagrammes naturels de terres rares. De la même manière, Lodders et Fegley (1993) arrive à reproduire par le calcul les diagrammes de terres rares naturels dans des conditions plus réductrices. En considérant que les inclusions

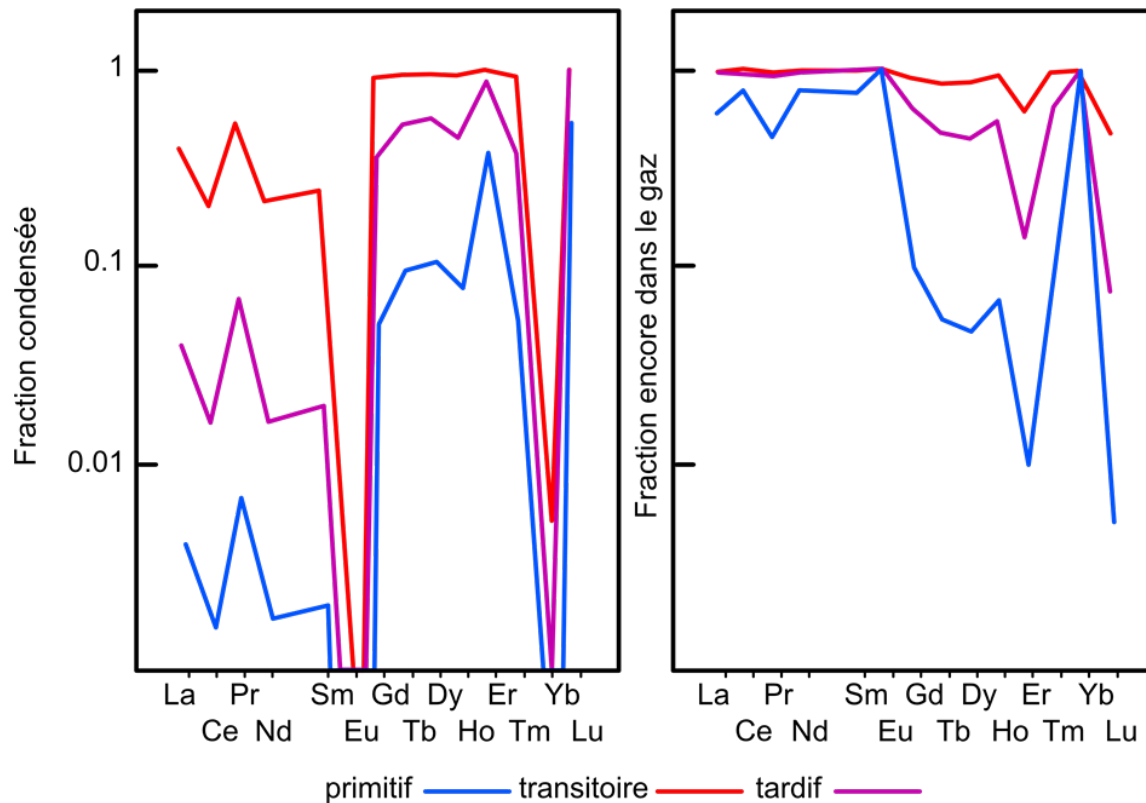


Figure 1.12: Composition en terres de la phase vapeur et de la phase condensée à différentes étapes de la volatilisation/condensation de matériel oxydé riche en terres rares, d'après Lipin et McKay (1990) sur la base de calculs thermodynamiques

réfractaires sont bien des produits directs de la condensation, ces observations montrent que la volatilité des terres rares n'est pas un effet de la taille des ions concernés mais bien de la stabilité des oxydes de terres rares dans la phase vapeur. Dans l'ensemble les terres rares sont réfractaires comme en témoignent les abondances mesurées dans les inclusions qui sont jusqu'à 100 fois supérieures à la CI et témoignent d'une tendance des terres rares à se condenser plus vite que les autres éléments. Eu et Yb sont les terres rares les plus stables en vapeur car leur configuration électronique leur permet aisément d'adopter une valence $2+$ afin de former des monoxydes. Cette différence de comportement est valable en milieu réducteur comme en milieu plus oxydant. A partir des années 1990 quelques séries d'expériences ont été aussi réalisées afin de reproduire le comportement

des terres rares dans la nébuleuse et principalement la forme des spectres de terres rares dans les inclusions réfractaires et ultra-réfractaires. Les études d'Hashimoto (1990), de Davis et Hashimoto (1995), de Floss et al. (1996) et enfin de Wang et al. (1994, 2001) sont des études expérimentales d'évaporation de systèmes riches en terres rares. Tandis que l'expérience de Wang (1994) a été conduite dans des conditions oxydantes, les autres études ont été réalisées dans des conditions de nébuleuse solaire. L'ensemble des expériences arrive à produire, dans le résidu, des spectres plats avec des anomalies négatives en Ce, Pr, Eu et/ou Yb. Pour les systèmes les plus oxydants seuls Pt et Ce présentent des anomalies et pour les plus réducteurs tous les éléments sont appauvris dans les résidus. Ces expériences témoignent de la différence de volatilité entre ces éléments et les autres terres rares selon les conditions redox.

Les isotopes :

Clayton et al., (1988) ont montré que les CAIs peuvent être enrichis en isotopes lourds de Mg et Si tandis que ces fractionnements ne sont pas décrits dans les météorites totales. Humayun et Clayton (1995) ont étudié une grande variété de matériel du Système Solaire afin de rechercher des fractionnements isotopiques en K, qui est classé parmi les éléments volatils. Certains modèles théoriques (Richter et al., 2002; Richter, 2004, Mendybaev et al. 2013) s'attendent à un fractionnement isotopique sous l'effet de la masse conséquent pour Mg, Si, Ca, Ti, K et O lors d'une évaporation à haute température. Par l'expérience de volatilisation de matériel chondritique, un fractionnement dépendant de la masse est observé avec un enrichissement dans les isotopes lourds ((Davis et al., 1990; Wang et al., 1999, 2001; Richter et al., 2002), ce fractionnement est néanmoins plus faible que celui prédit par les modèles thermodynamiques.

Le rôle de la f_{O_2} sur la volatilité :

Tous les modèles et études présentés ci-dessus sont des modèles généralistes de condensation dans le Système Solaire dans des conditions moyennes de la nébuleuse. Dans le cas de notre étude, notre intérêt se porte plus particulièrement sur le comportement des éléments dans des conditions réductrices. Des séquences de condensations ont été proposées par

le calcul et discutées à l'aide d'expériences. Par le calcul, Lodders et Fegley (1993) présentent un modèle de condensation des majeurs et des traces, spécifiquement les terres rares et les actinides, dans des conditions avec un fort C/O (correspondant à une basse f_{O_2}). Dans ces conditions l'oldhamite, l'osbornite (TiN), la niningerite (MgS) ou l'alabandite (MnS) sont des analogues des minéraux réfractaires des milieux oxydants et seront les premiers à condenser. Ainsi, les chondrite à enstatite sont très riches en sulfures de natures variées. De manière expérimentale, Grossman et al. (2008) ont établi que la condensation de ces sulfures s'est faite dans des conditions redox entre IW-8.9 à 1500K et IW-13 à 900K. Compte tenu des températures de condensation des sulfures dans la nébuleuse, la valeur de IW-8.9 est plus adaptée aux chondrites à enstatite. Cette valeur de IW-9 est confirmée par la présence de 1 à 3% de Si dans la phase métallique des chondrites à enstatite. Par l'expérience, Wulf et al. (1995) mettent en avant un effet de la fugacité d'oxygène en étudiant l'évaporation de deux chondrites carbonées (Murchison et Allende) sous une grande gamme de fugacités d'oxygène ($\log f_{O_2}$ entre -16.5 et l'air) et à des températures différentes (de 1050 à 1300°C) à pression atmosphérique. Les expériences de Norris et Wood (2017) ont été faites sur un MORB naturel liquide à 1300°C avec des $\log f_{O_2}$ entre -7 et -13 (FMQ+0.3 à IW-2.3), en utilisant un agitateur en Ni pour équilibrer la phase liquide pendant évaporation. Dans les deux études, la f_{O_2} du gaz (et du liquide silicaté dans Norris et Wood 2017) est contrainte par un flux de CO-CO₂ à l'intérieur du tube du four ce qui diffère des conditions naturelles où la f_{O_2} est plus affectée par le matériel qui dégaze. Ces études montrent que la volatilité des éléments est affectée de manière variable par l'état redox des expériences. Par exemple certains deviennent plus volatils dans des conditions plus oxydantes (Au, As, Re, et Os) tandis que c'est l'inverse pour d'autres (les alcalins, Cu, Zn, Sn, Sb, Pb et Ga). Ces préférences sont liées aux changements d'état d'oxydation des éléments. Le tableau 1.5 présente les ordres d'évaporations déduits de 3 études expérimentales dans des conditions redox différentes.

Le cas des terres rares dans ces conditions :

Alors que les terres rares vont avoir tendance à se concentrer dans l'hibonite, sous forme d'oxydes dans des conditions de la nébuleuse solaire, elles vont plutôt former une solution

Nébuleuse solaire (Lodders, 2003)	Mo<Cr<Mn≈Li<Cu<K≈Ag<Sb≈Ga≈Na<Ge<Rb<Bi≈Pb≈Zn≈Sn<Cd<In<Tl
Évaporation d'un ferrobasalte (Sossi et al, 2016)	Mn<Mo<Cr<Li<Ga≈Na<K<Cu≈Rb<Zn≈Ge<Pb<Ag<Cd
Évaporation d'un MORB (Norris et Wood, 2017)	Cr≈Fa<In<Zn<Cu≈Pb<Sn<Tl≈Ag<Bi<Ge<Cd<Sb

Table 1.5: Ordre d'évaporation des éléments dans trois études expérimentales d'évaporation, d'après Sossi et Fegley (2018)

solide de sulfures dans les oldhamites dans des conditions de haut C/O. Parmi les terres rares, Eu et Yb vont être les plus volatils et vont préférer rester dans le gaz plus longtemps que les autres. Tm et Sm sont aussi légèrement plus volatils tandis que les autres terres rares ne vont pas être fractionnées lors de la condensation dans ces conditions. Depuis un gaz de composition solaire les terres rares légères condensent après les terres rares lourdes et qu'un fractionnement soit observé. Lodders et Fegley (1993) en conclut que le seul moyen d'obtenir un fractionnement lors de la condensation de gaz solaire dans ces conditions est de retirer une oldhamite qui condense à l'équilibre avec un gaz nébulaire très peu de temps après sa condensation. Compte tenu du caractère réfractaire des terres rares et de ce fractionnement il est possible de reproduire des spectres observés naturellement dans les CaS autant par leur forme que leur abondance en terre rare. Ces observations rejoignent celles témoignant d'une volatilité préférentielle du Ce par rapport aux terres rares dans certaines conditions tandis que Eu et Yb sont plus volatils dans d'autres conditions. Soit la constante d'équilibre associée à l'équation (1.1) :

$$K_{Ln} = \frac{a_{LnO_{1.5}}^{solide} \times f_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{LnO}^{solide} \times f_{H_2O}^{\frac{1}{2}}} \quad (1.2)$$

Afin de conserver cet équilibre, lorsque la fugacité d'oxygène augmente, toutes les terres rares, sauf le Ce, ont tendance à devenir plus réfractaires. Lippin et McKay (1990) montrent que cet effet est encore plus fort pour l'Eu et l'Yb. Néanmoins la volatilité de

l'euporium est toujours plus importante que celle des autres lanthanides.

1.3.3 L'origine de ces abondances en terres rares, la formation des oldhamites dans les chondrites à enstatite :

Dans cette section je vais énumérer les différents arguments discutés dans la littérature d'abord en faveur d'une origine ignée puis en faveur d'une origine par condensation des météorites. Nous n'allons pas prendre parti pour l'une ou l'autre des ces origines pour l'instant étant donné que c'est l'un des objectifs du travail de thèse.

L'origine ignée :

Certains auteurs ont proposé une origine ignée pour les oldhamites naturelles. Dans des assemblages minéralogiques propres aux météorites à enstatite, la température de fusion des CaS est abaissée à moins de 1000°C (McCoy 1999). Cette basse température implique que les sulfures ont probablement été fondus et recristallisés. Dickinson et McCoy (1997) proposent que les abondances très importantes de terres rares dans les CaS naturels soient dues à la cristallisation depuis un magma évolué. L'un des arguments pour une telle origine est présenté par Weisberg et Kimura (2012) qui considèrent qu'une origine par condensation ne semble pas possible compte tenu de la faible abondance de C présolaire, la rareté de condensats collatéraux de ces CaS (carbures de silice ou de titane) et la présence d'autant de CAIs dans ces chondrites que dans les autres chondrites. D'autres rejoignent aussi l'idée d'un milieu moins réducteur en montrant la présence de silicates qui contiennent du FeO (Lusby 1987, Weisberg et al. 1994, Weisberg et al. 2011) avec le même réservoir isotopique que la chondrite hôte (Weisberg 2011). Les sulfures auraient pu se former par sulfurisation d'un matériel plus oxydé sous l'effet d'un réservoir gazeux riche en S (Fleet et McRae 1987, Lehner et al. 2013). Cette idée serait en accord avec les observations de chondres riches en S mis en avant par Piani et al. (2013). La présence d'anomalies positives en Eu et Yb est aussi un argument en faveur d'une origine ignée, en effet, si l'on considère un condensat il ne devrait pas être enrichi en éléments plus volatils. Il est proposé que Eu et Yb cristallisent après un premier résidu appauvri en REE, comme les CAIs du groupe IV. Un autre argument est la température

de fusion des CaS. A ces arguments s'ajoutent aussi les comparaisons aux autres phases minérales présentes dans les météorites et des arguments texturaux :

- les oldhamites et les enstatites, dont la composition est influencée par celle des inclusions vitreuses, présentent des spectres en miroir (Hsu et Crozaz 1995)
- les anomalies sont dues au métamorphisme du plagioclase qui redistribue les REE et les incorpore dans les oldhamites durant le passage d'EH 3 à EH 4 (Grossman et Wasson; 1985)
- certaines textures ignées dans les CaS (Norton County Aubrite) montrent une relation possible entre les CaS et les diopsides, avec deux générations de sulfures (Dickinson 1991)
- les spectres uniformes des EL6 sont dus à un équilibre avec les silicates dû à un métamorphisme prolongé (Floss et Crozaz, 1993)
- certains gros cristaux de CaS (2cm) décrits dans des échantillons naturels sont très homogènes et semblent avoir été fondus (Whealock et al. 1994)

1.3.4 L'origine par condensation:

D'autres études ont mis en avant des arguments en faveur d'une origine des CaS par condensation. Le premier est la minéralogie réduite des EC qui suggère qu'elles proviennent de la condensation dans des conditions réductrices. Ce changement de condition redox va affecter le comportement des éléments sans nécessiter une sulfurisation des phases déjà condensées :

- Les sulfures deviennent les condensats premiers quand on augmente C/O
- La sulfurisation ne fournirait pas assez de CaS par rapport aux quantités observées dans les EC
- La sulfurisation nécessite 10^5 fois plus de Ni qu'il n'y en a dans la nébuleuse
- Il n'y a pas assez de REE dans les phases sulfurisées pour expliquer les abondances naturelles

- Les spectres des fassaites sont trop différents de ceux des CaS
- Les minéralogies attendues de la sulfurisation des CaS ne sont pas observées dans les EC.

Afin de reproduire les anomalies et les phases observées dans les chondrites à enstatite naturelles il est nécessaire de considérer des conditions réductrices de formation. Une augmentation du C/O dans la nébuleuse notamment par appauvrissement en oxygène (perte de roches et/ou d'eau) ne semble pas acceptable car elle impliquerait que tous les matériaux chondritiques enregistrent cet appauvrissement (Grossman et al.; 2008). Un haut C/O est possible si la condensation se fait dans le Système Solaire très interne sous l'effet de conditions locales très différentes de la nébuleuse moyenne, sans eau ou bien avec un ajout de poussières enrichies en C (Ebel et al. 2011). Piani et al. (2012) propose que la cristallisation partielle de silicates depuis la nébuleuse pourrait consommer l'oxygène de la nébuleuse et ainsi abaisser la f_{O_2} , les condensats suivants seraient ainsi ceux attendus en milieu réducteur. L'origine ignée par fusion ou métamorphisme n'est pas non plus soutenue par les expériences. Les partages sulfure-silicate expérimentaux dépassent rarement 5, et encore plus rarement 20, ces valeurs sont beaucoup trop faibles par rapport aux abondances naturelles et nécessitent une cristallisation très tardive à partir d'un liquide extrêmement enrichi en terres rares (Dickinson et McCoy 1997 ; Lodders 1996, Jones et Boynton 1983).

Chapitre 2

Méthodes

2.1 Matériel de départ :

Les expériences ont été faites à partir de matériel chondritique naturel provenant de la chondrite Hvittis (EL6) dont la composition est donnée dans le tableau 2.1. Cette météorite avait déjà été utilisée avec succès par Cartier (2014) afin de travailler dans un système chondritique adapté à l'étude du Système Solaire primitif et des systèmes planétaires précoces et en utilisant un système naturellement réduit et équilibré pour mieux contraindre les conditions des expériences.

Pour le besoin des expériences la météorite a été broyée et dopée à entre 250 et 1000 ppm de chacune des 14 terres rares en utilisant des solutions d'oxydes. L'objectif de ce dopage est d'augmenter la précision des mesures sans affecter le comportement des éléments en restant dans le domaine des grandes dilutions. Des poudres de verre silicaté CMAS (CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂) et de sulfures de calcium et de fer provenant du commerce ont aussi été dopées dans les mêmes proportions afin de servir de témoins. Différentes compositions ont été étudiées durant ce travail : un mélange (50/50) de chondrite à enstatite (Hvittis) enrichie en terres rares et de FeS non dopé, un mélange (50/50) de chondrite à enstatite (Hvittis) enrichie en terres rares et de CaS non dopé, la chondrite à enstatite (Hvittis) seule enrichie en terres rares, le verre CMAS (CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂) enrichi en terres rares et les poudres de sulfures de calcium ou de fer dopées

Table 2.1: Composition de la chondrite Hvittis, d'après Rubin(1983)

Élément	wt%
SiO ₂	42.1
MgO	25.5
Al ₂ O ₃	1.27
CaO	0.89
Na ₂ O	0.47
K ₂ O	0.04
Fe	25.9
Ni	1.67
Co	0.13
S	2.06
Cr	0.21
Mn	0.12
Ti	0.02
P	0.11
C	0.4
N	0.03
Total	100.92

en terres rares. Afin de vérifier les dopages, les poudres ont été dissoutes dans de l'acide fluorhydrique et les solutions ont été analysées à l'ICP-MS. La méthode de l'ICP-MS en mode solution est présentée dans la suite du Chapitre et les concentrations en terres rares dans les poudres de départ sont données dans le tableau 2.2, ci-dessous.

Table 2.2: Dopage en terres rares des différentes poudres de départ utilisées dans les expériences, les données ont été obtenues en dissolvant les poudres à l'acide et en analysant la solution à l'ICP-MS

	CaS	FeS	Hvittis	EC+ CaS	EC + FeS	CMAS	FeS dopé	CaS dopé
La	19,0	0,0	193,8	128,8	142,5	763,7	1600,0	1545,3
Ce	0,3	0,0	205,6	133,2	150,3	798,0	1598,0	1541,2
Pr	0,1	0,0	189,8	120,6	139,9	757,8	1590,5	1528,7
Nd	0,0	0,0	208,0	133,4	142,7	827,5	1596,5	1546,0
Sm	0,0	0,0	212,0	126,7	146,4	825,8	1534,9	1526,3
Eu	7,5	0,0	205,1	134,7	152,6	810,4	1562,8	1536,7
Tb	0,0	0,0	198,8	126,1	145,1	779,4	1627,4	1586,3
Gd	0,1	0,0	216,9	138,0	158,9	824,1	1594,5	1546,1
Dy	0,4	0,0	226,5	142,8	166,7	850,2	1602,8	1551,8
Ho	0,0	0,0	208,8	130,6	153,9	782,5	1642,1	1549,2
Er	0,0	0,0	223,0	139,9	165,6	834,5	1663,0	1585,5
Tm	0,0	0,0	207,7	127,7	152,5	792,5	1654,7	1579,2
Yb	0,6	0,0	226,2	139,1	165,5	850,2	1678,9	1597,4
Lu	0,2	0,0	211,7	126,7	154,6	804,8	1683,8	1626,2

2.2 Le four

Toutes les expériences ont été réalisées au LMV dans un four 1 atm à axe vertical. L'élément chauffant est composé de six épingles en Super-Khantal (MoSi) et la température est estimée à l'aide d'un thermocouple Pt Rh60-Pt Rh 30 qui se trouve dans la canne porte-échantillon. Avant les expériences le thermocouple est utilisé afin d'estimer la profondeur de la zone chaude du four et le gradient thermique au sein du four. La température obtenue est précise à ± 1.5 °C sur 2cm (Soulard, 1992). Les composants externes du four sont refroidis par un circuit d'eau. L'atmosphère à l'intérieur du four peut être contrôlée en injectant un mélange de gaz bien que la majorité des expériences aient été faites en atmosphère normale. Un schéma du four et du gradient au sein du four est présenté dans la figure 2.1.

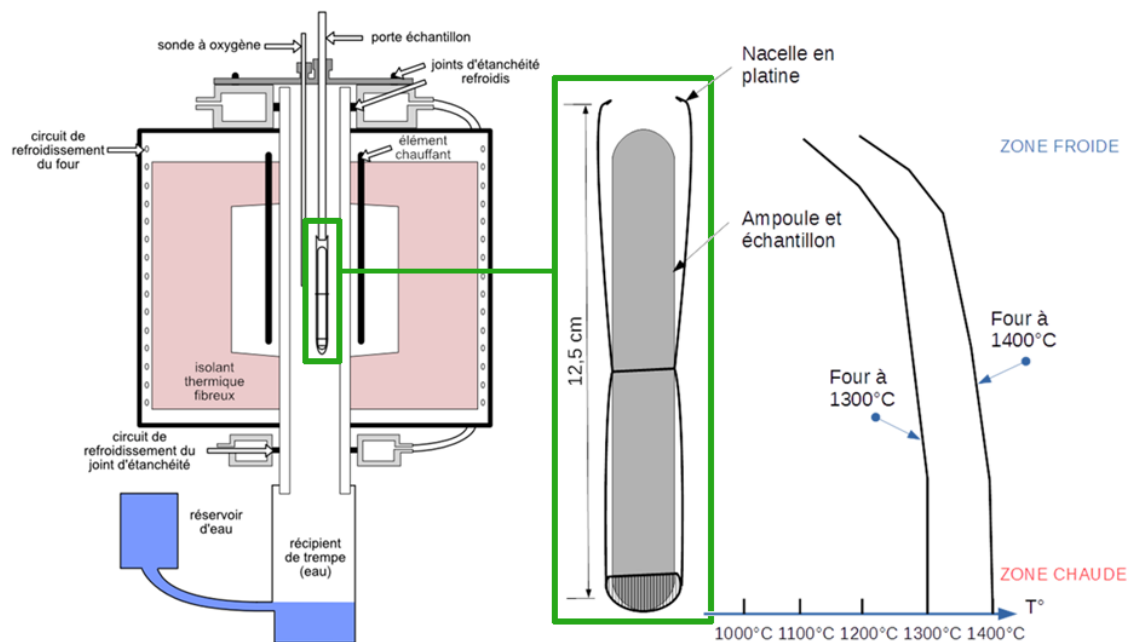


Figure 2.1: Schéma du four et de ses composants, la zone de suspension des expériences est présentée ainsi que le gradient thermique dans le four

2.3 Préparation des charges :

Les mélanges de poudres de départ ont été placés séparément dans différents creusets en graphite. Le graphite a été choisi car il ne réagissait pas avec la poudre. Il a été utilisé afin de restreindre le contact entre les mélanges de poudres et la paroi du verre en silice. Par ailleurs le graphite est aussi utilisé pour contraindre les conditions redox des échantillons autour du tampon C-CO (IW-6 environ). Le diamètre externe des creusets est de 3.5 mm et le diamètre interne des creusets de 1.5 mm, certains creusets plus grands (dimensions) ont été utilisés pour les expériences de sulfures dopés. Les creusets ont été placés dans des tubes en silice pure réfractaire. Les tubes ont été lavés au préalable et placés en étuve à plus de 100°C afin de les garder secs. Les tubes ont été choisis épais afin d'éviter des problèmes de rupture à haute température. Ils ont un diamètre externe de 8 mm et une paroi épaisse de 1.5mm pour une longueur de 9 à 11 cm. Certains tubes plus grands, jusqu'à 20cm de long pour plus de 1cm de diamètre ont été utilisés pour les expériences de sulfures purs dopés et pour la synthèse de standards destinés aux analyses XANES. Comme ces synthèses n'ont pas été concluantes les résultats de ces expériences ne sont pas présentés par la suite. Après avoir glissé les creusets au fond des tubes en silice ceux-ci ont été évacués entre 10^{-4} et 10^{-7} atm à l'aide d'une pompe reliée à un système de verrerie. Avant de pomper les tubes, il est nécessaire d'évacuer la ligne de pompage durant plusieurs jours. Pendant l'évacuation, la base des tubes, où se trouvent les creusets, a été chauffée à 200°C à l'aide d'un pistolet à chaleur. Le but de cette manœuvre est d'évacuer les volatils (principalement l'eau) qui sont présents dans la poudre. Le chauffage a été fait en tapotant la base des tubes afin d'éviter la formation de bulles qui auraient pu éclabousser la paroi des tubes en éclatant. Une fois une pression de 10^{-4} atm atteinte de cette manière, la pompe tourne ensuite à plein régime pendant quelques heures à quelques jours jusqu'à atteindre la pression souhaitée. La pression est directement mesurée à la sortie du système de verrerie. Les tubes sont enfin soudés tout en maintenant le pompage. La soudure se fait à l'aide d'une torche à environ 1800°C, en chauffant progressivement le verre pour l'affaiblir sans le rompre. Sous l'effet de la différence de pression le tube va se rétracter jusqu'à se sceller de lui-même. Le système de verrerie nous permet d'évacuer jusqu'à 6 tubes simultanément. Les opérations de

pompage et de soudure ont été réalisées au LMV-Saint-Etienne.

2.4 Déroulement d'une expérience :

Avant chaque série d'expériences la température à différentes profondeurs dans le four a été mesurée à l'aide du thermocouple dans la canne afin de contraindre la température aux différentes profondeurs du four. Afin de réaliser des expériences à 1400 ou 1300°C les mesures nous montrent qu'il faut fixer une température de consigne 120°C au-dessus de la température voulue. Les données du gradient de température au sein du four sont données dans la figure 2.2. Les tubes évacués sont ensuite suspendus aux cannes céramiques à l'aide d'un panier tressé de fils de platine attaché par deux fils de platine d'une longueur adéquate afin que le creuset de graphite soit situé au niveau de la zone chaude du four. Un maillage de platine entoure le tube afin de le garder vertical durant l'expérience. La température de consigne de départ est de 700°C à l'insertion de l'échantillon dans le four et elle est augmentée progressivement toutes les quinze minutes par paliers de 150°C à 50°C jusqu'à atteindre la température de consigne souhaitée. Ce processus permet d'éviter que le verre ne se brise en l'introduisant directement dans le four à haute température. Pour estimer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre à 1400°C, les lois de diffusion arrhéniennes et le calcul de distance caractéristique de diffusion sont utilisés : soit « D » le coefficient de diffusion et « x » la distance caractéristique de diffusion.

$$x = \sqrt{Dt} \quad (2.1)$$

On considère que le matériel chondritique est comparable à un basalte, ainsi à 1400°C :

$$D = 10^{-10} \text{ à } 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

D'après les dimensions des creusets la distance caractéristique de diffusion, X, est aux alentours de 1 mm (10^{-3} m). Ainsi le temps "t" est entre

$$0.001^2 = 10 \times 10^{-10} \times t \quad (2.2)$$

et,

$$0.001^2 = 10 \times 10^{-12} \times t \quad (2.3)$$

alors:

$$1\ 000\ \text{secondes} < t < 100\ 000\ \text{secondes}$$

Les expériences doivent donc au moins durer 20 minutes afin que tout le matériel soit homogénéisé. Ainsi toutes les poudres ont été chauffées aux deux températures durant 1h à une semaine. Les expériences ont été interrompues en figeant les tubes à l'air à température ambiante. Bien que le four permette une interruption par une trempe dans l'eau, nous avons préféré éviter le contact entre les échantillons et l'eau afin de protéger les sulfures et les potentiels dépôts sur les parois des tubes. A la sortie les tubes sont incandescents principalement dans la zone où se trouve le creuset en graphite. Très rapidement les tubes se craquèlent et s'opacifient tandis que des dépôts deviennent de plus en plus visibles sur les parois internes. Certains tubes cèdent lors de leur refroidissement au niveau de la zone qui a été soumise aux températures les plus extrêmes. La description des tubes à la sortie du four sera abordée plus loin dans le Chapitre 7.

2.5 Préparation des échantillons pour l'analyse :

Après la sortie du four il a fallu séparer les différentes parties analysables dans chaque échantillon pour les préparer aux différentes analyses. Tout d'abord, les tubes qui n'ont pas cédé lors de leur refroidissement ont été ouverts à 2 centimètres de leur extrémité inférieure à l'aide d'une scie. Une fois les tubes ouverts les creusets en graphite ont été récupérés et mis en résine. Les plots de résine ont été polis jusqu'à $\frac{1}{4}$ de μm en utilisant des solutions diamantées. Afin d'éviter de perdre les sulfures nous n'avons pas utilisé de solutions à l'eau en tant que lubrifiants mais plutôt de l'éthanol pur ou des solutions à base d'alcool (Marque). Nous n'avons pas non plus poli à sec car les sulfures de calcium sont des phases très tendres qui auraient été arrachées par un polissage trop brutal.



Figure 2.2: Photographie d'un tube dans sa nacelle de platine après la sortie du four, on peut voir que le verre est blanchi dans la zone basse et présente des dépôts sombres vers le haut

2.6 Analyse des dépôts :

Les tubes ont, tout d'abord, été découpés en 5 fractions d'environ 2cm de long numérotées de 1 à 5 de bas en haut du tube. Pour chaque portion de tube un petit fragment est extrait et conservé afin de l'observer au MEB. Ces fragments ont été fixés sur un support de manière à être le plus horizontaux possible. Nous avons voulu analyser les dépôts

présents sur les parois internes du tube à l'aide de l'ICP-MS en mode solution. Il fallait donc extraire ces dépôts de la paroi pour pouvoir les dissoudre dans une solution acide. Plusieurs méthodes d'extractions ont été envisagées :

- Une extraction mécanique en grattant les dépôts manuellement. Cette méthode aurait nécessité un moyen de détacher les dépôts les plus solides sans risquer de les contaminer. Le risque est soit de contaminer le dépôt avec le grattoir, soit de le contaminer en grattant une partie du tube en verre affaibli par le passage au four. De plus, la masse extraite ainsi aurait été beaucoup trop faible pour être isolée physiquement et pesée.
- Une extraction mécanique en utilisant une cuve à ultrasons. Le principe de cette méthode d'extraction est d'agiter le tube contenant les dépôts dans la cuve à ultrasons afin de les décrocher. L'avantage de cette méthode est qu'on ne risque pas de contaminer le dépôt à cause du grattoir, néanmoins elle accroît le risque de contamination mécanique par le tube en verre notamment par ses parois externes, plus sales. Ce risque est d'autant plus important que le tube a été fragilisé par son passage au four.
- Une extraction chimique en lessivant l'intérieur du tube avec une solution d'acide nitrique. Pour pallier aux risques d'échantillonnage de l'extérieur sale des tubes il convient ici aussi de nettoyer l'extérieur des tubes. L'avantage de cette méthode est que la poudre que l'on cherche à étudier est directement mise en solution prête à passer à l'ICP-MS.

Nous avons finalement opté pour la dernière méthode. La seconde méthode est sûrement idéale pour récupérer le maximum de matière mais elle présente beaucoup trop de risques de rupture des tubes. Nous avons donc opté pour une méthode chimique qui nous permet, en sélectionnant les bons acides, de ne pas attaquer les silicates afin de limiter la contamination par le tube. De plus la méthode mécanique nécessite beaucoup de matériel et de manipulations qui accroissent les risques de contamination. L'avantage d'une méthode chimique humide est qu'elle permet de passer directement les dépôts récupérés en solution.

Chaque portion de tube a ensuite été lavée minutieusement à l'extérieur à l'aide de la solution d'acide chloridrique dilué (0.5 N) puis déposé au fond d'un bécher en téflon. Généralement la solution de reprise utilisée pour l'ICP-MS est une solution d'acide nitrique et fluorhydrique. Comme nous ne souhaitons pas attaquer les tubes de silice lors du lessivage nous n'avons pas pu utiliser d'acide fluorhydrique, c'est donc une solution d'acide nitrique à 0.5 N qui a été utilisée. En faisant ce choix nous sommes conscients que la partie silicatée des dépôts n'est pas lessivée. Nous concentrons donc notre étude sur l'analyse des dépôts non silicatés. On procède à un remplissage de chacun des béchers en pesant la quantité d'acide ajouté à l'ensemble. Puis les béchers sont refermés et chauffés à 70°C pendant une nuit à plus d'une semaine pour créer un mouvement de convection et favoriser l'attaque des dépôts. Les contenus des béchers sont ensuite versés dans les piluliers pour être analysés à l'ICP-MS. Dans le cas des expériences avec les poudres de sulfures ou de chondrites avec sulfures ajoutés, le lessivât dégage une odeur de soufre. Comme elle est destinée à être analysée à l'ICP-MS il ne faut pas qu'elle soit trop chargée afin de préserver la machine mais il faut néanmoins qu'elle soit assez concentrée afin d'être au-dessus des limites de détection. La solution est donc diluée par 2. Une partie de la solution initiale d'acide nitrique est conservée pour faire le blanc des analyses ICP. Le protocole de lessivage est détaillé dans la figure 2.3.

2.7 Analyse des échantillons expérimentaux

2.7.1 Microsonde électronique :

L'identification des différentes phases, de leurs relations et l'obtention de leur composition en éléments majeurs a été faite à l'aide de la microsonde électronique CAMECA SX100 du LMV. Des compléments ont été obtenus avec la Sx100 et Sx-Five-Tactis récemment installée. L'analyse par microsonde électronique est une technique d'analyse in situ non destructive qui permet d'analyser la composition de volumes de l'ordre du micromètre cube avec une sensibilité qui peut descendre jusqu'à 100 ppm. Un canon produit un faisceau électronique en chauffant un filament à l'aide d'un courant. Ce faisceau est accéléré et focalisé par une série de lentilles pour aller heurter l'échantillon. Au contact

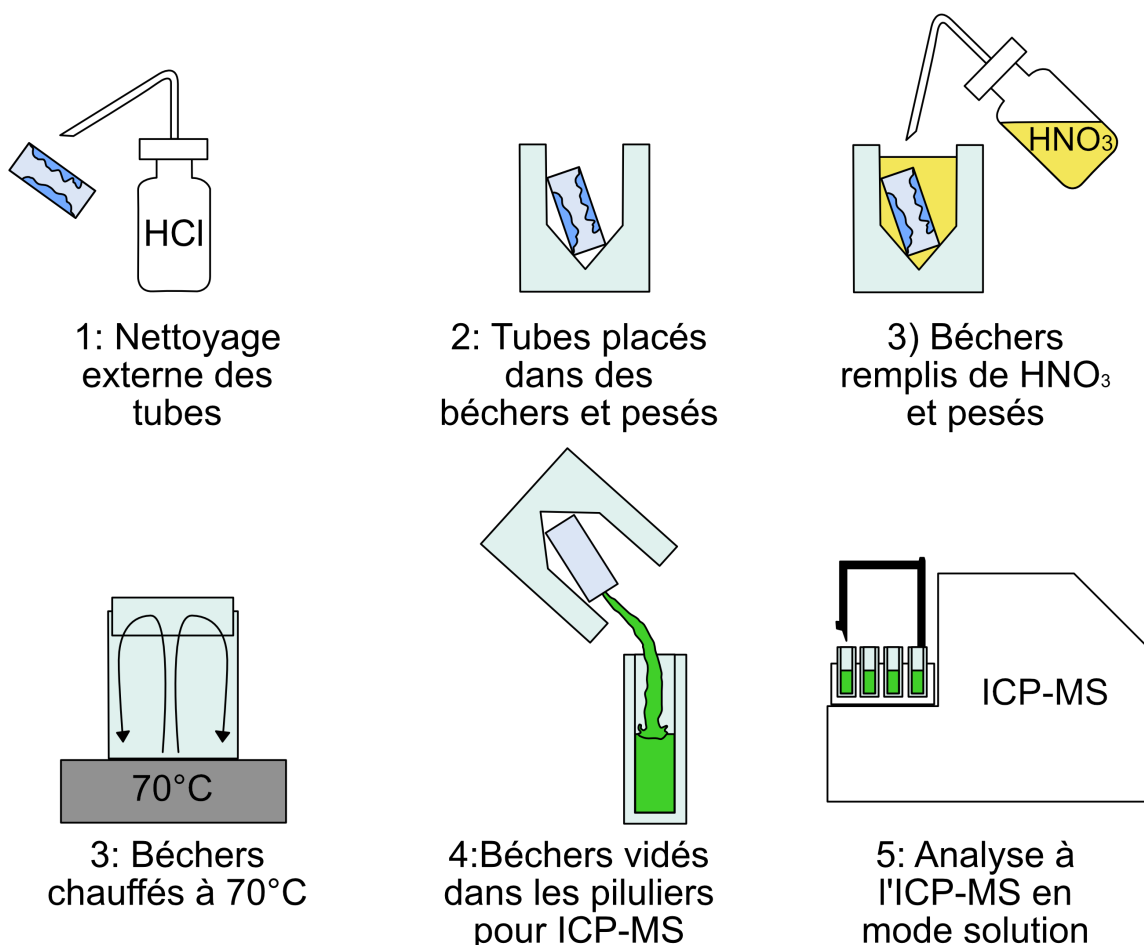


Figure 2.3: Protocole de lessivage des dépôts condensés sur les parois des tubes en silice

avec l'échantillon, le faisceau produit des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X. La longueur d'onde d'émission est caractéristique de l'atome excité et l'intensité de l'émission est dépendante de la concentration de l'élément considéré. L'analyse de ces rayons X par des spectromètres à rayons X (WDS, dispersion de longueur d'onde) renseigne sur la nature de la matière. La microsonde utilisée est équipée de quatre de ces spectromètres. Cette technique analytique a été appliquée à tous les résidus mis en résine. Les analyses ont été faites à 15 kV avec un courant d'impact de 15 nA. Le faisceau était en mode ponctuel sur les cristaux et métaux et élargi à $10\mu\text{m}$ pour les analyses des verres. Des oxydes ou silicates naturels ont servi de standards pour les

phases silicatées tandis que des sulfures (pyrite) et des métaux ont servi de standards pour respectivement les sulfures et les métaux. L'idée est d'utiliser des standards les plus proches possibles de la matrice pour minimiser les erreurs. Selon la phase analysée trois méthodes différentes ont pu être utilisées avec des éléments différents selon chaque méthode. Pour les sulfures : Mg, Al, Si, S, Ca, Fe, Ti, Mn, Ni, Na, Cr ; pour les silicates : Mg, Al, Si, S, Ca, Fe, Ti, Mn, Ni, Na, K ; et pour les métaux Mg, Si, S, Fe, Mn, Ni. Peu importe la méthode les éléments ont toujours été analysés pendant 10 secondes. L'oxygène dans les silicates a été estimé par stœchiométrie et dans l'ensemble le carbone dans les phases métalliques a été calculé par différence bien qu'il ait aussi été analysé pour quelques échantillons. Pour être analysés à la microsonde électronique les plots doivent être métallisés. En effet, l'interaction entre les électrons et la matière amène à des accumulations de charge à la surface des échantillons. Dans notre cas, les échantillons ne sont pas assez conducteurs et ces charges ne seraient pas évacuées ce qui aurait pour effet de déformer le faisceau d'électrons. Il a donc fallu les recouvrir d'une fine couche de carbone afin qu'ils deviennent conducteurs. Il était nécessaire d'avoir une surface parfaitement polie afin que la métallisation soit parfaite et pour éviter les effets de surface sur le déplacement des électrons. Lors des sessions d'analyse à la microsonde il est possible d'obtenir des images des échantillons observés. En plus de l'analyse chimique des différentes phases une cartographie chimique a été réalisée à la microsonde sur 4 éléments (Fe, S, Si et Ni). La cartographie prend une nuit complète à être faite et nous a permis d'appréhender les gradients chimiques à la frontière entre les sulfures et les silicates ou les métaux.

2.7.2 Microscope électronique à balayage:

Le microscope électronique à balayage du LMV (JEOL 5910 LV) a été utilisé principalement pour l'imagerie des échantillons de chaque type. Tout comme pour la microsonde, un faisceau d'électrons vient impacter et exciter l'échantillon et produire des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X. A chacune de ces interactions correspond un détecteur qui convertit ces informations en un signal électrique. L'analyse des électrons rétrodiffusés permet d'obtenir une image dont le contraste est directement

influencé par la composition de l'échantillon. Les éléments les plus lourds vont produire une image plus claire. Ici aussi, afin d'éviter l'accumulation d'électrons qui risquent de dévier le faisceau, il est nécessaire de métalliser les échantillons avant leur passage au MEB. Afin d'avoir une analyse et une observation de meilleure qualité il est aussi nécessaire d'avoir des échantillons le plus plats et polis possible. Pour optimiser la métallisation mais aussi car une surface mal polie est susceptible de réagir plusieurs fois avec les électrons qu'elle génère. Comme précisé précédemment, le MEB a aussi été utilisé pour l'imagerie et l'analyse chimique des dépôts sur les parois internes des tubes. Dans ce cas-là nous avons sélectionné les fragments de tubes les plus plats possibles mais nous ne les avons pas polis afin d'éviter d'endommager les dépôts. Nous avons donc métallisé les fragments tels quels. Le MEB du LMV est équipé d'un détecteur EDS qui nous a permis d'obtenir une analyse qualitative de la composition chimique des grains déposés sur les parois.

2.7.3 ICP-MS:

La spectrométrie de masse est une technique analytique de séparation, identification et quantification des éléments (isotopes) d'un échantillon en fonction de leur masse. Dans le cadre de l'ICP, la matière est envoyée dans un spectromètre de masse sous forme d'ions positifs, générés par une torche à plasma. L'ICP-MS est une technique destructive qui nécessite la consommation d'une partie de l'échantillon. La matière est conduite dans une torche à plasma d'argon (environ 8000°C) à l'aide d'un flux de gaz plasmagène afin d'être vaporisée, atomisée et ionisée. Le faisceau d'ions excités par la torche plasma est accéléré par un ensemble de lentilles ioniques (électrostatiques) qui permettent de le diriger vers un analyseur quadripolaire. Les quatre pôles sont divisés en paires opposées qui sont soumises à des courants différents afin de faire varier le champ électromagnétique. De cette manière, en sélectionnant les bons courants on sépare les ions les uns des autres en fonction de leur masse atomique, de leur charge électrique et de leur énergie cinétique. La détection est faite grâce à un multiplicateur d'électrons à dynodes. En sortant du quadripôle, chaque ion positif en heurtant la surface de la dynode va provoquer l'émission d'électrons secondaires qui en touchant la paroi de la seconde dynode génèrent un effet

boule de neige. Pour chaque ion une centaine d'électrons sortent du système de dynodes. Le nombre de coups générés par ces électrons est mesuré, ce nombre de coup est ensuite converti en concentration à partir de la calibration externe et interne. La technique permet d'analyser de nombreux éléments (traces et des ultra-traces) simultanément et d'être très sensible (analyse sans problème des éléments au niveau du ppt) avec une incertitude assez faible (de l'ordre du pourcent). Pour cette étude deux types d'analyses ICP-MS ont été réalisées : L'ICP-MS par ablation laser a été appliquée à l'analyse des compositions des résidus dans les plots en résine qui ont préalablement été étudiés par la microsonde électronique et au MEB. Cette méthode consiste en l'ablation d'une partie de l'échantillon par un laser pulsé. Afin d'optimiser la qualité du signal, des tailles de spot et des fréquences d'impact des spots différentes ont été utilisées entre les différents échantillons et les différentes phases. Les diamètres des spots varient de 10 à 33 μm tandis que les fréquences varient de 1 à 4Hz. Pour les analyses sur les sulfures il a été nécessaire de diminuer la puissance du laser de 3mJ à 2mJ pour ne pas traverser les sulfures trop vite. Cette solution a permis d'analyser les sulfures assez longtemps pour avoir une information exploitable sans être contaminé par d'autres phases. Trois standards externes de verres ont été utilisés pour ces analyses : deux verres artificiels et un basalte naturel BCR fondu pour être homogène. A partir des concentrations connues de ces standards et des échantillons en éléments majeurs (celles des échantillons ont été mesurées à la microsonde) on normalise les valeurs comptées à l'ICP-MS. L'élément choisi est le standard interne qui sera différent selon la phase analysée : - Mg pour les pyroxènes - Ca pour les oldhamites - Fe pour les métaux et les troilites Le traitement des données brutes a été fait à l'aide du logiciel Glitter. En renseignant le logiciel sur les compositions du standard externe (GSD pour le Fe et le FeS et NIST 610 pour les autres phases) il pourra estimer le rapport nombre de coups/concentration pour chaque élément. Alors que l'intensité du signal est principalement dépendante de l'élément considéré cette intensité est aussi dépendante de l'environnement chimique de l'atome, notamment la concentration des autres atomes. Cette influence est ce qu'on appelle les effets de matrice. Différentes intensités de signaux entre deux phases différentes ne signifient pas nécessairement une concentration différente. Dans notre cas on considère que ces effets de matrice sont comparables dans les standards et dans les échantillons, les rapports

coups/concentration sont les mêmes entre le standard externe et l'échantillon. Pour obtenir les concentrations en traces il faut aussi renseigner le logiciel sur la concentration en l'élément choisi comme standard interne. A partir du nombre de coups mesurés, le logiciel estime les concentrations en traces dans les échantillons. Comme expliqué plus haut, le faisceau traverse parfois la phase attaquée (le plus souvent pour les cristaux), le signal reçu est alors celui de la nouvelle phase que l'on traverse. Le logiciel Glitter permet d'isoler une partie de signal pour éliminer la partie contaminée et sélection le signal qui semble le plus adapté. Les deux autres standards externes NIST 612 et BCR sont utilisés pour vérifier l'étalonnage de la machine tout au long des séances d'analyse. Les dépôts de la phase vapeur ont été analysés à l'ICP-MS en mode solution. Plutôt que de procéder à une ablation sur la surface, les échantillons ont été mis en solution selon la méthode décrite précédemment. Cette solution est introduite dans une chambre de vaporisation par le biais d'une pompe péristaltique. Un nébuliseur va ensuite pulvériser la solution sur le plasma de manière à projeter un aérosol composé de fines gouttelettes (quelques μm). En contact avec le plasma la matière sera ensuite vaporisée, atomisée et ionisée. Lors de leur transport dans l'ICP-MS, les ions légers ont tendance à former des ions polyatomiques ce qui peut venir perturber les analyses autour des masses plus lourdes. Pour éviter ce comportement pour les éléments légers (masse/charge de 20 à 80) on peut injecter de l'hélium entre la lentille et le quadripôle. L'hélium va générer des collisions qui vont limiter la formation des ions polyatomiques. Néanmoins, cette méthode va réduire la quantité de signal reçue. Étant donné que l'on ne connaît pas la concentration des dépôts en éléments majeurs, il était impossible de choisir un standard interne. De cette manière on ne peut qu'estimer la concentration de la solution étudiée et pas celle du dépôt lessivé. On accède ainsi à la quantité d'élément présente dans le dépôt. Une solution synthétique CMS concentrée à 10ppb en chaque élément a été choisie comme standard externe tandis que la solution d'acide nitrique diluée utilisée pour le lessivage a servi pour mesurer le bruit de fond des analyses. Le traitement des données a été fait manuellement et sera abordé plus loin dans le Chapitre 7.

2.7.4 Spectroscopie d'absorption de rayons X:

Après l'analyse des compositions en terres rares dans les sulfures des plots en résine nous avons pu obtenir deux sessions de faisceau à l'European Synchrotron Radiation Facility à Grenoble. L'objectif de ces deux sessions était l'analyse XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure ou Spectroscopie de structure près du seuil d'absorption de rayons X) afin de déterminer l'état de valence de l'ytterbium et du samarium dans les expériences avec le mélange de poudre de météorite et de CaS.

Lorsqu'un rayon X frappe la matière, l'énergie qu'il apporte est absorbée par l'atome et permet de faire migrer un électron d'une couche inférieure à une couche supérieure. Ce phénomène est associé à un saut d'absorption qui définit les différentes raies d'absorption d'un élément. Les énergies d'absorption de rayons X sont propres aux éléments et à leur environnement et informent donc sur la composition des échantillons mais aussi l'état de valence des éléments qui les composent. Pour réaliser des analyses XANES un faisceau de photon est envoyé sur les échantillons en contrôlant et en faisant varier l'énergie incidente autour de l'énergie du seuil d'absorption de l'élément voulu. Le but est de provoquer l'absorption du photon en regardant à quelle énergie le saut d'absorption se situe. Ces analyses permettent d'obtenir des spectres de l'absorption en fonction de l'énergie du rayon incident. Quand l'énergie du photon est plus faible que le seuil, l'absorption est faible, c'est le préseuil. Alors que l'énergie augmente, l'absorption va croître très rapidement aux abords du seuil et va atteindre un maximum, la raie blanche qui correspond à l'emplacement de la raie d'absorption observée. C'est la position de cette raie blanche qui informe sur la nature de la matière et notamment, dans le cas du XANES, la valence de l'atome observé. Afin de calibrer la position des raies d'absorption il est nécessaire d'utiliser des standards externes de composition connue. Les données sur l'ytterbium ont été obtenues sur la ligne BM 23 en utilisant le microfaisceau en mode réflexion ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$). L'énergie a été scannée entre 8.85 keV et 9.05 keV. Les énergies d'absorption ont été calibrées sur une feuille d' Yb_0 métal (Goodfellow) pour l'état Yb, des poudres commerciales de YbI_2 (Sigma Aldrich) pour l'état divalent et de Yb_2O_3 (Sigma Aldrich) pour l'état trivalent. Un cristal d'apatite naturelle a aussi servi de standard secondaire. Les données sur le samarium ont été obtenues sur la ligne CRG

BM 16 FAME-UHD. Ici la taille du faisceau était beaucoup plus large $100 \mu\text{m} \times 300$. Sur cette ligne les cristaux analyseurs permettent d'avoir néanmoins une très forte résolution spectrale (high-energy-resolution fluorescence detection or HERFD-XANES, Hazemann (2009); Proux (2017)). Une telle précision permet de séparer le signal de la raie L3 du Sm ($\approx 6.716\text{keV}$) de celui de la raie L1 du Nd ($\approx 6.722\text{keV}$). L'énergie a été scannée entre 6.70 keV et 6.74 keV. Pour calibrer l'énergie de la raie L3 du Sm0, des feuilles de Sm métallique ont été utilisées (Goodfellow). Des poudres commerciales de SmI2 et Sm2O3 (Sigma Aldrich) ont servi de références pour les états de valence 2+ et 3+ respectivement. Les analyses de standards en poudre ont nécessité des préparations de pastilles composées d'un mélange de BN et du standard choisi, avec vingt fois plus de BN que du standard dans chaque pastille. Pour les standards métalliques comme pour les standards en poudre il fallait procéder aux analyses très rapidement après leur premier contact à l'air pour éviter leur oxydation rapide. Les analyses sur les échantillons ont été faites directement sur les plots en résine non métallisés, la localisation sur les échantillons est facilitée par l'obtention préliminaire de cartes de fluorescence de rayons X.

2.7.5 Analyse des images:

Pour déterminer les proportions volumiques de chaque phase les images ont été traitées à l'aide de deux logiciels : Mesurim, un logiciel généralement utilisé pour la colorisation et le comptage d'éléments en biologie, et le programme FOAMS développé par Shea et al. (2010) pour l'étude de la texture de laves. Le premier logiciel permet d'analyser directement les images issues du MEB ou de la microsonde, une impression de l'interface est visible en figure 2.4. Après avoir importé chaque image dans le logiciel on définit quelle couleur correspond à quelle phase, dans notre cas on définit quel niveau de gris correspond à quelle phase. Le logiciel se charge ensuite de recoloriser l'image en associant une nouvelle couleur à chacune des phases et nous renseigne sur les proportions de chaque couleur dans l'image. Afin d'être plus sûr des résultats nous avons appliqué cette méthode sur chaque échantillon à différents zooms et moyenné les résultats. Le défaut de cette méthode est qu'elle détermine une proportion de surface des phases sur une image en 2D, on fait donc l'hypothèse que la tranche observée est représentative du volume total.

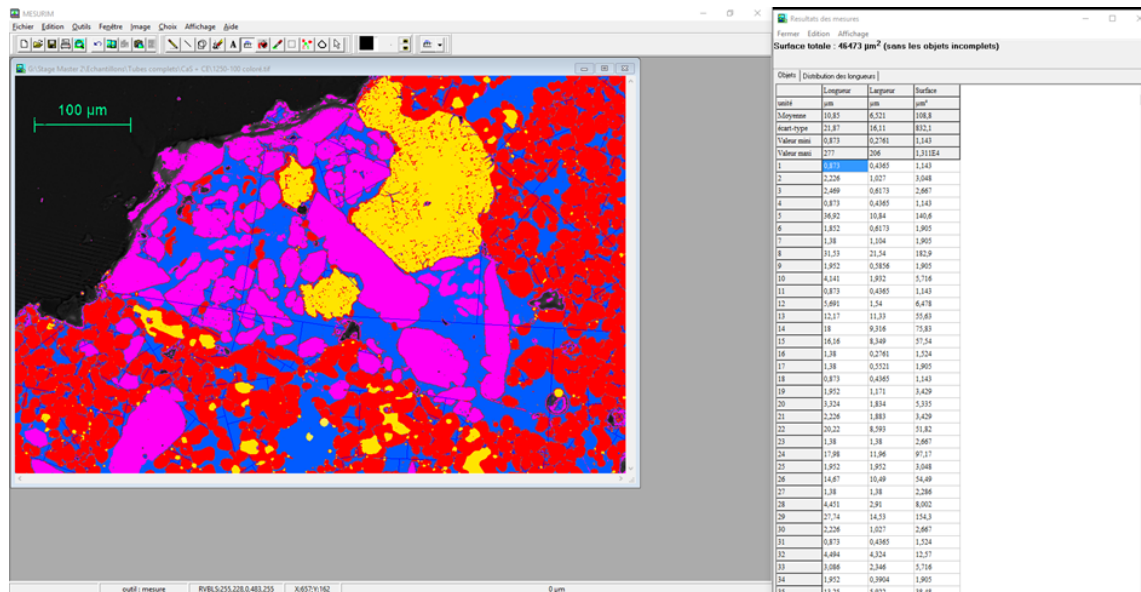


Figure 2.4: Interface du logiciel Mesurim utilisé ici pour le traitement des images BSE obtenues au MEB ou a la microsonde

Le programme FOAMS (Fast Object Analysis et Measurements System) est un programme développé sur Matlab pour l'estimation du volume de vésicules dans un magma. Afin d'utiliser ce programme il faut d'abord traiter manuellement les images afin que les différentes phases soient représentées par des couleurs homogènes et que chaque cristal soit distinct des autres. Le programme nécessite l'utilisation de plusieurs images avec des zoom différents, jusqu'à 20 images peuvent ainsi être utilisées. A partir de ces images le logiciel renseigne sur la morphologie des différentes phases et leurs proportions en volume dans la roche. Les résultats obtenus via les deux méthodes sur certains échantillons sont très semblables (ils diffèrent de moins de 5%). Compte tenu de l'économie de temps que l'utilisation de Mesurim permet par rapport à l'utilisation de FOAMS et ce pour une perte très faible de précision, certaines images n'ont été traitées qu'à l'aide de Mesurim.

Chapitre 3

Fugacité d'oxygène et de soufre

3.1 La fugacité d'oxygène, définition:

En sciences de la Terre, les conditions d'oxydoréduction sont caractérisées avec la fugacité d'oxygène (paramètre intensif). Dans un système fermé, cette f_{O_2} renseigne sur l'oxygène qui est présent dans la composition du système. La fugacité d'oxygène est un paramètre clé qui contrôle, avec la pression et la température, la composition chimique et les phases observées dans tous les assemblages naturels, des corps les plus primitifs du Système Solaire au matériel crustal moderne. Il est important de pouvoir l'estimer dans tous les environnements qui contiennent des cations multivalents car la f_{O_2} contrôle la spéciation des éléments. Par exemple, le fer est très utilisé pour comprendre l'état d'oxydation d'un système car on peut le trouver sous trois états de valence différents. Ainsi le rapport $Fe^{3+} / \Sigma Fe$ est étudié depuis plus de 30 ans dans les systèmes silicatés car il est très dépendant de la f_{O_2} . De manière globale, le rapport forme réduite/forme oxydée renseigne sur l'état d'oxydation d'un système. Dans les systèmes gazeux fermés, à haute température et basse pression, on considère que la fugacité d'oxygène est équivalente à la pression partielle de l'oxygène. Dans les systèmes solides, la fugacité d'oxygène est plutôt vue comme le potentiel chimique ou l'activité de l'oxygène. Expérimentalement, il est possible d'imposer les conditions redox d'un système en utilisant un tampon redox. La notion de tampon redox a été développée en 1957 par Hans Eugster qui tentait de

synthétiser de l'annite (pôle ferreux de la biotite) mais obtenait constamment des phases trop oxydées. En ajoutant un assemblage capable de fixer l'oxygène, et donc de réduire la f_{O_2} du système, il a été possible de synthétiser la phase réduite. Cette assemblage a servi de tampon redox. Par définition, un tampon redox est un assemblage de phases reliées par une réaction réversible impliquant l' O_2 . Quand un tampon redox est utilisé cet équilibre maintient la fugacité d'oxygène. Chaque tampon redox correspond à une f_{O_2} donnée dans des conditions de pression et température données. Ainsi, en plus d'être utilisés pour contraindre les conditions redox, les différents tampons servent de références pour la fugacité d'oxygène. On définit les conditions redox d'un système relativement à ces équilibres. Pour cela il y a des tampons standards qui sont plus couramment utilisés. Ceux-ci sont présentés dans le tableau 3.1 ci-dessous.

Table 3.1: Récapitulatif des différents tampons redox et des équilibres associés

	Nom du tampon	Équilibre
MH	Magnétite-Hématite	$4 Fe_3O_4 + O_2 = 6 Fe_2O_3$
NiNiO	Ni-NiO	$2 Ni + O_2 = 2 NiO$
FMQ	Fayalite-Magnétite-Quartz	$3 Fe_2 SiO_4 + O_2 = 2 Fe_3O_4 + 3 SiO_2$
WM	Wüstite-Magnétite	$3 Fe_{1-x}O + O_2 \sim Fe_3O_4$
IW	Fer-Wüstite	$2(1-x) Fe + O_2 = 2 Fe_{1-x}O$
QIF	Quartz-Fer-Fayalite	$2 Fe + SiO_2 + O_2 = Fe_2SiO_4$

Traditionnellement, ces tampons sont calculés à 1 bar et représentés selon la f_{O_2} en fonction de la température comme le montre la figure 3.1 ci-dessous.

Compte tenu de l'importance du fer dans les problématiques terrestres (c'est le quatrième élément le plus abondant sur Terre) les trois premiers tampons redox à avoir été définis sont MH, WM et QIF. En effet, chaque tampon correspond à un état de valence différent du fer. Néanmoins tout couple métal-oxide peut être utilisé comme un tampon de f_{O_2} . De manière relative, les environnements à haute f_{O_2} sont oxydants et ceux à basse f_{O_2} sont réducteurs.

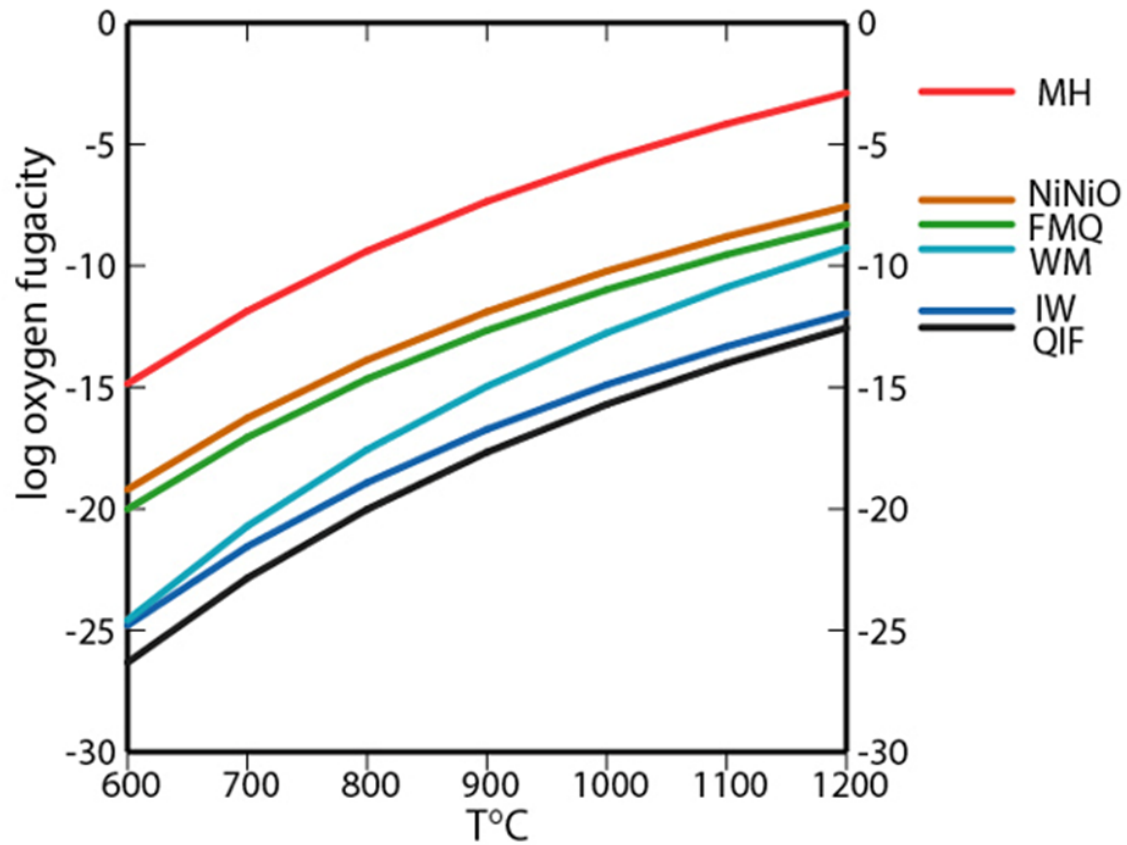


Figure 3.1: Fugacité d'oxygène des principaux tampons redox selon la température à 1 bar de pression

3.2 Modélisation thermodynamique d'un système et calcul de f_{O_2} :

Afin de présenter la modélisation thermodynamique d'un système il faut introduire la notion d'énergie de Gibbs, ou enthalpie libre. C'est une fonction d'état, notée G , qui vise à prédire l'évolution spontanée d'un système chimique à pression et température constantes. Elle se base sur le second principe de la thermodynamique : « toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec une augmentation de l'entropie globale incluant l'entropie du système et du milieu extérieur. » Elle est définie par :

$$G = H - T \times S \quad (3.1)$$

Avec H l'enthalpie du système, S l'entropie du système et T la température en K.

La constante d'équilibre d'une réaction est définie grâce à l'enthalpie libre par la relation :

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \bullet \ln K^0(T) \quad (3.2)$$

Pour calculer la f_{O_2} de notre système on peut considérer deux relations :

Soit :



Soit :



Ici on a choisi d'utiliser l'équation (3.4) pour laquelle :

$$K = \frac{a_{Si} \times f_{O_2}}{a_{SiO_2}} \quad (3.5)$$

Si on considère l'équation (3.2) alors :

$$\Delta_r G^0 = -RT \bullet \ln \frac{a_{Si} \times f_{O_2}}{a_{SiO_2}} \quad (3.6)$$

$$e^{-\Delta_r G^0} = e^{RT} \times \frac{a_{Si} \times f_{O_2}}{a_{SiO_2}} \quad (3.7)$$

$$f_{O_2} = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} \times \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si}} \quad (3.8)$$

Pour les chondrites à enstatite, cette approche a été utilisée par Larimer et Buseck (1974). C'est aussi cette méthode de calcul qui est utilisée pour déterminer la fugacité d'oxygène dans nos expériences. Dans nos expériences, l'ampoule en verre dans laquelle l'échantillon est placé peut se présenter comme une source importante de SiO_2 . On considère que le système est saturé en silice sous l'effet des ampoules. On considère donc que l'activité de la silice est égale à l'unité dans nos expériences. La saturation en silice est confirmée par la présence de cristaux de silice dans certains échantillons. Pour un élément i :

$$a_i = X_i \times \gamma_i \quad (3.9)$$

On considère la concentration de Si mesurée dans le métal comme valeur pour X_{Si} et on choisit les valeurs de γ_{Si} correspondante dans la compilation de Yang et al. (2014). On calcule $\Delta_r G^0$ en utilisant les compilations de Robie et Hemingway (1979) et les tables NIST-JANAF (Chase, 1998). Généralement on exprime la f_{O_2} sous la forme d'un écart à l'équilibre Fe-FeO à la même température noté ΔIW .

$$\log f_{O_2 \text{échantillon}} = \log f_{O_2 IW} + \Delta IW \quad (3.10)$$

L'équation de $f_{O_2}(IW)$ est donnée par Huebner (1971) :

$$\log f_{O_2 IW} = 6.57 - \frac{27215}{T} \quad (3.11)$$

Comme on travaille à basse pression, les effets de la pression sont ici négligeables.

3.3 La fugacité du soufre :

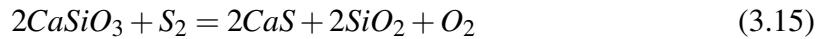
L'un des objectifs de ce travail est de mieux comprendre la formation de sulfures dans ces conditions. Dans ces phases l'anion principal n'étant pas l'oxygène mais le soufre, leur formation implique la présence d'une quantité de soufre assez importante pour qu'il soit préféré à l'oxygène dans les liaisons. Comme décrit plus tôt on s'attend donc à avoir une faible fugacité d'oxygène mais on pourrait aussi s'attendre à avoir une forte fugacité du soufre qui joue en la faveur de la présence de sulfures. L'importance d'avoir une forte fugacité du soufre lors de la formation des oldhamites dans les chondrites à enstatite a été mise en avant par Larimer (1968) à l'aide de calculs thermodynamiques. Afin de parler de la formation des sulfures dans nos expériences il est donc nécessaire d'estimer la fugacité du soufre dans nos expériences. Le calcul de la f_{S_2} est établi en utilisant les équilibres impliquant les sulfures. Pour FeS :



$$\Delta G = 0 = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq} \quad (3.13)$$

$$f_{S_2} = e^{\frac{-\Delta_r G^0}{RT}} \times \frac{a_{FeS}^2}{a_{Fe}^2} \quad (3.14)$$

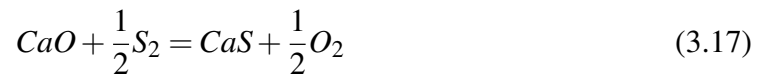
Pour CaS:



$$f_{S_2} = e^{\frac{-\Delta_r G^0}{RT}} \times \frac{a_{CaS}^2 \times a_{SiO_2}^2 \times f_{O_2}}{a_{CaSiO_3}^2} \quad (3.16)$$

Les ΔG^0 sont ici calculés avec les données des tables thermodynamiques et les f_{O_2} utilisées sont celles calculées auparavant. L'activité a_{CaSiO_3} correspond à la fraction de cette molécule dans la phase silicatée. Pour les sulfures de fer, l'équilibre (3.12) est proposé dès 1968 par Larimer et est le plus adapté pour le système correspondant à nos expériences.

Dans le cas des sulfures de calcium l'équilibre (3.15) que nous avons utilisé est aussi proposé par Larimer (1968) et Larimer et Buseck (1974). Un autre équilibre est proposé par Lidders (1996) sur la base des travaux de Turkdogan (1983) :



Dans notre cas les conditions sont beaucoup trop réductrices pour avoir du calcium sous forme de CaO dans le silicate. En effet, dans les conditions de formation des chondrites à enstatite, Larimer (1968) montre la nécessité d'ajouter la silice à l'équation. De cette manière le calcium est dans le silicate sous forme de CaSiO₃ et l'équilibre (15) est plus adapté.

Tableaux récapitulatifs des expériences

Cette partie regroupe les tableaux récapitulatifs des expériences réalisées pendant cette étude. La colonne de gauche indique le numéro de chaque expérience. Bien que 82 tubes aient été préparés, certaines expériences ont échoué avant le passage au four (tube renversé, problème de vide...) ou n'ont simplement pas été passées au four ainsi certains numéros sont manquants. Ici les pressions présentées sont les pressions de départ lors de l'évacuation des tubes et la masse est la masse de poudre dans le creuset au début de l'expérience, ces valeurs sont susceptibles de changer pendant les expériences.

Tableau récapitulatif pour les expériences de Hvittis + CaS, la masse est donnée en mg et la pression en mbar

N°	Manip	T°	durée (h)	masse	Pression	fO2 Δ IW	fS2	Remarques
17	1248	1300°C	1h	2,3	0,02	-	-	Perte de l'échantillon
19	1250	1300°C	10h	2,8	0,015	-6,6	-5,6	
32	1263	1300°C	96h	7,63	0,0075	-6,5	-5,4	
2	1208	1400°C	8h	20	0,001	-6,9	-5,9	Écoulements sur les parois du tube
5	1236	1400°C	1h	32	0,0095	-4,9	-4,5	
6	1237	1400°C	1h	23	0,009	-6,4	-6,0	
7	1240	1400°C	10h	20	0,0095	-6,2	-4,9	
8	1244	1400°C	95h8	20	0,009	-5,8	-5,1	
20	1246	1400°C	48h	2,9	0,002	-6,2	-4,8	Perte de l'échantillon (tube explosé)
58	1301	1400°C	7j	7,2	0,0016	-6,3	-5,0	
66	1303	1400°C	7j	3,4	0,0034	-	-	
67	1304	1400°C	27h	5,4	0,0034	-6,2	-4,4	
68	1306	1400°C	7h	3,5	0,0034	-	-	
69	1305	1400°C	2/3j	5,1	0,0034	-6,1	-4,5	

Tableau récapitulatif pour les expériences de Hvittis + FeS, la masse est donnée en mg et la pression en mbar

N°	Manip	T°	durée (h)	masse	Pression	fO2 Δ IW	fS2	Remarques
22	1265	1300°C	96h	9,6	0,02	-4,9	-3,8	
23	1266	1300°C	1h	12,5	0,085	-4,1	-3,8	
37	1282	1300°C	10h	9,4	0,0007	-4,5	-3,8	
9	1239	1400°C	1h	9,5	0,0085	-4,8	-3,6	Écoulements sur les parois du tube Perte d'échantillon
21	1252	1400°C	96 h	10	0,01	-5,8	-3,6	
38	1284	1400°C	1h	11,3	0,0007	-5,7	-3,6	
10	1238	1400°C	1h	11	0,009	-4,8	-3,6	
11	1242	1400°C	15h30	10,6	0,009	-	-	
3	1209	1400°C	8h00	17	0,001	-4,9	-3,8	
1	1207	1400°C	14h10	15	0,009	-4,8	-3,6	

Tableau récapitulatif pour les expériences de Hvittis, la masse est donnée en mg et la pression en mbar

N°	Manip	T°	durée (h)	masse	Pression	fO2 ΔIW	fS2	Remarques
13	1247	1300°C	1h	5	0,00095	-6,4	-3,8	
14	1249	1300°C	10h	7	0,002	-6,5	-3,8	
28	1264	1400°C	96h	7	0,01	-	-	Échantillon perdu
34	1278	1400°C	1h	8	0,0007	-6,2	-3,6	
35	1283	1400°C	10h	8,2	0,0007	-	-	Échantillon perdu
36	1268	1400°C	96h	10,5	0,0007	-	-	Échantillon perdu

Tableau récapitulatif pour les expériences de verre CMAS, la masse est donnée en mg et la pression en mbar

N°	Manip	T°	durée (h)	masse	Pression
47	1279	1300°C	16h	15,8	0,001
48	1274	1300°C	60h	14,5	0,0014
49	1280	1400°C	18h	19,7	0,0015
50	1271	1400°C	68h	16,7	0,0016

Tableau récapitulatif pour les expériences témoins de CaS ou FeS purs, la masse est donnée en mg et la pression en mbar

N°	Manip	T°	Poudre	Durée	masse	Pression	Nom
73	1322	1300°C	CaS	1h	8,1	0,004	CaS4
74	1321	1300°C	CaS	72h	7,5	0,004	CaS5
76	1319	1300°C	CaS	23h	9,5	0,0023	CaS7
70	1325	1400°C	CaS	22h	8,71	0,007	CaS1
71	1324	1400°C	CaS	72h	8,6	0,0023	CaS2
72	1323	1400°C	CaS	1h	8,5	0,004	CaS3
75	1320	1400°C	CaS	21h	6,8	0,004	CaS6
77	1326	1300°C	FeS	1h	20,32	0,0026	FeS1
78	1327	1300°C	FeS	71h	25,9	0,0048	FeS2
79	1340	1300°C	FeS	23h	25,9	0,0055	FeS3
80	1329	1400°C	FeS	1h	20,6	0,0048	FeS4
81	1328	1400°C	FeS	69h	17,7	0,0028	FeS5
82	1341	1400°C	FeS	24h	17,7	0,0028	FeS6

Tableau récapitulatif pour les expériences témoins sans poudre, la pression est donnée en mbar

N°	Manip	T°	Pression	Remarques
39	1275	1300°C	0,0017	Témoin Vide
40	1272	1300°C	0,0014	Témoin Vide
41	1277	1400°C	0,0013	Témoin Vide
42	1269	1400°C	0,0017	Témoin Vide
43	1276	1300°C	0,0014	Témoin Creuset
44	1273	1300°C	0,0013	Témoin Creuset
45	1281	1400°C	0,0017	Témoin Creuset
46	1270	1400°C	0,0014	Témoin Creuset

Chapitre 4

Partage des terres rares entre les sulfures et le liquide

4.1 Résumé:

Les chondrites à enstatite sont un groupe de météorites considérées comme potentiellement représentatives du matériel primitif Terrestre (Javoy, 1995, 1999, 2010; Boyet et al., 2018) notamment sur la base de similarités isotopiques entre ces météorites et la Terre : O, N, Ca, Ti, Cr, Ni, Mo, Ru, Os (Clayton, 1993; Javoy et Pineau, 1983, 1984; Trinquier et al., 2007, 2008; Meisel et al., 1996; Dauphas et al., 2004; Fischer-Gödde et Kleine, 2017). Ainsi des modèles récents construisent la Terre à partir de 70 à 95% de matériel type chondrite à enstatite (Dauphas., 2017 ; Clesi et al., 2016). Les conditions redox de formation de ces météorites ont été estimées par des calculs thermodynamiques basés sur le contenu en Si de la phase métallique (Larimer et Buseck, 1974) mais aussi par des méthodes électrochimiques (Brett et Sato, 1984). Ces études ont mis en avant des conditions très réductrices (au minimum 3 unités log sous l'équilibre Fe-FeO). Dans ces conditions le comportement des éléments peut changer et de nombreux éléments normalement lithophiles deviennent sidérophiles ou chalcophiles (Lodders et Fegley, 1993; Gannoun et al., 2011). Les chondrites à enstatite comportent en effet des sulfures

inhabituels. Les oldhamites (CaS) sont des minéraux propres à de telles conditions redox et ont tendance à concentrer la majorité des lanthanides et actinides de la roche, et la moitié du bilan de lanthanides des chondrites à enstatite est comprise dans ces CaS (Crozas et Lundberg, 1995; Gannoun et al., 2011; Barrat et al. 2011). La formation de cette phase riche en terres rares est très discutée dans la littérature et de nombreuses expériences ont essayé de reproduire un tel partage des terres rares entre les sulfures et la fraction silicatée (Jones et Boynton, 1983; Lodders et Palme, 1989, 1990; Lodders, 1996 a, b; Dickinson et al., 1990 a, b, c, 1991; Dickinson et McCoy, 1997). Les coefficients de partage obtenus dans ces études sont systématiquement trop faibles par rapport aux enrichissements des oldhamites naturelles (100 à 1000 fois l'abondance dans les CI). L'étude présentée ici dresse le premier spectre complet de partage sulfure/liquide silicaté pour les terres rares dans de telles conditions. Les données de partage obtenues permettent de discuter du budget de terres rares dans les météorites réduites. Certains échantillons ont aussi été analysés en utilisant la spectroscopie d'absorption des rayons X (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) afin de discuter des changements de valence de l'Yb et du Sm dans ces conditions réductrices. Une chondrite naturelle équilibrée (Hvittis, EL6, composition dans Rubin et al., 1984) a été broyée dans l'éthanol et dopée en terres rares (250 à 1000 ppm) à l'aide d'oxydes de terres rares. Les poudres ont ensuite été mélangées à des poudres synthétiques de CaS ou de FeS obtenues dans le commerce (Aldrich) à hauteur de 50% poids de chondrite et 50% poids de sulfure. Les poudres ont été chargées dans des creusets en graphite qui ont été placés dans des tubes en silice pure. Les tubes ont été évacués entre 10^{-2} et 10^{-4} mbar. Les tubes ont été chauffés dans un four vertical à 1300°C ou 1400°C durant 1 à 160 heures. Chaque expérience a été stoppée en sortant le tube du four pour le figer à température ambiante. Les échantillons obtenus ont été montés en résine et polis afin d'être analysés à la microsonde électronique (CAMECA SX100) pour identifier les différentes phases et pour estimer les concentrations en éléments majeurs, et au LA-ICP-MS (Agilent 7500-cs) pour estimer les concentrations en éléments en traces. Les conditions redox ont été estimées à partir des compositions mesurées à la microsonde électronique.

A partir de l'équilibre



on obtient les valeurs des fugacités d'oxygène correspondant aux conditions redox des différentes expériences : entre IW-6.9 et IW-5.8 pour les expériences avec CaS et entre IW-5.8 et IW-4.1 pour celles avec FeS. Ces valeurs témoignent des conditions réductrices contraintes par le tampon C/CO fixé par le creuset en graphite. Les analyses à la microsonde ont permis de caractériser les phases observées. Les expériences avec du CaS ajouté à la poudre de départ sont composées d'une matrice silicatée amorphe (45 à 53 vol%), de cristaux d'oldhamite (taille des cristaux de 30 à 50 μm et 30 à 38 vol%) et une phase métallique fer-nickel (taille des cristaux de 5 à 30 μm et 14 à 17 vol%). Les expériences avec du FeS ajouté à la poudre de départ sont composées d'une matrice silicatée amorphe (7 à 11 vol%), une phase de FeS amorphe (37 à 47 vol%), une phase métallique fer-nickel (taille des cristaux de 5 à 30 μm et 13 à 20 vol%) et des cristaux d'enstatite (taille des cristaux jusqu'à 50 μm et 28 à 36 vol%). Les analyses au LA-ICP-MS ont permis d'obtenir les abondances de terres rares dans les différentes phases. A partir de ces données nous avons calculé des coefficients de partage sulfure/liquide silicaté qui présentent le comportement des 14 lanthanides. Les données de partage obtenues sont en accord avec la littérature de manière générale. La forme des spectres et les valeurs de partage sont comparables à celles décrites dans la littérature. Comme dans la littérature, une anomalie en Eu est décrite dans les expériences avec du CaS ajouté comme dans celles avec du FeS ajouté. Travailler sur un spectre complet de terres rares a permis de montrer une anomalie en Yb qui n'avait pas été discutée dans les expériences précédentes. Afin de discuter de ces anomalies, certains échantillons ont été sélectionnés pour être analysés par XANES. Deux sessions d'analyses ont été faites, la première pour identifier le comportement de l'Yb et l'autre pour celui du Sm. Toutes ces analyses ont été faites à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), la première sur la ligne BM 23 et la seconde sur la ligne CRG BM 16 FAME-UHD. La ligne BM 23 permet d'utiliser un microfaisceau (5 μm x 5 μm) en mode réflexion. Les niveaux d'énergies ont été scannés entre 8.85 keV et 9.05 keV, ces niveaux correspondent au seuil d'absorption

Yb-L3. La ligne CRG BM 16 FAME-UHD a un faisceau beaucoup plus large $100 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$, les différentes phases n'ont donc pas été isolées pendant l'analyse. Le cristal analyseur présent sur la ligne permet une meilleure résolution spectrale et les énergies entre 6.70 keV et 6.74 keV ont été scannées. Des standards synthétiques et naturels ont été utilisés afin de déterminer les seuils d'énergie correspondant aux différents états de valence des éléments analysés. Les analyses XANES font ressortir la présence d'Yb et de Sm sous les deux états de valence 2+ et 3+ dans les échantillons. Les analyses faites sur la ligne BM 23 montrent que l'intensité du pic de l'Yb²⁺ est plus important pour les oldhamites que pour le verre tandis que c'est le cas inverse pour l'Yb³⁺ ce qui suggère une incorporation préférentielle de l'Yb²⁺ dans les oldhamites. Nous avons modélisé le comportement idéal de toutes les terres rares en valence 3+ en utilisant le « lattice strain model » (Blundy et Wood, 1997) qui considère la substitution du cation selon le rayon et la charge dans une maille cristalline donnée. Ce modèle ne s'applique qu'aux expériences avec CaS étant donné que les FeS dans l'autre d'expériences ne sont pas sous forme cristalline. Les données ont été modélisées en utilisant un algorithme quasi-newtonien et les rayons ioniques de la base de données de Shannon. Les coefficients de partage modélisés sont les coefficients de partage idéaux des terres rares en valence 3+, nommés D*. Les rapports D/D* ont été calculés pour Yb et Sm, tous les deux présents en valence 2+ dans les échantillons, ces ratios représentent l'intensité des anomalies. Ces données ont été représentées en fonction de la fugacité d'oxygène calculée pour chaque expérience et il en ressort que ces anomalies augmentent lorsque les conditions deviennent plus réductrices. L'intensité de ces anomalies pourrait être un outil pour estimer les conditions redox dans des milieux très réducteurs. Notre étude suggère que la présence d'anomalies positives en Eu et Yb est un témoin supplémentaire du caractère réducteur du milieu de formation des oldhamites. Ainsi, dans les échantillons naturels, le bilan de terres rares d'une oldhamite, et principalement ces anomalies, informe sur le caractère primitif de cette phase. Toutes les oldhamites qui ne présentent pas les deux anomalies en Eu et Yb ont été affectées par des processus secondaires : magmatiques ou métamorphiques. Les oldhamites des EH et des aubrites présentent ces anomalies tandis que ce n'est pas le cas pour les oldhamites de EL qui semblent avoir une histoire plus complexe. L'étude confirme que les processus ignés ne peuvent concentrer les terres rares dans les abondances observées dans les

oldhamites naturelles sauf si les oldhamites cristallisent en dernier. Ces abondances en terres rares seraient plutôt héritées de la condensation depuis un gaz nébulaire (Kurat et al., 1992 ; Floss et Crozaz 1993 ; Lodders et Fegley, 1993 ; Lodders 1996 a, b). Ces cristaux peuvent donc informer sur l'environnement primordial dans le Système Solaire.



Rare earth element partitioning between sulphides and melt: Evidence for Yb^{2+} and Sm^{2+} in EH chondrites

N.J. Ingrao^{a,*}, T. Hammouda^a, M. Boyet^a, M. Gaborieau^a, B.N. Moine^b,
I. Vlastelic^a, M.A. Bouhifd^a, J.-L. Devidal^a, O. Mathon^c, D. Testemale^d,
J.-L. Hazemann^d, O. Proux^e

^a Laboratoire Magmas et Volcans UMR 6524, CNRS, OPGC and IRD UR 163, Université Clermont-Auvergne, 6 avenue Blaise Pascal, Campus les Cézeaux, 63178 Aubière, France

^b Université de Lyon, UJM Saint-Etienne, UBP, CNRS, IRD, Laboratoire Magmas et Volcans UMR 6524, 23 rue Dr. Paul Michelon, 42023 Saint Etienne, France

^c European Synchrotron Radiation Facility, 71, avenue des Martyrs, CS 40220, 38043 Grenoble Cedex 9, France

^d CNRS, Univ. Grenoble Alpes, Inst NEEL, F-38000 Grenoble, France

^e Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble (OSUG), UMS 832 CNRS, Univ. Grenoble Alpes, F-38041 Grenoble, France

Received 19 February 2019; accepted in revised form 28 August 2019; available online 11 September 2019

Abstract

We present the first complete dataset of partition coefficients of Rare Earth Elements (REE) between oldhamites or molten FeS and silicate melts. Values have been determined at 1300 and 1400 °C from experiments on mixtures of a natural enstatite chondrite and sulphides powders (FeS or CaS) performed in evacuated silica tubes for different f_{O_2} conditions (from IW-6.9 to IW-4.1). Obtained REE partitioning values are between 0.5 and 5 for oldhamites and between 0.001 and 1 for FeS. In both sulphides, Eu and Yb are preferentially incorporated compared to neighbouring REE. X-ray Absorption Near Edge Structure measurements on Yb and Sm demonstrate the partial reduction to 2+ valence state for both elements, Yb reduction being more pronounced. Therefore, the Yb anomaly in the sulphides is interpreted to be an effect of the presence of Yb^{2+} in the system and the amplitude of the anomaly increases with decreasing oxygen fugacity. The obtained oldhamite/silicate melt partition coefficients patterns are unlike any of the observed data in natural oldhamites from enstatite chondrites and achondrites. In particular, the low values do not explain the observed enrichments in oldhamite crystals. However, positive Eu and Yb anomalies are observed in some oldhamites from EH chondrites and aubrites. We attribute these anomalies found in meteorites to the sole oldhamite control on REE budget. We conclude that the presence of positive Eu and Yb anomalies in oldhamites is a good indicator of their primordial character and that these oldhamites carry a condensation signature from a highly reduced nebular gas. © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Enstatite chondrite; Oldhamite; Rare-Earth-Elements; Oxygen fugacity

1. INTRODUCTION

Enstatite chondrites form a group of meteorites that have been considered as a potential representative primitive

material for the Earth (Javoy, 1995; Javoy et al., 2010; Boyet et al., 2018). This is because they display isotope similarities with Earth for many elements, such as O, N, Ca, Ti, Cr, Ni, Mo, Ru, Os (Javoy et al., 1984; Clayton, 1993; Meisel et al., 1996; Dauphas et al., 2004; Trinquier et al., 2007, 2009; Fischer-Gödde and Kleine, 2017). Recently Dauphas (2017) proposed that enstatite chondrite type

* Corresponding author.

E-mail address: nathan.ingrao@uca.fr (N.J. Ingrao).

material represents at least 70 % of the Earth's building blocks. On the basis of FeO content of the present-day mantle Clesi et al. (2016) proposed that the Earth could have been accreted from 85 to 90% of material similar to EH chondrite. The redox conditions of formation of these meteorites have been estimated by using Si content of the metal phase (Larimer and Buseck, 1974) as well as by electrochemical methods (Brett and Sato, 1983). All studies concluded that equilibrium conditions are very reducing, at least below IW-3 (IW refers to iron-wüstite equilibrium (Fe-FeO equilibrium)). Under these particular conditions, elements that are lithophile in the Earth mantle conditions tend to be siderophile and/or chalcophile (Lodders and Fegley, 1993; Gannoun et al., 2011). This is attested by the presence of various unusual sulphide phases in these rocks. Among these sulphides, oldhamites (CaS) contain large concentrations of actinides and lanthanides, resulting in about half the budget of Rare Earth Elements (REE) of these meteorites being in oldhamites (Crozz and Lundberg, 1995; Barrat et al., 2011; Gannoun et al., 2011).

Enstatite chondrites are also considered as an analogue of bulk Mercury or at least a good sample of the feeding zone of Mercury (Lewis, 1972; Wasson and Kallemeyn, 1988; Malavergne et al., 2010; Ebel and Alexander, 2011; Ebel and Stewart, 2017). This is because of the low FeO surface content of Mercury determined by spectroscopy or by the MESSENGER mission (Sprague and Roush, 1998; Robinson and Taylor, 2001; Warrell and Blewett, 2004; Murchie et al., 2015), its high Fe/Si ratio, the presence of Ca and Mg sulphides at its surface (Nittler et al., 2011; Weider et al., 2012; Zolotov et al., 2013), the similar volatiles abundance as in EC (Evans et al., 2015; Ebel and Stewart, 2017) and the C abundance at its surface (Peplowski et al., 2016). All those features are attribute to the highly reducing conditions for the formation of Mercury (McCubbin et al., 2012; Namur et al., 2016).

The REE distribution in enstatite chondrites has been studied in order to discuss the processes of formation of these meteorites. On the basis of the high melting temperature of CaS (2450 ± 50 °C for pure oldhamite, Medvedev et al., 1979) and the similarities of REE patterns measured in oldhamites of enstatite chondrites and aubrites (reduced achondrites), several authors suggested that the oldhamites were relicts of solar nebula condensation that survived igneous processes (Kurat et al., 1992; Floss and Crozz, 1993; Lodders, 1992; Lodders, 1995, 1996b). On the other hand, textural evidences and some REE patterns in natural CaS crystals are in favour of an igneous origin (Floss and Crozz, 1993; Piani et al., 2016; Wheelock et al., 1994).

Previous experimental studies have addressed the REE partitioning between sulphide phases (CaS or FeS, crystalline or molten) and silicate melt (Jones and Boynton, 1983; Lodders and Palme, 1989, 1990; Lodders, 1996a, 1996b; Dickinson et al., 1990a, 1990b, 1991; Dickinson and McCoy, 1997; Wohlers and Wood, 2015, 2017). The obtained partition coefficients could not reproduce the high enrichment (100–1000 times CI) found in natural oldhamites from enstatite chondrites and achondrites

(Larimer and Ganapathy, 1987; Lundberg and Crozz, 1988; Wheelock et al., 1994, Crozz and Lundberg, 1995; Hsu, 1998). In addition, none of these studies provided a complete dataset on REE partitioning. In order to gain further insight into REE behaviour at very reduced conditions we have determined sulphide/silicate partitioning for oxygen fugacities between IW-5 and IW-7. We report the first complete experimental determination of molten FeS/silicate melt and oldhamite/silicate melt REE partition coefficients. The newly obtained D values are used to discuss the REE budget in reduced meteorites (enstatite chondrites and aubrites). In addition, some samples have been studied using X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) in order to determine the valence states of Yb and Sm at reducing conditions.

2. METHODS

2.1. Experiments

Starting material was a natural equilibrated Enstatite Chondrite (Hvittis, EL6, composition given by Rubin, 1984). Fragments of Hvittis were ground in ethanol and doped with between 250 and 1000 ppm of the 14 REE. Doping was achieved with REE oxides dissolved in nitric acid. Firstly, the REE solution was evaporated. The solid residue was then mixed with the Hvittis powder in ethanol. The obtained powders were dried and mixed in ethanol with either CaS or FeS powders. The final mixture contained 50 wt.% of the doped chondrite and 50 wt.% of the sulphide.

All the powders were loaded in graphite crucibles that were placed in pure silica tubes of 10 centimetres length. The tubes were evacuated at between 10^{-2} and 10^{-4} mbar and heated at 200 °C before and during pumping to evacuate adsorbed volatile elements. The powders were equilibrated at 1300 °C or 1400 °C from 1 to 160 h in a vertical furnace with MoSi heating components. The zone of the tube containing the sample was placed in the hotspot of the furnace (about 3 cm long). The temperature at the top of the tube was 200 °C below the temperature at the hotspot. The temperature values were chosen following McCoy et al. (1997, 1999), who showed that 1400 °C is the optimal temperature for formation of large oldhamite grains for the analyses. These temperatures are close to those of the previous experimental studies from the literature. The experiments ended by quenching the tubes in air. Quenching in water was avoided in order to prevent tube breakage and potential sample dissolution. The graphite crucibles were extracted from the tube, mounted in resin and polished to $\frac{1}{4}$ µm grit using diamond suspension. In order to avoid sulphide loss during polishing, water was avoided and ethanol was used as a lubricant. Lubricant was used since dry polishing could have been destructive by plucking out the sulphides. Details on the experiments are presented in Table 1. The pressure values presented in the table are the initial pressures during sealing of the tubes. Gas formation during heating resulted in pressure increase but it was not possible to estimate its value.

Table 1
Experimental conditions and run results.

Run	Powder	P(bar)	T(C)	Duration(h)	ΔIW	Result ^a
1250	EC + CaS	0.015	1300	10	-6.6	Sulf (51).Met (15).Liq (34)
1263	EC + CaS	0.0075	1300	96	-6.5	Sulf (52).Met (14).Liq (29).Qz(5)
1208	EC + CaS	0.009	1400	8	-6.9	Sulf (46).Met (17).Liq (37)
1240	EC + CaS	0.0095	1400	10	-6.2	Sulf (50).Met (15).Liq (35)
1246	EC + CaS	0.002	1400	48	-6.2	Sulf (55).Met (15).Liq (30)
1305	EC + CaS	0.0034	1400	72	-6.1	Sulf (51).Met (14).Liq (35)
1244	EC + CaS	0.009	1400	96	-5.8	Sulf (46).Met (16).Liq (38)
1304	EC + CaS	0.0034	1400	160	-6.2	Sulf (53).Met (14).Liq (33)
1266	EC + FeS	0.085	1300	1	-4.1	Sulf (37).Met (20).Liq (7).Enst (36)
1282	EC + FeS	0.0007	1300	10	-4.5	Sulf (45).Met (15).Liq (9).Enst (33)
1207	EC + FeS	0.009	1400	1	-4.8	Sulf (45).Met (15).Liq (11).Enst (29)
1239	EC + FeS	0.0085	1400	1	-4.8	Sulf (45).Met (14).Liq (13).Enst (28)
1284	EC + FeS	0.0007	1400	1	-5.8	Sulf (47).Met (14).Liq (8).Enst (31)
1252	EC + FeS	0.01	1400	96	-5.8	Sulf (47).Met (13).Liq (11).Enst (29)

Liq = Silicate melt ; Enst = Enstatite ; Met = Metallic Alloy ; Sulf = Sulphide ; Qz = Quartz.

^a Phase proportions are expressed in volume percent.

2.2. Determination of oxygen fugacity

For most of the samples, the intrinsic fO_2 values were determined using Si content of the metal phase in equilibrium with the silicate assemblage, taking in consideration the following equilibrium:



At equilibrium we have

$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln K_{eq} \quad (2)$$

with

$$K_{eq} = \frac{a_{Si} \cdot f_{O_2}}{a_{SiO_2}} \quad (3)$$

yielding

$$\Delta G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln \frac{a_{Si} \cdot f_{O_2}}{a_{SiO_2}}, \quad (4)$$

where ΔG° is the free energy change for the reaction, R the gas constant, T the temperature (in K), $\Delta_r H^\circ$ the enthalpy changes of the reaction, $\Delta_r S^\circ$ the entropy changes and the $^\circ$ represents the standard state.

Silicon activity in the metallic phase is calculated with:

$$a_{Si} = X_{Si} \cdot \gamma_{Si} \quad (5)$$

X_{Si} is the Si molar content of the metal and γ_{Si} its activity coefficient. We used coefficients in the Fe-Si system given by Yang et al. (2014) in order to calculate Si activities.

The samples containing enstatite and in some case silica, we considered that all experiments were close to silica saturation. Then we set $a_{SiO_2} \approx 1$ in the calculations.

The pressure effect on ΔG° is considered negligible.

We calculated $\Delta_r H^\circ$ and $\Delta_r S^\circ$ using the compilation of Robie et al. (1979). Then we calculated oxygen fugacity of the system as follows:

$$f_{O_2} = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \cdot \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si}} \quad (6)$$

We express the oxygen fugacity relative to iron-wüstite (IW) buffer.

For that we calculate $f_{O_2} - f_{O_2(IW)}$ at the same temperature:

$$\log f_{O_2}(sample) = \log f_{O_2}(IW) + \Delta IW \quad (7)$$

with

$$\log f_{O_2}(IW) = 6.57 - \frac{27215}{T} + 0.055 \times (-1)/T \quad (8)$$

after Huebner (1971).

Calculated f_{O_2} values are presented in Table 1.

2.3. Major element analysis

Quantitative analyses of major elements have been obtained with a CAMECA SX100 electron microprobe, additional data were collected with a SX-Five-Tactis. A 15 kV accelerating voltage and a beam current of 15 nA were used. A focused beam was used on crystals and metals whereas the beam was defocused to 10 μm for the glasses. In silicates, oxygen was always estimated according to oxide stoichiometry. The standards were natural minerals or synthetic oxides for silicates, pyrite for Fe and S in sulphides and pure metals (Fe, Mn, Si, Mg, Ni, Cr) for metallic alloys. Carbon content in the metal phase was calculated by deficit of the sum of the analysed elements to 100%. We found that the difference to 100% was close to C saturation in iron-nickel alloys (Paek and Pak, 2014), which is expected from experiments performed in graphite crucibles. For some experiments, we also determined C content by electron microprobe, as indicated in Tables 2 and 3.

2.4. Trace element analysis

An Agilent 7500-cs induced coupled plasma spectrometer (ICP-MS) coupled with a Resonetics M-50 laser was used to determine trace element concentrations in the different phases. The laser was operated at 193 nm wavelength with a 2 mJ energy, and 2 Hz pulse frequency for samples with CaS and 4 Hz for samples with FeS. Laser spot size was between 12 and 33 μm depending on the nature of the phase and the sample. Ablation was done in pure He atmosphere

Table 2
Major and minor electron microprobe composition of phases from experiments with CaS.

Run	1250	Na 5 1 σ	1263	Na 5 1 σ	1208	Na 6 1 σ	1240	Na 4 1 σ	1246	Na 2 1 σ	1305	Na 5 1 σ	1244	Na 3 1 σ	1304	Na 5 1 σ
Oldhamite (wt%)																
Si	0.07	0.02	0.07	0.03	0.07	0.06	0.43	0.52	0.02	0.01	0.01	0.01	0.05	0.02	0.02	0.01
Ti	0.01	0.01	0.01	0.01	2.24	0.06	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.02
Al	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.08	0.02	0.09	0.03	0.00	0.00	0.08	0.02	0.06	0.02	0.02	0.01	0.05	0.02	0.11	0.02
Fe	0.88	0.05	1.85	0.05	0.63	0.06	1.64	0.16	1.11	0.07	1.86	0.22	1.61	0.06	2.54	0.14
Mn	0.06	0.01	0.09	0.04	0.01	0.00	0.16	0.00	0.07	0.03	0.10	0.01	0.09	0.03	0.17	0.02
Mg	3.20	0.07	2.37	0.06	2.24	0.06	2.22	0.16	2.53	0.04	2.35	0.02	1.67	0.01	3.34	0.08
Ca	45.48	0.11	48.58	1.01	50.38	0.2	48.71	2.23	49.48	0.26	48.57	0.27	50.36	0.29	46.32	0.45
Na	0.05	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.07	0.11	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Ni	0.01	0.01	0.03	0.02	0.09	0.01	0.00	0.00	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02
S	50.16	0.16	43.46	0.46	44.21	0.13	41.73	2.57	43.84	0.14	43.72	1.3	43.4	0.15	42.96	0.12
Total	100.0		96.57		99.87		95.09		99.34		96.68		97.26		95.48	
Run	1250	Na 10 1 σ	1263	Na 5 1 σ	1208	Na 8 1 σ	1240	Na 5 1 σ	1246	Na 5 1 σ	1305	Na 5 1 σ	1244	Na 3 1 σ	1304	Na 13 1 σ
Metal (wt%)																
Si	5.16	0.45	2.77	0.98	11.02	1.48	7.18	0.25	7.32	0.74	5.19	0.85	3.7	1.08	6.16	0.41
Al	0.00	0.00	n.a		n.a		n.a		n.a		n.a		n.a		0.00	0.00
Cr	0.25	0.18	n.a		n.a		n.a		n.a		n.a		n.a		0.03	0.03
Fe	84.62	0.73	85.58	2.48	79.99	2.74	83.88	1.38	82.33	5.59	85.44	2.82	83.02	1.93	86.18	1.24
Mn	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02
Mg	0.01	0.01	0.00	0.00	n.a		0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
Ca	0.35	0.11	0.24	0.18	n.a		n.a		0.00	0.00	n.a		n.a		0.35	0.11
Ni	5.94	0.73	6.95	0.35	4.36	1.22	6.19	0.17	5.42	0.49	6.16	0.30	7.31	0.56	6.34	0.16
S	0.65	0.78	0.54	0.89	0.23	0.28	0.20	0.12	0.81	1.69	0.27	0.37	0.38	0.13	0.06	0.10
C	2.91	1.15	n.a		n.a		n.a		n.a		n.a		n.a		1.63	1.52
Total	99.88		96.1		95.61		97.48		95.92		97.07		94.41		100.76	
c α	3.01		3.90		4.39		2.52		4.08		2.93		5.59		0.87	
Run	1250	Na 9 1 σ	1263	Na 5 1 σ	1208	Na 5 1 σ	1240	Na 2 1 σ	1246	Na 5 1 σ	1305	Na 5 1 σ	1244	Na 3 1 σ	1304	Na 9 1 σ
Silicate melt (wt%)																
SiO ₂	56.02	0.96	57.17	0.35	54.73	0.38	55.34	0.16	55.78	1.03	58.68	0.29	55.05	0.31	58.08	1.15
TiO ₂	0.17	0.03	0.13	0.02	0.11	0.02	0.12	0.08	0.20	0.03	0.25	0.02	0.13	0.03	0.16	0.03
Al ₂ O ₃	3.01	0.16	2.17	0.02	2.85	0.10	2.52	0.09	2.53	0.07	3.43	0.07	2.43	0.09	2.44	0.21
FeO	0.28	0.05	0.47	0.08	0.28	0.05	0.53	0.05	0.44	0.13	0.22	0.03	0.56	0.16	0.34	0.59
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01
MgO	17.95	0.65	19.24	0.27	16.73	0.37	15.39	0.19	18.98	0.28	19.85	0.21	14.29	0.33	25.37	2.28
CaO	18.85	0.41	23.43	0.57	21.56	0.77	22.47	0.73	18.76	0.77	15.8	0.30	24.15	0.27	12.01	2.35
Na ₂ O	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01
K ₂ O	0.02	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	0.01
Ni ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01
S	3.22	1.29	2.33	0.23	3.41	0.58	5.73	0.06	5.08	0.80	1.97	0.59	6.69	0.38	2.08	0.97
Total	99.57		105.00		99.7		102.18		101.83		100.23		103.35		100.5	

Na = Number of analyses.

n.a Not analysed.

O content in melt was estimated by stoichiometry.

a = Maximum content calculated by difference from the total.

Table 3

Major and minor electron microprobe composition of phases from experiments with FeS.

Run	1266	Na 5	1282	Na 5	1207	Na 4	1239	Na 3	1284	Na 5	1252	Na 5
Molten FeS (wt%)		1 σ		1 σ		1 σ		1 σ		1 σ		1 σ
Si	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.05	0.02	0.01	0.01
Ti	0.19	0.12	0.19	0.14	0.23	0.10	0.43	0.46	0.15	0.15	0.19	0.14
Al	0.01	0.01	0.00	0.00	n.a		0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Cr	0.33	0.09	0.42	0.21	n.a		0.37	0.24	0.44	0.30	0.42	0.21
Fe	62.11	0.26	60.19	0.57	56.13	8.13	60.8	1.6	60.52	0.87	60.19	0.57
Mn	0.19	0.05	0.18	0.07	0.61	1.04	0.17	0.02	0.13	0.04	0.18	0.07
Mg	0.01	0.01	0.03	0.02	2.59	4.90	0.13	0.01	0.11	0.04	0.03	0.02
Ca	0.00	0.01	0.00	0.01	0.17	0.34	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
Na	0.01	0.02	0.03	0.02	n.a		0.01	0.01	0.05	0.04	0.03	0.02
Ni	0.41	0.03	0.47	0.04	0.25	0.15	0.45	0.03	0.61	0.07	0.47	0.04
S	36.88	0.26	36.56	0.23	38.23	2.36	36.48	0.01	36.66	0.22	36.56	0.23
Total	100.14		98.09		98.21		98.87		98.74		98.09	
Run	1266	Na 5	1282	Na 5	1207	Na 7	1239	Na 1	1284	Na 5	1252	Na 5
Silicate (wt%)		1 σ		1 σ		1 σ		1 σ		1 σ		1 σ
SiO ₂	60.30	2.06	58.13	1.97	60.04	26.23	60.62	6.06	58.05	2.23	59.47	0.9
TiO ₂	0.00	0.01	0.06	0.03	0.00	0.02	0.06	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
Al ₂ O ₃	0.29	0.15	0.50	0.25	0.11	0.01	0.26	0.03	1.07	1.78	0.22	0.04
FeO	0.59	0.20	0.28	0.10	0.19	53.18	0.30	0.03	0.64	0.24	0.10	0.02
MnO	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	39.18	1.57	37.38	1.64	40.00	0.02	39.92	3.99	36.69	4.27	38.8	0.96
CaO	0.92	0.06	0.31	0.11	0.09	0.03	0.15	0.01	0.61	0.99	0.09	0.03
Na ₂ O	0.06	0.08	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.05	0.01	0.00
K ₂ O	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.02	0.01
Ni ₂ O ₃	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.79	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.02
SO ₂	0.02	0.03	0.04	0.05	0.01	0.01	0.00	0.00	1.00	2.16	0.01	0.00
Total	101.4		96.74		100.47		101.3		98.17		98.75	
Run	1266	Na 9	1282	Na 10	1207	Na 4	1239	Na 3	1284	Na 3	1252	Na 5
Metal (wt%)		1 σ		1 σ		1 σ		1 σ		1 σ		1 σ
Si	0.01	0.02	0.01	0.03	1.72	0.73	0.44	0.61	2.90	0.19	3.25	2.06
Al	n.a		n.a		n.a		n.a		n.a		n.a	
Cr	0.03	0.03	0.03	0.02	n.a		n.a		n.a		n.a	
Fe	82.45	7.52	85.91	5.07	91.33	2.14	89.32	9.07	89.04	0.22	90.43	1.31
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	0.00	0.00	0.01	0.01	n.a		0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
Ca	n.a		n.a		0.02	0.02	n.a		n.a		0.00	0.01
Ni	7.37	4.91	4.43	2.63	1.30	0.27	2.65	0.89	3.19	0.35	2.16	0.47
S	0.76	1.05	0.35	0.39	0.08	0.05	1.46	1.51	0.18	0.16	1.05	2.17
C	2.65	1.82	1.43	0.42	n.a		n.a		n.a		n.a	
Total	93.28		92.18		94.46		93.89		95.34		96.92	
<i>c</i> a	9.37		9.25		5.54		6.11		4.66		3.08	
Run	1266	Na 10	1282	Na 9	1207	Na 3	1239	Na 2	1284	Na 7	1252	Na 5
Silicate melt (wt%)		1 σ		1 σ		1 σ		1 σ		1 σ		1 σ
SiO ₂	64.82	1.84	57.53	0.16	53.10	0.56	49.62	1.47	55.14	1.38	51.20	0.35
TiO ₂	0.02	0.02	0.05	0.03	0.02	0.02	0.00	0.00	0.03	0.03	0.02	0.02
Al ₂ O ₃	12.98	1.69	13.35	0.18	4.26	0.06	7.92	0.91	7.12	1.33	9.94	0.02
FeO	0.68	0.22	0.46	0.11	0.37	0.05	0.21	0.07	0.64	0.12	0.26	0.08
MnO	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.05	0.02	0.00	0.01
MgO	10.64	1.41	12.98	0.09	32.16	0.24	16.71	3.14	28.00	2.97	24.72	0.27
CaO	5.97	0.80	8.25	0.14	3.30	0.01	6.48	0.60	3.35	1.06	5.02	0.57
Na ₂ O	0.58	0.11	0.01	0.02	0.00	0.00	0.06	0.00	0.05	0.07	0.03	0.01
K ₂ O	0.10	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.02	0.01
Ni ₂ O ₃	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.03	0.02	0.01
S	0.26	0.03	0.88	0.08	5.17	0.08	4.25	0.69	5.61	0.62	5.56	0.23
Total	96.33		93.54		98.39		85.25		100.06		96.08	

Na = Number of analyses.

n.a Not analysed.

O content in silicate and melt was estimated by stoichiometry.

a = Maximum content calculated by difference from the total.

for duration ranging between 40 and 60 seconds. Signal calibration was done with a NIST 610 glass standard (Gagnon et al., 2008). Different internal standards were used: Fe for the FeS and metals and Ca for the oldhamites and silicate glasses. To check accuracy NIST 612 and BCR glasses were used as secondary standards. These analyses were compared to reference values (Gagnon et al., 2008). Our measurements are in good agreement with Gagnon et al values with always less than 20% deviation (see supplementary material). The GLITTER software (Van Achterbergh et al., 2001) was used for the trace-element data reduction. Detection limit was <1 ppm for all elements, as determined from counting statistics on the samples. In the study of Gannoun et al. (2011), LA-ICPMS and SIMS methods were compared and it was found by repeated measurements that the two methods agreed within 6% for light REE and between 4% and 16% for heavy REE.

2.5. X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES)

X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) was used to determine Ytterbium and Samarium valence states in the experiments with CaS, only. Ytterbium L3-edge absorption data were collected on the BM 23 beamline at European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) using the microbeam setup ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) in reflection mode (Cartier et al., 2015). The energy was scanned between 8.85 keV and 9.05 keV. For Yb absorption energy calibration we used Yb metal foil (Goodfellow), YbI_2 commercial powder (Sigma Aldrich) for the divalent state and Yb_2O_3 (Sigma Aldrich) for the trivalent state. We also analysed a natural apatite crystal. Across the scanned energy range, we also observed the Ho L2-edge absorption line at 8.919 keV.

Samarium L3-edge absorption data were collected on the CRG BM 16 FAME-UHD Beamline, also at ESRF. On this beamline the beam size is $100 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ (HxV, Full Width Half Maximum values) therefore it was not possible to analyse the phases (sulphide; glass) separately (crystal typical size of the order of $30 \mu\text{m}$) and the analyses represent averages of the phases present in the samples. However, on BM 16, analysing crystals allow for scanning the fluorescent X-ray wavelengths, yielding very high spectral resolution for the XANES data (high-energy-resolution fluorescence detection or HERFD-XANES, Hazemann et al. (2009); Proux et al. (2017)), the energy bandwidth of the fluorescence detection (measured around 1.1 eV) being smaller than the energy bandwidths of the electronic level involved in the absorption process. Moreover, this narrow energy bandwidth of the fluorescence detection system allows also to have Sm L3-edge spectra ($\approx 6.716 \text{ keV}$) free from the Nd L1-edge contribution ($\approx 6.722 \text{ keV}$), even if the Sm $L\alpha_1$ fluorescence line selected (at 5.636 keV) is close to the Nd fluorescence lines characteristic of the L1-edge (mainly $L\beta_3$ at 5.829 keV and $L\beta_4$ at 5.723 keV). The incident energy ranged between 6.70 keV and 6.74 keV and no other absorption line than that of Sm was observed. For Sm L3-edge absorption

energy calibration we used Sm metal foils (Goodfellow): energy position of the first maximum of the first derivative Sm metal foil spectrum was set to 6.616 keV. SmI_2 commercial powder (Sigma Aldrich) for the divalent state and Sm_2O_3 (Sigma Aldrich) for the trivalent state were also studied as reference spectra.

Fig. 1 presents standards analysis for Yb and Sm sessions. For both Yb and Sm, the standard analyses were performed on pellets composed of a mixture of BN and the standard using the transmission mode. For both elements the pellets contained 20 times more BN than standard powders. For the samples, measurements were performed on polished resin mounts in fluorescence mode. Before absorption data acquisition, X-Ray fluorescence maps were acquired (Fig. 2) in order to locate the phases in the sample.

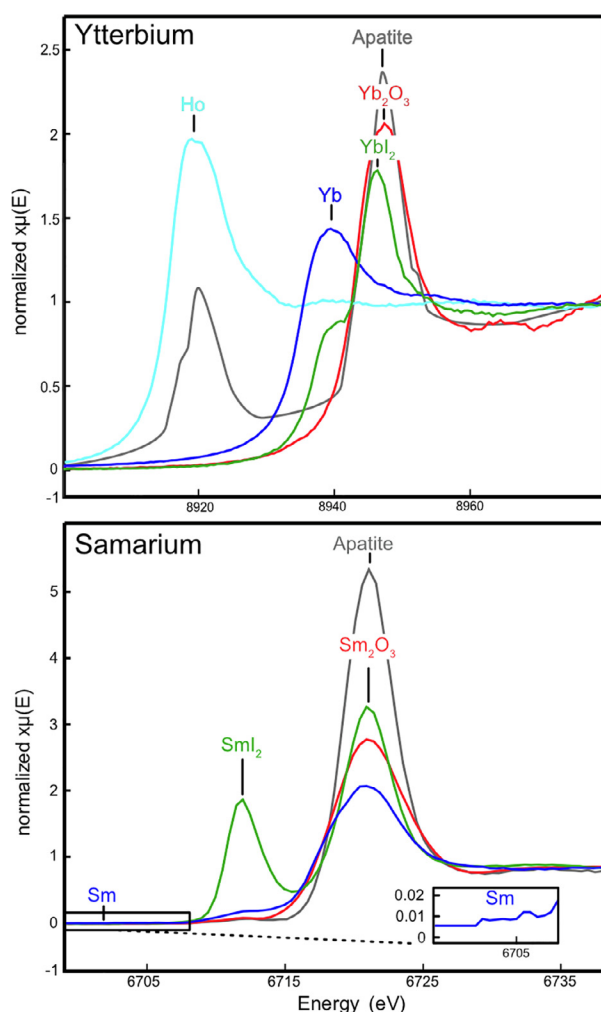


Fig. 1. X-ray absorption near-edge spectroscopy spectra of the standards used. For ytterbium: results for Yb L3-edge obtained on BM23 beamline at ESRF, using the microbeam setup. Note that Ho L2-edge absorption line is also visible. For samarium: Results for Sm L3-edge obtained on BM16 FAME-UHD beamline of ESRF-CRG.

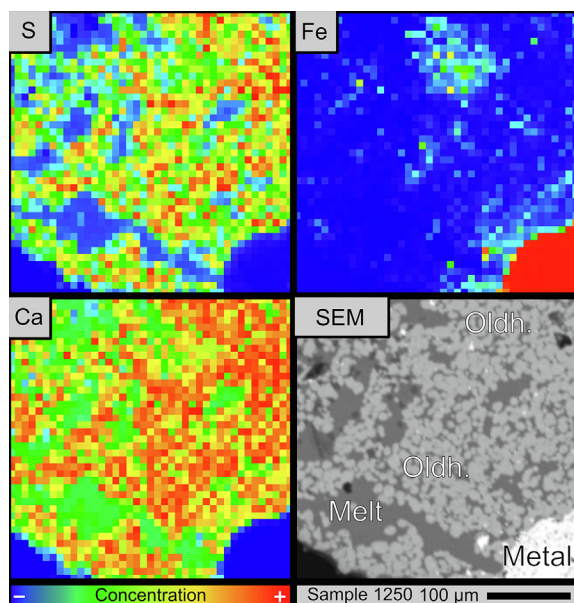


Fig. 2. Fluorescence maps obtained at ESRF on BM 23 line showing S, Ca and Fe abundance, for sample 1250. Regions rich in Ca and S (in red and orange on the maps on the left) are oldhamites. The red region in the right bottom angle of the third map corresponds to an iron-nickel bead. Regions poorer in the three elements (blue in the S and Fe map and green in the Ca map) represent the quenched glass. A SEM picture of the same area is compared to the maps in the fourth panel. Oldh. = oldhamite crystals; Metal = Fe-Ni alloy, Melt = quenched silicate melt.

3. RESULTS

3.1. Sample description

The samples from experiments with CaS in the starting powders are composed by an amorphous silicate glass (45–53 vol%) containing oldhamite crystals (30–50 μm corresponding to 30–38 vol%) and iron-nickel metal phase (5–30 μm corresponding to 14–17 vol%). Run 1263 contains quartz crystals (30–50 μm corresponding to 5 vol%). The samples from experiments with FeS in the starting powders are composed by an amorphous silicate matrix (7–11 vol%) containing molten FeS (37–47 vol%), an iron-nickel metal phase (5–30 μm corresponding to 13–20 vol%) and enstatite crystals (28–36 vol%). Some of the metal nuggets are enclosed within the iron sulphide phase. Typical sample textures are illustrated on Fig. 3. Table 1 presents the phase fractions in each experiment. The proportions were estimated by coupling major element mass balance and image analysis using FOAMS program (Shea et al, 2010).

3.2. Major element composition

The phase compositions are given in Tables 2 and 3 for experiments containing CaS and FeS, respectively.

3.2.1. Experiments with CaS:

The oldhamite phase is close to endmember composition with 91–94 wt.% CaS, 4–7 wt.% MgS and 3 wt.% FeS. The

metal phase has an average composition of 82 wt.% of Fe, 4–7 wt.% of Ni and 3–12 wt.% of Si. The matrix is a quenched liquid silicate phase with CaO (20–25 wt.%) and MgO (18–20 wt.%) being the main cations with Al₂O₃ (3 wt.%) and S (2.08–6.69 wt.%) and small amount of FeO (around 0.5 wt.%). With increasingly reducing conditions, S content in the melt decreases.

3.2.2. Experiments with FeS

The FeS phase is close to endmember composition with 99.5 wt.% FeS and 0.5 wt.% MgS.

The metal phase has an average composition of 80–91 wt.% of Fe, 1–3 wt.% of Ni and less than 1 wt.% of S and very small amount of Si (between 0.01 and 1 wt.%). For experiments with FeS the matrix contains CaO (5–12 wt.%), MgO (15–30 wt.%), Al₂O₃ (7–15 wt.%), S (0.26–5.56 wt.%) and a small amount of FeO (around 1 wt.%).

With increasingly reducing conditions, S content in the metal decreases while Fe and Si contents increase.

The pyroxene composition is close to enstatite end member.

3.3. Trace element composition

Laser analyses were obtained for all 14 lanthanides. The results are presented in Table 4 and 5 for CaS and FeS experiments, respectively. The average mass concentrations measured have been calculated for each element and each phase for the different samples. From these values the sulphide/silicate melt partition coefficients have been calculated for the samples. One sigma error is given in the tables for each series of values. Trace element Nernst partition coefficients ($D = (\text{wt.\% element in the crystal})/(\text{wt.\% element in the silicate melt})$) are given in Tables 4 and 5 for oldhamites and FeS, respectively. The reported errors on Nernst coefficient values were calculated as

$$\sigma = \left(\sqrt{\frac{\sigma_{\text{sulfide}}^2}{\text{sulfide}} + \frac{\sigma_{\text{melt}}^2}{\text{melt}}} \right) \times D \quad (9)$$

Figs. 4 and 5 present REE partitioning data for oldhamites and FeS, respectively. Elements have been sorted according to their atomic number.

In the oldhamite/silicate melt system, light-REE (LREE) and heavy-REE (HREE) are moderately incompatible, whereas middle-REE (Sm and Gd) are moderately compatible. For oldhamite/silicate melt coefficients we note two groups of spectra, one group of three spectra with $La < 0.1$ and one group of five spectra with $0.1 < La < 1$. For FeS, all studied trace elements are incompatible in our experiments and FeS are depleted in HREE relative to LREE. We note positive anomalies for Eu and Yb partition coefficients in all experiments.

3.4. Ytterbium and Samarium valence state

XANES measurements at Yb and Sm L3-edge energy levels are presented in Fig. 6. Measurements on the standards give the positions of the edges for 3+, 2+ and 0 valence states.

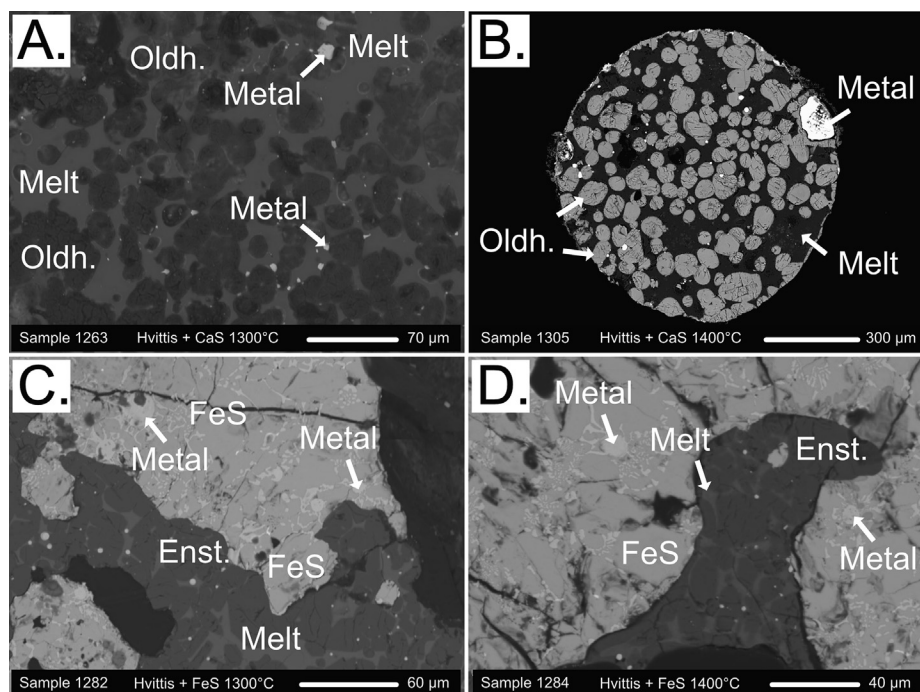


Fig. 3. SEM pictures of four samples representative of the observed phases assemblage **A.** Hvittis + CaS starting powder at 1300 °C. **B.** Hvittis + CaS starting powder at 1400 °C. **C.** Hvittis + FeS starting powder at 1300 °C. **D.** Hvittis + FeS starting powder at 1400 °C. Oldh. = oldhamite crystals; Metal = Fe-Ni alloy, Melt = quenched silicate melt; Enst. = enstatites.

For Yb, oldhamites and glass show peaks corresponding to 3+ and 2+ valence states. The peak intensity for Yb^{2+} is higher for oldhamites than for glass, whereas the peak of Yb^{3+} is higher for the glass than for oldhamites, suggesting a preferential incorporation of Yb^{2+} in oldhamites compared to the glass.

As mentioned in the method section, for Sm the beam size was too large to analyse sulphide and the glass separately. Thus, the Sm L3-edge XANES spectra obtained are representative of the valence states of this element in the bulk sample with one small peak at the energy of Sm^{2+} absorption and a larger peak at the energy of Sm^{3+} . Here we cannot document Sm valence distribution between oldhamites and silicate melt. However, the data show the presence of both Sm^{2+} and Sm^{3+} in the samples.

4. DISCUSSION

4.1. Origin of D value variation

As noted above, there is a clustering of oldhamite/melt partition coefficients with two sets of values. Three mixtures of the same composition were used for the experiments with CaS. Fig. 7A shows the variation of the La D value for different samples as a function of the timing interval between the date of the powder preparation and the date of experiment for experiments containing CaS. We note that, for a given starting mixture, early experiments yield low D values, whereas subsequent experiments yield high values. Therefore, we attribute the clustering of the partition coefficient values to aging of the powders before loading in the silica tubes. Fig. 7B also shows the La/Lu ratio as a func-

tion of the age of the powder for experiments with oldhamites. The $D_{\text{oldhamite/melt}}(\text{La})/D_{\text{oldhamite/melt}}(\text{Lu})$ does not vary with the age of the powders. The starting mixtures were analysed subsequently with a Thermo Scientific FLASH 2000 NC Analyzer to determine the carbon, hydrogen and nitrogen content. From hydrogen data we determined a water content of about 2 wt.% in the aged powder. Therefore, it appears that water favours REE incorporation in oldhamite. Consequently, the lower values are representative of the true values for REE partitioning between oldhamites and silicate melt. However, water presence does not affect the fractionation between REE and all experiments will be considered in the section below, dealing with anomalies.

In the case of FeS, we also note that D values increase with aging of the starting powders (Fig. 7C) but the $D_{\text{FeS/melt}}(\text{La})/D_{\text{FeS/melt}}(\text{Lu})$ variation is more complex (Fig. 7D). Overall there is a slight increase of the ratio with time for which there is no simple explanation but we note that the two most reduced experiments (f_{O_2} of IW-5.8) yield the highest $D_{\text{FeS/melt}}(\text{La})/D_{\text{FeS/melt}}(\text{Lu})$ ratios. The data of Lodders (1996a), (1996b) also show the same trend. Analyses show that the powder contains about 2 wt.% water so in the same manner as for oldhamite we attribute D (La) increase to water presence. Given the present data we cannot further discuss the effect of water on REE fractionation.

4.2. Comparison with previous experimental studies

In Fig. 8 we compare the newly obtained oldhamite/silicate melt and FeS/silicate melt partitioning coefficients with literature data. Jones and Boynton (1983) studied

Table 4

Minor and traces LA-ICP-MS composition of silicate melts and sulphides in ppm from experiments with CaS powders and associated Nernst oldhamites/melt REE partition coefficients.

Run	1240						1246						1305					
	Silicate melt		CaS		D		Silicate melt		CaS		D		Silicate melt		CaS		D	
	Na 5	1 σ	Na 6	1 σ	1 σ		Na 6	1 σ	Na 6	1 σ	1 σ		Na 6	1 σ	Na 6	1 σ	1 σ	
La	531	21.0	37	1.4	0.07	0.00	413	36.5	101	6.2	0.24	0.03	526	23.5	112	4.7	0.21	0.01
Ce	379	12.7	44	1.5	0.12	0.01	317	27.6	126	8.1	0.40	0.05	441	18.6	165	6.5	0.37	0.02
Pr	299	9.9	50	1.7	0.17	0.01	275	28.7	145	11.5	0.53	0.07	379	19.7	200	9.4	0.53	0.04
Nd	265	10.4	58	2.3	0.22	0.01	254	27.1	166	13.5	0.65	0.09	340	17.4	230	10.6	0.68	0.05
Sm	233	10.7	65	2.8	0.28	0.02	225	24.2	190	16.1	0.84	0.12	330	15.9	300	13.2	0.91	0.06
Eu	134	5.5	83	3.2	0.62	0.03	126	14.6	257	24.7	2.04	0.44	169	9.3	347	17.0	2.05	0.15
Gd	219	8.7	62	2.4	0.28	0.02	232	25.9	196	17.0	0.84	0.13	294	15.6	269	12.9	0.91	0.07
Tb	224	7.7	62	2.1	0.28	0.01	231	28.1	190	18.1	0.82	0.14	294	15.8	263	12.7	0.89	0.06
Dy	244	8.9	66	2.4	0.27	0.01	248	30.3	195	18.8	0.79	0.12	317	19.4	269	14.6	0.85	0.07
Ho	260	9.6	64	2.3	0.24	0.01	257	31.2	188	17.9	0.73	0.12	330	19.2	264	13.6	0.80	0.06
Er	269	8.4	59	1.9	0.22	0.01	268	33.0	178	16.9	0.66	0.11	345	18.5	243	11.7	0.70	0.05
Tm	297	9.1	55	1.7	0.19	0.01	280	38.0	162	16.8	0.58	0.11	360	20.1	219	10.9	0.61	0.05
Yb	226	7.7	68	2.3	0.30	0.01	221	30.2	222	24.1	1.00	0.22	289	18.7	270	15.3	0.93	0.08
Lu	333	10.7	47	1.5	0.14	0.01	323	47.2	145	15.8	0.45	0.08	400	24.2	186	9.9	0.47	0.04

Run	1244						1304					
	Silicate melt		CaS		D		Silicate melt		CaS		D	
	Na 6	1 σ	Na 5	1 σ	1 σ		Na 4	1 σ	Na 4	1 σ	1 σ	
La	722	37.3	44	2.1	0.06	0.00	328	19.5	96	5.2	0.29	0.02
Ce	619	26.8	62	2.5	0.10	0.01	278	16.4	146	7.9	0.53	0.04
Pr	514	17.6	71	2.4	0.14	0.01	237	16.4	176	11.1	0.74	0.06
Nd	474	21.1	85	3.6	0.18	0.01	212	14.9	205	13.0	0.97	0.09
Sm	428	13.5	96	3.1	0.22	0.01	214	15.2	281	18.1	1.31	0.13
Eu	201	12.2	134	7.3	0.67	0.05	116	9.2	293	20.8	2.53	0.27
Gd	374	18.6	86	3.9	0.23	0.01	180	13.3	246	16.4	1.37	0.14
Tb	397	20.0	86	4.0	0.22	0.01	175	14.0	239	17.3	1.37	0.15
Dy	431	23.1	90	4.4	0.21	0.01	187	15.0	246	17.8	1.32	0.14
Ho	437	24.4	84	4.3	0.19	0.01	195	15.5	241	17.4	1.24	0.13
Er	471	25.7	80	4.0	0.17	0.01	202	16.3	225	16.4	1.11	0.12
Tm	506	22.0	74	3.0	0.15	0.01	212	18.6	206	16.3	0.97	0.12
Yb	407	12.8	98	3.1	0.24	0.01	176	15.7	245	19.7	1.39	0.17
Lu	538	17.6	57	1.8	0.11	0.00	241	22.8	178	15.1	0.74	0.09

Na = Number of analyses.

La, Gd and Lu partitioning between FeS, (Ca, Mg) S and a basaltic melt. [Lodders \(1996a\), \(1996b\)](#) study presents La, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb and Lu partitioning between oldhamite or FeS and a silicate melt at 1300 °C and reducing conditions ($\log f_{O_2} = IW-3.97$). [Dickinson and McCoy \(1997\)](#) treated partitioning of La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd and Yb between (Ca, Mg) S melt and a silicate melt at 1200 and 1300 °C.

Overall our results agree with data from the literature. [Jones and Boynton \(1983\)](#) and [Lodders \(1996a\), \(1996b\)](#) found that the partition coefficients increased from La to Lu for oldhamites while they decrease for FeS. [Lodders \(1996a\), \(1996b\)](#) also reported positive anomalies for Eu. The Yb anomaly in oldhamites that is observed in the present study has not been discussed by [Lodders \(1996a\), \(1996b\)](#) because the two neighbouring elements had not been measured (only Lu was measured). [Dickinson et al. \(1997\)](#) who studied oldhamite/silicate melt partitioning found two types of REE patterns in sulphides: patterns from “oldhamites with a high Ca” content have a positive

Eu anomaly and those from “oldhamites with a low Ca” content have a negative Eu anomaly.

[Wohlert and Wood \(2015, 2017\)](#) studied the effect of f_{O_2} on U, Th and REE partitioning between silicate melt, and molten Fe-S alloys. Our partitioning data on FeS-bearing systems are consistent with the trend shown in their study. There is a sharp increase in D values as FeO content of the silicate melt drops below 1 mol%.

4.3. Ytterbium and Samarium valence change with redox conditions

XANES measurements show unequivocally that Yb and Sm occur under both 3+ and 2+ valence states in the experiments. For Yb, positive anomalies are always detected in sulphide/silicate melt partition coefficients.

In more detail, we modelled the ideal 3+ REE partition coefficients values. For this we used the lattice strain model ([Blundy and Wood, 1994](#)) for the substitution of cation according to its radius and charge in a given crystalline

Table 5

Minor and traces LA-ICP-MS composition of silicate melts and sulphide melts in ppm from experiments with FeS powders and associated Nernst FeS/melt REE partition coefficients.

Run	1266						1282						1207					
	Silicate melt		Molten FeS		D		Silicate melt		Molten FeS		D		Silicate melt		Molten FeS		D	
	Na 2	1 σ	Na 3	1 σ	1 σ	1 σ	Na 3	1 σ	Na 4	1 σ	1 σ	1 σ	Na 3	1 σ	Na 2	1 σ	1 σ	1 σ
La	693	29.0	12	0.5	0.017	0.00	1848	80	63	2.0	0.034	0.00	1093	0.0	422	14.1	0.386	0.00
Ce	685	29.0	17	0.7	0.024	0.00	1778	105	56	1.8	0.032	0.00	1036	0.0	499	16.8	0.481	0.00
Pr	627	27.7	19	0.7	0.030	0.00	1679	119	73	2.3	0.043	0.00	1029	0.0	438	13.6	0.425	0.00
Nd	653	29.4	19	0.8	0.028	0.00	1798	145	56	2.0	0.031	0.00	1026	0.0	410	12.6	0.399	0.00
Sm	729	31.4	33	1.5	0.045	0.00	1924	144	78	2.6	0.041	0.00	1128	0.0	368	11.4	0.327	0.00
Eu	583	24.9	52	2.1	0.090	0.01	1122	104	137	4.3	0.122	0.01	905	0.0	596	18.6	0.658	0.00
Gd	927	44.4	23	1.0	0.024	0.00	2545	104	52	1.8	0.020	0.00	1319	0.0	200	6.2	0.152	0.00
Tb	947	45.2	27	1.1	0.029	0.00	2582	224	50	1.6	0.019	0.00	1475	0.0	142	4.4	0.097	0.00
Dy	1084	50.2	31	1.3	0.028	0.00	2813	238	52	1.7	0.018	0.00	1566	0.0	108	3.4	0.069	0.00
Ho	1117	53.8	27	1.0	0.024	0.00	2950	249	47	1.5	0.016	0.00	1718	0.0	68	2.1	0.039	0.00
Er	1116	50.9	23	1.0	0.021	0.00	3088	135	39	1.3	0.013	0.00	1717	0.0	43	1.4	0.025	0.00
Tm	1141	55.6	20	0.9	0.017	0.00	2936	176	30	1.0	0.010	0.00	1755	0.0	30	0.9	0.017	0.00
Yb	1096	51.5	39	1.6	0.036	0.00	2645	111	49	1.7	0.018	0.00	1678	0.0	83	2.6	0.050	0.00
Lu	1132	56.9	10	0.4	0.009	0.00	2859	113	18	0.6	0.006	0.00	1881	0.0	15	0.5	0.008	0.00
Run	1239						1284						1252					
	Silicate melt		Molten FeS		D		Silicate melt		Molten FeS		D		Silicate melt		Molten FeS		D	
	Na 3	1 σ	Na 3	1 σ	1 σ	1 σ	Na 5	Na 6	1 σ	1 σ	1 σ	Na 5	1 σ	Na 4	1 σ	1 σ	1 σ	
La	2527	92.2	139	91.4	0.055	0.04	599	21.3	14	0.5	0.024	0.00	768	30.9	209	110.0	0.272	0.14
Ce	2382	81.8	137	98.7	0.057	0.04	558	21.0	16	0.6	0.028	0.00	763	28.0	281	140.0	0.368	0.18
Pr	2300	75.7	111	95.2	0.048	0.04	499	20.5	13	0.6	0.026	0.00	729	25.0	296	150.0	0.406	0.21
Nd	2386	84.5	127	104.3	0.053	0.04	553	22.4	13	0.6	0.024	0.00	752	29.1	251	134.0	0.334	0.18
Sm	2636	88.0	133	111.5	0.051	0.04	598	24.5	12	0.5	0.019	0.00	825	29.0	244	129.0	0.296	0.16
Eu	1974	65.4	145	146.9	0.074	0.07	543	22.9	15	0.6	0.027	0.00	480	16.7	287	158.0	0.598	0.33
Gd	3211	108.7	97	76.0	0.030	0.02	786	32.3	7	0.3	0.009	0.00	1054	37.8	148	75.2	0.140	0.07
Tb	3383	116.6	89	63.2	0.026	0.02	826	33.0	5	0.2	0.006	0.00	1093	40.6	113	57.5	0.103	0.05
Dy	3687	124.5	92	60.8	0.025	0.02	923	34.7	4	0.2	0.004	0.00	1190	42.6	79	41.9	0.067	0.04
Ho	4057	137.2	86	47.6	0.021	0.01	1005	37.7	3	0.1	0.003	0.00	1282	46.1	48	24.7	0.037	0.02
Er	4023	137.0	68	34.5	0.017	0.01	1005	39.4	2	0.1	0.002	0.00	1283	46.5	26	13.2	0.020	0.01
Tm	4226	145.4	48	26.9	0.011	0.01	1050	38.8	1	0.1	0.001	0.00	1335	49.4	15	7.5	0.011	0.01
Yb	3947	141.1	136	59.3	0.035	0.02	996	37.4	3	0.1	0.003	0.00	1222	48.0	51	25.9	0.042	0.02
Lu	4381	155.1	18	13.7	0.004	0.00	1186	43.3	1	0.0	0.000	0.00	1417	54.7	5	2.5	0.003	0.00

Na = Number of analyses.

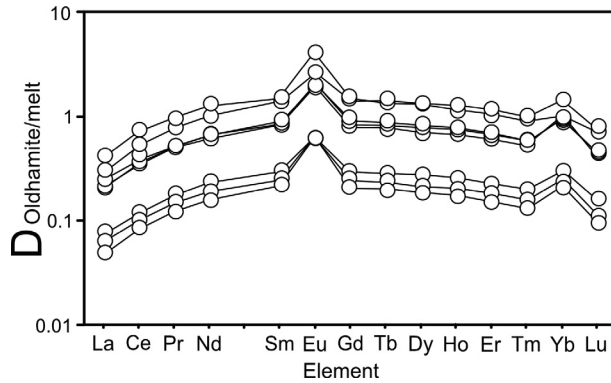


Fig. 4. Rare Earth Elements oldhamite/silicate melt partition coefficients for all the experiments with Hvittis + CaS mixture.

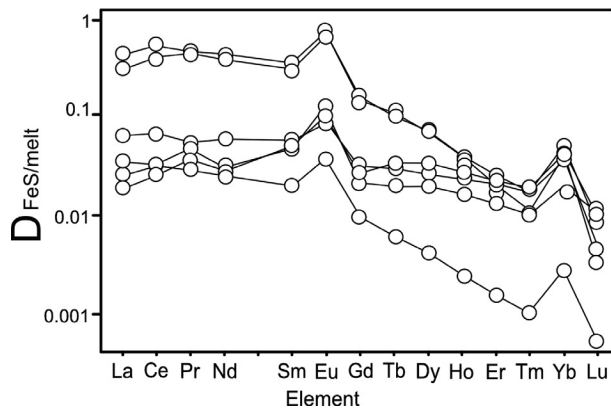


Fig. 5. Rare Earth Elements FeS/silicate melt partition coefficients for all the experiments with Hvittis + FeS mixture.

lattice. The data were modelled using a Quasi-Newtonian algorithm. For this we used measured data except for Eu, Yb and Sm. According to Papike et al. (2005) and to XANES data, the three elements are present, at least partly, under the 2+ valence state in the samples. The ionic radii used for the model calculations have been taken from Shannon (1976) database for 3+ cations with a coordination number of 6. The resulting model parameters are given in the supplementary material section. We then calculated ideal partitioning data for 3+ elements for each experiment. These values are compared to measured data from experiment 1244 in Fig. 9. The modelled values are the ideal partitioning coefficients called D^* .

For FeS, the lattice strain model is not relevant because the temperature of the experiments is higher than the FeS melting temperature. In the rest of this section, a qualitative estimation of the role of the fO_2 on REE partitioning between oldhamite and silicate melt and valence change is presented. The objective here is to estimate what controls the behaviour of Yb and Sm in the studied system.

From the lattice strain modelling, we calculated the D/D^* ratios to model the magnitude of the anomalies. These values are presented in Table 6. Fig. 10 shows the amplitude of the Yb and Sm oldhamite/silicate melt partitioning anomalies (expressed as D/D^*) versus the oxygen fugacity.

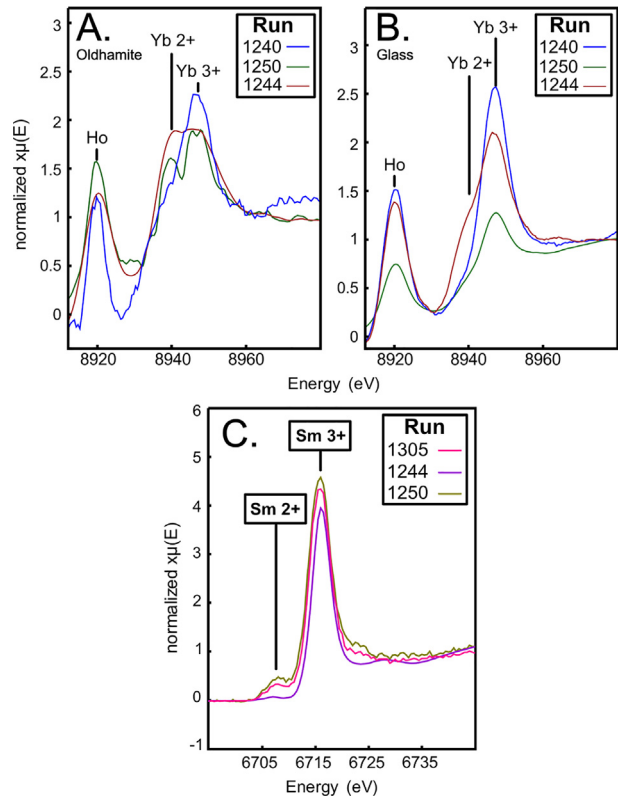


Fig. 6. XANES spectra determined from Hvittis + CaS samples. **A.** Yb L3-Edge measured in the oldhamite crystals. **B.** Yb L3-Edge measured in the glasses. **C.** Sm L3-Edge on bulk samples. In **A.** and **B.** Ho absorption-edge is visible at 8.919 keV. The patterns correspond to an average of the data for each sample, with 3–19 analyses by element on different spots. For the Yb analyses on the sample 1244 only one spot in both oldhamites and the glass were analysed.

D/D^* value for Yb increases from 1.77 to 2.65 as oxygen fugacity decreases. For Sm the anomalies are smaller (from 1.04 to 1.09) and the correlation between D/D^* and fO_2 less pronounced. However, we note the two most reduced experiments have the highest D/D^* values. These observations suggest that the magnitude of the anomalies in Yb or Sm, could be a tool to estimate redox conditions for very reducing systems such as the enstatite chondrites environment.

4.4. On the origin of oldhamites in aubrites and enstatite chondrites

The origin of oldhamites in enstatite chondrites and achondrites has been debated on the basis of several textural and chemical criteria. In order to discuss this origin, it is necessary to present the REE distribution in aubrites and enstatite chondrites. In both types of meteorites oldhamites are the principal carrier of REE with abundances around 100 times CI for enstatite chondrites and from 50 up to 1000 times CI for aubrites (Floss and Crozaz, 1993; Floss et al., 2003; Gannoun et al., 2011). In EH chondrites, enstatites are a secondary carrier of REE, with abundances

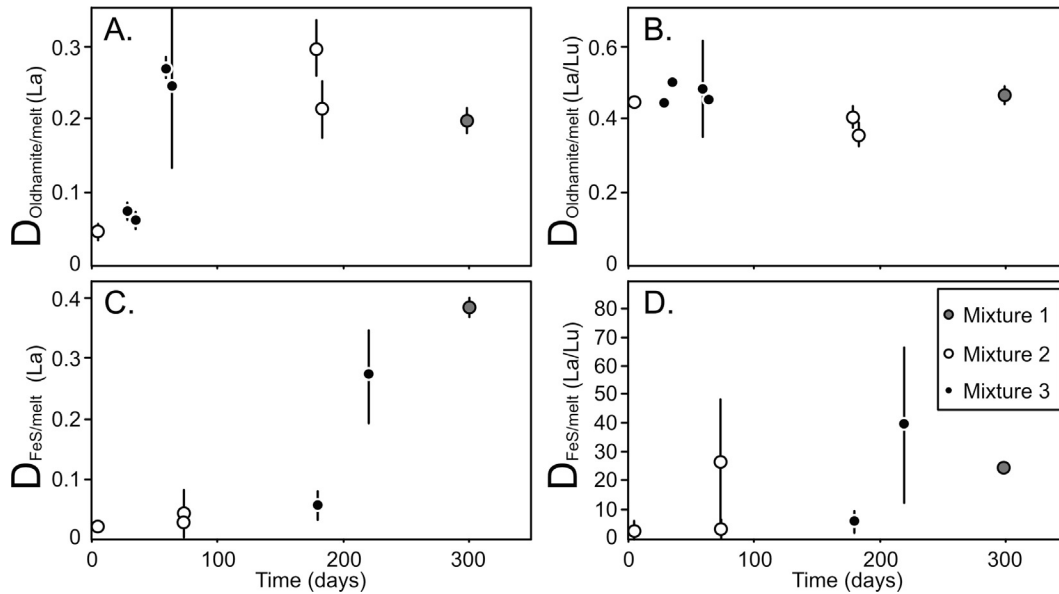


Fig. 7. Sulphide/melt partition coefficient values obtained in the present study plotted as a function of the age of the powders used, expressed in days. The three mixtures used are represented in grey, open, and closed symbols for powders 1, 2, and 3, respectively. **A.** La for oldhamite/silicate melt partitioning. **B.** La/Lu partition coefficient ratio for oldhamite/silicate melt system. **C.** La for FeS/silicate melt partitioning. **D.** La/Lu partition coefficient ratio for FeS/silicate melt system. All REE present the same pattern as that of La shown in A and C.

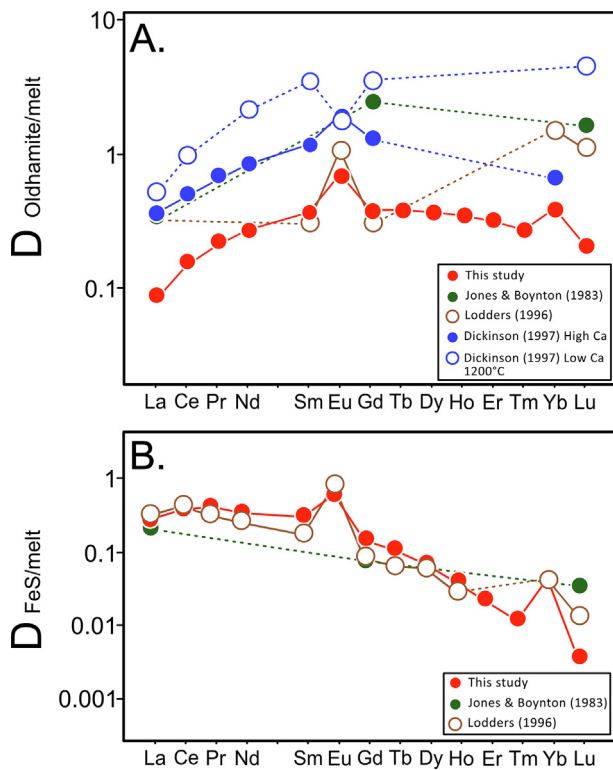


Fig. 8. Comparison of the partition coefficients obtained in the present study with literature values (Lodders, 1996a, 1996b; Dickinson et al., 1997; Jones and Boynton, 1983). **A.** Oldhamite/silicate melt data. **B.** FeS/silicate melt data.

between 1 and 10 times the CI of these elements, whereas other phases (such as niningerite, MgS) contain less than the CI abundances. In EL chondrites, the plagioclase is rich

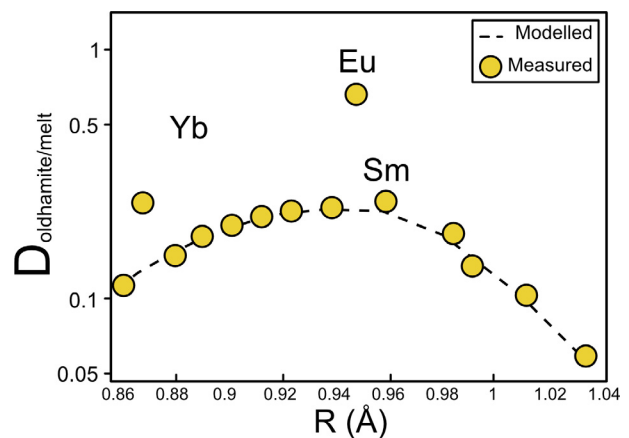


Fig. 9. Experimental values for oldhamite/silicate melt REE partition coefficients for experiment 1244, compared to values obtained using the lattice-strain model (Blundy and Wood, 1994) and considering all REE in the 3+ valence states with a coordination number of 6.

in Eu (up to 7 times CI) but not in the other REE (around 1 times CI or less), while the REE content of other phases is less than the CI abundances (Floss et al., 2003). In aubrites, alabandite and diopside both have up to 10 times the REE content of CI. The plagioclase is also a Eu carrier (6–10 times CI), whereas others REE are less abundant (Floss and Crozaz, 1993; Wheelock et al., 1994). In aubrites, enstatite and forsterite have low REE abundances, with less than 0.2 times CI in the former and below detection limit in the latter (Floss and Crozaz, 1993; Wheelock et al., 1994).

On the basis of the general shape of the REE pattern as well as the presence of anomalies in some elements, 8 patterns have been identified in oldhamites from EH chon-

Table 6
D/D* ratios calculated for oldhamite/melt partitioning experiments.

Run	1244	1263	1250	1240	1305	1304	1246	1208
La	0.87	0.82	0.80	0.86	0.85	0.84	0.88	0.85
Ce	0.90	0.91	0.90	0.87	0.90	0.90	0.93	0.89
Pr	0.90	0.90	0.92	0.90	0.90	0.88	0.91	0.91
Nd	1.06	1.06	1.06	1.06	1.04	1.03	1.03	1.05
Sm	1.08	1.07	1.12	1.06	1.09	1.07	1.08	1.11
Eu	2.98	3.09	3.67	2.20	2.31	1.90	2.48	2.60
Gd	1.00	0.98	0.98	1.00	1.00	1.00	1.01	1.01
Tb	0.99	1.00	0.99	0.98	1.00	1.00	1.00	1.00
Dy	1.00	1.01	1.00	1.01	0.99	1.00	1.00	0.97
Ho	1.02	1.02	1.03	1.01	1.02	1.01	1.01	1.01
Er	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.01	1.02	1.02
Tm	1.04	1.02	1.03	1.01	1.01	1.01	1.01	1.02
Yb	2.14	2.11	2.65	2.03	1.92	1.77	2.13	2.57
Lu	1.09	1.09	1.09	1.11	1.11	1.08	1.09	1.12

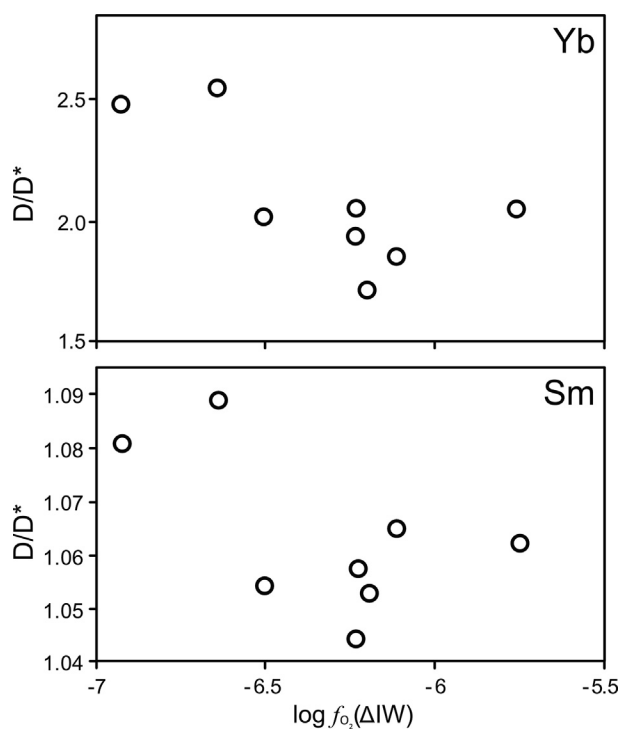


Fig. 10. Intensities of the anomalies in Yb and Sm expressed as the ratio of measured and modelled partition coefficient (D/D*) plotted as a function of oxygen fugacity determined in the experiments.

drites, 2 in oldhamites from EL chondrites and 10 in oldhamites from aubrites (Gannoun et al., 2011; Floss and Crozaz, 1993; Floss et al., 2003; Wheelock et al., 1994). Four of the patterns found in aubrites are also observed in EH and 2 of these 4 patterns are observed in EL. One type of pattern, convex upward, with only a negative Eu anomaly, is found in EH, EL and aubrites. It corresponds to the metamorphic type E described as clusters of anhedral oldhamite crystals accreted on kamacite-troilite clasts (Gannoun et al., 2011). The pattern associated to C-D types is also observed in aubrites but not in EL. It corresponds to

single crystals of oldhamite intermingled in kamacite-troilite clasts and metal sulphide spherules or to oldhamite crystals covered with kamacite veneer. Fig. 11 summarizes the REE pattern reported for oldhamites in enstatite chondrites and in aubrites.

Considering that all available experimentally determined oldhamite/silicate melt partition coefficients for the REE have values of 1 or less, it is clear that a simple oldhamite/silicate melt equilibrium cannot explain the high REE abundances found in oldhamite from enstatite chondrites and aubrites. Therefore, despite its refractory character, CaS cannot be a liquidus phase in natural complex systems. In addition, the presence of FeS results in CaS-FeS eutectic melting at about 1100 °C (Heumann, 1942). As discussed by previous authors, if oldhamite were of magmatic origin in enstatite chondrites and aubrites, it should result from a complex crystallisation history. Starting from a molten state with a chondritic REE abundance, enstatite would crystallise first. The resulting liquid would therefore become enriched in REE. Upon further cooling the sulphide phase (still molten) would be separated from the silicate phase. Given the overall sulphide/silicate partition coefficient values, the two melts would have similar concentrations for the light REE whereas the sulphide phase would be enriched in the heavy REE. Given the Fe/Ca ratio of the sulphide phase (of the order of 20; Rubin 1984) FeS would crystallise first according to the FeS-CaS phase diagram (Lodders, 1996a, 1996b) and REE would stay in the sulphide liquid. Finally, CaS would crystallise last, concentrating all REE from the sulphide liquid. Given that oldhamite represents less than 1 wt% of enstatite chondrites, enrichment by a factor of 100 is expected.

As an alternative, some have suggested that oldhamites represent a relict of the primitive nebula and were not modified by interaction with other phases (Lodders, 1996a, 1996b; Dickinson and McCoy, 1997). However, such scenario should result in positive Eu and Yb anomalies (as discussed below), which are not commonly observed.

The present study provides the first analyses on Yb and Sm valence states in sulphides and silicates equilibrated under reducing conditions, such as those relevant to ensta-

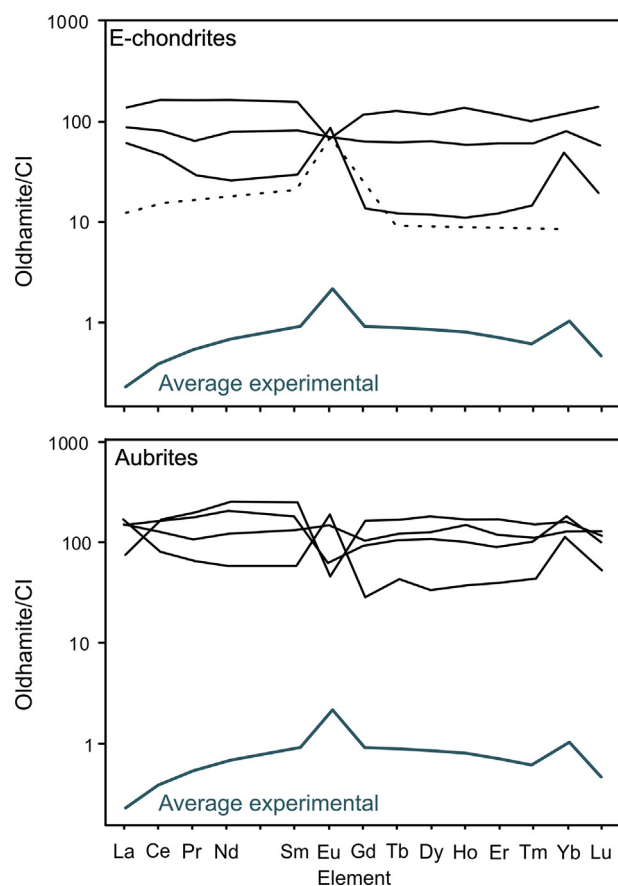


Fig. 11. Various CaS REE patterns normalised to CI in aubrites and enstatite chondrites from the literature (Larimer and Ganapathy, 1987; Floss and Crozaz, 1993; Wheelock et al., 1994; Floss et al., 2003; Gannoun et al., 2011). Larimer and Ganapathy (1987) data shown as dashed line were obtained for 5 REE only. Other data cover all REE. See text for discussion and comparison with the present experimental data.

tite chondrites and aubrites. XANES analyses demonstrated the presence of Yb^{2+} and Sm^{2+} . Our results on Ho showed no presence of Ho^{2+} . In the case of Yb, the micro-XANES data suggest preferential partitioning of Yb^{2+} in the sulphide phase, compared to the silicate melt. We did not study Eu valence state specifically, but we anticipate all Eu to be present in $2+$ state, according to previous works (Papike et al., 2005). The positive europium and ytterbium anomalies observed in the present experimental work as well as in some of the naturally occurring oldhamites can thus be attributed to the preferential incorporation of these elements in their divalent state in the CaS crystals. Moreover, it is also possible that Sm anomalies observed by Gannoun et al. (2011) could be due to reduction to Sm^{2+} . Our results suggest that Eu and Yb (and possibly Sm) anomalies are observed when oldhamite is the only phase controlling REE budget. Lodders (1996a), (1996b) and Dickinson and McCoy (1997) suggested that Eu and Yb anomalies are attributed to preferential evaporation and condensation of these REE. Here we see that reduction can be at the origin of these anomalies.

The diversity of REE patterns necessitate that other processes are implied during CaS crystallisation (Lodders, 1996a, 1996b; Dickinson, 1997).

5. CONCLUSION

The sulphide/silicate melt REE partition coefficients obtained in the present experimental study as well as in previous ones do not reproduce the observed abundances of REE in sulphides of reduced chondrites (enstatite chondrites) and achondrites (aubrites). This is true for oldhamites (measured oldhamites REE contents are higher than predicted ones) as well as for FeS (measured FeS REE contents are below detection limits). However, the present study does reproduce europium and ytterbium anomalies that are observed in a large population of oldhamites from reduced chondrites and achondrites. The positive Eu and Yb anomalies in oldhamites are attributed to the presence of Eu^{2+} and Yb^{2+} as identified for the latter using XANES measurements.

As to what oldhamites can tell us about REE budget during condensation of the solar system depends on its primordial character. Our results strongly suggest that, only in case of presence of Eu and Yb positive anomalies, REE budget is directly and only controlled by oldhamite. Other oldhamites types appear to have been affected by secondary processes that may be magmatic or metamorphic. Primitive oldhamite crystals, that is those displaying Eu and Yb positive anomalies, are found only in EH chondrites and in aubrites. All oldhamites from EL chondrites appear to have a complex history. Since primitive oldhamites REE abundances do not match the oldhamite/silicate melt partition coefficients it seems that their REE signature has been acquired by interaction with the nebular gas. Those crystals may therefore provide us with information about the primordial environment of the solar system.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank J.-M. Hénot for assistance using the SEM and Claire Fonquernie for the determination of the volatile content of the powders. This research was financed by the French Government Laboratory of Excellence initiative ANR-10-LABX-0006. The FAME-UHD project is financially supported by the French “grand emprunt” EquipEx (EcoX, ANR-10-EQPX-27-01), the CEA-CNRS CRG consortium and the INSU CNRS institute. This work was supported by the European Synchrotron Radiation Facility (proposals ES-369) and by the French CRG (proposal 16-01-784). This research received funding from the French PNP program (INSU-CNRS). This project has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union’s Horizon 2020 research and innovation program (Grant Agreement No 682778 - ISOREE). We acknowledge the helpful comments by the anonymous reviewers and we thank the AE, W. van Westrenen, for handling the manuscript. This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution № 364.

APPENDIX A. SUPPLEMENTARY MATERIAL

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.08.036>.

REFERENCES

- Barrat J. A., Zanda B., Bollinger C. and Liorzou C. (2011) Trace element geochemistry of enstatite chondrites: the so-called “Refractory Lithophile” elements. *Meteorit. Planet. Sci. Suppl.* **74**, 5487.
- Blundy J. and Wood B. (1994) Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature* **372**, 452–454.
- Boyet M., Bouvier A., Frossard P., Hammouda T., Garçon M. and Gannoun A. (2018) Enstatite chondrites EL3 as building blocks for the Earth: The debate over the ^{146}Sm - ^{142}Nd systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **488**, 68–78.
- Brett S. and Sato M. (1983) Intrinsic oxygen fugacity measurements on seven chondrites, a pallasite, and a tektite and the redox state of meteorite parent bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 111–120.
- Cartier C., Hammouda T., Boyet M., Mathon O., Testemale D. and Moine B. N. (2015) Evidence for Nb^{2+} and Ta^{3+} in silicate melts under highly reducing conditions: a XANES study. *Am. Mineral.* **100**, 2152–2158.
- Clayton R. N. (1993) Oxygen isotopes in meteorites. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **21**, 115–149.
- Clesi V., Bouhifd M. A., Bolfan N., Manthilake G., Fabbriozio A. and Andraut D. (2016) Effect of H_2O on metal-silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Mn and Fe: Implications for the oxidation state of the Earth and Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **192**, 97–121.
- Crozaz G. and Lundberg L. L. (1995) The origin of oldhamite in unequilibrated enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3817–3831.
- Dauphas N. (2017) The isotopic nature of the Earth’s accreting material through time. *Nature* **541**, 521–524.
- Dauphas N., Davis A. M., Marty B. and Reisberg L. (2004) The cosmic molybdenum-ruthenium isotope correlation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **226**, 465–475.
- Dickinson T. L. and McCoy T. (1997) Experimental rare-earth-element partitioning in oldhamite: Implications for the igneous origin of aubritic oldhamite. *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, 395–412.
- Dickinson T. L., Lofgren G. E. and McKay G. A. (1990a) REE partitioning between silicate liquid and immiscible sulfide liquid: the origin of the negative Eu anomaly in Aubrite sulfides. *Lunar Planet. Sci.* **XXI**, 284–285.
- Dickinson T. L., Lofgren G. E. and McKay G. A. (1990b) Sulfide fractionation and the origin of the negative Eu anomaly in aubrites. *Meteoritical Society* **1990**, 358.
- Dickinson T. L., McKay G. A. and Lofgren G. E. (1991) On the magmatic origin of oldhamite in Aubrites. *Lunar Planet. Sci.* **XXII**, 319–320.
- Ebel D. S. and Alexander C. M. O. D. (2011) Equilibrium condensation from chondritic porous IDP enriched vapor: Implications for Mercury and enstatite chondrite origins. *Planet. Space Sci.* **59**, 1888–1894.
- Ebel D. S. and Stewart S. T. (2017) Chapter 18: The elusive origin of mercury. *Mercury: The View after MESSENGER*. Cambridge University Press.
- Evans L. G., Peplowski P. N., McCubbin F. M., McCoy T. J., Nittler L. R., Zolotov M. Yu., Ebel D. S., Lawrence D. J., Starr R. D., Weider S. Z. and Solomon S. C. (2015) Chlorine on the surface of Mercury: MESSENGER gamma-ray measurements and implications for the planet’s formation and evolution. *Icarus* **257**, 417–427.
- Fischer-Gödde M. and Kleine T. (2017) Ruthenium isotopic evidence for an inner Solar System origin of the late veneer. *Nature* **541**, 525–527.
- Floss C. and Crozaz G. (1993) Heterogeneous REE patterns in oldhamites from aubrites: Their nature and origin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4039–4057.
- Floss C., Fogel R. A., Lin Y. and Kimure M. (2003) Diopside-bearing EL6 EET 90102: Insights from rare earth element distributions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 543–555.
- Gagnon J. E., Fryze B. J., Samson I. M. and Williams-Jones A. E. (2008) Quantitative analysis of silicate certified reference materials by LA-ICPMS with and without an internal standard. *J. Anal. At. Spectrom.* **23**, 1529–1537.
- Gannoun A., Boyet M., El Goresy A. and Devouard B. (2011) REE and actinide microdistribution in Sahara 97072 and ALHA77295 EH3 chondrites: A combined cosmochemical and petrologic investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 3269–3289.
- Hazemann J.-L., Proux O., Nassif V., Palancher H., Lahera E., Da Silva C., Braillard A., Testemale D., Diot M.-A., Alliot I., Delnet W., Manceau A., Gélébart F., Morand M., Dermigny Q. and Shukla A. (2009) High resolution spectroscopy on an X-ray absorption beamline. *J. Synchrotron Radiat.* **16**, 283–292.
- Heumann T. (1942) Die Löslichkeit von Eisensulfid in Kalziumsulfid bei der eutektischen. *Temperatur. Archiv Eisenhüttenw* **15**, 557–558.
- Hsu W. (1998) Geochemical and petrographic studies of oldhamite, diopside, and roedderite in enstatite meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 291–301.
- Huebner J.S., 1971. Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures. Research techniques for high pressure and high temperature. In: Ulmer, G.C. (Ed.). pp. 123–177.
- Javoy M., Pineau F. and Demaiffe D. (1984) Nitrogen and carbon isotopic composition in the diamonds of Mbuji Mayi (Zaire). *Earth Planet. Sci. Lett.* **68**, 399–412.
- Javoy M. (1995) The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophys. Res. Lett.* **22**, 2219–2222.
- Javoy M., Kaminski E., Guyot F., Andraut D., Sanloup C., Moreira M., Labrosse S., Jambon A., Agrinier P., Davaille A. and Jaupart C. (2010) The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth Planet. Sci. Lett.* **293**, 259–268.
- Jones J. H. and Boynton W. V. (1983) Experimental Geochemistry in Very Reducing Systems: Extreme REE Fractionation by Immiscible Sulfide Liquids. *Lunar Planet. Sci.* **XIV**, 353–354.
- Kurat G., Zinner E. and Brandstätter F. (1992) An ion microprobe study of a unique oldhamite-pyroxenite fragment from the Butee aubrite. *Meteoritical Soc.* **27**(3), 246.
- Larimer J. W. and Buseck P. R. (1974) Equilibration temperatures in enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 471–477.
- Larimer J. W. and Ganapathy R. (1987) The trace element chemistry of CaS in enstatite chondrites and some implications regarding its origin. *Earth Planet. Sci. Lett.* **84**, 123–134.
- Lewis J. S. (1972) Metal/silicate fractionation in the solar system. *Earth Planet. Sci. Lett.* **15**, 286–290.
- Lodders K. and Fegley B. J. (1993) Lanthanide and actinide chemistry at high C / O ratios in the solar nebula. *Earth Planet. Sci. Lett.* **117**, 125–145.
- Lodders K. and Palme H. (1989) Europium anomaly produced by sulfide separation and implications for the formation of Enstatite Achondrites. *Lunar Planet. Inst.* **712**, 133–134.
- Lodders K. and Palme H. (1990) Fractionation of REE during Aubrite formation: the influence of FeS and CaS. *Lunar Planet. Sci.* **XXI**, 710–711.
- Lodders K. (1992) Lanthanide and Actinid condensation into oldhamite under reducing conditions. *Lunar Planet. Inst.* **23**, 797–798.
- Lodders K. (1996a) An experimental and theoretical study of rare-earth-element partitioning between sulfides (FeS, CaS) and

- silicate and applications to enstatite achondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **31**, 749–766.
- Lodders K. (1996b) Oldhamite in enstatite achondrites (Aubrites). *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites* **9**, 127–142.
- Lundberg L. L. and Crozaz G. (1988) Enstatite chondrites: A preliminary ion microprobe study. *Meteorit. Soc.* **230**, 285–286.
- Malavergne V., Toplis M. J., Berthet S. and Jones J. (2010) Highly reducing conditions during core formation on Mercury: Implications for internal structure and the origin of a magnetic field. *Icarus* **206**, 199–209.
- McCoy T. J., Dickinson T. L. and Lofgren G. E. (1997) Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite from 1000-1425C: New insights into igneous processes in enstatite meteorite. *Lunar Planet. Sci.* **XXVIII**.
- McCoy T. J., Dickinson T. L. and Lofgren G. E. (1999) Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: A textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteorit. Planet. Sci.* **34**, 735–746.
- McCubbin F. M., Riner M. A., Vander Kaaden K. E. and Burkemper L. K. (2012) Is Mercury a volatile-rich planet? *Geophys. Res. Lett.* **39**, L09202.
- Medvedev, V.A., Berman, G.A., Gurvich, L.V., Yungman, V.S., Vorobiev, A.F., Kolesov, V.O.P., 1979. *Termicheskie Konstanty Veschatv (Thermal Constants of Substances), Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.* Ed V.P. Glusko (Part IX). 522.
- Meisel T., Walker R. J. and Morgan J. W. (1996) The osmium isotopic composition of the Earth's primitive upper mantle. *Nature* **383**, 517–520.
- Murchie S. L., Klima R. L., Denevi B. W., Ernst C. M., Keller M. R., Domingue D. L., Blewett D. T., Chabot N. L., Hash C. D., Malaret E., Izenberg N. R., Vilas F., Nittler L. R., Gillis-Davis J. J., Head J. W. and Solomon S. C. (2015) Orbital multispectral mapping of Mercury with the MESSENGER Mercury Dual Imaging System: Evidence for the origins of plains units and low-reflectance material. *Icarus* **254**, 287–305.
- Namur O., Charlier B., Holtz F., Cartier C. and McCammon C. (2016) Sulfur solubility in reduced mafic silicate melts: Implications for the speciation and distribution of sulfur on Mercury. *Earth Planet. Sci. Lett.* **448**, 102–114.
- Nittler L. R., Starr R. D., Weider S. Z., McCoy T. J., Boynton W. V., Ebel D. S., Ernst C. M., Evans L. G., Goldsten J. O., Hamara D. K., Lawrence D. J., McNutt, Jr., R. L., Schlemm, C. E., Solomon S. C. and Sprague A. L. (2011) The major-element composition of Mercury's surface from MESSENGER X-ray spectrometry. *Science* **333**, 1847–1850.
- Paek M.-K. and Pak J.-J. (2014) Carbon solubility in liquid iron containing V, Mo and Ni. *Mater. Trans.* **55**, 610–615.
- Papike J. J., Karner J. and Shearer C. K. (2005) Comparative planetary mineralogy: Valence state partitioning of Cr, Fe, Ti, and V among crystallographic sites in olivine, pyroxene, and spinel from planetary basalts. *Am. Mineral.* **91**(2–3), 277–290.
- Piani L., Marrocchi Y., Libourel G. and Tissandier L. (2016) Magmatic sulfides in the porphyritic chondrules of EH enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **195**, 84–89.
- Peplowski P. N., Klima R. L., Lawrence D. J., Ernst C. M., Denevi B. W., Frank E. A., Goldsten J. O., Murchie S. L., Nittler L. R. and Solomon S. C. (2016) Remote sensing evidence for an ancient carbon-bearing crust on Mercury. *Nat. Geosci.* **9**, 273–276.
- Proux O., Lahera E., Del Net W., Kieffer I., Rovezzi M., Testemale D., Irar M., Thomas S., Aguilar-Tapia A., Bazarkina E. F., Prat A., Tella M., Auffan M., Rose J. and Hazemann J.-L. (2017) High energy resolution fluorescence detected X-ray absorption spectroscopy: a new powerful structural tool in environmental biogeochemistry sciences. *J. Environ. Qual.* **46**, 1146–1157.
- Robie R. A., Hemingway B. S. and Fisher J. R. (1979) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv.* **1452**.
- Robinson M. S. and Taylor G. J. (2001) Ferrous oxide in Mercury's crust and mantle. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, 841–847.
- Rubin A. E. (1984) Impact melt-rock clasts in the Hvittis enstatite chondrite breccia: implications for a genetic relationship between EL chondrites and aubrites. *J. Geophys. Res.* **88**, 293–300.
- Shannon R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **32**, 751.
- Shea T., Houghton B. F., Gurioli L., Cashman K. V., Hammer J. E. and Hobden B. J. (2010) Textural studies of vesicles in volcanic rocks: An integrated methodology. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **190**, 271–289.
- Sprague A. L. and Roush T. L. (1998) Comparison of laboratory emission spectra with Mercury telescopic data. *Icarus* **133**, 174–183.
- Trinquier A., Birck J.-L. and Alle C. J. (2007) Widespread ⁵⁴Cr heterogeneity in the inner Solar System. *Astrophys. J.* **655**, 1179–1185.
- Trinquier A., Elliott D., Ulfbeck D., Coath C., Krot A. N. and Bizzarro M. (2009) Origin of nucleosynthetic solar protoplanetary disk. *Science* **324**, 374–376.
- Van Achterbergh E., Ryan C. G., Jackson S. E. and Griffin W. L. (2001) LA-ICP-MS in the Earth Sciences - Appendix 3, data reduction software for LA-ICP-MS. In *Short Course*, vol. 29 (ed. P. J. Sylvester). St. John's Mineralogical Association of Canada, pp. 239–243.
- Warrell J. and Blewett D. T. (2004) Properties of the Hermean regolith: V. New optical reflectance spectra, comparison with lunar anorthosites, and mineralogical modeling. *Icarus* **168**, 257–276.
- Wasson J. T. and Kallemeyn G. W. (1988) Composition of chondrites. *Philos. Trans. Royal Soc. Lond. A* **325**, 535–544.
- Weider S. Z., Nittler L. R., Starr R. D., McCoy T. J., Stockstill-Cahill K. R., Byrne P. K., Denevi B. W., Head J. W. and Solomon S. C. (2012) Chemical heterogeneity on Mercury's surface revealed by the MESSENGER X-Ray Spectrometer. *J. Geophys. Res.* **117**, E00L05.
- Wheelock M. M., Keil K., Floss C., Taylor G. and Crozaz G. (1994) REE geochemistry of oldhamite-dominated clasts from the Norton County aubrite: Igneous origin of oldhamite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 449–458.
- Wohlars A. and Wood B. J. (2015) A Mercury-like component of early Earth yields uranium in the core and high mantle ¹⁴²Nd. *Lett. Nat.* **520**, 337–340.
- Wohlars A. and Wood B. J. (2017) Uranium, thorium and REE partitioning into sulfide liquids: Implications for reduced S-rich bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **205**, 226–244.
- Yang X.-M., Li J.-Y., Li P.-C., Zhang M. and Zhang J. (2014) Determination of activity coefficients of elements and related thermodynamic properties of Fe-Si binary melts based on the atom molecule coexistence theory. *Steel Res. Int.* **85**, 164–206.
- Zolotov M. Yu., Sprague A. L., Hauck, II, S. A., Nittler L. R., Solomon S. C. and Weider S. Z. (2013) The redox state, FeO content, and origin of sulfur-rich magmas on Mercury. *J. Geophys. Res. Planets* **118**, 138–146.

Chapitre 5

Expériences et données supplémentaires

Le Chapitre 4 ne présente pas les compositions de tous les échantillons obtenus lors de ce travail de thèse. De plus, la composition des enstatites en terres rares et le partage Enstatite/Verre silicaté n'a pas été discuté non plus jusqu'ici. L'objectif du Chapitre suivant est de présenter les expériences qui n'ont pas encore été décrites et de discuter du partage Enstatite/Verre silicaté dans nos expériences notamment en fonction de la fugacité d'oxygène. Les expériences présentées ici sont des expériences issues d'une poudre de Hvittis + CaS ou Hvittis + FeS comme celles présentées dans le Chapitre précédent. Certaines ont déjà été décrites tandis que d'autres seront présentées de manière complète.

5.1 Description des assemblages de phases :

Bien que les compositions des poudres soient les mêmes que celles des expériences décrites précédemment deux expériences particulières depuis un mélange de Hvittis et CaS sont décrites. Ce sont deux expériences à 1400°C qui présente ces particularités. L'expérience 1236 (CaS + Hvittis, 1h 1400°C) présente 5 phases différentes : deux types sulfures (FeS et CaS), une phase métallique et des enstatites qui sont regroupés dans une matrice silicatée. L'expérience 1301 (CaS + Hvittis, 7 jours 1400°C) présentée dans la figure 5.1 ci-dessous, présente 4 phases différentes : deux types sulfures (FeS

et CaS) et une phase métallique qui sont regroupés dans une matrice silicatée. Compte tenu des autres expériences, on s'attend à ce que les sulfures soient fondus pendant les expériences puis cristallisent du CaS et une phase métallique. La présence des deux phases dans le résidu des expériences montre que la fusion n'a sûrement pas été complète dans les expériences et que l'équilibre n'est peut-être pas atteint. Compte tenu de cette information la composition du résidu solide de ces expériences sera donnée mais ne sera pas discutée par la suite. Ces expériences seront quand même abordées dans le Chapitre 7 qui traite de la composition de la vapeur dans les tubes.

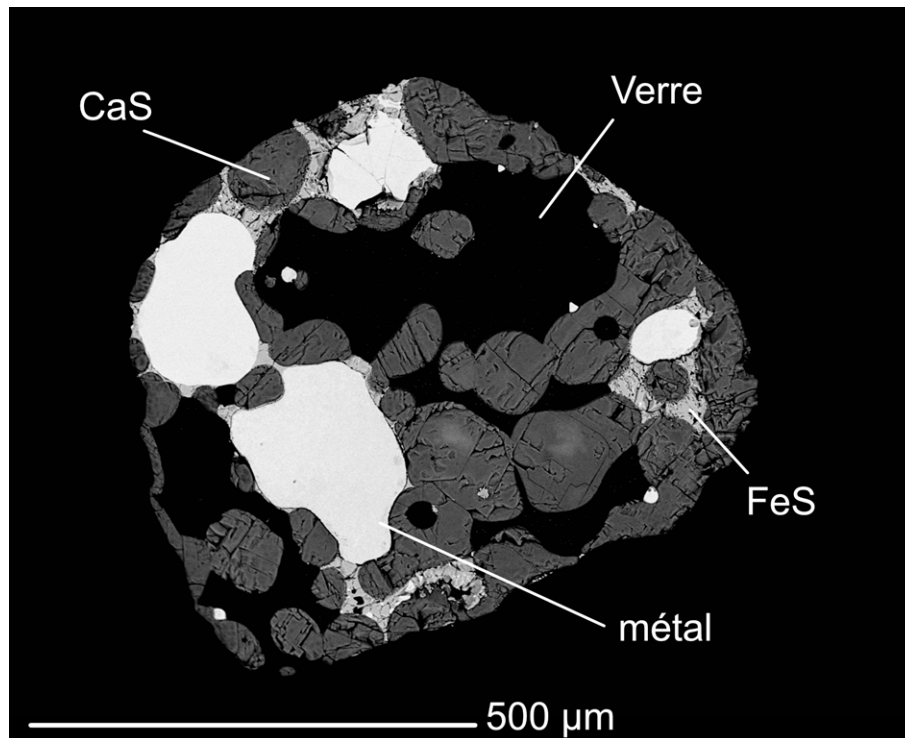


Figure 5.1: Image BSE de l'échantillon 1301 4 phases sont visibles : CaS = oldhamite, FeS = sulfures de fer fondus, Verre = matrice silicatée, métal = alliage Fe-Ni

5.2 Composition chimique des échantillons :

La partie suivante présente toutes les données de compositions chimiques des fractions solides qui n'ont pas été présentées précédemment. Sont regroupées les compositions en majeurs, en mineurs et en traces et des cartographies chimiques. Comme précédemment, les compositions en éléments majeurs ont été obtenues à l'aide de la microsonde électronique CAMECA SX100 du LMV et les compositions en traces ont été obtenues à l'ICP-MS par ablation laser. Les cartographies chimiques ont aussi été obtenues grâce à la microsonde.

5.2.1 Composition en majeurs :

Les compositions des phases sont données dans le tableau 5.1. A l'exception du silicate de l'expérience 1236 qui s'avère être de la forstérite (très concentrée en Mg) les compositions de toutes les phases sont semblables à celles décrites dans la partie précédente. On peut aussi noter, pour l'expérience 1236, la présence élevée de Ni et Cr dans les FeS et la concentration faible de Si dans les métaux par rapport aux autres expériences avec CaS dans la poudre de départ. Pour l'expérience 1301, qui porte aussi du FeS et du CaS la concentration de Si dans les métaux est dans la même gamme que pour les autres expériences (autour de 8 %), cette valeur témoigne de condition très réductrices.

5.2.2 Compositions en traces :

Comme précédemment, les concentrations en masse pour les différents lanthanides ont été mesurées. Les données pour les concentrations en terres rares dans les sulfures et le verre silicatés sont présentées dans le tableau 5.2. Les coefficients de partage sulfure/verre silicatés ont été calculés et sont présentés dans le tableau 5.2 et dans les figures 5.2 et 5.3 pour les CaS et les FeS, respectivement.

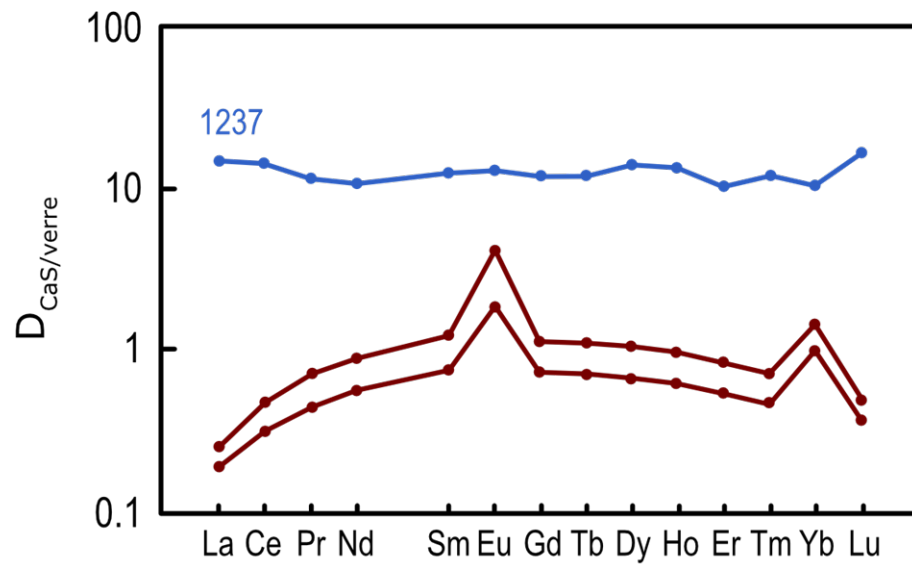


Figure 5.2: Coefficients de partage des terres rares oldhamite/verre silicaté calculé pour les échantillons supplémentaires présentés dans cette partie. La ligne bleue correspond à l'échantillon 1237 (1h 1400°C CaS)

Expérience	1236	σ	σ	1301	σ	σ	1237	σ	1265	σ	1238	σ
Sulfure (poids%)	Na* 5	Na 4	Na 4	Na 5	Na 5	Na 5	Na 5	Na 5	Na 5	Na 5	Na 2	Na 2
Si	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ti	0,0	0,0	0,1	0,0	0,9	0,6	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1
Al	X**	X	X	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cr	0,1	0,1	1,2	0,1	0,1	0,0	X	X	0,3	0,2	0,3	0,0
Fe	2,6	0,3	59,7	6,0	59,5	1,9	1,1	0,1	62,2	0,3	61,4	0,5
Mn	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,0
Mg	1,9	0,3	0,0	0,0	0,2	0,0	2,3	0,4	0,0	0,0	0,1	0,0
Ca	49,1	0,2	0,0	0,0	0,2	0,1	57,4	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Na	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ni	0,1	0,1	1,6	0,2	0,2	0,3	0,1	0,0	0,6	0,0	0,4	0,1
S	43,0	0,3	36,6	3,7	36,8	0,6	38,6	4,7	37,1	0,2	36,4	0,1
Total	97,1		99,5		98,1		99,9		100,4		98,9	

Expérience	1236	σ	σ	1265	σ	1238	σ
Silicate (poids%)	Na 5	Na 4	Na 4	Na 4	Na 4	Na 2	Na 2
SiO2	42,8	0,9		61,4	0,7	60,7	0,2
TiO2	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	0,0
Al2O3	0,0	0,0		0,5	0,1	0,2	0,1
FeO	0,2	0,1		0,7	0,1	0,3	0,2
MnO	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	0,0
MgO	55,9	0,8		39,9	0,3	40,0	0,3
CaO	0,5	0,1		0,3	0,1	0,4	0,2
Na2O	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	0,0
K2O	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	0,0
Ni2O3	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	0,0
SO2	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	0,0
Total	99,5			103,0		101,6	

Expérience	1236	σ	σ	1301	σ	1237	σ	1265	σ	1238	σ
Métal (poids%)	Na 5	Na 7	Na 7	Na 5	Na 6	Na 6	Na 6	Na 4	Na 4	Na 4	Na 4
Si	0,5	0,5		7,9	0,1	8,2	0,0	0,1	0,1	0,3	0,3
Al	X	X		X	X	0,0	0,0	X	X	X	X
Cr	0,0	0,1		X	X	4,5	3,3	5,6	3,7	X	X
Fe	88,7	1,5		82,5	0,5	82,8	3,3	88,9	7,1	82,1	8,7
Mn	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mg	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ca	0,0	0,0		X	X	0,0	0,0	0,0	0,0	X	X
Ni	5,6	0,2		6,3	0,2	4,4	0,1	1,5	0,8	1,6	0,8
S	0,4	0,2		0,4	0,1	0,1	0,1	3,9	8,5	1,1	0,7
Total	95,2			97,1		100,0		100,0		85,2	
C ^a	4,8			2,9		0,0		0,0		14,8	

Expérience	1236	σ	σ	1301	σ	1237	σ	1265	σ	1238	σ
Verre (poids%)	Na 6	Na 6	Na 6	Na 6	Na 4	Na 6	Na 6	Na 6	Na 6	Na 2	Na 2
SiO2	50,7	1,3		55,7	0,4	54,7	0,1	58,4	1,4	53,8	0,4
TiO2	0,0	0,0		0,1	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
Al2O3	1,5	0,0		2,8	0,1	2,8	0,0	13,8	0,4	9,8	1,2
FeO	0,6	0,2		1,0	0,2	0,3	0,0	0,7	0,3	0,8	0,2
MnO	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MgO	24,9	0,2		15,4	0,5	21,7	0,1	13,7	0,6	13,6	1,9
CaO	20,7	0,5		20,4	0,8	18,9	0,3	6,7	0,1	6,5	0,1
Na2O	0,6	0,8		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
K2O	0,2	0,3		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ni2O3	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S	4,2	0,6		8,4	0,5	4,3	0,2	0,6	0,1	2,3	0,4
Total	103,6			103,8		102,9		94,1		88,2	

*Na = nombre d'analyses

**X = pas analysé

^a Calculé par différence au total

Table 5.1: Compositions en poids % en éléments majeurs et mineurs des différentes phases des échantillons supplémentaires traités dans cette partie

	1237			1208			1250										
	Verre	CaS	D	Verre	CaS	D	Verre	CaS	D								
	Na 2	Na 2	1σ	Na 9	Na 6	1σ	Na 4	Na 3	1σ								
La	449	285,2	6886	2948,5	15,3	11,8	270	12,6	54	2,4	0,0	0,2	282	3,0	75	3,0	0,3
Ce	476	280,8	7164	2697,0	15,0	10,5	204	11,0	67	3,4	0,3	0,3	225	2,3	113	4,3	0,5
Pr	428	153,1	5164	1860,0	12,1	6,1	162	7,6	75	3,4	0,5	0,0	188	2,8	138	5,5	0,7
Nd	2694	954,0	30456	13759,6	11,3	6,5	144	11,5	85	6,2	0,6	0,1	169	3,5	159	10,2	0,9
Sm	2971	940,7	39307	15727,1	13,2	6,7	122	7,4	96	5,5	0,8	0,1	147	2,9	187	10,5	1,3
Eu	779	247,1	10389	7345,4	13,3	10,3	66	5,7	127	9,8	1,9	0,2	67	0,8	293	13,7	4,4
Gd	2798	958,8	34917	11980,6	12,5	6,0	124	8,8	95	6,2	0,8	0,1	157	2,7	186	5,2	1,2
Tb	420	137,6	5192	1954,8	12,4	6,2	128	11,5	95	7,7	0,7	0,1	155	2,2	181	7,0	1,2
Dy	1326	671,8	19071	6684,8	14,4	8,9	137	17,8	93	10,8	0,7	0,1	170	2,5	187	11,7	1,1
Ho	362	190,3	5008	1729,2	13,8	8,7	145	16,0	93	9,4	0,6	0,1	178	2,9	182	8,2	1,0
Er	1328	484,0	14246	4857,6	10,7	5,4	153	10,8	88	5,7	0,6	0,1	188	3,0	166	8,1	0,9
Tm	412	140,0	5166	3506,1	12,6	9,5	163	15,8	81	7,1	0,5	0,1	202	2,4	150	5,6	0,7
Yb	1926	613,7	20939	8789,7	10,9	5,7	110	10,5	111	9,6	1,0	0,1	145	2,1	217	17,6	1,5
Lu	359	197,3	6210	4611,5	17,3	16,0	192	20,5	73	7,1	0,4	0,1	238	4,1	124	8,1	0,5

	1265		FeS		D	
	Verre	Na 3	Na 2	1σ	1σ	1σ
La	1536	78,2	1	0,1	0,001	0,0
Ce	1319	68,0	2	0,2	0,002	0,0
Pr	1271	72,9	4	0,2	0,003	0,0
Nd	1320	76,8	6	0,1	0,004	0,0
Sm	1428	76,2	13	3,6	0,009	0,0
Eu	835	44,6	2	0,8	0,003	0,0
Gd	1688	102,1	10	0,4	0,006	0,0
Tb	1725	105,8	13	1,4	0,008	0,0
Dy	1887	111,0	15	1,6	0,008	0,0
Ho	1944	117,7	13	2,0	0,007	0,0
Er	1961	113,7	11	2,1	0,006	0,0
Tm	1973	125,3	9	2,7	0,005	0,0
Yb	1866	112,4	21	3,2	0,011	0,0
Lu	2027	122,5	4	1,7	0,002	0,0

Na = nombre d'analyses

Table 5.2: Composition en terres rares (ppm) des phases silicatées et des sulfures des échantillons supplémentaires traités dans cette partie et coefficients de partage correspondants

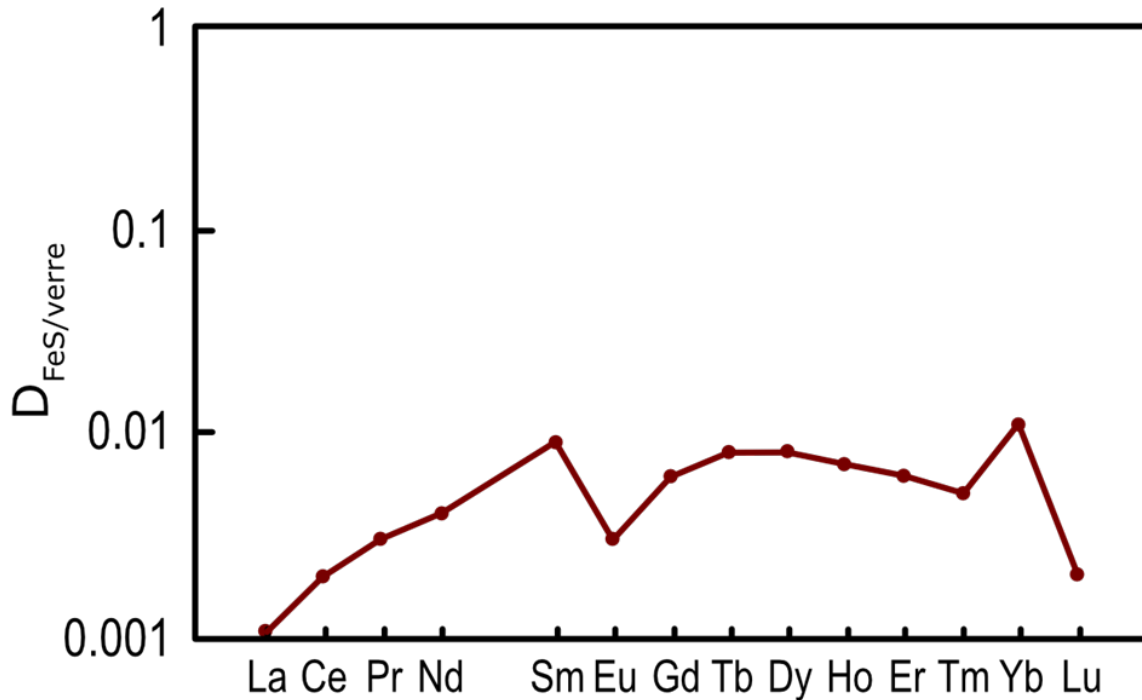


Figure 5.3: Coefficients de partage des terres rares sulfure de fer fondu/verre silicaté calculé pour les échantillons supplémentaires présentés dans cette partie.

Pour les expériences avec CaS, deux spectres sont comparables à ceux présentés précédemment. Les spectres sont incurvés vers le haut avec les terres rares très légères et très lourdes moins compatibles que les terres rares moyennes. Des anomalies positives en Eu et Yb sont à noter. Le troisième spectre est celui de l'expérience 1237 (1h 1400°C), toutes les terres rares sont compatibles et environ 10 fois plus enrichies dans les CaS par rapport au liquide silicaté, aucune anomalie n'est notée. Pour l'expérience avec FeS, les ordres de grandeur des coefficients de partage sulfure/verre silicatés sont entre 10^{-3} et 10^{-2} . Le spectre est incurvé vers le haut avec les terres rares très légères et très lourdes plus incompatibles que les terres rares moyennes. Des anomalies positives en Sm et Yb sont à noter tandis qu'une anomalie négative en Eu est présente. Les abondances de terres rares dans les enstatites ont été mesurées. Pour tous ces éléments les coefficients de partage enstatite/verre silicaté ont été calculés dans tous les échantillons qui contiennent de l'enstatite. Les abondances de lanthanides dans les enstatites et les coefficients de

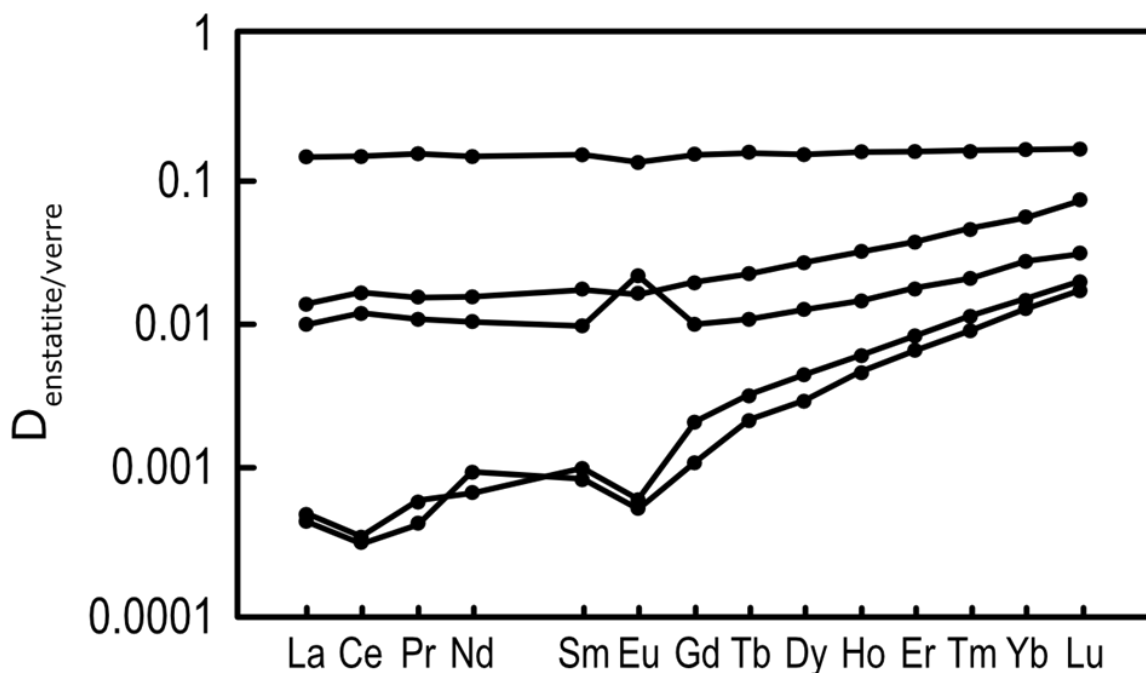


Figure 5.4: Coefficients de partage des terres rares enstatite/verre silicaté calculés pour les expériences contenant des enstatites

partage sont présentés dans le tableau 3 avec leurs erreurs respectives. Les données de coefficients de partage sont représentées dans la figure 5.4. Deux expériences (1266 et 1250) ont des enstatites très pauvres en terres rares avec parfois moins de 1 ppm de terre rare. Ces échantillons ne sont pas représentés dans la figure 5.4.

Comme le montre la figure, toutes les terres rares sont incompatibles dans les enstatites ($0.0001 < D < 1$). Les spectres sont appauvris en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes. Plus les coefficients de partage sont proches de 1, plus la pente du fractionnement observé est faible. Ce comportement est peut être l'effet d'une contamination des analyses au laser par le liquide silicaté qui entoure les enstatites dans le cas des spectres les plus horizontaux. Tous les spectres présentent une anomalie en Eu. Cette anomalie est constamment négative mis à part pour l'expérience 1239 (1h 1400°C) où cette anomalie est positive.

	1266				1239				1252			
	Enst	Na 2 1σ	D 1σ	1σ	Enst	Na 6 1σ	D 1σ	1σ	Enst	Na 2 1σ	D 1σ	1σ
La	3	0,3	0,004	0,0	25	1,3	0,010	0,0	0	0,1	0,000	0,0
Ce	1	0,2	0,002	0,0	28	1,4	0,012	0,0	0	0,1	0,000	0,0
Pr	1	0,2	0,002	0,0	25	1,1	0,011	0,0	0	0,1	0,000	0,0
Nd	1	0,6	0,002	0,0	25	2,3	0,010	0,0	1	0,3	0,001	0,0
Sm	1	0,7	0,002	0,0	25	2,5	0,010	0,0	1	0,4	0,001	0,0
Eu	1	0,2	0,002	0,0	42	2,0	0,022	0,0	0	0,1	0,001	0,0
Gd	1	0,8	0,002	0,0	31	2,7	0,010	0,0	1	0,4	0,001	0,0
Tb	0	0,1	0,000	0,0	36	1,6	0,011	0,0	2	0,1	0,002	0,0
Dy	1	0,4	0,001	0,0	47	2,6	0,013	0,0	3	0,3	0,003	0,0
Ho	0	0,1	0,000	0,0	59	2,4	0,015	0,0	6	0,3	0,005	0,0
Er	1	0,3	0,001	0,0	72	3,2	0,018	0,0	9	0,5	0,007	0,0
Tm	0	0,1	0,000	0,0	87	3,5	0,020	0,0	12	0,6	0,009	0,0
Yb	1	0,5	0,001	0,0	104	5,1	0,026	0,0	15	0,9	0,013	0,0
Lu	0	0,1	0,000	0,0	135	5,6	0,031	0,0	26	1,2	0,018	0,0

	1250				1265				1284			
	Enst	Na 3 1σ	D 1σ	1σ	Enst	Na 5 1σ	D 1σ	1σ	Enst	Na 6 1σ	D 1σ	1σ
La	0	0,1	0,002	0,0	21	1,8	0,014	0,0	86	3,4	0,143	0,0
Ce	0	0,1	0,002	0,0	21	1,8	0,016	0,0	81	3,5	0,146	0,0
Pr	0	0,1	0,002	0,0	20	1,8	0,015	0,0	75	3,6	0,151	0,0
Nd	1	0,3	0,005	0,0	21	2,1	0,016	0,0	81	3,7	0,146	0,0
Sm	1	0,3	0,006	0,0	24	2,2	0,017	0,0	90	4,1	0,151	0,0
Eu	0	0,1	0,004	0,0	14	1,2	0,016	0,0	73	3,0	0,135	0,0
Gd	1	0,3	0,006	0,0	32	3,2	0,019	0,0	119	5,6	0,152	0,0
Tb	0	0,1	0,002	0,0	39	3,7	0,023	0,0	127	5,7	0,154	0,0
Dy	1	0,2	0,004	0,0	50	4,6	0,027	0,0	141	6,0	0,153	0,0
Ho	0	0,1	0,002	0,0	60	5,6	0,031	0,0	155	6,5	0,155	0,0
Er	1	0,2	0,003	0,0	73	6,7	0,037	0,0	156	6,9	0,155	0,0
Tm	0	0,1	0,002	0,0	92	9,0	0,046	0,0	165	6,8	0,157	0,0
Yb	1	0,2	0,006	0,0	103	9,7	0,055	0,0	164	7,0	0,164	0,0
Lu	1	0,1	0,002	0,0	144	13,5	0,071	0,0	196	8,0	0,165	0,0

	1207			
	Enst	Na 3 1σ	D 1σ	1σ
La	1	0,3	0,000	0,0
Ce	0	0,2	0,000	0,0
Pr	1	0,2	0,001	0,0
Nd	1	0,1	0,001	0,0
Sm	1	0,6	0,001	0,0
Eu	1	0,5	0,001	0,0
Gd	3	1,0	0,002	0,0
Tb	5	1,1	0,003	0,0
Dy	7	1,5	0,004	0,0
Ho	11	2,5	0,006	0,0
Er	14	3,3	0,008	0,0
Tm	20	4,2	0,011	0,0
Yb	24	5,8	0,015	0,0
Lu	37	7,2	0,020	0,0

Na = nombre d'analyses

Table 5.3: Concentration en terres rares (ppm) des enstatites de cette étude et coefficients de partage enstatite/verre silicaté correspondants

5.3 Discussion :

Dans la partie suivante les particularités de certains spectres et certains échantillons seront d'abord discutées. Puis une discussion plus complète sur le partage enstatite/verre silicaté des terres rares et notamment l'effet de leur changement de valence sera présenté.

5.3.1 Abondances de terres rares dans les sulfures dans l'expérience avec FeS :

Le spectre de partage sulfure/silicate pour l'expérience 1265 qui est présenté ici est assez différent de ceux présentés précédemment. Les ordres de grandeur des coefficients de partage sulfure/verre silicatés sont comparables, entre 10^{-3} et 10^{-2} , mais la forme du spectre est très différente. Tandis que les autres spectres sont appauvris en terres rares lourdes par rapport aux légères et présentent des anomalies positives en Europium et en Ytterbium ce n'est pas le cas ici. Comme le bilan total de terres rares dans les échantillons doit être plat, la forme du spectre laisse supposer l'existence d'une autre phase qui contient préférentiellement les terres rares légères et l'Eu. On peut penser à un silicate de Na étant donné que les anomalies positives en Eu sont aussi observées chez les plagioclases. Bien que cette phase ne soit pas observée c'est l'explication la plus plausible pour expliquer la forme du spectre.

5.3.2 Abondances de terres rares dans les enstatites comparaison aux études précédentes :

Dans la figure 5.5, sont comparées les données de partage enstatite/verre silicaté obtenues dans cette étude aux coefficients de partage enstatite/verre silicaté de Cartier (2014). Dans l'étude de Cartier (2014) le matériel de départ est une poudre de la chondrite à enstatite Hvittis dopée en éléments en traces et chauffées durant 2 à 8h à entre 1580 et 1850°C sous pression (5 GPa) dans une presse multi-enclumes. Les conditions redox sont contraintes entre $\Delta IW-0.8$ et $\Delta IW-8.2$. Dans le graphe 5.5, ce sont les valeurs moyennes des coefficients de partage qui sont représentées pour cette étude. Dans l'ensemble, nos résultats sont en adéquation avec les données de la littérature bien qu'aucun spectre de l'étude de Cartier ne soit quasiment horizontal. La différence majeure est que les valeurs de Cartier (si on compare les courbes de même pente) sont 1 à 2 ordres de grandeur

plus importantes que les nôtres. Dans les deux études les terres rares lourdes sont plus abondantes que les terres rares légères et, mis à part pour l'échantillon 1239, on retrouve des anomalies négatives en Eu. Ainsi, il semble que la différence de pression n'ait pas un grand effet sur la forme des partages de terres rares enstatite/verre silicaté mais qu'elle rende les terres rares globalement plus compatibles dans les enstatites.

5.3.3 Partage des terres rares dans les expériences avec FeS, effet des conditions redox :

Dans cette partie l'effet des conditions redox sur le partage sulfure de fer/verre silicaté sera d'abord abordé puis nous discuterons de l'effet des conditions redox que le partage enstatite/verre silicaté en comparant à des données de la littérature. Dans le Chapitre précédent nous avons démontré que selon les conditions redox la valence des terres rares,

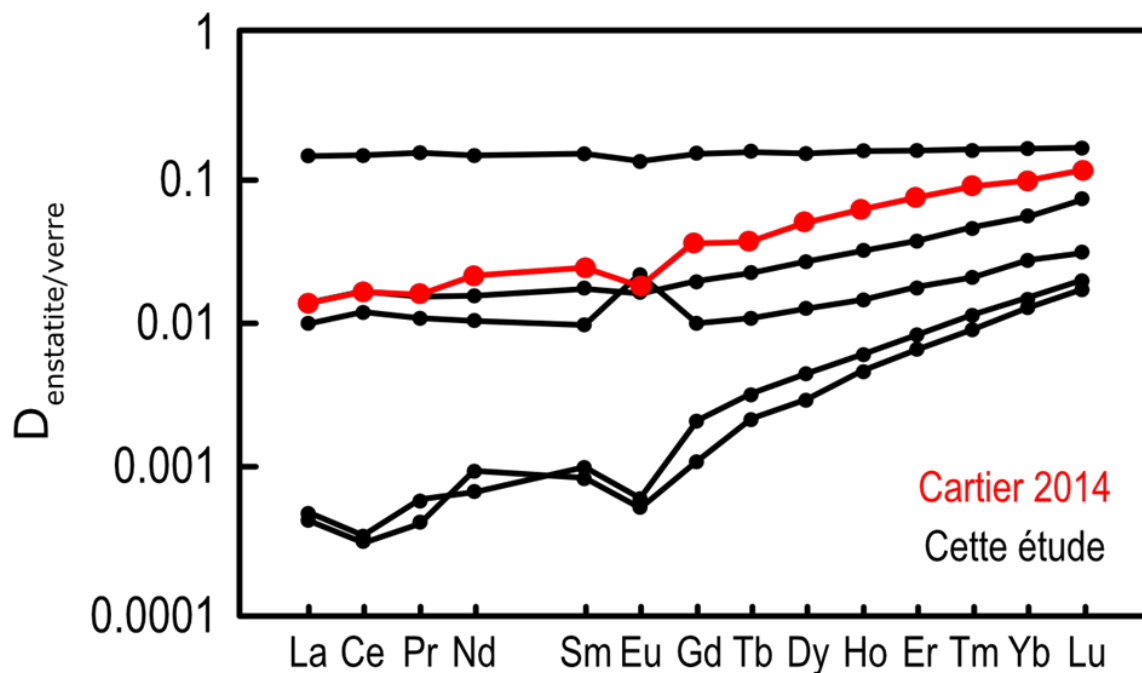


Figure 5.5: Coefficients de partage des terres rares enstatite/verre silicaté de cette étude comparés au coefficient de partage des terres rares enstatite/verre silicaté moyen de l'étude de Cartier (2014), 5 Gpa, 1580 à 1850°C

spécifiquement Eu, Yb et Sm a tendance à changer ce qui est à l'origine de concentrations préférentielles de ces terres rares dans les CaS par rapport aux autres. Cette substitution préférentielle est l'effet de la différence de diamètre entre les terres rares selon leur état de valence et qui a tendance à favoriser les terres rares en 2+ par rapport aux terres rares en 3+. Ici, bien que le terme substitution ne soit pas adapté car le sulfure de fer n'est pas cristallisé, nous allons discuter de la variation des coefficients de partage de ces éléments selon les conditions redox (et donc selon leur état de valence). La figure 5.6 regroupe les coefficients de partage FeS/verre silicaté pour le Sm, l'Eu et l'Yb en fonction des conditions redox. Ces données sont tirées de l'étude de Wohlers et Wood (2017) et de cette étude. Ici ce sont les coefficients de partage qui sont représentés car il est impossible de modéliser des coefficients de partage idéaux (D^*) selon le "lattice strain model" étant donné que les FeS ne sont pas cristallisés. Pour les trois éléments Eu, Yb et Sm l'intensité du coefficient de partage augmente lorsque les conditions deviennent plus réductrices. Comme dans le cas des oldhamites, plus l'expérience est réductrice plus ces trois terres rares vont préférer se trouver dans le sulfure de fer. Ici, la gamme de fugacité d'oxygènes est bien plus vaste et on peut voir qu'au-delà d'une certaine fugacité d'oxygène (variable selon l'élément considéré) le coefficient de partage ne semble plus varier. Cette valeur représente le seuil de changement de valence. Dans des conditions plus oxydantes toute la terre rare est en valence 3+ tandis que plus les conditions deviennent réductrices plus l'élément devient progressivement divalent. Le terme de seuil est ici utilisé car une fois ce seuil franchi (lorsqu'on est plus réducteur) les coefficients de partage augmentent d'abord très rapidement. Ce comportement n'est pas observé pour l'euporium où la pente est beaucoup plus douce. Dans toutes les expériences l'euporium est majoritairement divalent le changement de valence se produisant autour de $\Delta IW +2$ (Papike et al. 2005).

5.3.4 Effet des conditions redox sur le partage enstatite/verre silicaté

Pour les enstatites, nous avons pu calculer les coefficients de partage enstatite/verre silicaté idéaux pour les terres rares. Afin de traiter d'une plus base de données et comme il semble que la pression n'a pas d'effet majeur sur le partage des terres rares dans les enstatites, nous avons aussi calculé ces D^* pour les données de Cartier (2014). Les

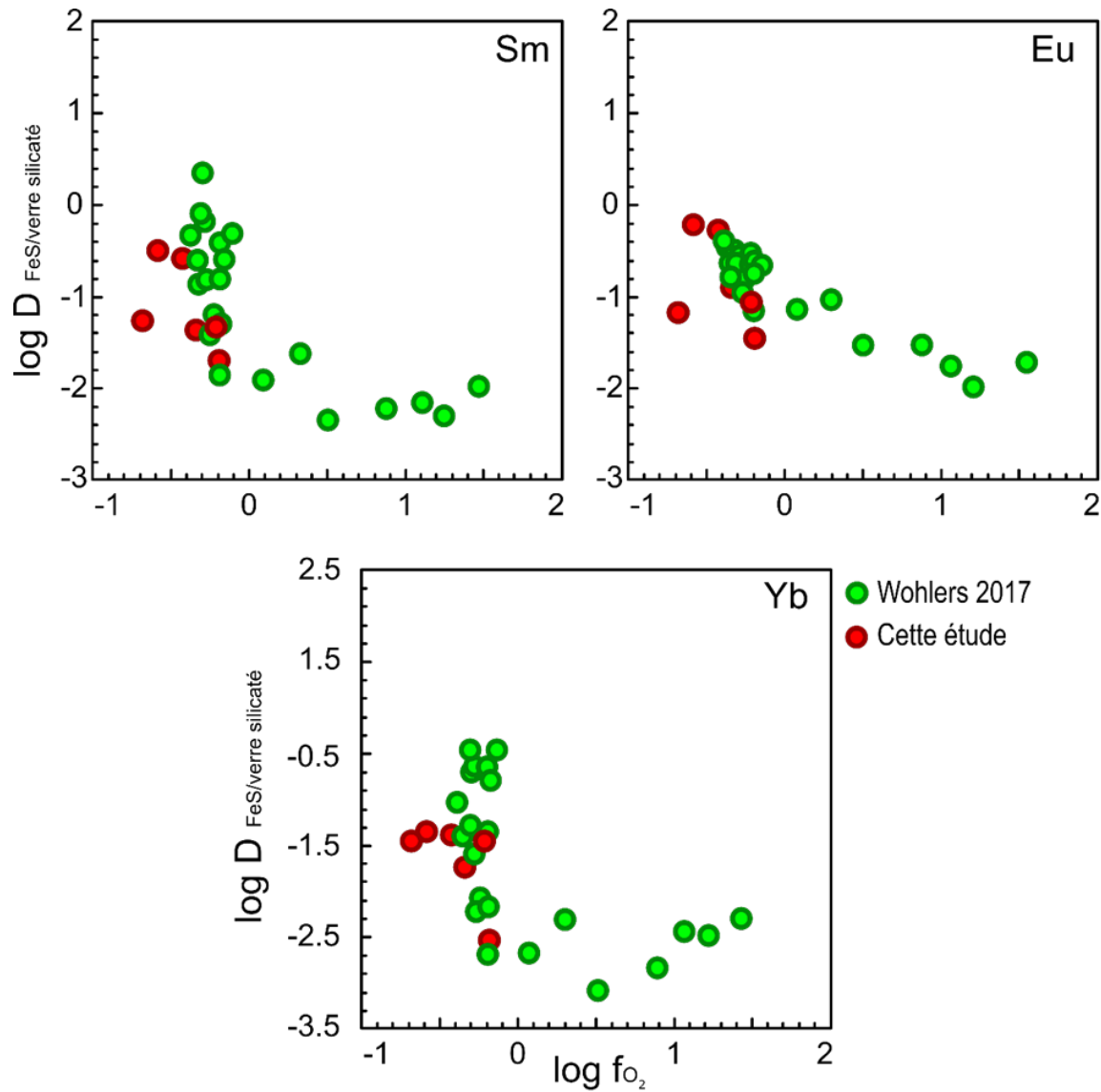


Figure 5.6: Coefficients de partage sulfure de fer fondu/verre silicaté de Sm, Eu ou Yb dans les expériences de cette étude avec FeS et les expériences de Wohlers (2017) en fonction de la fugacité d'oxygène

valeurs de D/D^* qui représentent l'intensité des anomalies sont montrées dans la figure 5.7. Dans le cas des enstatites le cation majoritaire est le Mg^{2+} dont le rayon ionique est plus proche des lanthanides en valence $3+$ que de ceux en valence $2+$. Cette différence explique les anomalies négatives en Eu observées dans les échantillons et laisse supposer

des anomalies, plus faibles, en Yb et Sm. D'après la figure 5.7 le rapport D/D^* augmente lorsque la fugacité d'oxygène augmente. Ce qui implique que les anomalies diminuent car celles-ci sont négatives. De plus, bien qu'il n'y ait pas de données sur des expériences réalisées entre ΔIW -1 et ΔIW -5, les valeurs de D/D^* à ΔIW -5 sont assez proche de celles à ΔIW -1. On situe le seuil de changement de valence vers ΔIW -5. Pour l'euporium un des points est totalement en dehors du nuage de point, il correspond à l'expérience 1239 qui présente une anomalie positive inexplicée.

Toutes ces observations suggèrent que les anomalies en Sm, Yb et Eu (dans des conditions plus oxydantes pour Eu) pourraient être utilisées comme un outil pour estimer les conditions redox d'un système et qu'il est possible de combiner les observations dans toutes les phases du système pour plus de précision.

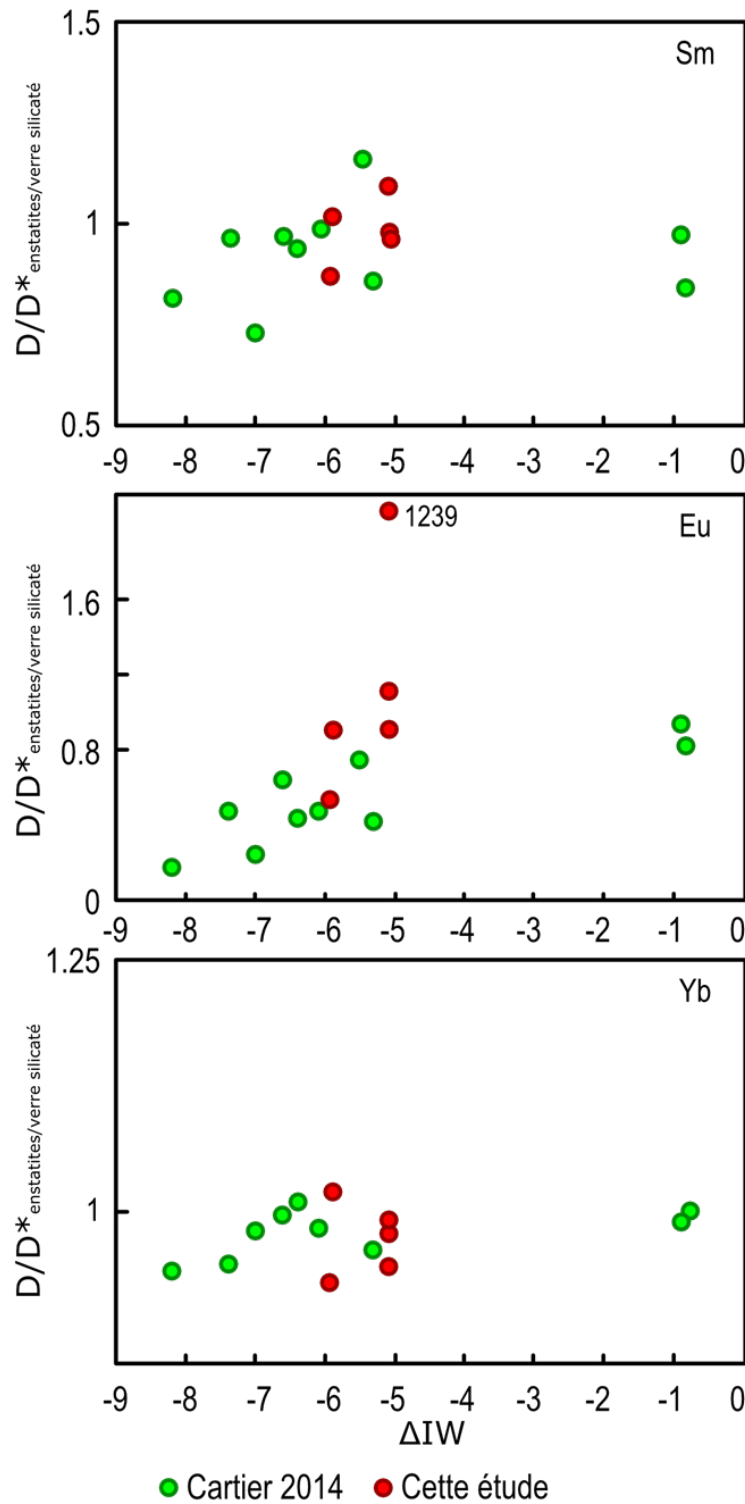


Figure 5.7: Intensité des anomalies en Sm, Eu et Yb exprimée comme un ratio entre les valeurs de coefficient de partage mesurées et celles modélisées (D/D^*) et représentées en fonction de la fugacité d'oxygène pour les données de cette étude et de Cartier (2014)

Chapitre 6

Expériences témoins

Afin de mieux comprendre les systèmes complexes en jeu dans nos expériences contenant des mélanges de poudres de météorites et de sulfures nous avons aussi réalisé des expériences plus simples. Ces témoins sont de quatre compositions différentes : de la poudre de CaS, de FeS, de verre CMAS et de la météorite Hvittis. Ces expériences et les compositions des poudres ont déjà été présentées plus en détail dans le Chapitre 2. Nous présentons dans cette partie les résultats concernant le résidu de ces expériences.

6.1 Description des assemblages de phase :

Avant les analyses, chacun des échantillons a été observé et décrit au microscope de manière à connaître les phases formées. Les descriptions ont été complétées par des observations à la microsonde électronique et au microscope électronique à balayage. A partir de ces observations, on peut décrire un profil type d'échantillon pour chaque type d'expériences.

6.1.1 Echantillons avec CaS:

Les échantillons issus des expériences avec des poudres de CaS pures dopées en terres rares sont composés de 3 phases. Une phase silicatée composée de cristaux de wollastonite

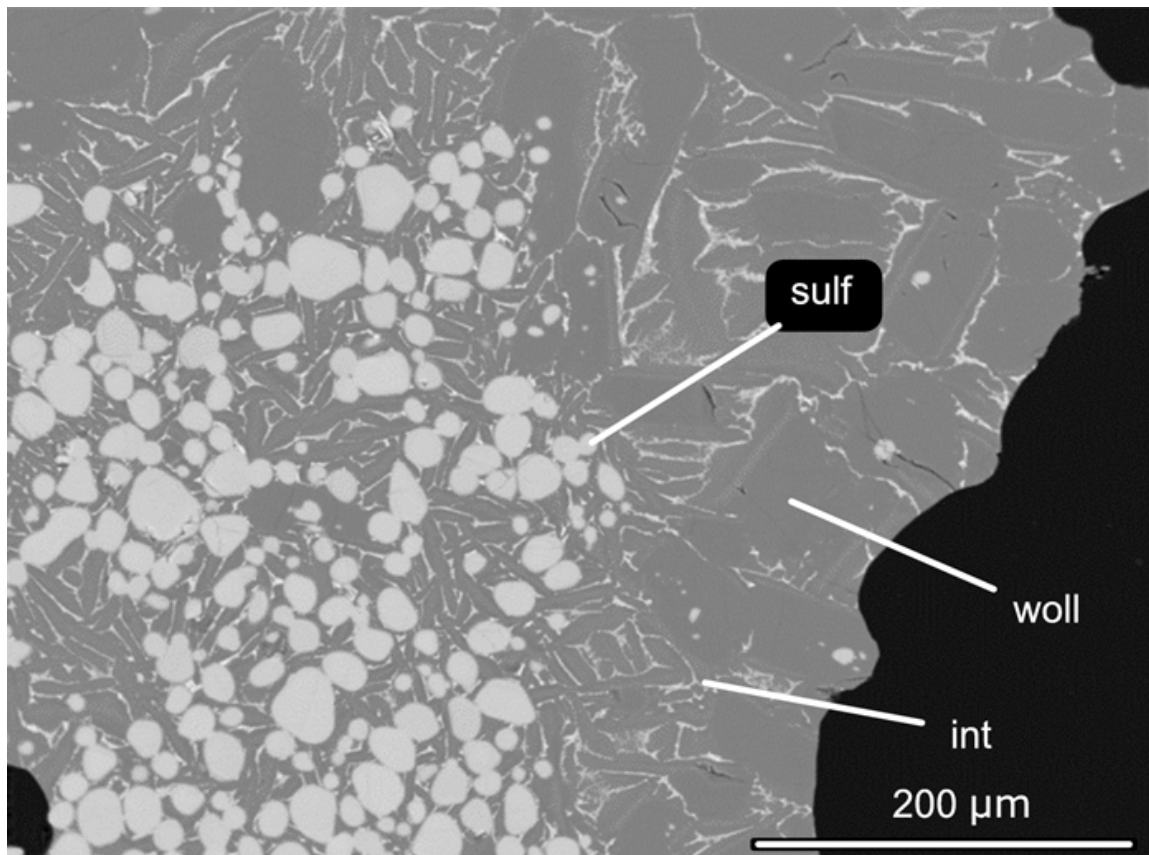


Figure 6.1: Image en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de CaS seul dopé en terres rares. 3 phases sont visibles: woll = wollastonite; sulf = sulfure de calcium; matricielle = phase intermédiaire

d'environ 100 microns de large qui représente 55% du volume total. Une autre phase est composée de grains de CaS de 20 à 30 microns de diamètre. Ils représentent 20% de l'échantillon final. Les 25% restants constituent une phase matricielle présente en bordure des cristaux de silicates mais aussi en bordure des grains de sulfure. Cette dernière phase apparaît beaucoup plus claire que les autres en imagerie BSE ce qui indique qu'elle est composée d'éléments lourds, cet aspect sera discuté par la suite.

6.1.2 Echantillons avec FeS:

Les échantillons issus des expériences avec des poudres de FeS pures dopées en terres rares sont composés de 2 phases. La première est composée de sulfures de fer d'environ

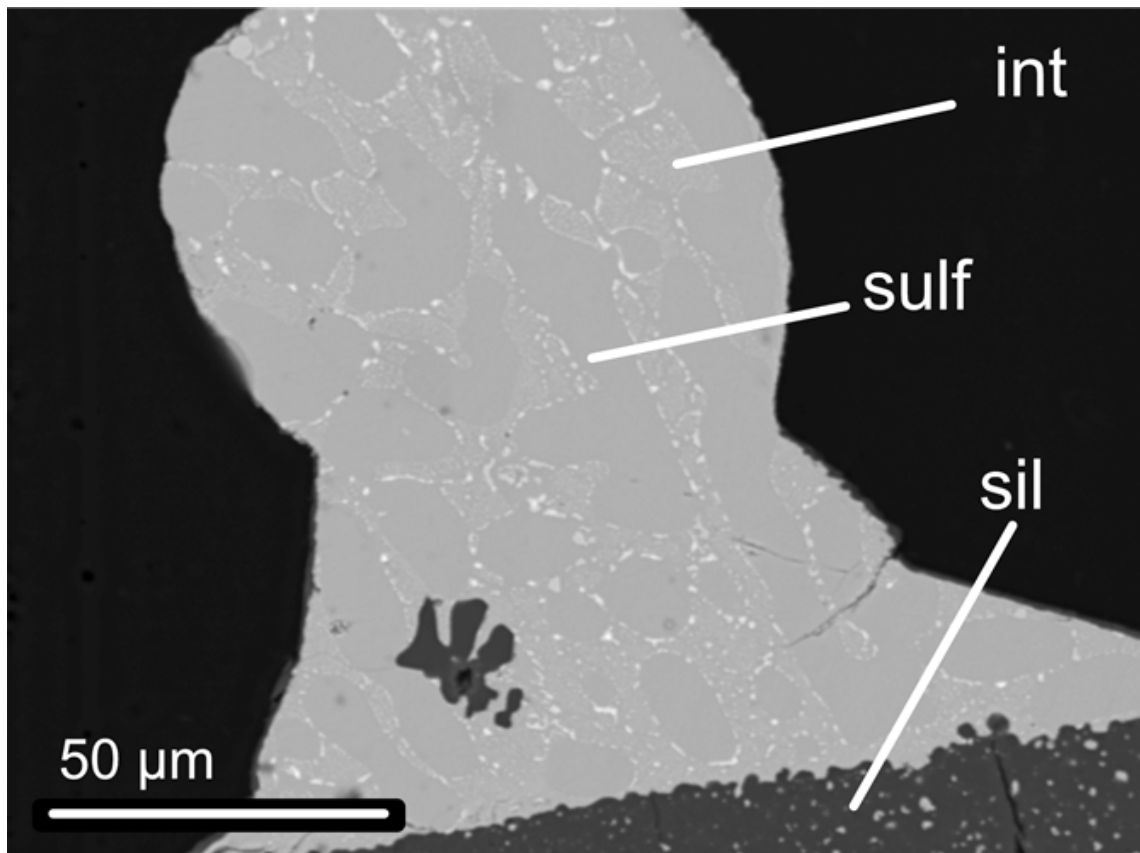


Figure 6.2: Image en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de FeS seul dopé en terres rares. 3 phases sont visibles: sulf = sulfure de fer; int = phase matricielle ; sil = silicate. La troisième phase est propre à cet échantillon (FeS 4) et n'est pas observée dans les autres échantillons de FeS pur dopé

100 microns de large qui représentent 93% du volume total. La seconde phase forme un réseau entre les plages de sulfure de fer. Comme pour les échantillons de CaS, cette dernière phase apparaît plus claire que l'autres en imagerie BSE ce qui indique qu'elle est composée d'éléments lourds. Un des échantillons (FeS 4) contient une phase silicatée qui le recoupe.

6.1.3 Echantillons avec la poudre CMAS:

Peu importe l'expérience considérée, les échantillons se présentent sous la forme d'une sphère silicatée homogène d'un diamètre correspondant à celui du creuset. Au sein de

ces sphères, des figures de trempe sont visibles.

6.1.4 Echantillons avec Hvittis seule:

Les échantillons issus de la poudre de Hvittis ont la même apparence que les échantillons issus des expériences de Hvittis + FeS décrits dans le Chapitre 4. Ils sont constitués d'une matrice silicatée amorphe (15% du volume) dans laquelle se trouvent les trois autres phases constituant l'échantillon. Les sulfures de fer ne sont pas cristallisés, ils se présentent sous forme d'amas clairs qui représentent 30% du volume total. Au sein de la matrice se trouvent aussi des pyroxènes (enstatites) de plusieurs dizaines de microns qui représentent plus de 55% du volume total. La phase métallique, qui est présente principalement sous la forme de métal immiscible au sein de l'amas de sulfures, représente les 5% du volume total restants.

6.2 Composition chimique des échantillons :

6.2.1 Composition en majeurs :

Les tableaux 6.1 et 6.2 présentent la composition des sulfures analysés dans les expériences contenant des sulfures seuls et de la poudre de Hvittis, respectivement. Dans les expériences de CaS et dans les expériences de FeS on observe, respectivement, du CaS et du FeS tandis que les sulfures décrits dans les expériences de Hvittis

Le tableau 6.3 présente les phases correspondant aux silicates fondus dans les expériences avec Hvittis et celles avec le verre CMAS. Les expériences 1278, 1247 et 1249 sont celles avec la poudre de Hvittis et les expériences 1274 et 1280 sont celles avec la poudre de verre CMAS. La composition de la matrice silicatée pour les expériences avec Hvittis est proche de la composition présentée dans le Chapitre 3 pour les expériences de Hvittis + Fe. La composition du silicate pour le verre CMAS varie d'un échantillon à l'autre mais est toujours plus abondante en SiO₂ puis en CaO, Al₂O₃ et enfin en MgO.

Le tableau 6.4 présente la composition des cristaux silicatés obtenus dans les expériences avec CaS, FeS ou Hvittis. Dans le cas des expériences avec CaS ce sont des cristaux de wollastonite (silicate de calcium, CaSiO₃). Ils ont pu se former grâce à la réaction entre

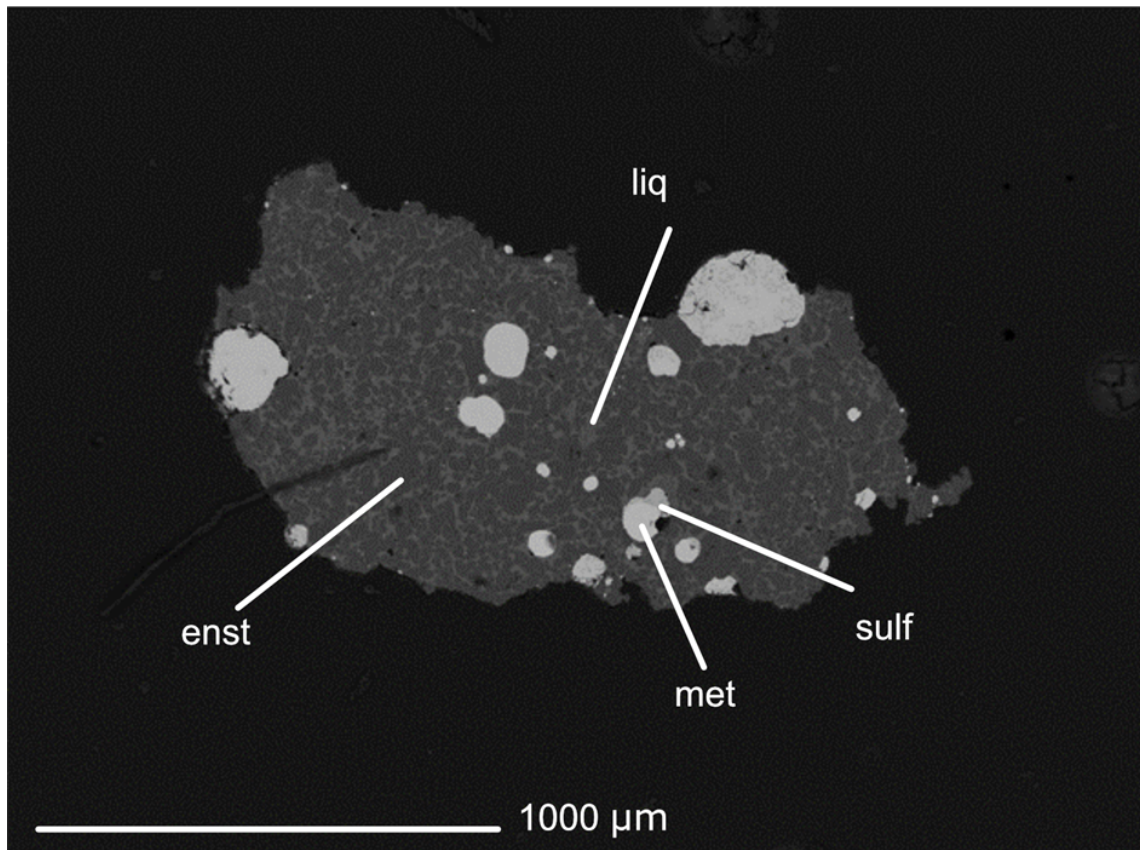


Figure 6.3: Image en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de Hvittis seule dopée en terres rares. 4 phases sont visibles: enst = enstatite; sulf = sulfure de fer, met = métal, liq = matrice silicatée

Table 6.1: Compositions en % poids en éléments majeurs et mineurs des sulfures dans les expériences témoins avec de la poudre de CaS et de FeS

Na*	CaS 1 2	σ	CaS 7 4	σ	CaS 2 5	σ	FeS 3 15	σ	FeS 7 7	σ	FeS 5 5	σ
Si	0,02	0,00	0,02	0,01	0,07	0,07	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02
Ti	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	X	X	X	X	0,02	0,01
Cr	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	X	X	X	X	0,03	0,02
Fe	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	62,36	0,32	62,37	0,18	62,82	2,76
Mn	X**	X	X	X	X	X	X	X	X	X	0,05	0,02
Mg	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	X	X	X	X	0,00	0,00
Ca	53,91	0,17	53,47	0,25	52,83	0,59	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Ni	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03
S	42,89	0,13	42,86	0,16	43,38	0,5	36,24	0,20	36,21	0,34	35,18	2,71
Total	96,85		96,85		96,30		98,64		98,62		98,14	

*Na = nombre d'analyses
**X = pas analysé

Table 6.2: Compositions en % poids en éléments majeurs et mineurs des sulfures dans les expériences témoins avec de la poudre de Hvittis

Na*	1278 3	σ	1247 5	σ	1249 5	σ
Si	0,03	0,01	0,02	0,01	0,35	0,71
Ti	1,36	0,34	0,73	0,5	0,53	0,32
Al	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cr	3,52	0,72	2,74	0,62	2,62	0,87
Fe	54,2	1,63	56,06	1,22	59,43	2,57
Mn	0,71	0,11	0,74	0,09	0,17	0,1
Mg	0,16	0,02	0,11	0,03	0,13	0,09
Ca	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03	0,01
Na	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01
Ni	0,35	0,32	1,37	0,21	1,4	1,87
S	37,1	0,37	36,36	0,49	33,88	6,65
Total	97,45		98,18		98,55	

*Na = nombre d'analyses

Table 6.3: Compositions en % poids en éléments majeurs et mineurs des matrices et des verres silicatés dans les expériences témoins avec de la poudre de Hvittis ou de CMAS

	1278	σ	1247	σ	1249	σ	1274	σ	1280	σ
Na*	3		5		5		5		5	
SiO ₂	51,47	1,18	56,60	0,83	55,87	0,65	46,17	0,48	34,84	2,08
TiO ₂	0,20	0,05	0,13	0,03	0,24	0,06	0,06	0,04	0,02	0,05
Al ₂ O ₃	9,18	0,62	12,84	0,36	11,43	1,10	22,75	0,42	24,34	1,81
FeO	0,56	0,39	0,33	0,16	0,40	0,11	0,02	0,02	0,02	0,02
MnO	0,13	0,04	0,05	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01
MgO	19,62	1,18	13,77	0,98	14,17	2,64	4,65	0,18	7,82	1,66
CaO	7,32	0,37	7,84	0,29	8,32	0,91	23,65	0,17	31,76	4,54
Na ₂ O	0,03	0,02	0,17	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
K ₂ O	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
NiO	0,04	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,05	0,00	0,04
SO ₂	13,76	0,82	4,21	0,13	2,83	0,43	0,05	0,03	0,02	0,04
Total	102,3		96,00		93,30		97,38		98,87	

*Na = nombre d'analyses

la silice évaporée depuis les ampoules et le CaS du creuset. Une seule expérience de FeS présente un silicate amorphe. Cette phase est composée principalement de silice et d'un peu d'aluminium et de fer. Les analyses en majeurs dans cet échantillon bouclent à 85%, il y'a donc 15% de cette phase qui est inconnue. A noter que le sodium et le potassium n'ont pas été analysés à la microsonde. Les cristaux décrits dans les échantillons avec de la poudre de Hvittis correspondent à des enstatites, pôle pur des orthopyroxènes (Mg₂Si₂O₆), leur composition est comparable à celle des cristaux silicatés des expériences de Hvittis + FeS qui sont présentées dans le Chapitre 4.

Le tableau 6.5 présente la composition des métaux dans les expériences avec de la poudre de Hvittis dans le creuset. Le contenu en carbone est calculé par différence au total. Ces phases métalliques sont des alliages de fer et de nickel (à environ 6% de Ni) qui contiennent jusqu'à 6% de Si et jusqu'à 2% de S.

6.2.2 Compositions en traces :

Des analyses au laser ont été réalisées afin d'obtenir les concentrations en terre rares dans chaque type d'échantillons. Les 14 lanthanides ont été analysés. Les concentrations en masse ont été calculées pour chaque élément et, le cas échéant, les coefficients de

Table 6.4: Compositions en % poids éléments majeurs et mineurs des cristaux silicatés dans les expériences témoins

	CaS 1		CaS 7		CaS 2		FeS 3		FeS 7		FeS 5	
Na*	2	σ	4	σ	5	σ	15	σ	7	σ	5	σ
Si	0,02	0,00	0,02	0,01	0,07	0,07	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,02
Ti	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	X	X	X	X	0,02	0,01
Cr	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	X	X	X	X	0,03	0,02
Fe	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	62,36	0,32	62,37	0,18	62,82	2,76
Mn	X**	X	X	X	X	X	X	X	X	X	0,05	0,02
Mg	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	X	X	X	X	0,00	0,00
Ca	53,91	0,17	53,47	0,25	52,83	0,59	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Ni	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03
S	42,89	0,13	42,86	0,16	43,38	0,5	36,24	0,20	36,21	0,34	35,18	2,71
Total	96,85		96,85		96,30							

*Na = nombre d'analyses

**X = pas analysé

Table 6.5: Compositions en % poids en éléments majeurs et mineurs des métaux dans les expériences témoins avec de la poudre de Hvittis

	1278	σ	1247	σ	1249	σ
Na*	3		5		5	
Si	6,28	0,21	2,44	0,44	2,68	0,43
Fe	82,62	0,30	85,52	2,76	86,67	1,20
Mn	0,04	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02
Mg	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Ni	6,64	0,39	5,36	1,58	6,85	0,85
S	0,33	0,06	2,27	2,25	1,01	1,27
Total	95,92		98,69		100	
C ^a	4,08		1,31		0	

*Na = nombre d'analyses

^a = contenu en C estimé par différence au total

Table 6.6: Compositions en lanthanides en ppm mesurées à l'ICP-MS pour les silicates et les sulfures des expériences témoins avec CaS

ppm	CaS 1	Na* 2	CaS 1	Na 3	CaS 2	Na 4	CaS 2	Na 5
	Woll	σ	Sulf	σ	Woll	σ	Sulf	σ
La	1701,8	922,8	725,9	546,8	109,3	40,2	59,2	2,1
Ce	1667,0	846,0	753,7	499,5	130,5	41,7	89,7	2,8
Pr	X**	X	X	X	144,0	43,2	113,1	4,9
Nd	1619,6	740,0	794,8	440,7	160,9	50,4	135,3	4,6
Sm	X	X	X	X	172,7	50,9	174,3	6,8
Eu	887,6	349,9	1374,6	161,7	371,9	73,5	1160,0	42,8
Gd	1739,7	736,3	860,5	473,2	175,1	55,4	141,5	4,5
Tb	X	X	X	X	155,2	50,2	127,0	4,4
Dy	X	X	X	X	141,8	45,1	116,1	5,7
Ho	X	X	X	X	131,0	43,2	101,9	4,0
Er	X	X	X	X	117,0	41,3	87,2	4,7
Tm	X	X	X	X	94,7	34,9	69,5	4,0
Yb	1439,4	469,5	1014,8	382,8	143,8	45,6	266,1	5,5
Lu	X	X	X	X	77,6	30,3	49,7	2,7

*Na = nombre d'analyses
** X = pas analysé

partage sulfure/silicate ont été calculés. Les erreurs de mesures sont présentées dans les tableaux et les erreurs sur les coefficients de partage ont été calculées d'après :

$$\sigma = \left(\sqrt{\frac{\sigma_{sulfure}^2}{sulfure} + \frac{\sigma_{silicate}^2}{silicate}} \right) \times D \quad (6.1)$$

Les concentrations en terres rares pour les différentes phases des différents échantillons sont présentées dans les tableaux 6.6, 6.7 et 6.8 pour les expériences avec CaS, FeS et Hvittis et CMAS respectivement. Dans le cas des deux expériences de FeS pur dopé, les sulfures analysés sont assez hétérogènes et deux groupes se dégagent compte tenu de leurs abondances en terres rares. Ces deux groupes sont présentés comme sulfure A et sulfure B dans les deux expériences. Compte tenu de la proximité de composition entre les expériences de Hvittis et celles de Hvittis + FeS une seule expérience de Hvittis (1278) a été analysée au laser. Pour les expériences FeS 3 et CaS 1 une partie du signal a été perdue pour des raisons inconnues. Il n'y a donc pas de données pour les éléments Pr, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu pour ces échantillons.

Les abondances de terres rares dans les échantillons de CMAS sont présentées dans la

Table 6.7: Compositions en lanthanides en ppm mesurées à l'ICP-MS pour les silicates et les sulfures des expériences témoins avec FeS

ppm	FeS 3		Na* 3		FeS 4		Na 3		FeS 4		Na 3	
	Sulf A	σ	Sulf B	σ	Silicate	σ	Sulf A	σ	Sulf B	σ		
La	2780,3	553,1	1111,6	118,1	374,7	33,6	1218,2	203,0	190,6	32,6		
Ce	2790,5	108,8	1211,7	573,5	351,5	12,5	1262,3	283,5	196,6	33,7		
Pr	X**	X	X	X	246,2	24,2	1261,6	144,7	181,7	28,8		
Nd	2619,6	630,5	877,1	1,4	166,6	21,0	1178,7	167,3	189,9	47,0		
Sm	X	X	X	X	107,2	26,5	1176,6	118,0	213,6	58,9		
Eu	2860,2	533,7	671,7	48,9	254,3	87,9	1587,7	347,5	258,0	69,7		
Gd	2529,3	272,3	936,2	26,9	62,9	43,2	915,3	135,4	237,2	75,0		
Tb	X	X	X	X	48,8	31,8	889,4	162,2	266,1	68,6		
Dy	X	X	X	X	57,2	51,8	719,5	35,2	349,0	110,1		
Ho	X	X	X	X	40,5	32,0	600,7	85,6	360,8	116,1		
Er	X	X	X	X	38,3	32,3	486,2	77,1	431,1	149,8		
Tm	X	X	X	X	37,8	30,4	332,4	95,9	418,7	127,0		
Yb	1699,1	109,6	1480,5	49,7	62,2	42,8	668,6	49,6	525,7	207,1		
Lu	X	X	X	X	35,6	33,2	177,4	85,6	437,5	133,5		

*Na = nombre d'analyses

** X = pas analysé

Table 6.8: Compositions en lanthanides en ppm mesurées à l'ICP-MS pour les silicates et les sulfures des expériences témoins avec Hvittis ou le verre CMAS

ppm	1278		Na* 5		1271		Na 10		1274		Na 7		1280		Na 5	
	Sulfure	σ	Verre	σ	CMAS	σ	CMAS	σ	CMAS	σ	CMAS	σ	CMAS	σ		
La	76,8	28,7	2844,7	204,6	846,6	19,1	725,1	22,3	532,2	16,2						
Ce	87,8	19,6	2672,7	207,9	882,6	0,1	735,4	22,5	539,8	16,4						
Pr	93,7	36,4	2463,0	39,1	865,6	0,6	716,0	21,8	508,6	15,4						
Nd	89,7	25,8	2491,1	192,0	835,3	0,0	702,0	21,4	487,7	14,8						
Sm	127,0	12,0	2569,2	76,7	824,3	26,9	682,7	20,9	477,6	14,5						
Eu	110,4	33,9	2556,0	24,1	670,1	34,9	432,8	13,2	392,7	11,9						
Gd	92,1	3,7	2697,7	242,4	813,8	25,4	699,9	21,4	470,6	14,3						
Tb	93,4	14,8	2470,5	115,9	811,8	25,0	696,0	21,2	460,7	13,9						
Dy	95,1	12,7	2673,1	122,7	826,1	24,9	692,1	21,1	452,9	13,7						
Ho	76,0	10,1	2686,2	82,4	823,9	16,0	679,0	20,7	439,5	13,3						
Er	75,4	1,4	2723,7	33,0	805,6	25,3	681,6	20,8	443,9	13,4						
Tm	56,1	9,6	2628,0	86,9	819,4	25,5	681,4	20,7	435,4	13,2						
Yb	91,9	19,3	2681,9	15,0	809,6	25,6	667,3	20,3	437,9	13,3						
Lu	36,8	6,0	2600,0	27,0	819,0	24,8	682,8	20,8	436,2	13,2						

*Na = nombre d'analyses

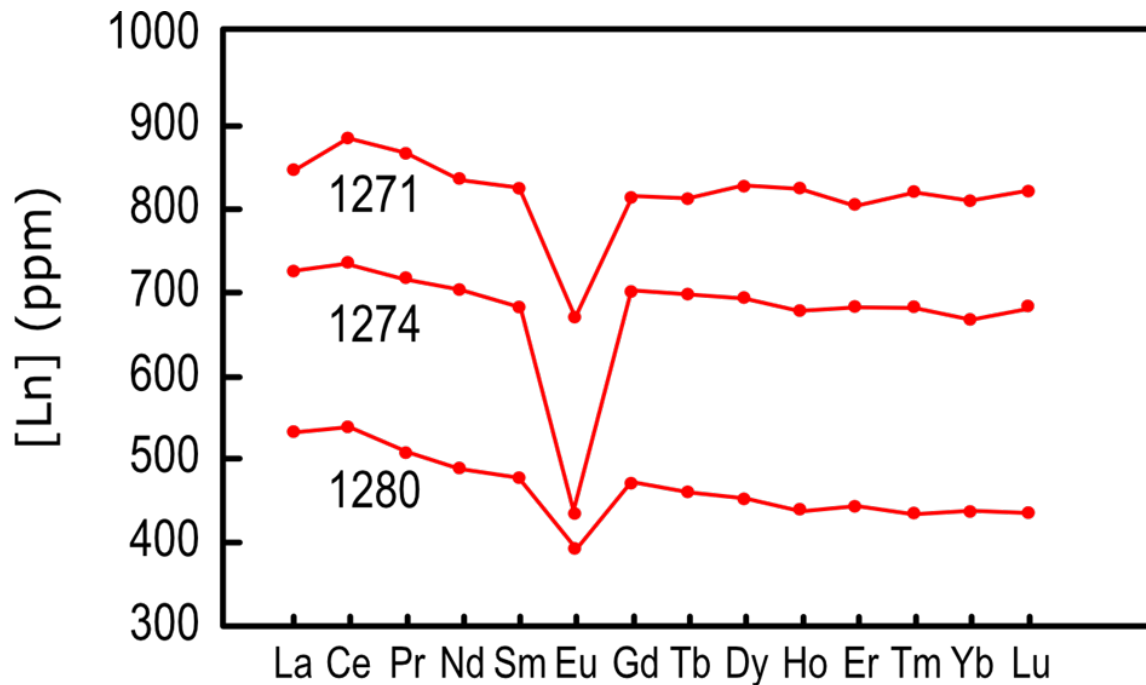


Figure 6.4: Abondances en terres rares (ppm) dans le résidu solide de trois expériences avec du verre CMAS. Deux expériences sont à 1400°C (1271 et 1280) et la troisième est à 1300°C (1274)

figure 6.4. Les spectres sont très légèrement enrichis en terres rares légères par rapport aux lourdes et systématiquement appauvris en Eu. Comme aucune autre phase n'est observée dans le résidu solide ces fractionnements sont sûrement l'effet de la volatilisation préférentielle de l'euporium par rapport aux autres terres rares.

Dans le cas des témoins de sulfure dopés, on voit que les concentrations en terres rares, dans les silicates comme dans les sulfures, sont, dans certains cas, beaucoup plus faibles que la concentration de la poudre de départ. Etant donné qu'aucune mesure au laser n'a été faite sur la phase matricielle, on peut s'attendre à ce que celle-ci concentre les terres rares. Afin de répondre à cette question, des cartographies chimiques de ces échantillons sont présentés en fin de ce chapitre.

Le tableau 6.9 montre les coefficients de partage sulfure/silicate calculés pour les expériences de CaS, de FeS et de Hvittis. Ces coefficients de partage sont représentés dans les figures 6.5, 6.6 et 6.7 respectivement. Dans ces figures, les éléments sont classés selon leur numéro atomique.

Table 6.9: Coefficients de Nernst (D) FeS/verre silicaté calculés pour l'échantillon 1278 avec Hvittis, CaS/wollastonite pour les échantillons CaS 1 et CaS 2 et FeS/silicate pour l'échantillon FeS 4. Pour l'échantillon FeS 4 la colonne A correspond au partage entre le sulfure A et le silicate et la colonne B correspond au partage entre le sulfure B et le silicate.

	1278		CaS 1		CaS 2		FeS 4 A		FeS 4 B	
	D	σ	D	σ	D	σ	D	σ	D	σ
La	0,03	0,01	0,43	0,4	0,54	0,20	3,25	0,62	0,51	0,10
Ce	0,03	0,01	0,45	0,38	0,69	0,22	3,59	0,82	0,56	0,10
Pr	0,04	0,01	X	X	0,79	0,24	5,12	0,77	0,74	0,14
Nd	0,04	0,01	0,49	0,35	0,84	0,26	7,08	1,34	1,14	0,32
Sm	0,05	0,00	X	X	1,01	0,3	10,98	2,93	1,99	0,74
Eu	0,04	0,01	1,55	0,64	3,12	0,63	6,24	2,55	1,01	0,45
Gd	0,03	0,00	0,5	0,34	0,81	0,26	14,55	10,22	3,77	2,85
Tb	0,04	0,01	X	X	0,82	0,27	18,23	12,33	5,45	3,82
Dy	0,04	0,01	X	X	0,82	0,26	12,58	11,41	6,10	5,85
Ho	0,03	0,00	X	X	0,78	0,26	14,83	11,91	8,91	7,60
Er	0,03	0,00	X	X	0,75	0,27	12,69	10,89	11,26	10,27
Tm	0,02	0,00	X	X	0,73	0,27	8,79	7,51	11,08	9,52
Yb	0,03	0,01	0,71	0,35	1,85	0,59	10,75	7,44	8,45	6,70
Lu	0,01	0,00	X	X	0,64	0,25	4,98	5,23	12,29	12,06

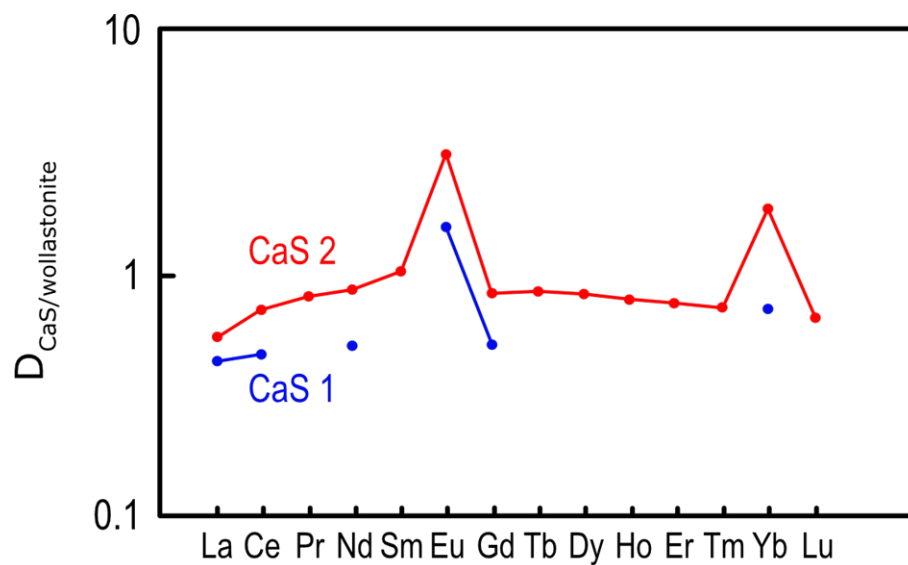


Figure 6.5: Partage CaS/wollastonite pour les terres rares pour les expériences CaS 1 et CaS 2

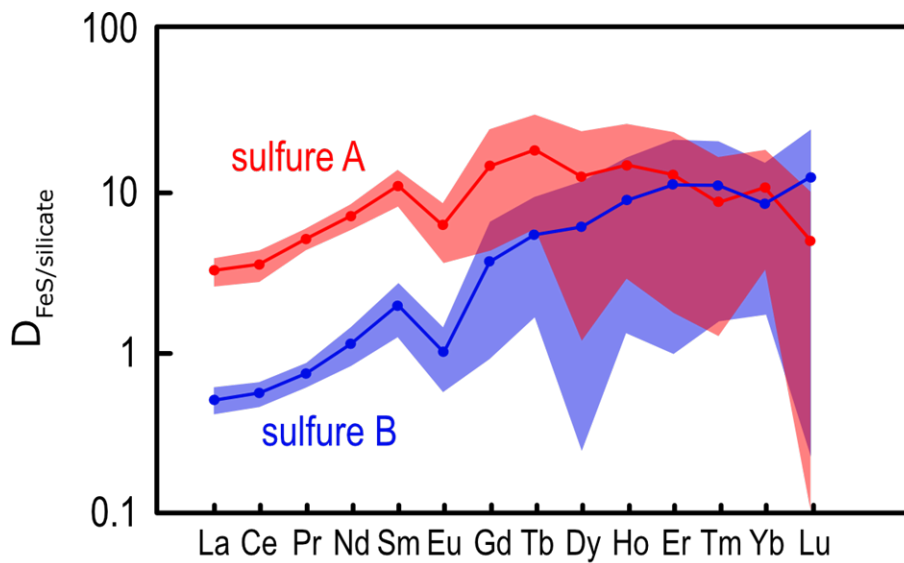


Figure 6.6: Partage FeS/silicate pour les terres rares pour l'expérience FeS 4. Les courbes correspondent aux partages pour les deux types de sulfures observés

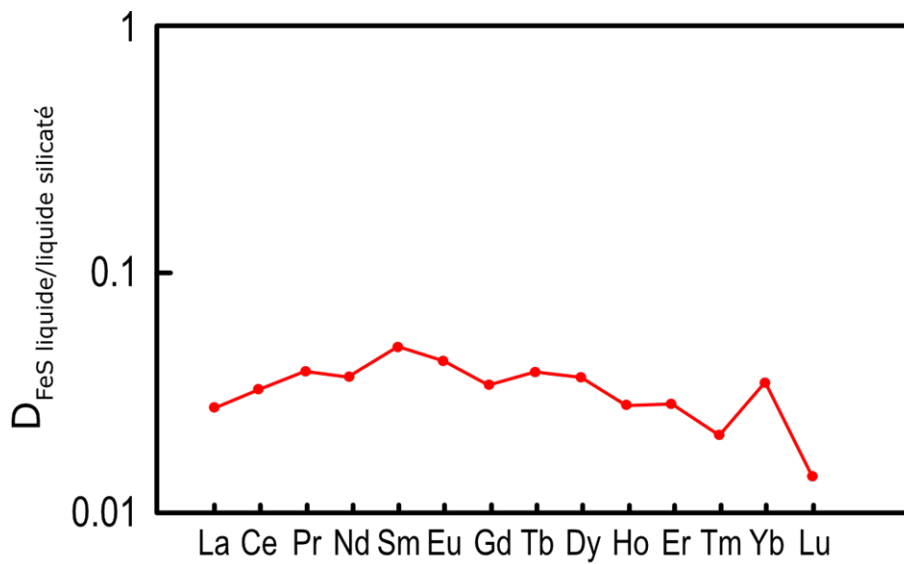


Figure 6.7: Partage FeS/matrice silicatée pour les terres rares pour l'expérience 1278 (Hvittis, 1h, 1400°C)

Dans le système CaS/wollastonite dans les expériences de CaS dopé, les coefficients de partage sont proche de l'unité. Les terres rares sont incompatibles dans le sulfure par rapport à la wollastonite bien que les valeurs soient autour de l'unité. Les terres rares moyennes ont tendance à être moins incompatibles que les terres rares légères et lourdes. Eu et Yb présentent des anomalies positives ainsi que Sm dans une moindre mesure.

Pour le système FeS/silicate dans l'expériences FeS 4 les erreurs sur les coefficients de partage ont été représentées car ces erreurs sont très importantes pour les éléments lourds. Il est raisonnable de ne pas considérer le comportement des terres rares lourdes pour cet échantillon. Pour ce qui est des terres rares légères (jusqu'au gadolinium) les terres rares sont plutôt présentes dans le sulfure par rapport au silicate (excepté La, Ce et Pr pour le sulfure B). Pour les deux sulfures il y'a un appauvrissement dans les terres rares les plus légères et une anomalie négative en Europium. D'après le tableau 6.7, l'euporium est enrichi dans le silicate par rapport aux autres lanthanides. Compte tenu de la composition en majeur de ce silicate on peut supposer que la différence au total dans les analyses microsondes est représentée par le sodium. En prenant en compte le fractionnement de l'euporium dans le silicate on suppose que cette phase peut être un silicate de sodium qui, à l'instar du plagioclase, concentre l'euporium par rapport aux autres terres rares.

Dans le système FeS/silicate dans les expériences de Hvittis dopée, toutes les terres rares sont incompatibles. On note une anomalie positive en Yb dans l'expérience.

6.2.3 Cartographies chimiques :

Compte tenu de la difficulté à analyser la phase matricielle observée entre les silicates et les sulfures dans les expériences avec des poudres CaS ou FeS dopés, nous avons réalisé des cartographies chimiques d'un échantillon de chaque composition. Ces cartographies ont été réalisées à la microsonde électronique. Afin d'identifier la nature des différentes phases les éléments mesurés sont S, Si et Ca ou Fe (selon la poudre de départ). Pour avoir une meilleure idée de la composition des différentes phases en terres rares Eu et La ont aussi été analysés pendant cette cartographie chimique. Le but était d'analyser une terre rare présente sous l'état de valence 2+ et une présente sous l'état de valence

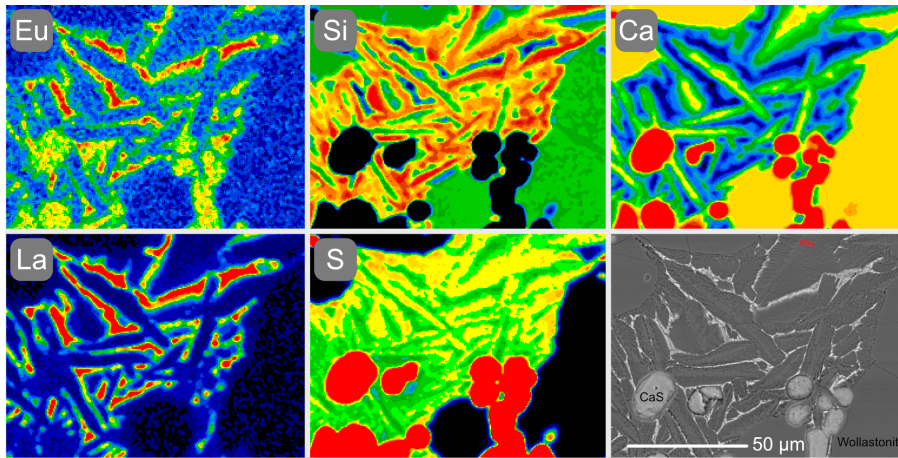


Figure 6.8: Cartographie chimique dans un échantillon issu d'une expérience sur du CaS pur dopé en terres rares. 5 cartes chimiques sont présentées: Eu, Si, Ca, La et S. La dernière image est est l'image BSE correspondant à la zone analysée, elle nous permet de localiser les différentes phases présentes dans l'échantillon: la wollastonite, le CaS et une phase matricielle. Plus un élément est concentré plus il sera représenté par des couleurs chaudes. La cartographie montre les différentes phases en indiquant que la phase matricielle contient un peu de Si mais très peu de Ca et très peu de S et qu'elle concentre La et Eu par rapport aux autres phases.

3+. Ainsi, l'abondance moyenne des terres rares pourrait être estimée sans être affecté des effets de la valence sur l'abondance des terres rares.

La figure 6.8 présente l'ensemble des cartes chimiques obtenues sur un échantillon de CaS. Comme on peut le voir, les trois phases présentes sont : de la wollastonite, du CaS et une troisième phase pauvre en S, Ca et Si. Les cartographies en terres rares montrent que cette phase est très riche en La par rapport aux autres phases et au moins aussi riche en Eu que les sulfures de calcium analysés. On peut s'attendre à ce que cette phase concentre préférentiellement les terres rares par rapport aux autres phases. Elle représente sûrement un liquide résiduel qui n'a pas cristallisé lors de la trempe des échantillons et qui concentre donc les éléments incompatibles. D'après les mesures au laser et les proportions modales de chaque phase on peut estimer, par bilan de masse, la concentration totale en terres rares de ce liquide résiduel.

La figure 6.9 présente l'ensemble des cartes chimiques obtenues sur un échantillon de CaS. Comme on peut le voir, trois phases sont présentes : du métal riche en fer, du FeS et une troisième phase matricielle. Les cartographies en terres rares montrent

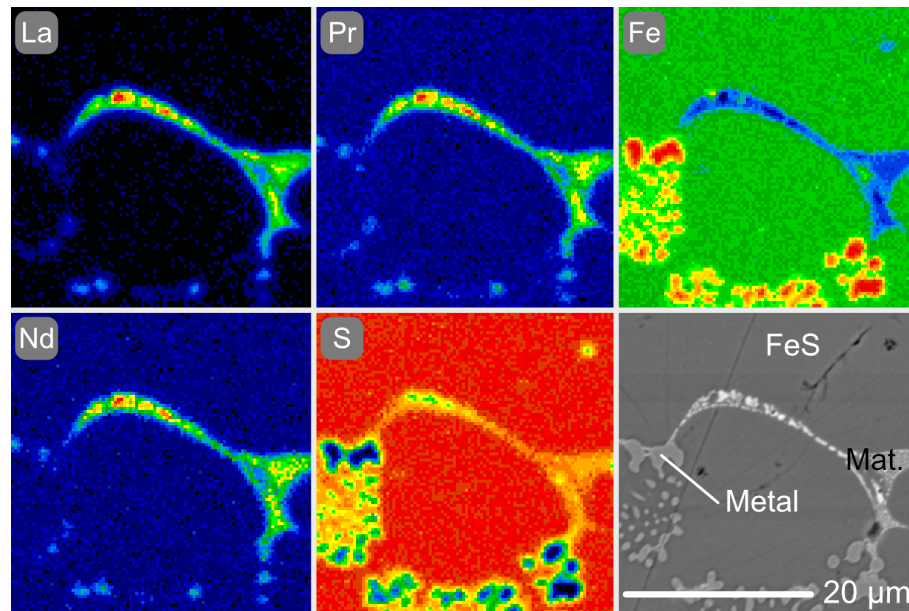


Figure 6.9: Cartographie chimique dans un échantillon issu d'une expérience sur du CaS pur dopé en terres rares. 5 cartes chimiques sont présentées: La, Pr, Fe, Nd et S. La dernière image est l'image BSE correspondant à la zone analysée, elle nous permet de localiser les différentes phases présentes dans l'échantillon: le métal, le CaS et une phase matricielle. Plus un élément est concentré plus il sera représenté par des couleurs chaudes. La cartographie montre les différentes phases en indiquant que la phase matricielle contient très peu de Fe et très peu de S et qu'elle concentre les terres rares par rapport aux autres phases.

	CaS 1	CaS 2	FeS 3 A	FeS 3 B	FeS 4 A	FeS 4B
La	2238,0	12514,3	-9119,7	9194,2	8024,3	19308,8
Ce	2346,3	12300,4	-9258,4	8068,9	7513,6	19209,6
Pr	X	12072,8	X	X	7421,0	19272,9
Nd	2576,2	12082,2	-7402,8	11721,1	8411,0	19263,1
Sm	X	11771,5	X	X	7610,4	18179,3
Eu	5514,3	8839,2	-10494,0	13524,7	3471,6	18065,1
Gd	2116,8	12335,7	-5998,6	11485,6	11715,0	19157,1
Tb	X	12131,5	X	X	11559,3	18400,1
Dy	X	12276,7	X	X	13535,0	17601,2
Ho	X	12343,1	X	X	15364,3	17997,2
Er	X	12761,3	X	X	16900,4	17505,1
Tm	X	12867,4	X	X	18477,4	17530,2
Yb	3611,4	12367,9	3801,4	6200,6	15111,2	16679,5
Lu	X	13404,9	X	X	20567,8	17713,2

Table 6.10: Concentration en terres rares de la phase matricielle en ppm estimée par bilan de masse

que cette phase est très riche en lanthanides par rapport aux autres phases. On peut s'attendre à ce que cette phase concentre préférentiellement les terres rares par rapport aux autres phases. Elle représente sûrement, comme pour les expériences avec FeS, un liquide résiduel qui n'a pas cristallisé lors de la trempe des échantillons et qui concentre donc les éléments incompatibles. D'après les mesures au laser et les proportions modales de chaque phase on peut estimer, par bilan de masse, la concentration totale en terres rares de ce liquide résiduel pour les deux types d'expériences. Les données calculées sont présentées dans le tableau 6.10.

6.3 Discussion

6.3.1 Discussion sur l'origine de la wollastonite :

La présence de wollastonite (CaSiO_3) dans les expériences de CaS dopées en terres rares est inattendue. Bien que la silice pure ne soit pas fondue avant 1800°C dans des conditions atmosphériques il semble qu'il y ait un transport de silice depuis le tube en verre vers l'échantillon. Comme la poudre est isolée du tube par le creuset en graphite cela signifie que le transport se fait en phase vapeur. La wollastonite représente plus de 50% du volume total des échantillons. Ce qui signifie que plus de la moitié du CaS a réagi avec la

vapeur riche en silice afin de former la phase silicatée. Pour une mole de CaS il faut une mole de SiO₂ pour faire une mole de wollastonite. Compte tenu des masses molaires du CaS et du SiO₂ on peut estimer la masse de SiO₂ minimale qui doit être présente dans la vapeur afin de former environ 55% de wollastonite.

$$m_{SiO_2} = \frac{M_{SiO_2}}{M_{CaS}} \times Pr_{woll} \times m_{CaS} \quad (6.2)$$

Où m_{SiO_2} est la masse de SiO₂ présente dans la vapeur, M_{SiO_2} et M_{CaS} les masses molaires de, respectivement, SiO₂ et CaS, Pr_{woll} la proportion de wollastonite dans l'échantillon et m_{CaS} la masse de poudre mise dans le creuset au début de l'expérience. Ainsi, pour les trois échantillons analysés à la microsonde : CaS 1, CaS 2 et CaS 7 on calcule des masses de 3,99 ; 3,94 et 4,35 mg de SiO₂ présent dans la phase vapeur. Ces masses paraissent très importantes, mais compte tenu de la masse des tubes cela représente

6.3.2 Discussion sur la présence du silicate de sodium :

Compte tenu de la discussion précédente sur l'origine de la wollastonite on sait que de la silice est présente en phase vapeur dans les échantillons. Par déduction, on a supposé que le silicate observé dans l'expérience FeS4 était un silicate riche en sodium. Comme cette phase n'est pas observée dans les autres expériences de fusion d'une poudre de FeS dopée en lanthanides il est plus raisonnable de considérer qu'elle s'est formée depuis une impureté qui aurait été ajoutée dans le tube pendant la manipulation du creuset, de la poudre ou même du tube avant son évacuation.

6.4 Conclusion :

Nous avons réalisé plusieurs expériences sur des systèmes plus simples que les poudres de chondrites mélangées à des sulfures qui ont été décrites et analysées dans le Chapitre 4. En suivant le même protocole les expériences ont été réalisées sur des poudres de verre silicaté, de sulfure ou encore de chondrites, toutes dopées en lanthanides. Le but de ces expériences est qu'elles servent de témoins afin de mieux comprendre le rôle des différentes

phases qu'on retrouve dans les expériences complexes. La première observation est la conservation de la composition chimique et de la texture de verre pour le verre CMAS tandis que cette texture a tendance à changer pour former deux ou trois phases pour les expériences avec sulfures : une phase sulfurée, une phase silicatée et une phase matricielle. Cette observation témoigne du comportement du tube en silice qui se volatilise dans le tube pour réagir avec le contenu du creuset en graphite. Des analyses d'abondances de lanthanides ont été faites à l'ICP-MS par ablation laser. Les échantillons de verre silicaté sont constamment appauvris en Eu et sont enrichis en terres rares légères. On attribue ce fractionnement à l'évaporation préférentielle d'une partie des lanthanides, principalement Eu, par rapport aux autres terres rares. Les analyses sur les sulfures montrent que les terres rares sont aussi abondantes dans le CaS, avec les terres rares moyennes qui ont tendance à être compatibles et les légères et lourdes qui ont tendance à être incompatibles. Dans l'ensemble, en plus de nous informer sur le comportement de systèmes plus simples, ces expériences témoins nous informent sur les effets du matériel utilisé dans nos expériences. Plutôt que d'avoir un système plus simple on s'aperçoit que la présence du tube en silice ou bien l'absence de phase hôte pour les terres rares dans la poudre de départ, par exemple, amènent à la formation de nouvelles phases qui n'étaient pas attendues vu les expériences réalisées sur du matériel naturel.

Chapitre 7

Comportement des terres rares en phase vapeur

7.1 La question de la volatilité des terres rares :

Le travail présenté précédemment et les études de la littérature sur les partages sulfure/liquides dans les conditions de formation des chondrites à enstatite rejettent une formation des oldhamites naturelles par des processus ignés simples. En effet ces études n'arrivent pas à reproduire les spectres et les abondances de terres rares observés dans les chondrites naturelles bien qu'elles expliquent la présence d'anomalies en Eu, Yb et Sm dans les échantillons naturels. D'autres études ont mis en avant des arguments en faveur d'une origine des CaS par condensation. D'après Lodders et Fegley (1993) et d'autres études thermodynamiques précédentes (Cameron, 1973; Boynton, 1975), les conditions réductrices de formation des chondrites à enstatite peuvent contraindre l'ordre de condensation des éléments. Ainsi, les sulfures deviennent les condensats premiers quand le rapport C/O du milieu de condensation est augmenté. La sulfuration de phases déjà condensées ailleurs dans la nébuleuse, dans un milieu plus oxydé par exemple, est dure à envisager car elle ne permettrait pas de produire autant de CaS que ceux observés dans les chondrites naturelles. De plus, malgré l'abondance en soufre dans la nébuleuse primitive,

la composition de la nébuleuse n'est pas adaptée à une telle sulfurisation. Un tel phénomène n'arrive pas à expliquer les abondances de terres rares très élevées dans les CaS. Par ailleurs, les fassaites ($\text{Ca}(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$) observées dans les météorites oxydantes, soit les minéraux qu'il faut sulfurer afin de former les CaS, ont des spectres de terres rares très différents de ceux des CaS naturelles. La sulfuration est enfin rejetée car les minéralogies des chondrites à enstatite ne correspondent pas du tout à celles observées suite à un tel phénomène. Par le calcul, les séquences de condensation à haut C/O (Lodders et Fegley, 1993) dans les conditions de la nébuleuse solaire, arrivent beaucoup mieux à reproduire les abondances naturelles en terres rares. Dans ces conditions l'oldhamite, l'osbornite (TiN), la niningerite (MgS) ou l'alabandite (MnS) sont des analogues des minéraux réfractaires des milieux oxydants et seront les premiers à condenser. Les REE, réfractaires, vont condenser très vite dans les CaS. D'après Lodders et Fegley (1993), à 1378.6 K, soit 0.1 K sous le point de condensation, seulement 0.28% du Ca est condensé en CaS et les REE sont enrichis à hauteur de 22000 fois les abondances dans la C.I. Toujours d'après Lodders et Fegley (1993) cette abondance tombe à 1000 fois autour de 6% de condensation du Ca (1377.5 K) et à 100 fois la C.I à 60% de condensation (1360K). Compte tenu de la volatilité relative des terres rares, le modèle prédit des anomalies en Eu, Sm et Yb. Lodders et Fegley (1993) prédit 5 types de spectres différents depuis une condensation dans ces conditions :

1. Des spectres plats appauvris en Yb et Eu. Ils peuvent être produits en retirant une oldhamite à l'équilibre avec le gaz à haute température. Ces spectres se rapprochent des spectres des CAIs de groupe III et ces formes de spectres sont observées dans des chondrites.
2. Des spectres plats appauvris simplement en Yb. Ils peuvent être produits en retirant une oldhamite à l'équilibre avec le gaz à haute température, mais légèrement moins chaud que pour (1.), ainsi Eu est totalement condensé dans les oldhamites. Il n'y a pas d'analogues dans les CAIs mais ces formes de spectres sont bien observées dans des chondrites naturelles.
3. Des spectres plats sans anomalies. Ils correspondent à l'équilibre avec un gaz à plus basse température, où toutes les terres rares ont condensé. Ces spectres sont des

analogues des spectres des CAIs de groupe V et ces formes de spectres sont décrites dans les chondrites naturelles.

4. et 5. Des spectres plats enrichis en Yb (4.) ou en Eu et Yb (5.). Ils correspondent aux spectres complémentaires aux deux premiers spectres décrits. Ils sont sûrement formés par condensation d'un gaz enrichi en Eu et Yb après extraction des oldhamites (1.) ou (2.). Ces spectres sont des analogues à ceux des CAIs de groupe VI. Afin de former ces spectre Lodders envisage un modèle assez proche de celui de la formation des CAIs de groupe VI. C'est-à-dire une condensation d'un gaz riche en Eu et Yb dans des CaS déjà enrichis en REE qui ont totalement condensé, ce modèle implique un mélange de gaz et de grains depuis deux réservoirs différents.

Dans ce Chapitre, nous présentons des abondances relatives de terres rares dans des condensats issus d'une évaporation de mélanges de poudres naturelles et artificielles. En observant les parois des tubes utilisés dans des expériences de fusion de matériel complexe dopé en terres rares on observe des dépôts dont la composition est abordée dans ce Chapitre (Figure 7.1). Après avoir décrit les condensats observés au MEB, les spectres de terres rares de ces condensats seront présentés afin de discuter des modèles thermodynamiques de volatilité des lanthanides dans ces conditions.

7.2 Méthodes :

Les expériences présentées dans ce Chapitre ont déjà toutes été décrites et utilisées dans les Chapitres précédents. Lors de nos expériences de fusion de mélanges de poudres naturelles et artificielles dans des tubes en silice évacués, la paroi des ampoules de verre se déforme et se tapisse de dépôts blancs à noirs. Ces dépôts ont été analysés au MEB et mis en solution pour être analysés à l'ICP-MS d'après la méthode de lessivage décrite dans le Chapitre 2. Selon la nature des phases hôtes des terres rares, présentes dans les condensats, l'efficacité de la méthode de lessivage peut varier. L'acide utilisé permet d'attaquer aisément les sulfures mais laisse les silicates intacts par exemple. En l'absence de standard interne pour les analyses solutions le traitement des données permet d'obtenir des masses mais pas des concentrations de terres rares dans le condensat. En normalisant

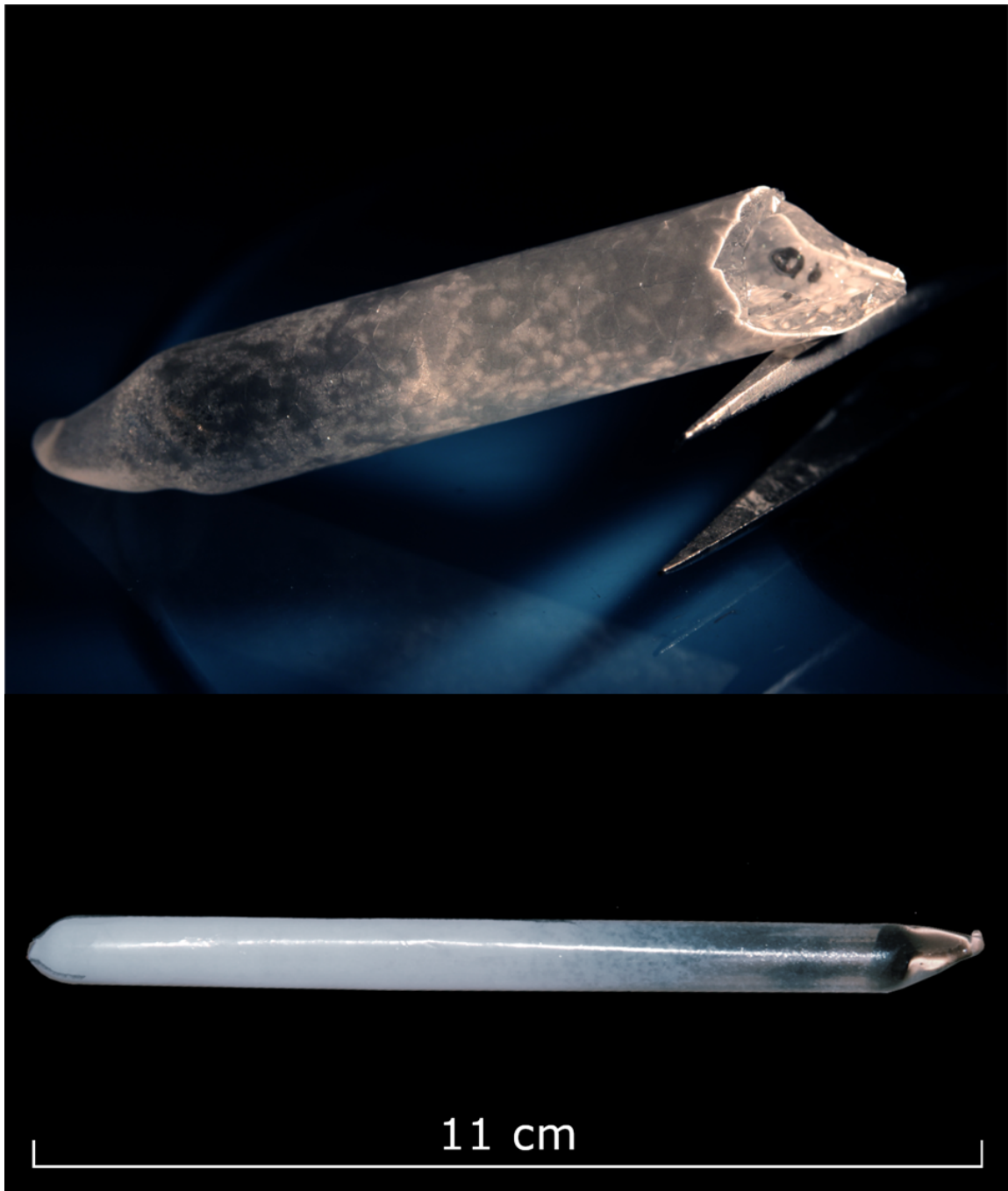


Figure 7.1: Photographies d'un tube silice à la sortie du four. La photo du haut montre un tube qui a été ouvert, son diamètre est d'environ 1cm, on peut voir les dépôts blancs sur sa paroi interne; la photo du bas montre un tube complet dont la paroi externe s'est totalement opacifiée à la trempe

les données obtenues à une solution standard externe de concentration connue on peut connaître la concentration de la solution analysée.

$$[X]_{\text{échantillon}} = \frac{(Cps_{\text{échantillon}} - Cps_{\text{reprise}})}{(Cps_{\text{standard}} - Cps_{\text{reprise}})} \times [X]_{\text{standard}} \quad (7.1)$$

Où $[X]_{\text{échantillon}}$ est la concentration de l'élément X dans la solution diluée analysée et $Cps_{(a)}$ correspond au nombre de coups comptés par l'ICP-MS dans la solution (a) qui est soit la solution de reprise, soit le standard, soit l'échantillon. $[X]_{\text{standard}}$ est la concentration de l'élément X dans le standard externe (autour de 10 ppb). Les coups comptés dans la solution de reprise sont soustraits à ceux dans le standard et dans l'échantillon car la solution de reprise fait office de blanc qui donne le bruit de fond, et donc les limites de détection, de la machine.

En multipliant par le volume de solution de lessivage on obtient donc une masse d'éléments.

$$m_X = [X]_{\text{échantillon}} \times V_{\text{solution}} \quad (7.2)$$

Toutes les données obtenues à l'ICP-MS en mode solution et présentées par la suite seront présentées en masse absolues d'éléments lessivés.

7.3 Résultats:

7.3.1 Description des tubes:

La figure 7.2 présente la morphologie de tous les tubes à la sortie du four. Les zones plus sombres correspondent aux dépôts observés à l'intérieur des tubes et identifiés comme des condensats. Les 6 premières lignes de la figure présentent la morphologie des tubes correspondant aux expériences sur des systèmes complexes : mélanges de poudres de chondrites naturelles et de sulfures, poudres de chondrites naturelles seules. Les 5 dernières lignes correspondent aux témoins, dans l'ordre les expériences avec de la poudre de verre CMAS, avec de la poudre de CaS, de la poudre de FeS puis les expériences sans poudre dans le creuset des graphite (Avec creuset) ou bien avec juste

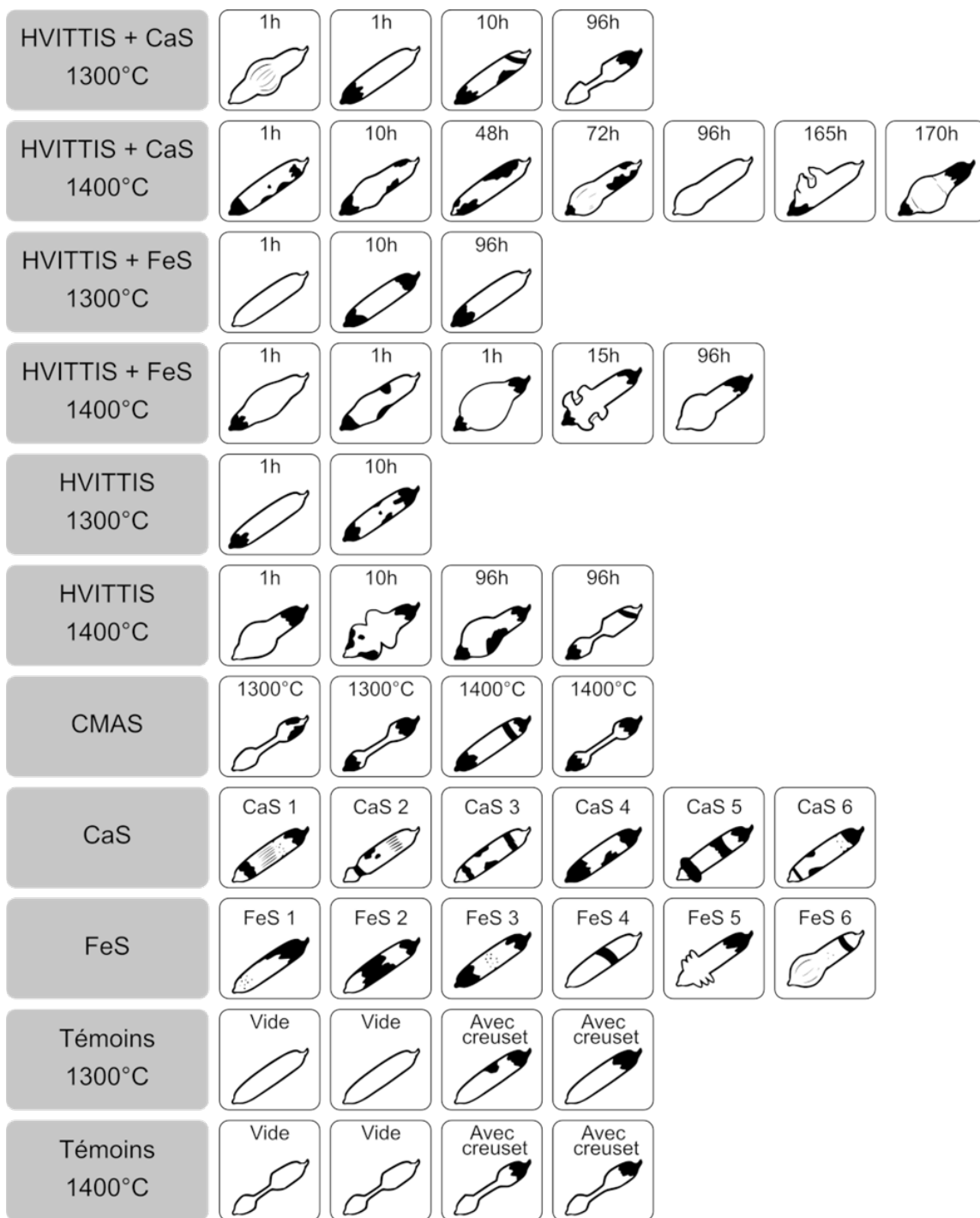


Figure 7.2: Formes des tubes récupérés à la sortie du four selon la nature de la poudre de départ, la durée et la température des expériences

un tube vide (Vide). Dans la figure les dépôts sont tous représentés par un figuré noir. Dans les faits, leur couleur varie du blanc au noir en passant par des teintes de gris plus ou moins sombres. Trois zones de dépôts sont observées généralement : tout en bas du tube, dans la zone chaude, sur environ 1.5 à 2cm ; au milieu du tube, sur une zone de dimensions variable (quelques centimètres) ; tout en haut du tube sur 2cm. Le plus souvent, les dépôts noirs se trouvent tout en haut du tube tandis que les dépôts plus clairs sont généralement en bas ou au milieu du tube. Dans le cas des tubes témoins, vides ou avec creuset, on voit que la présence de dépôts sombres en haut du tube est liée à la présence d'un creuset dans le tube. On peut donc supposer que la couleur des dépôts est majoritairement influencée par la volatilisation et la condensation du carbone depuis les creusets en graphite. Ces dépôts témoignent de l'intérêt du creuset en tant que tampon redox qui impose l'équilibre :



En termes de morphologie, certains des tubes gardent environ le même diamètre sur toute la longueur tandis que d'autres se trouvent gonflés au-dessus de la zone chaude ou, au contraire, sont refermés sur eux même au niveau de la zone chaude. Dans les deux derniers cas, les parois des tubes sont toujours plus craquelées et même amincies. Les parois sont aussi plus fines dans le cas des expériences à 1400°C même quand le diamètre du tube reste inchangé. Aucune systématique ne semble ressortir quant à la morphologie des tubes selon la durée ou la température des expériences ou la composition de la poudre dans le cas des poudres complexes. Ce n'est pas le cas pour les tubes témoins. Les tubes issus d'expériences sur des verres CMAS ne sont jamais gonflés et ont plutôt tendance à être refermés sur eux même au milieu. Les tubes contenant les sulfures, à l'inverse, ne sont jamais refermés sur eux même et un tube contenant du CaS (CaS5) et deux tubes contenant du FeS (FeS5 et FeS6) sont gonflés. Dans le cas du tube FeS5, le gonflement est peut-être plutôt dû à un affaissement du tube sous son propre poids. En effet, lors de l'expérience, la nacelle de platine a lâché et a été retrouvée au fond du four, ce qui fait que le tube n'a pas pu être maintenu totalement vertical et à hauteur. Le tube a sûrement subi un choc lors de sa chute. Les expériences témoins sans poudre (avec creuset et sans

creuset) montrent l'effet de la température sur le tube lorsqu'il n'y a pas de dégazage dans celui-ci. A 1300°C aucun des tubes ne change de forme lors des expériences tandis qu'à 1400°C les quatre tubes sont écrasés sur eux même en leur milieu.

Le gonflement des tubes témoigne donc d'un dégazage lors des expériences qui a provoqué une hausse de la pression jusqu'à être supérieure à la pression atmosphérique. Pour toutes les expériences avec une poudre de sulfure dans la poudre de départ, chaque tube libère, à l'ouverture, une odeur de soufre. Cette odeur témoigne de la présence d'une phase vapeur sulfurée dans les tubes mais aussi du fait que la totalité de la phase vapeur ne s'est peut-être pas déposée et est encore gazeuse après la trempe.

7.3.2 Observations au MEB:

Des petits fragments de quelques millimètres ont été extraits de plusieurs tubes avant le lessivage à l'acide. Compte tenu de la difficulté pour obtenir des surfaces planes, seuls quelques tubes ont permis d'observer et d'analyser des phases nettes au MEB. La figure 7.3 présente les différentes formes de condensats observées au MEB.

Tous les tubes analysés présentent de la silice sous forme d'un maillage très dense ou bien d'excroissances sur la paroi du tube. Ces formes font penser à de la silice remaniée depuis le tube en verre, soit par des évaporations et condensations sur de courtes distances soit par des processus de déformation à haut température. De la même manière, les dépôts noirs identifiés en haut des tubes de toutes les expériences sont des dépôts de carbone. Ils sont liés à la présence des creusets en graphite dont une partie s'évapore durant les expériences pour aller tapisser la paroi des ampoules de silice. Les figures 7.4 et 7.5 montrent les spectres de composition en majeurs de ces dépôts. Les éléments Si, C et O se retrouvent sur tous les autres spectres de composition obtenus au MEB et sont dus à la présence de ces phases dans les dépôts.

Dans les deux types d'échantillons complexes, issus des expériences avec FeS et CaS, des phases métalliques sont aussi observées. Ce sont principalement des grains de fer qui sont observés comme le montrent les figures 7.6 et 7.7 mais aussi des grains de nickel comme en témoigne la figure 7.8. La forme des grains varie beaucoup d'un tube à l'autre, elle ne prend jamais la forme de bulles ou de cristaux bien définis. Enfin, on

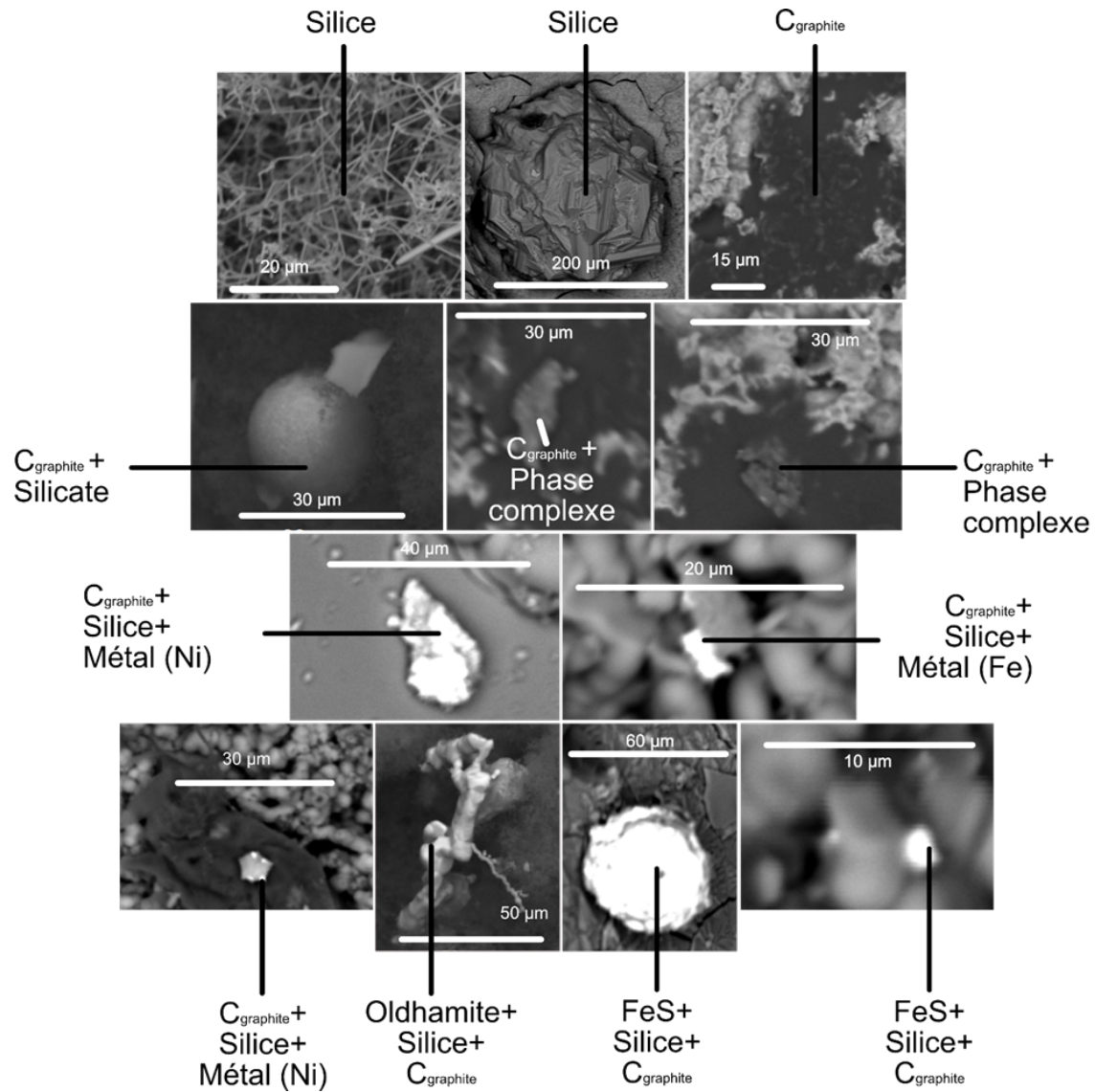


Figure 7.3: Forme des dépôts observés au MEB sur la paroi des tubes des expériences de Hvitviss + CaS ou de Hvitviss + FeS

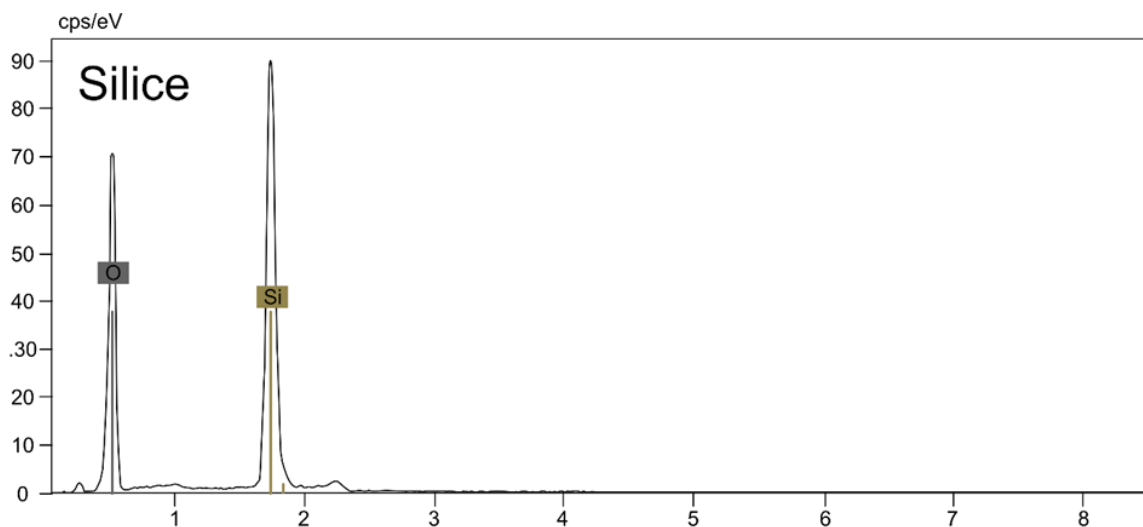


Figure 7.4: Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une paroi de silice dévitrifiée; la composition en majeur du verre est bien de la silice malgré son changement de texture

observe de manière récurrente des sulfures de la même nature que la poudre de sulfure utilisée dans le mélange de départ, leurs compositions sont présentées dans les figures 7.9, 7.10 et 7.11. Les FeS prennent la forme de billes de quelques microns à quelques dizaines de microns dont les contours ne sont généralement pas lisses. Les CaS prennent la forme de grains plus complexes, en « escalier », comme le montre la figure 7.3, ils font quelques dizaines de microns de large. La figure 7.12 montre la composition d'une bille de silicate de quelques dizaines de microns de diamètres observée sur la paroi d'un tube issu d'une expérience avec de la poudre de CaS dans le mélange de départ. Des silicates de compositions semblables ont été décrits dans d'autres échantillons tirés d'expériences avec du CaS. On observe enfin des phases accessoires qui ne sont pas communes à toutes les expériences, ce sont les phases décrites comme « complexes » dans la figure 7.3. Les spectres de leurs compositions sont présentés dans les figures 7.13 et 7.14. Ces phases ne seront pas décrites plus en détail étant donné qu'elles n'ont été observés qu'une fois chacune à travers toutes les expériences.

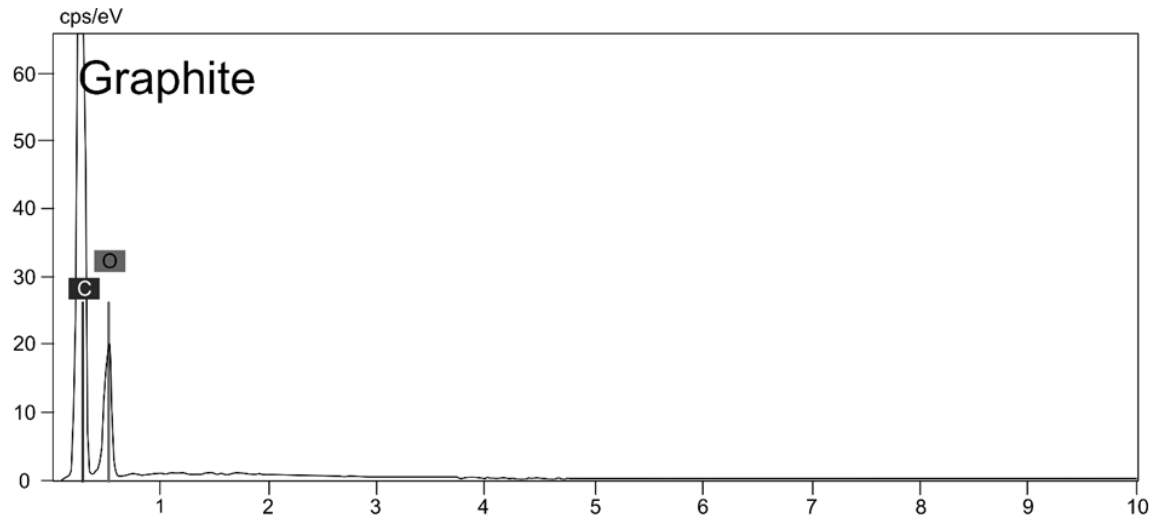


Figure 7.5: Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur la phase noire qui vient plaquer la paroi des tubes expérimentaux, la composition montre que cette phase est du graphite

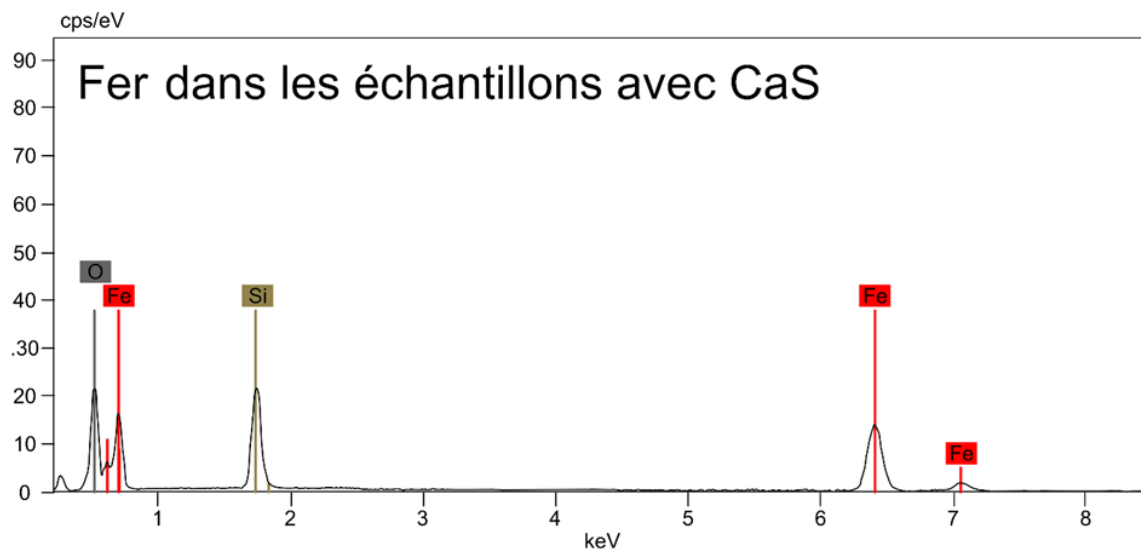


Figure 7.6: Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une phase métallique dans une expérience de Hvittis + CaS; on observe aussi beaucoup de silicium issu du tube en silice

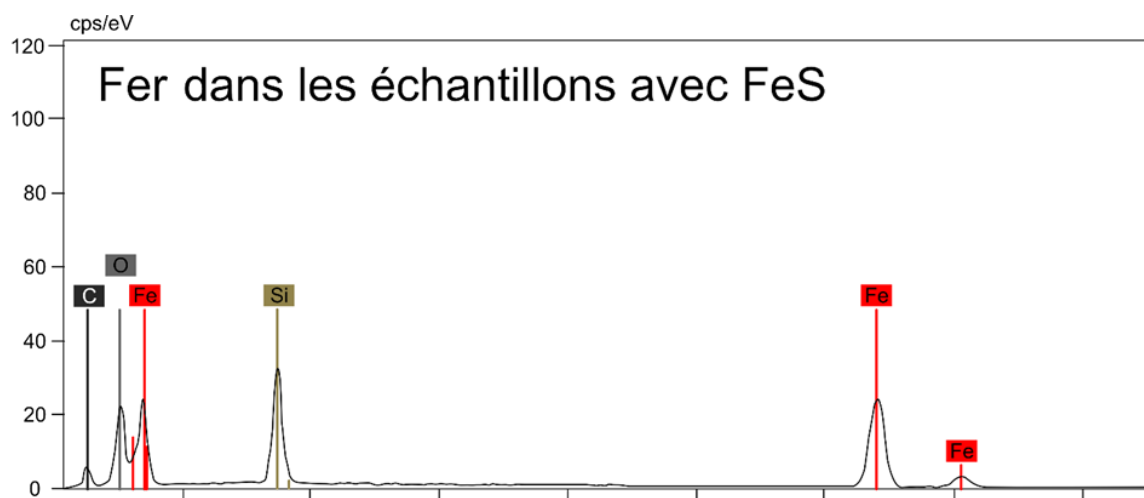


Figure 7.7: Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une phase métallique dans une expérience de Hvittis + FeS; on observe aussi beaucoup de silicium issu du tube en silice

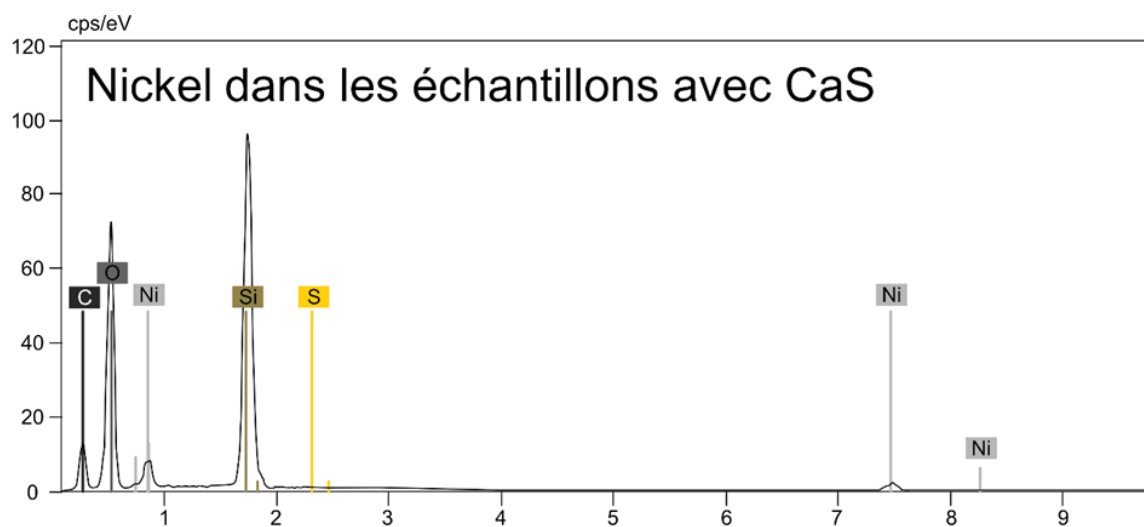


Figure 7.8: Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une phase métallique riche en nickel dans une expérience de Hvittis + CaS; on observe aussi beaucoup de silicium issu du tube en silice

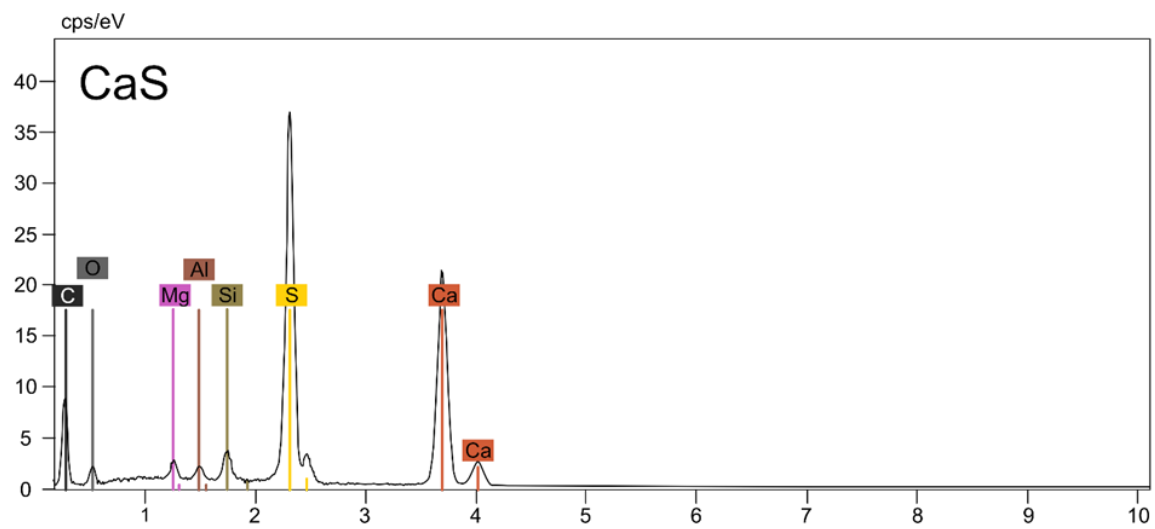


Figure 7.9: Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une sulfure de calcium; on voit aussi d'autres éléments Al, Mg, Si et C qui témoignent de la présence d'autres phases

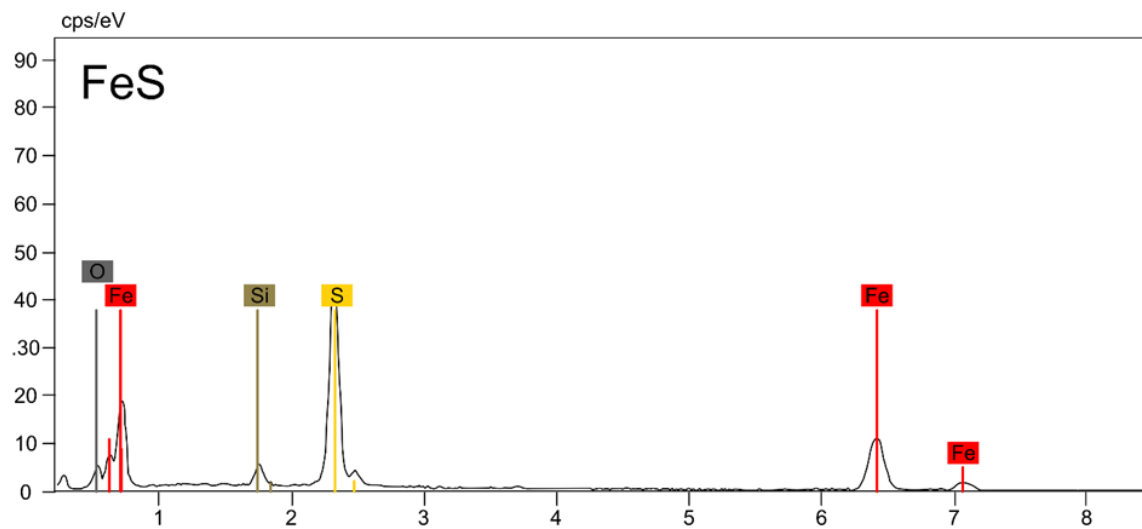


Figure 7.10: Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une sulfure de fer

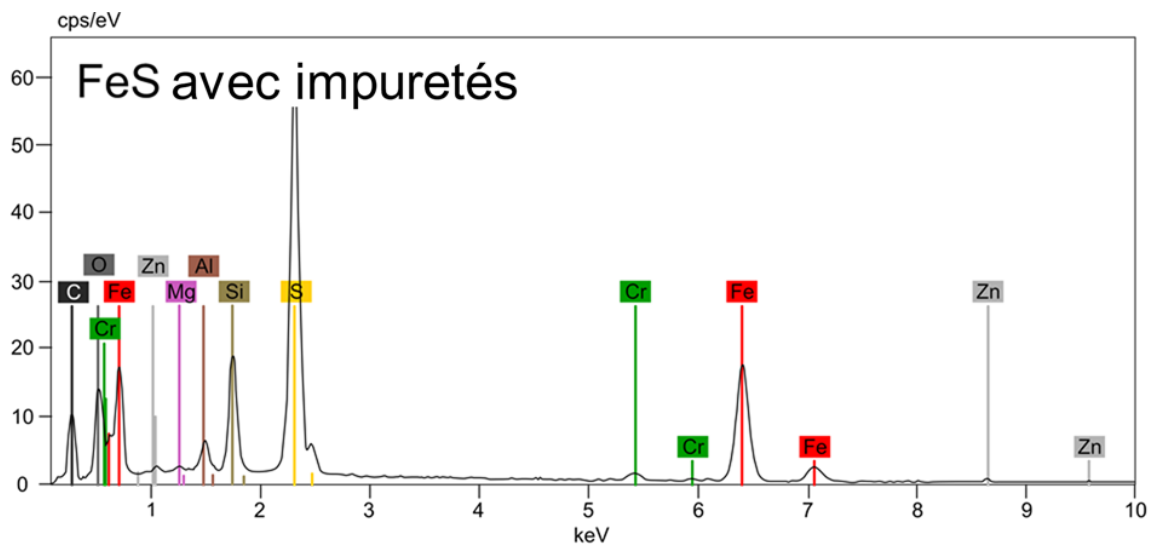


Figure 7.11: Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur un sulfure de fer; on voit aussi d'autres éléments Al, Mg, Zn, Cr, Si et C qui témoignent de la présence d'autres phases

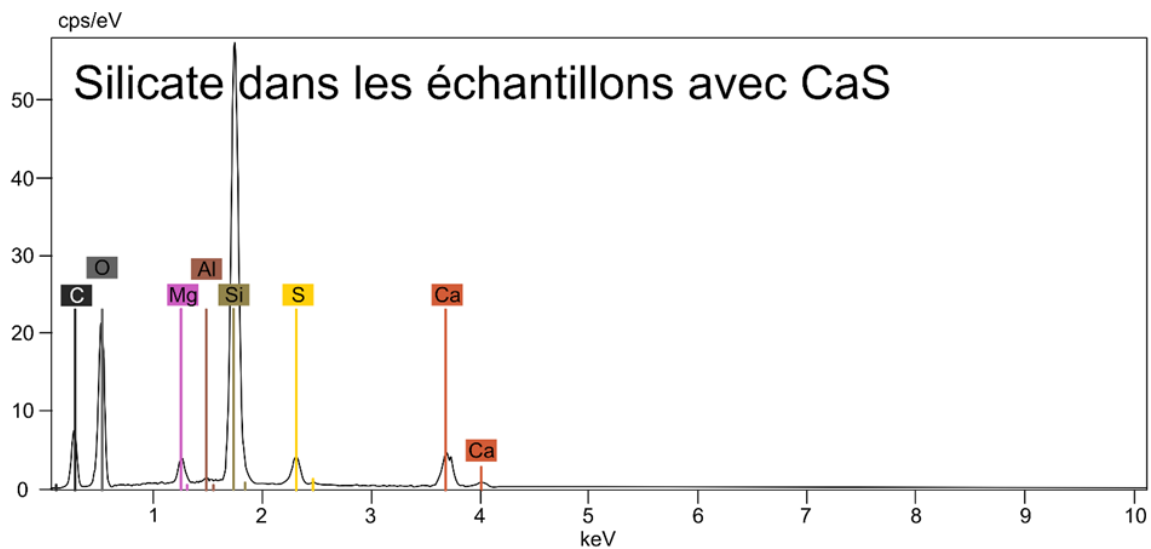


Figure 7.12: Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une silicate d'une expérience de Hvittis + CaS

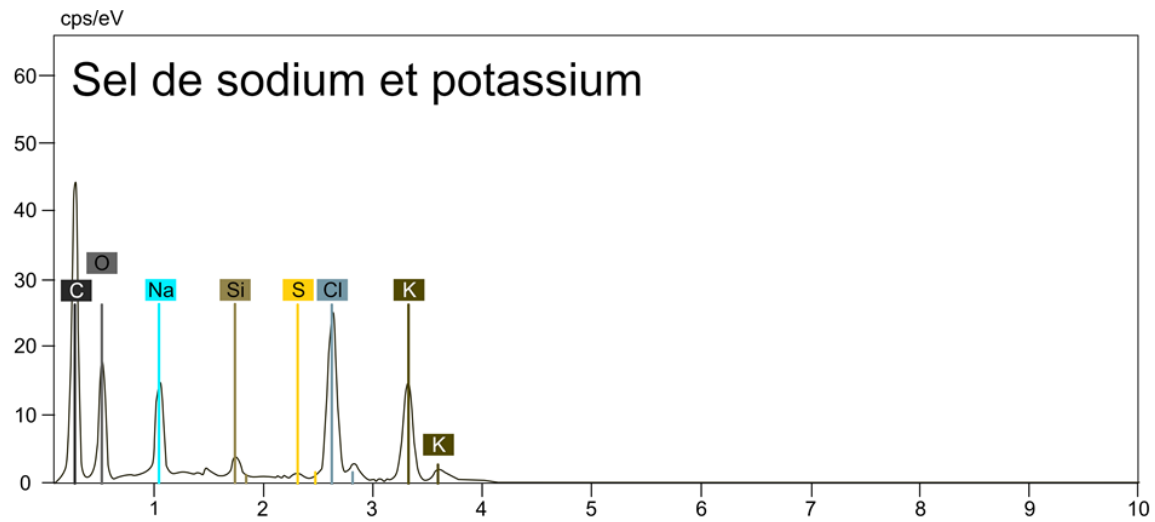


Figure 7.13: Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une phase métallique d'une phase de Na, Cl et K

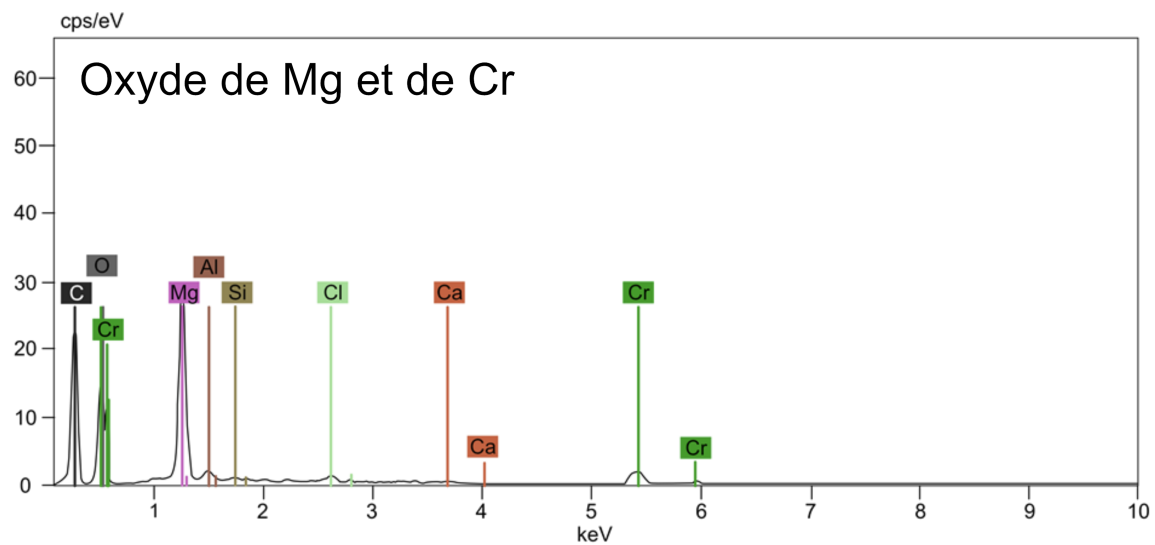


Figure 7.14: Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une phase métallique d'un oxyde de Mg et Cr

7.3.3 ICP-MS en solution:

Les analyses ICP-MS en mode solution portent sur 66 éléments différents (71 isotopes). Comme décrit précédemment, sur la base de la quantité de dépôts visibles le long du tube, seuls les fragments 1, 3 et 5 des tubes ont été analysés. Les tubes lessivés sont les tubes des expériences 1236, 1237, 1238, 1239, 1240, 1244, 1248, 1250, 1252, 1263, 1266, 1270, 1271, 1274, 1280 et 1284 et toutes les expériences avec juste des poudres de sulfure. Les tableaux 7.1, 7.2, 7.3, 7.4 et 7.5 présentent les masses mesurées pour les expériences avec Hvittis + CaS à 1300 et 1400°C, Hvittis + FeS à 1300 et 1400°C, respectivement. Les tableaux 7.4, 7.5 et 7.6 présentent les masses mesurées pour les expériences avec seulement CaS, seulement FeS et CMAS ou sans poudre, respectivement. Une première session d'analyse a été réalisée sur les fragments du bas et du haut des tubes puis une seconde série d'analyse a été réalisée sur les fragments bas, milieu et haut des tubes. Pour la seconde session d'analyse certains échantillons ont été analysés une seconde fois et de nouveaux ont été analysés mais certains échantillons analysés la première fois n'ont pas été analysés à nouveau. C'est pourquoi certains fragments de tubes ont été analysés deux fois mais aussi pourquoi d'autres n'ont pas de données associées au milieu du tube. Pour la première session d'analyses il a été décidé de diluer la solution de lessivage par 10 puis de la diluer à nouveau par 3 (pour un total de 30) pour la seconde série d'analyses. L'objectif de cette dilution était d'éviter au maximum de contaminer la machine, notamment avec le soufre présent dans les solutions. Les valeurs de dilutions ont été acceptées après des séries de test montrant qu'une telle dilution permettait quand même d'avoir un signal convenable. Néanmoins, probablement à cause de cette dilution, certains points de la seconde série d'analyses sont en dessous de la limite de détection. Les masses présentées correspondent aux valeurs recalculées pour chaque fragment de tube en prenant en compte cette dilution. Les masses d'éléments mesurées ont été calculées en utilisant l'équation 7.2.

On calcule ensuite la masse de l'élément X dans toute la solution de lessivage avant dilution avec :

$$m_X = [X]_{solution} \times m_{solution} \times f_{dilution} \quad (7.4)$$

Ici m_X correspond à la masse recherchée, $m_{solution}$ est la masse de solution utilisée pour le lessivage des tubes et $f_{dilution}$ le facteur de dilution de la solution de lessivage avant analyse. Pour certains échantillons, la correction par la solution de reprise donne parfois des données « négatives » lesquelles sont présentées comme nulles dans les tableaux de données car celles ci sont sous la limite de détection). Dans les tableaux la masse totale de terres rares pour chaque élément est présentée. Elle a été calculée en multipliant la moyenne de toutes masses calculées dans les différents fragments de tubes (\bar{m}) par le nombre de fragments de tubes:

$$m_{totale} = \bar{m} \times 5 \quad (7.5)$$

Ainsi, dans le cas des expériences avec FeS une importante quantité de dépôt est récupérée en bas du tube, dans la zone chaude, une autre partie de la vapeur se dépose tout en haut, tandis qu'une très faible masse est récupérée sur le milieu des ampoules. De la même manière pour les expériences avec CaS à on dépose (relativement au reste du tube) plus en bas qu'en haut et quasiment rien au milieu du tube.

Afin de pouvoir comparer les abondances relatives de terres rares d'une expérience à une autre les données sur les terres rares en solution sont aussi présentées normalisées au lutétium. Chaque valeur d'abondance mesurée dans la solution est obtenue en réalisant 5 analyses de la solution à l'ICP-MS. Les erreurs sont calculées selon l'équation :

$$\sigma = \left(\sqrt{\left(\frac{\sigma_X}{[X]}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{Lu}}{[Lu]}\right)^2} \right) \times \frac{[X]}{[Lu]} \quad (7.6)$$

Ici σ est estimée en calculant l'écart type entre les différents points obtenus à l'ICP-MS. Les figures 7.15 et 7.16 présentent les spectres d'abondance relative des terres rares dans les dépôts pour les expériences de mélanges de poudres de Hvittis de de CaS et FeS, respectivement. Dans ces figures les erreurs calculées sont représentées mais sont moins importantes que l'épaisseur des courbes. Afin de faciliter la lisibilité des données, les courbes sont présentées en fonction de la durée des expériences auxquelles elles correspondent et de la hauteur du fragment de tube analysé. Dans ces courbes La et Ce ne sont pas représentées car les valeurs échantillons sont pollués par l'atmosphère

Table 7.1: Masses de chaque terre rare calculées depuis les mesures à l'ICP-MS solution sur les lessivats de dépôts sur les parois des tubes dans les expériences avec CaS + Hvittis à 1300°; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut

masse ng	1h 1300° CaS 1248				m _{tube}
	B	σ	H	σ	
La	809,0	4,7	48,5	0,4	2143,6
Ce	407,6	1,3	4,8	0,1	1030,9
Pr	413,0	2,7	2,2	0,0	1037,9
Nd	458,5	3,4	2,6	0,0	1152,9
Sm	477,7	2,6	2,3	0,2	1199,9
Eu	538,0	2,1	26,8	0,3	1412,1
Gd	481,5	4,5	1,9	0,1	1208,4
Tb	481,0	3,3	1,7	0,1	1206,8
Dy	495,0	2,8	2,0	0,1	1242,6
Ho	493,2	1,6	1,7	0,0	1237,4
Er	473,7	4,9	1,8	0,1	1188,7
Tm	464,3	5,3	1,7	0,1	1165,0
Yb	502,6	4,7	1,9	0,2	1261,4
Lu	426,3	8,0	1,6	0,0	1069,8
Tot	6921,4		101,5		17557,3

masse ng	10h 1300° CaS 1250						m _{tube}
	B	σ	M	σ	H	σ	
La	382,3	1,5	134,3	0,9	1130,6	2,2	2745,3
Ce	82,1	0,4	28,3	0,8	160,0	1,9	450,6
Pr	41,0	0,7	6,4	0,4	86,8	1,7	223,8
Nd	47,1	1,5	10,0	1,4	93,5	2,8	250,8
Sm	35,5	2,4	6,1	0,7	103,9	0,7	242,4
Eu	32,1	0,9	5,5	0,5	663,4	8,1	1168,4
Gd	40,7	0,9	6,1	0,6	78,9	1,5	209,6
Tb	36,8	0,5	4,5	0,2	68,3	1,0	182,6
Dy	42,4	1,4	6,0	0,4	83,9	3,1	220,4
Ho	41,3	0,7	4,7	0,1	71,5	1,6	196,0
Er	44,1	1,0	4,9	0,5	75,7	2,0	207,8
Tm	42,5	0,6	4,4	0,2	68,6	0,7	192,4
Yb	33,5	0,8	5,2	0,6	99,0	2,6	229,5
Lu	46,4	0,8	4,5	0,2	69,0	0,9	199,6
Tot	947,5		231,1		2853,0		6719,3

masse ng	96h 1300° CaS 1263						m _{tube}	96h 1300° CaS 1263				m _{tube}
	B	σ	M	σ	H	σ		B	σ	H	σ	
La	35,7	0,9	34,0	1,0	109,7	1,1	298,9	6,2	0,2	35,9	0,1	105,3
Ce	33,6	0,3	26,3	0,6	105,1	1,3	275,0	10,8	0,2	32,3	0,4	107,6
Pr	9,7	0,3	4,5	0,2	46,3	0,7	100,7	2,4	0,1	15,5	0,3	44,7
Nd	14,1	0,9	8,8	0,7	50,6	1,5	122,6	3,6	0,3	16,0	0,7	49,0
Sm	10,4	0,9	29,1	1,2	44,4	1,5	139,8	2,2	0,4	14,9	0,6	42,9
Eu	8,2	0,5	3,4	0,4	58,9	1,1	117,6	0,7	0,1	20,9	0,4	54,0
Gd	11,1	0,4	4,8	0,4	41,0	0,8	94,8	3,2	0,1	14,4	0,3	44,0
Tb	9,4	0,3	3,5	0,2	35,5	0,9	80,6	2,6	0,1	13,4	0,2	40,1
Dy	12,4	0,6	4,8	0,3	36,8	0,9	90,1	3,4	0,3	14,4	0,2	44,5
Ho	10,5	0,3	3,6	0,2	32,4	0,6	77,6	3,0	0,1	13,1	0,2	40,2
Er	11,8	0,5	4,1	0,4	32,1	1,4	80,0	3,6	0,4	13,5	0,3	42,6
Tm	10,9	0,2	3,3	0,1	29,4	0,8	72,7	3,3	0,1	12,1	0,3	38,5
Yb	11,2	0,7	3,3	0,4	32,7	0,6	78,7	2,8	0,4	13,1	0,3	39,8
Lu	12,5	0,5	4,3	0,2	26,4	0,4	71,9	3,9	0,2	11,2	0,1	37,9
Tot	201,6		137,7		681,2		1701,0	51,8		240,7		731,2

Table 7.2: Masses de chaque terre rare calculées depuis les mesures à l'ICP-MS solution sur les lessivats de dépôts sur les parois des tubes dans les expériences avec CaS + Hvittis à 1400°; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut

masse ng	1h 1400° CaS 1236						m _{tube}	1h 1400° CaS 1237				m _{tube}
	B	σ	M	σ	H	σ		B	σ	H	σ	
La	6,8	0,2	77,0	0,9	5,9	0,5	149,4	49,5	0,5	0,0	0,0	247,6
Ce	4,5	0,3	36,0	0,6	2,2	0,2	71,1	18,5	0,2	0,0	0,0	92,6
Pr	0,6	0,1	15,1	0,3	0,2	0,0	26,5	17,2	0,1	0,0	0,0	86,0
Nd	1,1	0,5	19,2	1,1	0,5	0,4	34,6	18,5	0,6	0,0	0,0	92,6
Sm	0,8	0,1	12,6	1,5	19,4	0,4	54,5	19,6	0,6	0,0	0,0	97,9
Eu	0,2	0,1	5,6	0,3	0,0	0,1	9,7	139,3	1,8	0,0	0,0	696,5
Gd	0,9	0,4	25,6	0,6	2,4	0,3	48,1	16,3	0,4	0,0	0,0	81,7
Tb	0,4	0,1	14,6	0,5	0,5	0,1	25,7	16,4	0,1	0,0	0,0	81,8
Dy	1,2	0,3	37,8	1,3	3,5	0,6	70,8	16,8	0,4	0,0	0,0	83,9
Ho	0,3	0,1	17,6	0,5	0,6	0,1	30,9	15,2	0,2	0,0	0,0	76,2
Er	0,4	0,2	27,7	0,4	1,3	0,3	48,9	17,2	0,2	0,0	0,0	85,8
Tm	0,2	0,1	13,2	0,4	0,2	0,0	22,8	15,7	0,2	0,0	0,0	78,3
Yb	0,3	0,3	17,0	1,2	1,0	0,2	30,5	17,7	0,3	0,0	0,0	88,4
Lu	0,2	0,0	14,0	0,7	0,2	0,0	23,9	13,4	0,2	0,0	0,0	67,0
Tot	17,9		332,7		37,9		647,6	391,3		0,0		1956,3

masse ng	10h 1400° CaS 1240						m _{tube}
	B	σ	M	σ	H	σ	
La	168,5	0,7	12,8	0,3	14,8	0,8	326,8
Ce	45,2	1,1	18,7	0,6	28,2	0,6	153,5
Pr	8,1	0,3	1,4	0,1	1,4	0,1	18,2
Nd	18,9	0,9	3,3	0,5	4,9	0,5	45,1
Sm	12,8	1,3	9,3	1,0	2,3	0,5	40,7
Eu	8,3	0,4	0,9	0,2	0,6	0,1	16,4
Gd	35,9	1,9	3,9	0,4	1,8	0,2	69,1
Tb	11,8	0,3	1,2	0,1	0,4	0,0	22,4
Dy	55,5	2,3	5,2	0,4	1,6	0,2	103,8
Ho	14,5	0,6	1,3	0,1	0,4	0,1	26,9
Er	28,3	1,3	2,4	0,4	0,6	0,1	52,1
Tm	7,6	0,3	0,7	0,1	0,2	0,0	14,2
Yb	18,4	0,9	2,0	0,4	0,4	0,3	34,6
Lu	6,8	0,2	0,5	0,0	0,3	0,0	12,8
Tot	440,6		63,5		57,9		936,7

masse ng	96h 1400° 1244				m _{tube}
	M	σ	H	σ	
La	17,2	0,8	23,4	0,7	101,7
Ce	67,0	0,5	89,6	0,6	391,6
Pr	1,8	0,1	2,0	0,1	9,6
Nd	4,7	0,9	5,3	0,9	24,9
Sm	4,1	0,6	4,1	0,7	20,4
Eu	1,2	0,3	9,4	0,6	26,4
Gd	1,9	0,3	1,7	0,2	9,0
Tb	0,6	0,1	0,8	0,1	3,5
Dy	2,2	0,3	1,5	0,4	9,3
Ho	0,7	0,1	0,8	0,1	3,8
Er	1,2	0,2	1,2	0,2	5,8
Tm	0,5	0,1	0,7	0,1	3,0
Yb	1,1	0,2	1,9	0,2	7,4
Lu	0,6	0,1	0,8	0,1	3,4
Tot	104,8		143,1		619,8

Table 7.3: Masses de chaque terre rare calculées depuis les mesures à l'ICP-MS solution sur les lessivats de dépôts sur les parois des tubes dans les expériences avec FeS + Hvittis à 1300°; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut

masse ng	1h 1300° FeS 1266				m _{tube}	10h 1300° FeS 1282				m _{tube}
	B	σ	H	σ		B	σ	H	σ	
La	8510,3	59,8	368,8	1,5	22197,6	0,0	0,0	52,8	0,5	132,1
Ce	4816,9	13,1	292,8	2,0	12774,4	0,0	0,0	43,0	0,5	107,5
Pr	4307,6	27,8	255,4	1,2	11407,4	0,0	0,0	35,5	1,2	88,7
Nd	3997,5	41,5	263,7	6,4	10653,1	0,0	0,0	35,0	0,4	87,6
Sm	3654,4	21,5	246,3	1,2	9751,7	0,0	0,0	32,4	0,8	81,1
Eu	4863,5	22,2	441,1	4,3	13261,4	0,0	0,0	37,6	0,3	94,0
Gd	2689,8	15,8	216,9	4,5	7267,0	0,0	0,0	26,7	0,2	66,7
Tb	2339,8	8,9	195,4	8,5	6338,1	0,0	0,0	24,8	0,3	61,9
Dy	2333,4	18,9	196,7	2,9	6325,4	0,0	0,0	25,7	0,3	64,2
Ho	2005,3	5,4	174,6	1,0	5449,8	0,0	0,0	23,5	0,2	58,9
Er	1924,3	3,2	171,0	2,3	5238,2	0,0	0,0	23,5	0,2	58,8
Tm	1690,5	8,2	146,8	1,3	4593,3	0,0	0,0	21,9	0,1	54,9
Yb	1990,5	9,4	148,5	2,3	5347,4	0,0	0,0	23,9	0,3	59,7
Lu	1494,4	7,2	124,4	0,7	4047,1	0,0	0,0	21,0	0,2	52,4
Tot	46618,3		3242,4		124651,8	0,0		427,5		1068,6

masse ng	96h 1300° FeS 1265				m _{tube}
	B	σ	H	σ	
La	2744,0	15,3	252,5	1,4	7491,3
Ce	2214,2	26,6	192,6	1,5	6017,1
Pr	2029,5	19,2	167,5	1,1	5492,6
Nd	1984,5	19,7	151,0	1,3	5338,7
Sm	1874,3	13,7	179,4	2,2	5134,3
Eu	1953,7	14,9	1160,3	14,9	7785,0
Gd	1450,1	10,9	65,8	0,5	3789,7
Tb	1368,2	11,1	53,2	0,6	3553,4
Dy	1363,4	10,7	46,3	0,5	3524,3
Ho	1262,0	7,2	33,9	0,2	3239,7
Er	1193,2	6,6	28,9	0,3	3055,3
Tm	1133,2	9,3	25,3	0,4	2896,2
Yb	1196,0	4,0	67,9	0,5	3159,8
Lu	1046,6	3,4	19,0	0,1	2664,0
Tot	22812,9		2443,7		63141,6

Table 7.4: Masses de chaque terre rare calculées depuis les mesures à l'ICP-MS solution sur les lessivats de dépôts sur les parois des tubes dans les expériences avec FeS + Hvittis à 1400°; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut

masse ng	1h 1400° FeS 1239						m _{tube}
	B	σ	M	σ	H	σ	
La	33688	249,9	83,9	0,4	57,2	0,9	56382,3
Ce	10955	94,6	38,2	1,4	19,4	0,9	18354,9
Pr	10512	76,4	8,8	0,6	13,4	0,5	17561,6
Nd	9783	60,1	14,5	1,1	14,2	1,0	16353,3
Sm	9520	64,0	4,3	0,2	14,7	1,2	15898,9
Eu	8031	73,1	8,0	0,7	43,6	0,6	13470,8
Gd	9524	50,8	2,8	0,3	6,5	0,6	15889,2
Tb	9407	73,0	2,7	0,1	5,5	0,1	15691,5
Dy	9757	38,8	3,3	0,2	5,7	0,3	16276,6
Ho	9930	55,5	2,6	0,2	4,3	0,2	16561,7
Er	10226	82,3	2,3	0,3	4,0	0,3	17054,5
Tm	9573	78,4	2,3	0,3	3,4	0,3	15965,3
Yb	8966	30,1	2,8	0,3	6,1	0,3	14957,2
Lu	9711	41,8	2,2	0,1	2,9	0,2	16193,0
Tot	159587		178,7		200,6		266610,8

masse ng	1h 1400° FeS 1284				m _{tube}	1h 1400° FeS 1238				m _{tube}
	B	σ	M	σ		B	σ	H	σ	
La	1382,8	13,0	30,3	0,2	3532,8	4166,3	27,3	46,5	0,5	10531,9
Ce	1202,6	13,8	15,1	0,2	3044,1	3039,7	27,3	47,5	0,7	7717,9
Pr	1133,3	9,4	11,0	0,2	2860,5	2903,1	32,4	46,6	0,4	7374,2
Nd	1129,4	5,5	11,6	0,3	2852,4	3142,2	27,8	51,9	1,0	7985,3
Sm	1142,6	10,3	12,0	0,3	2886,5	3112,7	36,3	48,5	1,0	7902,8
Eu	1112,4	8,6	10,0	0,2	2806,0	2801,9	28,0	18,8	0,3	7051,7
Gd	1141,4	10,0	11,8	0,3	2883,1	3094,2	20,2	51,5	0,6	7864,3
Tb	1132,1	9,8	11,3	0,2	2858,4	2899,7	29,2	48,5	0,3	7370,6
Dy	1191,0	6,8	12,2	0,1	3008,1	3233,8	25,2	51,0	0,9	8212,0
Ho	1167,6	10,5	11,5	0,2	2947,8	3039,7	27,4	48,2	0,7	7720,0
Er	1180,8	19,5	11,6	0,3	2981,2	3209,8	40,3	47,6	0,8	8143,5
Tm	1149,9	7,2	11,2	0,2	2902,6	3011,8	28,5	43,6	0,4	7638,7
Yb	1148,7	4,5	13,2	0,3	2904,7	3201,9	24,4	39,8	0,7	8104,3
Lu	1135,7	4,4	10,7	0,1	2866,1	3002,2	55,6	40,4	0,5	7606,5
Tot	16350,3		183,4		41334,2	43859,2		630,3		111223,7

masse ng	96h 1400° FeS 1252				m _{tube}
	B	σ	H	σ	
La	1662,9	10,4	99,0	1,8	4404,7
Ce	1512,2	8,1	186,5	0,8	4246,8
Pr	1419,3	10,0	118,2	0,6	3843,6
Nd	1444,6	5,1	143,4	2,1	3970,0
Sm	1365,5	5,3	545,8	5,4	4778,2
Eu	1004,3	7,9	918,2	2,9	4806,1
Gd	1683,7	9,9	130,8	0,5	4536,3
Tb	1710,4	13,0	110,9	1,0	4553,4
Dy	1844,4	10,9	145,4	1,4	4974,4
Ho	1898,5	25,3	95,1	0,7	4984,0
Er	1920,6	10,8	97,9	1,2	5046,3
Tm	1943,2	16,8	83,2	0,8	5065,8
Yb	1456,8	8,4	710,4	3,4	5418,2
Lu	2027,7	21,1	60,1	0,7	5219,6
Tot	22894,2		3444,8		65847,5

Table 7.5: Masses de chaque terre rare calculées depuis les mesures à l'ICP-MS solution sur les lessivats de dépôts sur les parois des tubes dans les expériences témoins avec CaS pur; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut

masse ng	23h 1400° CaS 1						m _{tube}	23h 1300° CaS 7						m _{tube}
	B	σ	BM	σ	H	σ		B	σ	BM	σ	H	σ	
La	11,9	0,1	2,8	0,0	0,3	0,0	24,9	352,0	1,9	0,8	0,0	0,4	0,0	588,7
Ce	6,9	0,1	2,5	0,0	0,3	0,0	16,1	260,1	3,1	0,5	0,0	0,7	0,0	435,4
Pr	5,3	0,0	2,0	0,0	0,1	0,0	12,3	253,1	2,1	0,1	0,0	0,1	0,0	422,3
Nd	6,7	0,1	2,6	0,0	0,2	0,0	15,9	256,6	2,0	0,2	0,0	0,3	0,0	428,6
Sm	5,3	0,1	2,0	0,0	0,4	0,0	12,8	244,4	2,5	0,8	0,0	0,5	0,0	409,6
Eu	3,5	0,0	1,1	0,0	0,1	0,0	7,8	198,1	1,8	0,2	0,0	3,7	0,0	336,6
Gd	6,5	0,1	3,3	0,0	0,2	0,0	16,7	249,9	2,5	0,1	0,0	0,2	0,0	417,0
Tb	5,9	0,1	2,7	0,0	0,1	0,0	14,4	250,4	2,5	0,1	0,0	0,1	0,0	417,6
Dy	6,8	0,1	3,6	0,0	0,3	0,0	17,7	246,2	3,1	0,2	0,0	0,2	0,0	410,9
Ho	5,9	0,1	2,7	0,0	0,1	0,0	14,6	242,4	2,5	0,1	0,0	0,1	0,0	404,2
Er	6,8	0,1	3,1	0,0	0,2	0,0	16,8	242,5	3,0	0,1	0,0	0,1	0,0	404,6
Tm	6,1	0,1	2,6	0,0	0,1	0,0	14,7	242,2	3,4	0,1	0,0	0,0	0,0	404,0
Yb	3,9	0,0	1,3	0,0	0,2	0,0	9,0	230,6	2,7	0,2	0,0	0,2	0,0	384,9
Lu	6,6	0,1	2,8	0,0	0,1	0,0	15,8	243,2	2,9	0,1	0,0	0,0	0,0	405,6
	88,1		35,1		2,5		209,3	3511,7		3,6		6,6		5869,8

masse ng	72h 1400° CaS						m _{tube}	72h 1300° CaS 5						m _{tube}
	B	σ	M	σ	H	σ		B	σ	M	σ	H	σ	
La	42,8	0,2	0,3	0,0	0,2	0,0	72,2	66,3	0,4	129,0	0,7	1,7	0,0	328,3
Ce	46,0	0,5	0,7	0,0	0,3	0,0	78,3	67,4	0,8	130,3	1,5	1,1	0,0	331,2
Pr	40,8	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	68,2	65,5	0,5	127,8	1,0	0,7	0,0	323,3
Nd	45,2	0,3	0,2	0,0	0,1	0,0	75,8	70,4	0,5	135,6	1,0	1,1	0,0	345,2
Sm	40,7	0,4	0,3	0,0	0,2	0,0	68,8	70,3	0,7	133,7	1,4	1,7	0,0	342,9
Eu	39,4	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0	65,9	79,0	0,7	150,9	1,4	4,5	0,0	390,7
Gd	44,6	0,4	0,2	0,0	0,1	0,0	74,8	69,4	0,7	134,4	1,3	0,8	0,0	340,9
Tb	41,1	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0	68,7	67,2	0,7	130,9	1,3	0,6	0,0	331,2
Dy	45,3	0,6	0,3	0,0	0,1	0,0	76,1	70,2	0,9	137,1	1,7	0,8	0,0	346,8
Ho	39,6	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0	66,2	66,0	0,7	128,5	1,4	0,6	0,0	325,1
Er	43,6	0,5	0,2	0,0	0,0	0,0	73,0	71,5	0,9	139,8	1,7	0,6	0,0	353,3
Tm	39,6	0,6	0,1	0,0	0,0	0,0	66,2	68,4	1,0	133,3	1,9	0,6	0,0	337,0
Yb	40,1	0,5	0,2	0,0	0,1	0,0	67,3	75,3	0,9	144,3	1,7	0,7	0,0	367,3
Lu	39,8	0,5	0,1	0,0	0,0	0,0	66,5	68,7	0,8	134,5	1,6	0,6	0,0	339,7
	588,6		3,1		1,3		988,1	975,5		1890,3		15,9		4802,9

Table 7.6: Masses de chaque terre rare calculées depuis les mesures à l'ICP-MS solution sur les lessivats de dépôts sur les parois des tubes dans les expériences témoins avec FeS pur; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut

masse ng	23h 1300° FeS 3					m _{tube}	26h 1400° FeS 6						m _{tube}
	BM	σ	H	σ			B	σ	MH	σ	HM	σ	
La	186,8	1,0	1,3	0,0		470,1	290,4	1,6	4,3	0,0	4,0	0,0	497,9
Ce	137,0	1,6	1,1	0,0		345,1	292,1	3,5	4,4	0,1	3,8	0,0	500,6
Pr	133,6	1,1	0,3	0,0		334,7	290,8	2,4	4,2	0,0	3,7	0,0	497,9
Nd	141,3	1,1	0,5	0,0		354,3	299,8	2,3	4,6	0,0	4,0	0,0	514,0
Sm	136,8	1,4	0,6	0,0		343,4	243,5	2,5	4,7	0,0	4,0	0,0	420,3
Eu	131,1	1,2	0,4	0,0		328,8	107,9	1,0	3,7	0,0	3,4	0,0	191,7
Gd	145,7	1,5	0,6	0,0		365,6	330,7	3,3	5,1	0,1	4,3	0,0	566,6
Tb	136,0	1,4	0,3	0,0		340,7	330,8	3,3	4,7	0,0	3,7	0,0	565,5
Dy	146,4	1,8	0,8	0,0		368,0	337,4	4,2	4,9	0,1	4,4	0,1	577,7
Ho	130,3	1,4	0,3	0,0		326,5	330,9	3,5	4,4	0,0	3,6	0,0	565,0
Er	136,9	1,7	0,5	0,0		343,6	333,7	4,1	4,5	0,1	4,0	0,0	570,3
Tm	128,6	1,8	0,3	0,0		322,3	323,2	4,6	4,1	0,1	3,6	0,1	551,4
Yb	132,2	1,6	0,5	0,0		331,7	171,9	2,0	4,4	0,1	4,0	0,0	300,6
Lu	128,2	1,5	0,2	0,0		321,1	331,5	3,9	4,0	0,0	3,6	0,0	565,2
Tot	1950,8		7,6			4895,9	4014,7		61,9		54,1		6884,6

masse ng	71h 1300° FeS 2						m _{tube}	67h 1400° FeS 5						m _{tube}
	B	σ	BM	σ	HM	σ		MB	σ	M	σ	H	σ	
La	1694,4	9,2	18,2	0,1	0,4	0,0	2855,1	4,2	0,0	1,1	0,0	5,1	0,0	17,2
Ce	1656,9	19,7	17,8	0,2	0,5	0,0	2792,0	2,5	0,0	0,9	0,0	3,1	0,0	10,9
Pr	1609,1	13,1	17,2	0,1	0,3	0,0	2711,1	2,0	0,0	0,3	0,0	1,2	0,0	5,8
Nd	1767,7	13,6	18,1	0,1	0,5	0,0	2977,2	3,8	0,0	0,7	0,0	4,1	0,0	14,4
Sm	1666,1	17,0	16,3	0,2	0,6	0,0	2805,0	3,0	0,0	2,0	0,0	2,1	0,0	11,7
Eu	1461,7	13,2	11,2	0,1	0,3	0,0	2455,4	0,4	0,0	0,2	0,0	0,5	0,0	1,8
Gd	1837,9	18,4	18,4	0,2	1,1	0,0	3095,6	2,8	0,0	1,8	0,0	1,4	0,0	10,0
Tb	1696,2	17,1	17,4	0,2	0,4	0,0	2856,7	1,9	0,0	0,6	0,0	0,5	0,0	4,9
Dy	1811,8	22,8	18,5	0,2	1,6	0,0	3053,1	3,0	0,0	2,5	0,0	0,9	0,0	10,8
Ho	1632,9	17,2	17,2	0,2	0,5	0,0	2751,0	1,9	0,0	0,5	0,0	0,4	0,0	4,7
Er	1729,7	21,1	18,4	0,2	0,9	0,0	2915,0	2,3	0,0	0,9	0,0	0,6	0,0	6,3
Tm	1614,3	22,8	17,4	0,2	0,3	0,0	2720,2	1,6	0,0	0,3	0,0	0,4	0,0	3,7
Yb	1572,1	18,6	14,0	0,2	0,7	0,0	2644,6	0,8	0,0	0,6	0,0	0,5	0,0	3,1
Lu	1630,3	19,2	18,7	0,2	0,3	0,0	2748,8	2,0	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	4,3
Tot	23381,1		238,9		8,5	39380,8	32,2		12,6		21,0		109,5	

Table 7.7: Masses de chaque terre rare calculées depuis les mesures à l'ICP-MS solution sur les lessivats de dépôts sur les parois des tubes dans les expériences témoins avec le creuset en graphite sans contenant ou bien la poudre de verre CMAS; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut

1400°C creuset 1270							m _{tube}
B	σ	M	σ	H	σ		
La	37,3	0,6	38,8	0,6	233,8	2,5	516,4
Ce	9,2	0,4	52,0	0,5	67,5	1,6	214,6
Pr	0,4	0,1	2,0	0,2	1,8	0,1	7,0
Nd	1,2	0,4	6,2	0,7	6,2	0,6	22,7
Sm	0,3	0,4	6,7	0,4	1,3	0,4	13,7
Eu	0,1	0,1	1,0	0,2	0,3	0,2	2,3
Gd	0,6	0,2	1,8	0,3	2,7	0,2	8,4
Tb	0,2	0,0	0,5	0,1	0,8	0,1	2,5
Dy	0,6	0,1	2,4	0,4	4,5	0,3	12,6
Ho	0,2	0,0	0,6	0,1	1,0	0,1	3,1
Er	0,2	0,1	1,1	0,2	2,3	0,2	6,0
Tm	0,2	0,0	0,5	0,1	0,6	0,1	2,0
Yb	0,1	0,1	0,9	0,4	1,7	0,4	4,4
Lu	0,2	0,0	0,3	0,1	0,6	0,1	1,8
50,7		114,8		324,9		817,4	

1400°C CMAS 1271							m _{tube}	1300 CMAS 1274		m _{tube}
B	σ	M	σ	H	σ	M		σ		
La	640,3	2,9	40,9	0,8	37,4	1,1	4,9	0,1	24,4	
Ce	32,6	0,5	71,0	0,7	284,2	2,7	2,1	0,1	10,3	
Pr	14,2	0,4	5,2	0,2	5,2	0,3	0,2	0,0	0,8	
Nd	22,8	0,9	15,8	1,5	11,2	0,4	0,7	0,1	3,5	
Sm	15,3	0,8	29,0	2,4	4,3	0,8	2,4	0,2	12,1	
Eu	126,0	1,2	2,9	0,2	2,6	0,1	0,2	0,0	0,8	
Gd	16,5	0,4	6,2	0,5	4,1	0,5	0,0	0,0	0,1	
Tb	13,9	0,6	2,8	0,2	2,4	0,1	0,0	0,0	0,0	
Dy	17,9	0,9	6,7	0,9	4,0	0,9	0,0	0,0	0,0	
Ho	14,4	0,2	2,9	0,1	2,3	0,2	0,0	0,0	0,0	
Er	16,5	0,5	4,0	0,5	3,2	0,3	0,0	0,0	0,0	
Tm	14,1	0,1	2,5	0,3	2,1	0,1	0,0	0,0	0,0	
Yb	12,6	0,3	4,0	0,6	2,8	0,6	0,2	0,1	0,9	
Lu	15,0	0,7	2,6	0,1	2,0	0,2	0,0	0,0	0,0	
972,1		196,5		367,8		2560,6	10,6		52,8	

du four. Cet aspect sera discuté plus en détail par la suite.

Dans le cas des expériences avec de la poudre de Hvittis et CaS, les terres rares sont à peu près aussi concentrées les unes par rapport aux autres. Les terres rares légères (jusqu'au Gd) sont légèrement plus volatiles pour les expériences les plus chaudes et les plus longues mais dans l'ensemble tous les lanthanides sont concentrés à environ la même valeur que le Lu. Les spectres de terres rares dans les solutions sont généralement plats mis à part pour ceux qui correspondent au bas et au milieu du tube pour les expériences de 10h à 1400°C. Dans tous les spectres on note des anomalies en certains éléments : Yb, Eu et parfois Sm. Ces anomalies sont soit positives soit négatives selon la hauteur dans le tube et la cinétique (durée et température) de l'expérience. Cet aspect sera discuté en détail plus tard.

Dans le cas des expériences avec de la poudre de Hvittis et FeS, les terres rares légères sont toujours plus concentrées que les terres rares lourdes. Plus une terre rare est légère plus elle est présente en solution. Comme précédemment dans tous les spectres on note des anomalies en certains éléments : Yb, Eu et parfois Sm. Ces anomalies sont soit positives soit négatives selon la hauteur dans le tube et la cinétique (durée et température) de l'expérience. Cet aspect sera aussi discuté en détail plus tard.

Les figures 7.17, 7.18 et 7.19 présentent respectivement les spectres d'abondance relative des terres rares dans les dépôts pour les expériences témoins de sulfures de CaS dopés et de sulfures de FeS dopés, et les expériences d'évaporation de verre CMAS dopé et d'un creuset en graphite seul. Comme précédemment, les erreurs sont plus fines que le tracé des courbes, les courbes sont présentées en fonction de la cinétique des expériences auxquelles elles correspondent et de la hauteur du fragment de tube analysé. Le lanthane et le cérium sont ici aussi soustraits des graphes.

La figure 7.17 présente les spectres issus de dépôts présents en bas, au milieu et en haut de quatre tubes d'expériences d'évaporation de sulfures de calcium dopés. Les spectres présentent deux formes générales : soit ils sont plats avec des abondances proches entre les terres rares lourdes et les terres rares légères, soit ils sont plus abondants en terres rares légères et forment, pour les terres rares lourdes, des créneaux comparables à ceux décrits pour les dépôts du témoin avec seulement le creuset en graphite. Comme pour les systèmes complexes, on note des anomalies positives ou négatives en certains éléments :

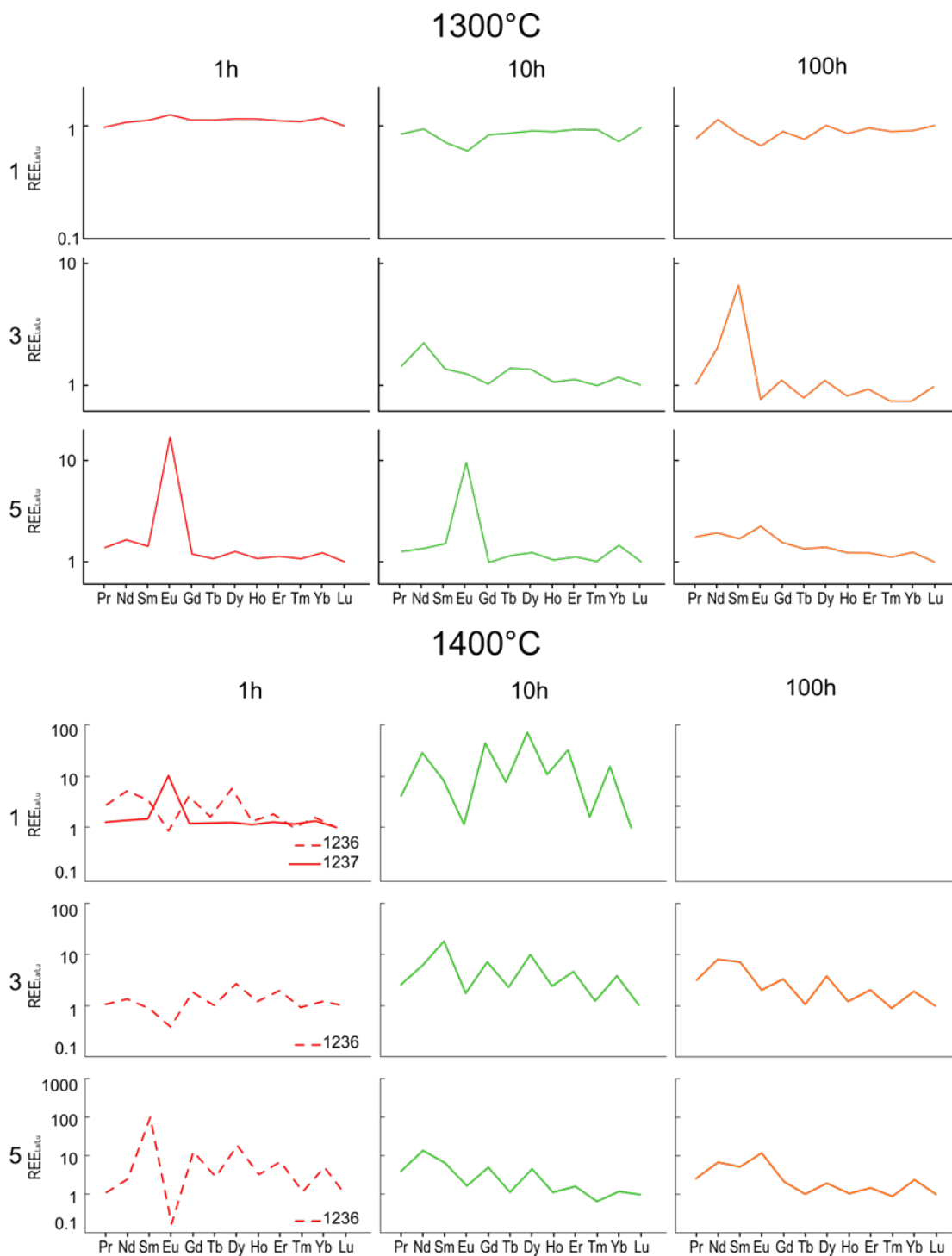


Figure 7.15: Abondances relatives de terres rares dans les dépôts des expériences avec CaS + Hvittis; les spectres sont organisés selon leur emplacement dans le tube, de 1 à 5 de bas en haut et selon la durée des expériences; certains des graphes n'ont pas de spectres car aucune donnée n'était exploitable sur les fragments de tubes correspondants

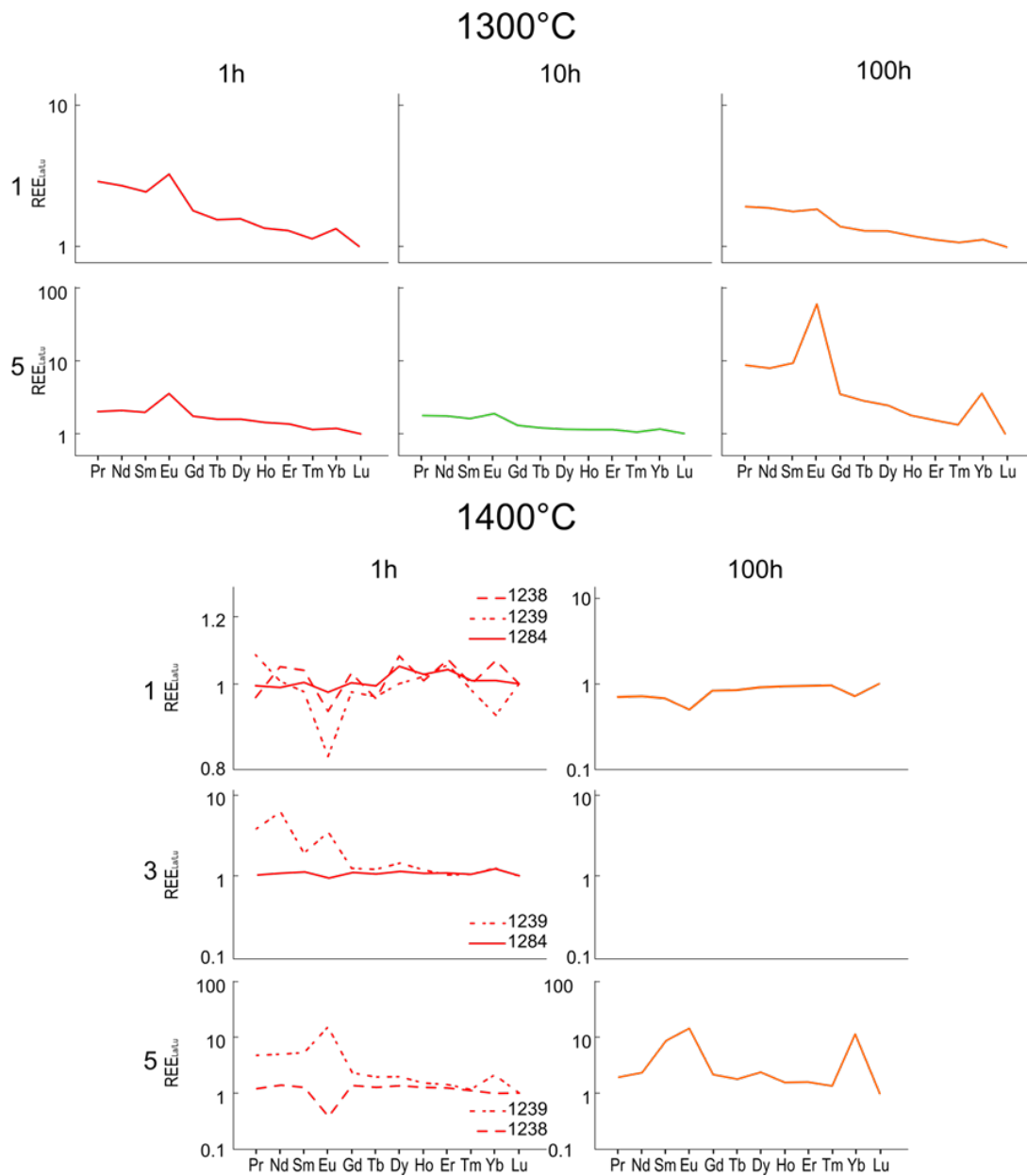


Figure 7.16: Abondances relatives de terres rares dans les dépôts des expériences avec FeS + Hvittis; les spectres sont organisés selon leur emplacement dans le tube, de 1 à 5 de bas en haut et selon la durée des expériences; certains des graphes n'ont pas de spectres car aucune donnée n'était exploitable sur les fragments de tubes correspondants

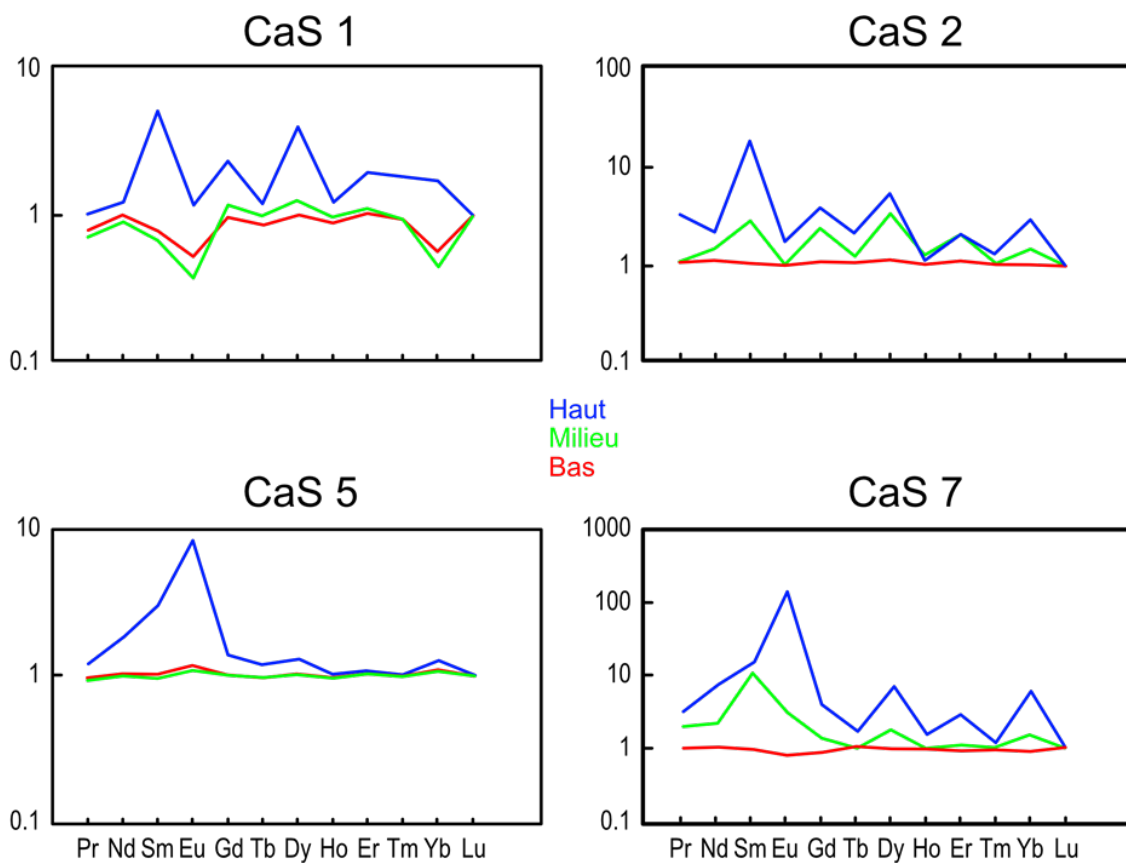


Figure 7.17: Abondances relatives de terres rares dans les dépôts des expériences avec témoins avec CaS

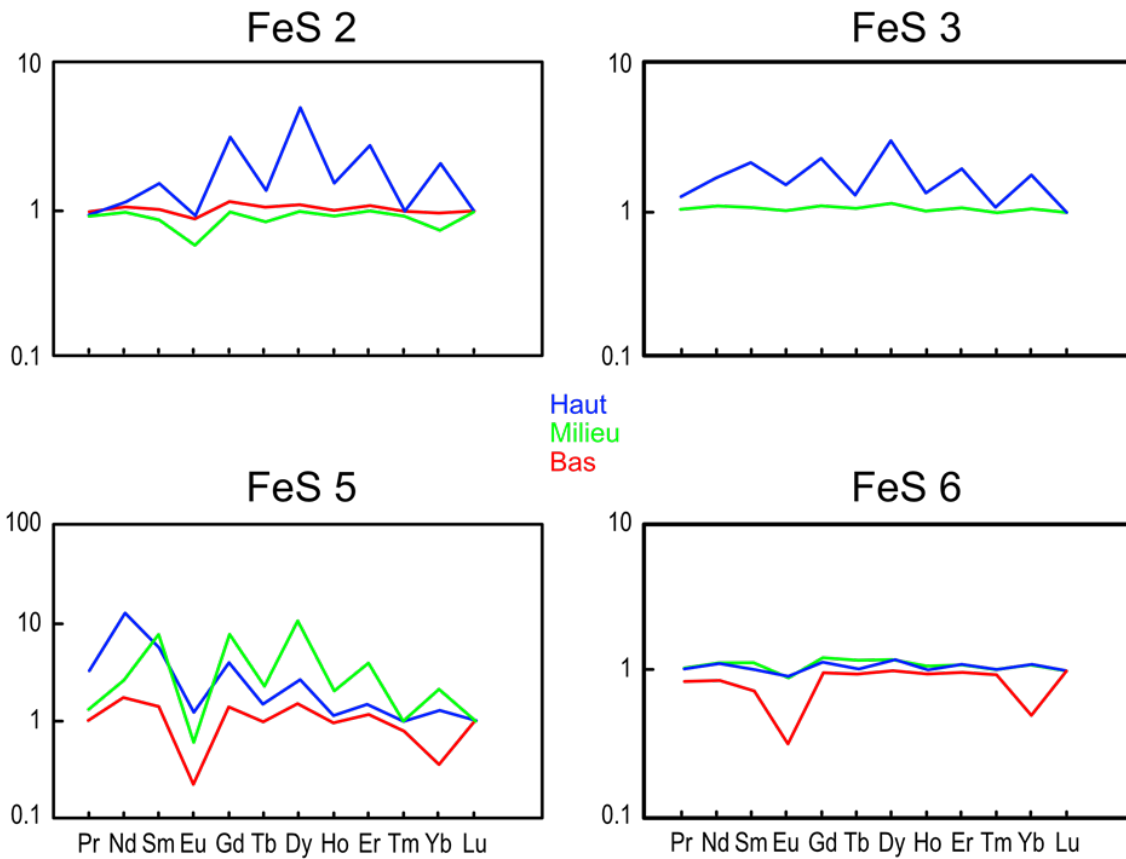


Figure 7.18: Abondances relatives de terres rares dans les dépôts des expériences avec témoins avec FeS

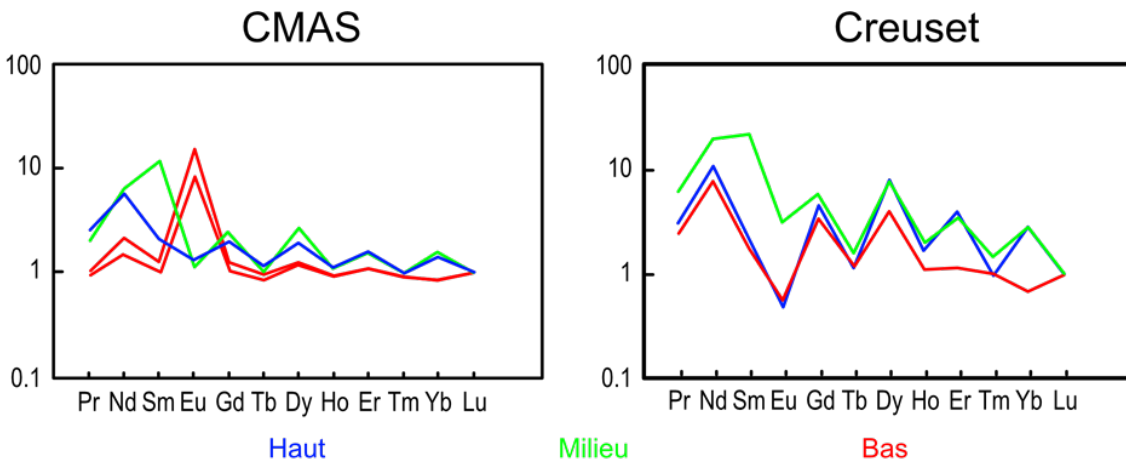


Figure 7.19: Abondances relatives de terres rares dans les dépôts des expériences avec le verre CMAS ou le creuset vide sans poudre

Yb, Eu et parfois Sm. Ces anomalies varient selon la position du dépôt dans le tube, cet aspect sera discuté plus tard.

La figure 7.18 présente les spectres de terres rares issus de dépôts présents en bas, au milieu et en haut de quatre tubes d'expériences d'évaporation de sulfures de fer dopés. Comme pour les sulfures de calcium, les spectres présentent deux formes générales : soit ils sont plats avec des abondances proches entre les terres rares lourdes et les terres rares légères, soit ils sont plus abondants en terres rares légères et forment des créneaux au niveau des terres rares lourdes. On note ici aussi des anomalies positives ou négatives en Yb, Eu et parfois Sm. Ces anomalies varient selon la position du dépôt dans le tube, cet aspect sera discuté plus tard.

Le premier graphe de la figure 7.19 présente des spectres de terres rares dans des dépôts associés à l'évaporation d'un verre CMAS. Les deux spectres du milieu et du haut du tube sont plats avec des concentrations anormales pour Pr et Nd (10 fois plus importantes que Lu). Sur les deux spectres qui correspondent au bas du tube, le spectre est plat avec une très légère anomalie en Nd et une anomalie plus importante en europium (10 fois plus concentré que Lu). Le second graphe de la figure 7.17 présente des spectres de terres rares dans des dépôts issus de l'évaporation d'un creuset en graphite non dopé. Il semble qu'ici les terres rares légères soient un peu plus concentrées que les terres rares lourdes avec Pr et Nd environ 10 fois plus abondantes que Lu. Pour les terres rares lourdes (à partir de Gd), les terres rares qui ont un numéro atomique pair sont généralement plus concentrées que leurs voisins impairs.

7.4 Discussion:

7.4.1 Qualité des données:

Gonflement des tubes:

Comme présentée plus haut, la première description des échantillons qui a été faite est une description de la forme des tubes et leur résistance à l'ouverture. En effet après les expériences certains tubes sont gonflés ou au contraire recroquevillés lorsqu'ils sortent du four. Bien qu'aucune relation simple entre la durée ou la température des expériences

et ce gonflement ne puisse être établie, les tubes correspondant aux expériences les plus chaudes sont les plus facilement déformés (gonflés ou écrasés). Cet effet de la température est probablement double : le verre est plus ductile et donc plus déformé et, dans le cas de gonflement, le dégazage est sûrement plus intense et le gaz produit est donc plus volumineux par rapport aux expériences à plus basse température. L'effet de l'évaporation du soufre sur la pression au sein des expériences a été estimé par un calcul simplifié afin de savoir si seul l'évaporation du soufre était à l'origine du gonflement. Des calculs ont été faits en évaporant 1, 10 ou 100% du soufre d'une expérience type. En considérant une masse moyenne de 20 mg de poudre, soit 10 mg de poudre de sulfure le nombre de mole de soufre a été estimé. En considérant que le soufre est composé à 50/50 de Fe ou Ca et de S alors :

$$N_S = N_{sulfure} = \frac{m_{sulfure}^0}{M_{sulfure}} \quad (7.7)$$

On estime que le soufre se comporte ici comme un gaz parfait, alors :

$$V_S = N_S \times 22.414 \quad (7.8)$$

Les tubes sont assimilés à des cylindres de 5 mm de diamètre et 10cm de haut. Leur volume est aussi calculé de cette manière :

$$V_{tube} = \pi \times 0.25^2 \times 10 = 1.96cm^3 = 1.96 \times 10^{-3}L \quad (7.9)$$

Comme le tube est sous vide, alors le gaz occupe tout le volume disponible, de cette manière, comme V_s a été calculé à 1atm :

$$P_{interne} = \frac{V_s}{V_{tube}} \quad (7.10)$$

Ces estimations sont représentées dans le tableau 7.8. Ces estimations sont des estimations minimales étant donné que l'on considère que le gaz sulfuré se comporte comme un gaz parfait. D'après ces valeurs, il semble évident que l'évaporation des sulfures n'est pas assez importante pour expliquer le gonflement et parfois même l'ouverture des

Table 7.8: Expansion et pression générées par l'évaporation de 1, 5, 10, 50 ou 100% des poudres de départ pour les expériences de Hvittis + CaS ou Hvittis + FeS

	Volume du Gaz (mL)	Pression (bar)
100% CaS	3,1	1,58
50% CaS	1,5	0,79
10% CaS	0,31	0,16
5% CaS	0,15	0,079
1% CaS	0,031	0,016
100% FeS	2,5	1,3
50% FeS	1,2	0,65
10% FeS	0,25	0,13
5% FeS	0,12	0,065
1% FeS	0,025	0,013

tubes. En effet, on calcule qu'il faut qu'au moins 77% du soufre soient évaporés pour que la pression dans les ampoules atteigne au moins 1 bar ce qui est une quantité bien trop importante compte tenu de la conservation des proportions sulfure/silicates dans les résidus. Même en supposant que le soufre est présent en tant que S_2 dans la vapeur, cela nécessiterait une évaporation d'environ 38.5% du soufre de départ ce qui reste beaucoup trop important. Cela implique donc la présence d'une ou plusieurs autre phase vapeur : de l'eau, le produit l'évaporation du creuset en graphite ou du tube en silice. . .

Représentativité des solutions de lessivage

On considère la méthode de lessivage acceptable dans la mesure où le dépôt n'est composé que d'une phase ou sinon de plusieurs phases attaquées de la même façon par la solution de lessivage. Pour tester cette hypothèse, il serait intéressant de mettre au point une méthode de lessivages successifs destinés à attaquer les potentielles phases les unes après les autres. Ce genre de méthode est déjà utilisé pour l'analyse des résidu solides. Étant donné que cette étude ne porte que sur une famille d'éléments, au comportement semblable, on considère que toutes les terres rares ont été lessivées de la même manière. En plus de la question de la qualité de cette méthode d'extraction vient aussi la question de la représentativité des dépôts eux-mêmes vis-à-vis de la phase vapeur.

En effet, à l'ouverture des tubes, la plupart des tubes issus de poudres sulfurées sentent le soufre, même en ouvrant les tubes plusieurs jours après la sortie du four, cela témoigne d'une quantité de soufre évaporée qui reste en vapeur dans les conditions de laboratoire. Même s'il semble raisonnable d'estimer que la plupart des éléments réfractaires se sont instantanément déposés à la trempe et que ces vapeurs contiennent donc majoritairement des volatils, l'idée qu'une partie de l'information soit perdue avec ces gaz n'est pas à écarter.

Pollution en La et Ce

Comme précisé précédemment, pour plus de lisibilité, le lanthane et le cérium, bien qu'ayant été mesurés, ne sont pas considérés dans cette étude de volatilité des terres rares. Les deux éléments sont beaucoup plus concentrés dans les dépôts que les autres lanthanides et ce comportement n'est pas l'effet d'une volatilité préférentielle dans les conditions des expériences mais plutôt d'une pollution des condensats par le tube lui-même mais aussi par l'atmosphère du four.

Afin de vérifier l'effet du tube sur ces observations nous avons dissout un des tubes en silice pure dans de l'acide fluorhydrique et analysé sa concentration en terres rares. Pour jauger l'effet du passage au four sur ces anomalies nous avons aussi analysé une solution dans laquelle nous avons dissout un fragment de tube vide mais passé au four. Enfin, nous avons aussi procédé au lessivage de la paroi interne d'un autre fragment de ce même tube passé au four. L'objectif était de vérifier si les terres rares présentes dans le tube en silice migraient à la surface du tube lors des expériences, notamment sous l'effet du vide. Les données sont présentées dans le tableau 7.9 et dans la figure 7.20.

On peut voir d'après les mesures que La et Ce sont plus concentrées que les autres terres rares dans le tube en verre et d'autant plus après passage au four. Gwenzi (2018) liste les terres rares parmi les « contaminants émergents » en tant que produits polluants issus de l'industrie de haute technologie, ces informations sont représentées dans le tableau 7.10.

D'après le tableau, on peut voir que le lanthane et cérium reviennent assez souvent notamment en tant qu'additifs dans les verres. Compte tenu de ce risque de pollution des données par le tube en verre nous avons donc choisi de ne pas présenter les données

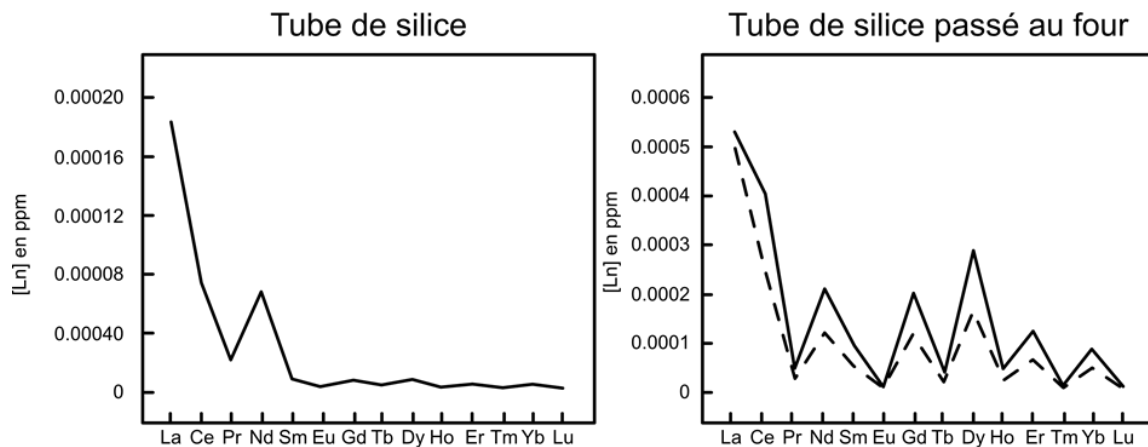


Figure 7.20: Concentrations en terres rares en ppm dans les tubes de silice purs et dans les tubes de silice purs passés au four; la courbe tiretée correspond aux données obtenues non pas par dissolution du tube mais par lessivage des parois du tube

Table 7.9: Concentrations en terres rares en ppm dans les tubes de silice purs (Tube simple) et dans les tubes de silice purs passés au four (Tube du four), la colonne (Leach) correspond aux données obtenues par lessivage des parois du tube passé au four

	Concentration en ppm		
	Tube simple	Tube du four	Leach
La	$1,8 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-4}$
Ce	$7,5 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-4}$
Pr	$2,1 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$4,6 \times 10^{-5}$
Nd	$7,0 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$
Sm	$9,2 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-5}$	$9,2 \times 10^{-5}$
Eu	$4,3 \times 10^{-6}$	$6,7 \times 10^{-6}$	$9,1 \times 10^{-6}$
Gd	$4,6 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-5}$
Tb	$8,9 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$
Dy	$8,7 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$
Ho	$4,4 \times 10^{-6}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-5}$
Er	$5,9 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$
Tm	$3,6 \times 10^{-6}$	$8,4 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-5}$
Yb	$5,6 \times 10^{-6}$	$4,9 \times 10^{-5}$	$8,9 \times 10^{-5}$
Lu	$3,8 \times 10^{-6}$	$6,9 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-5}$

Table 7.10: Liste des polluants en terres rares parmi les polluants émergents de l'industrie de haute technologie, d'après Gwenzi (2018)

Application	Élément
Écrans plats	Eu, Tb, Gd, Ce
Fibres optiques	Yb, Er
Alliages	La, Ce, Pr, Nd
Imagerie médicale	Nd, Pr, Dy, Tb
Aimants permanents	Pr, Nd, Gd, Tb, Dy
Catalyseurs automatiques	La, Ce, Pr, Nd
Raffinement pétrolier	La, Ce
Céramiques et additifs de verres	La, Ce, Pr, Nd, Y
Phosphores	La, Ce, Eu, Gd, Tb, Y
Composés de polissage	La, Ce, Pr

portant sur ces deux éléments.

7.4.2 Traitement des données:

Nature des dépôts et de la vapeur:

Le transport et le dépôt d'éléments pendant les expériences témoignent de l'existence d'une phase vapeur. Les constituants possibles de cette phase sont le carbone provenant du creuset en graphite, le soufre des sulfures et l'oxygène. Il est également possible qu'il y ait de l'eau non éliminée lors de la préparation. Dans toutes les expériences on trouve des dépôts de carbone à l'intérieur du tube. Une partie du creuset est donc volatilisée et dans les conditions basse pression et haute température, le gaz en équilibre avec le graphite est le monoxyde de carbone CO.

En présence de sulfures, on peut aussi avoir des espèces riches en soufre dans la phase vapeur. Dans les conditions pauvres en oxygène des expériences, les espèces dominantes sont S_2 et COS (Caroll et Webster, 1993). Dans ce cas la fugacité d'oxygène est plutôt contrôlée par l'équilibre :



On peut s'attendre à ce que la teneur en soufre de la vapeur dépende de la volatilité des sulfures présents. Plus le gaz est riche en soufre plus les conditions seront tamponnées par cet équilibre. D'après Lidders et Fegley (1993) la température de condensation de 50% d'oldhamite à 10^{-3} bars est 1106°C tandis que d'après Laurretta et al. (1996) la température de condensation de 50% de troilite dans les mêmes conditions est de 947°C . Le FeS est donc bien plus facile à évaporer. La teneur en soufre de la vapeur des expériences avec FeS est plus importante que celle dans les expériences avec CaS. En regardant les valeurs de fugacités de soufre et d'oxygène, calculées sur les expériences avec FeS et CaS, on voit que les expériences avec FeS sont plus oxydantes et ont une plus forte fugacité de soufre. Cette observation est en accord avec une vapeur plus riche en soufre. Les données se trouvent dans le tableau récapitulatif des expériences dans le Chapitre 1. Par ailleurs, la présence de silicates de calcium, dans les résidus des expériences témoins de CaS dopé, indique que du silicium est présent dans la phase vapeur, probablement sous forme de SiO ou SiO₂. Enfin, les phases observées au MEB mettent en avant la mobilité d'autres éléments majeurs des phases résiduelles : principalement Ca, Fe, Mg et Ni. Les formes irrégulières des phases métalliques et des sulfures déposés sur les parois des tubes peuvent faire penser à des formes de croissance par condensations cumulatives. Dans le cas des silicates, la présence de Si et de Ca dans la phase vapeur peut expliquer la formation de billes de liquides silicatées qui viennent perler sur les parois des tubes.

Masses condensées et facteurs de volatilité:

Pour chaque échantillon, les masses déposées sur la paroi de l'intégralité des tubes ont été estimées en considérant les trois fragments de tube analysés comme représentatifs de l'intégralité du contenu du tube. La masse moyenne de terres rare par fragment de tube a été multipliée par le nombre de portions de 2cm qui ont été découpées dans les tubes. Ces masses ont permis de calculer des facteurs d'évaporation pour chaque élément dans les différents échantillons. Cela nécessite de connaître la masse de poudre initiale et la concentration de cette poudre en chaque élément dont on veut considérer l'évaporation. Les valeurs de dopage des différentes poudres ont déjà été données dans le tableau 2.2 et les masses de poudre utilisées pour chaque échantillon sont données dans le tableau

Y. Soit pour un lanthanide X :

$$m_X^0 = [X]_{dopage} \times m_{poudre} \quad (7.12)$$

Ainsi le facteur d'évaporation $F_{\text{évap}_X}$ est :

$$F_{\text{évap}_X} = \frac{m_X}{m_X^0} \quad (7.13)$$

On calcule aussi des facteurs d'évaporation pour la totalité des terres rares :

$$F_{\text{évap}_{total}} = \frac{m_{totale}}{\sum_{Lu} m_X^0} \quad (7.14)$$

On considère ici que ces facteurs d'évaporations sont comparables à des coefficients de partage de terres rares entre la source du gaz à l'origine des condensats et les condensats. Dans la discussion, les spectres d'évaporation des terres rares seront donc traités comme des coefficients de partage vapeur/source. Les facteurs d'évaporation calculés sont notés dans les tableaux 7.11, 7.12, 7.13, 7.14, 7.15, 7.16 et 7.17 pour les expériences de Hvittis + CaS à 1300°C, Hvittis + CaS à 1400°C, Hvittis + FeS à 1300°C, Hvittis + FeS à 1400°C, CaS pur dopé en terres rares, FeS pur dopé en terres rares et CMAS dopé en terres rares, respectivement.

Pour résumer les tableaux, les facteurs d'évaporation généraux sont tous de l'ordre de 10^{-3} pour les expériences complexes avec du FeS tandis qu'ils sont entre 10^{-3} (pour une seule expérience) et 10^{-6} pour les expériences complexes avec du CaS. Les témoins de CaS et FeS confirment cette différence bien qu'elle soit moins prononcée. Les facteurs d'évaporation des expériences d'évaporation de verre CMAS sont de l'ordre de 10^{-6} comme les expériences complexes avec CaS. Un facteur d'évaporation autour de 10^{-5} ou 10^{-6} semble correspondre à l'évaporation des terres rares depuis une phase silicatée. Depuis la phase silicatée on évapore préférentiellement les terres rares légères par rapport aux lourdes et l'Eu par rapport à tous les lanthanides.

Table 7.11: Facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de Hvittis + CaS à 1300°C; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut

	1h 1400°C 1236			m _{tube}	1h 1400°C 1237		m _{tube}
	B	M	H		B		
La	1,6 . 10 ⁻⁶	1,9 . 10 ⁻⁵	1,4 . 10 ⁻⁶	3,6 . 10 ⁻⁵	1,7 . 10 ⁻⁵	8,4 . 10 ⁻⁵	
Ce	1,1 . 10 ⁻⁶	8,4 . 10 ⁻⁶	5,0 . 10 ⁻⁷	1,7 . 10 ⁻⁵	6,0 . 10 ⁻⁶	3,0 . 10 ⁻⁵	
Pr	1,6 . 10 ⁻⁷	3,9 . 10 ⁻⁶	5,6 . 10 ⁻⁸	6,9 . 10 ⁻⁶	6,2 . 10 ⁻⁶	3,1 . 10 ⁻⁵	
Nd	2,6 . 10 ⁻⁷	4,5 . 10 ⁻⁶	1,1 . 10 ⁻⁷	8,1 . 10 ⁻⁶	6,0 . 10 ⁻⁶	3,0 . 10 ⁻⁵	
Sm	1,9 . 10 ⁻⁷	3,1 . 10 ⁻⁶	4,8 . 10 ⁻⁶	1,3 . 10 ⁻⁵	6,7 . 10 ⁻⁶	3,4 . 10 ⁻⁵	
Eu	4,4 . 10 ⁻⁸	1,3 . 10 ⁻⁶	7,7 . 10 ⁻⁹	2,2 . 10 ⁻⁶	4,5 . 10 ⁻⁵	2,2 . 10 ⁻⁴	
Gd	2,2 . 10 ⁻⁷	6,3 . 10 ⁻⁶	6,0 . 10 ⁻⁷	1,2 . 10 ⁻⁵	5,6 . 10 ⁻⁶	2,8 . 10 ⁻⁵	
Tb	8,1 . 10 ⁻⁸	3,3 . 10 ⁻⁶	1,2 . 10 ⁻⁷	5,8 . 10 ⁻⁶	5,2 . 10 ⁻⁶	2,6 . 10 ⁻⁵	
Dy	2,7 . 10 ⁻⁷	8,3 . 10 ⁻⁶	7,7 . 10 ⁻⁷	1,5 . 10 ⁻⁵	5,1 . 10 ⁻⁶	2,6 . 10 ⁻⁵	
Ho	7,0 . 10 ⁻⁸	4,2 . 10 ⁻⁶	1,5 . 10 ⁻⁷	7,4 . 10 ⁻⁶	5,1 . 10 ⁻⁶	2,5 . 10 ⁻⁵	
Er	9,0 . 10 ⁻⁸	6,2 . 10 ⁻⁶	2,9 . 10 ⁻⁷	1,1 . 10 ⁻⁵	5,3 . 10 ⁻⁶	2,7 . 10 ⁻⁵	
Tm	5,4 . 10 ⁻⁸	3,2 . 10 ⁻⁶	5,4 . 10 ⁻⁸	5,6 . 10 ⁻⁶	5,3 . 10 ⁻⁶	2,7 . 10 ⁻⁵	
Yb	7,7 . 10 ⁻⁸	3,8 . 10 ⁻⁶	2,2 . 10 ⁻⁷	6,8 . 10 ⁻⁶	5,5 . 10 ⁻⁶	2,8 . 10 ⁻⁵	
Lu	5,5 . 10 ⁻⁸	3,4 . 10 ⁻⁶	4,5 . 10 ⁻⁸	5,9 . 10 ⁻⁶	4,6 . 10 ⁻⁶	2,3 . 10 ⁻⁵	
Tot	1,3 . 10 ⁻⁷	4,3 . 10 ⁻⁶	5,9 . 10 ⁻⁷	8,4 . 10 ⁻⁶	8,9 . 10 ⁻⁶	4,4 . 10 ⁻⁵	

	10h 1400°C 1240			m _{tube}	96h 1400°C 1244		m _{tube}
	B	M	H		M	H	
La	6,5 . 10 ⁻⁵	5,0 . 10 ⁻⁶	5,7 . 10 ⁻⁶	1,3 . 10 ⁻⁴	6,7 . 10 ⁻⁶	9,1 . 10 ⁻⁶	3,9 . 10 ⁻⁵
Ce	1,7 . 10 ⁻⁵	7,0 . 10 ⁻⁶	1,1 . 10 ⁻⁵	5,8 . 10 ⁻⁵	2,5 . 10 ⁻⁵	3,4 . 10 ⁻⁵	1,5 . 10 ⁻⁴
Pr	3,4 . 10 ⁻⁶	5,8 . 10 ⁻⁷	5,8 . 10 ⁻⁷	7,5 . 10 ⁻⁶	7,6 . 10 ⁻⁷	8,3 . 10 ⁻⁷	4,0 . 10 ⁻⁶
Nd	7,1 . 10 ⁻⁶	1,2 . 10 ⁻⁶	1,8 . 10 ⁻⁶	1,7 . 10 ⁻⁵	1,7 . 10 ⁻⁶	2,0 . 10 ⁻⁶	9,3 . 10 ⁻⁶
Sm	5,1 . 10 ⁻⁶	3,7 . 10 ⁻⁶	9,1 . 10 ⁻⁷	1,6 . 10 ⁻⁵	1,6 . 10 ⁻⁶	1,6 . 10 ⁻⁶	8,0 . 10 ⁻⁶
Eu	3,1 . 10 ⁻⁶	3,4 . 10 ⁻⁷	2,2 . 10 ⁻⁷	6,1 . 10 ⁻⁶	4,4 . 10 ⁻⁷	3,5 . 10 ⁻⁶	9,8 . 10 ⁻⁶
Gd	1,4 . 10 ⁻⁵	1,5 . 10 ⁻⁶	7,0 . 10 ⁻⁷	2,7 . 10 ⁻⁵	7,6 . 10 ⁻⁷	6,6 . 10 ⁻⁷	3,6 . 10 ⁻⁶
Tb	4,3 . 10 ⁻⁶	4,4 . 10 ⁻⁷	1,4 . 10 ⁻⁷	8,1 . 10 ⁻⁶	2,3 . 10 ⁻⁷	2,9 . 10 ⁻⁷	1,3 . 10 ⁻⁶
Dy	1,9 . 10 ⁻⁵	1,8 . 10 ⁻⁶	5,7 . 10 ⁻⁷	3,6 . 10 ⁻⁵	7,7 . 10 ⁻⁷	5,3 . 10 ⁻⁷	3,3 . 10 ⁻⁶
Ho	5,5 . 10 ⁻⁶	4,9 . 10 ⁻⁷	1,6 . 10 ⁻⁷	1,0 . 10 ⁻⁵	2,7 . 10 ⁻⁷	3,2 . 10 ⁻⁷	1,5 . 10 ⁻⁶
Er	1,0 . 10 ⁻⁵	8,7 . 10 ⁻⁷	2,0 . 10 ⁻⁷	1,9 . 10 ⁻⁵	4,2 . 10 ⁻⁷	4,1 . 10 ⁻⁷	2,1 . 10 ⁻⁶
Tm	3,0 . 10 ⁻⁶	2,6 . 10 ⁻⁷	9,1 . 10 ⁻⁸	5,6 . 10 ⁻⁶	2,0 . 10 ⁻⁷	2,7 . 10 ⁻⁷	1,2 . 10 ⁻⁶
Yb	6,6 . 10 ⁻⁶	7,1 . 10 ⁻⁷	1,5 . 10 ⁻⁷	1,2 . 10 ⁻⁵	4,0 . 10 ⁻⁷	6,7 . 10 ⁻⁷	2,7 . 10 ⁻⁶
Lu	2,7 . 10 ⁻⁶	2,1 . 10 ⁻⁷	1,4 . 10 ⁻⁷	5,1 . 10 ⁻⁶	2,3 . 10 ⁻⁷	3,1 . 10 ⁻⁷	1,3 . 10 ⁻⁶
Tot	7,2 . 10 ⁻⁶	1,0 . 10 ⁻⁶	4,7 . 10 ⁻⁷	1,4 . 10 ⁻⁵	6,5 . 10 ⁻⁷	9,5 . 10 ⁻⁷	4,0 . 10 ⁻⁶

Table 7.12: Facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de Hvittis + CaS à 1400°C; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut

1h 1400°C 1236				m _{tube}	1h 1400°C 1237		m _{tube}
B	M	H	B				
La	1,6 . 10 ⁻⁶	1,9 . 10 ⁻⁵	1,4 . 10 ⁻⁶	3,6 . 10 ⁻⁵	1,7 . 10 ⁻⁵	8,4 . 10 ⁻⁵	
Ce	1,1 . 10 ⁻⁶	8,4 . 10 ⁻⁶	5,0 . 10 ⁻⁷	1,7 . 10 ⁻⁵	6,0 . 10 ⁻⁶	3,0 . 10 ⁻⁵	
Pr	1,6 . 10 ⁻⁷	3,9 . 10 ⁻⁶	5,6 . 10 ⁻⁸	6,9 . 10 ⁻⁶	6,2 . 10 ⁻⁶	3,1 . 10 ⁻⁵	
Nd	2,6 . 10 ⁻⁷	4,5 . 10 ⁻⁶	1,1 . 10 ⁻⁷	8,1 . 10 ⁻⁶	6,0 . 10 ⁻⁶	3,0 . 10 ⁻⁵	
Sm	1,9 . 10 ⁻⁷	3,1 . 10 ⁻⁶	4,8 . 10 ⁻⁶	1,3 . 10 ⁻⁵	6,7 . 10 ⁻⁶	3,4 . 10 ⁻⁵	
Eu	4,4 . 10 ⁻⁸	1,3 . 10 ⁻⁶	7,7 . 10 ⁻⁹	2,2 . 10 ⁻⁶	4,5 . 10 ⁻⁵	2,2 . 10 ⁻⁴	
Gd	2,2 . 10 ⁻⁷	6,3 . 10 ⁻⁶	6,0 . 10 ⁻⁷	1,2 . 10 ⁻⁵	5,6 . 10 ⁻⁶	2,8 . 10 ⁻⁵	
Tb	8,1 . 10 ⁻⁸	3,3 . 10 ⁻⁶	1,2 . 10 ⁻⁷	5,8 . 10 ⁻⁶	5,2 . 10 ⁻⁶	2,6 . 10 ⁻⁵	
Dy	2,7 . 10 ⁻⁷	8,3 . 10 ⁻⁶	7,7 . 10 ⁻⁷	1,5 . 10 ⁻⁵	5,1 . 10 ⁻⁶	2,6 . 10 ⁻⁵	
Ho	7,0 . 10 ⁻⁸	4,2 . 10 ⁻⁶	1,5 . 10 ⁻⁷	7,4 . 10 ⁻⁶	5,1 . 10 ⁻⁶	2,5 . 10 ⁻⁵	
Er	9,0 . 10 ⁻⁸	6,2 . 10 ⁻⁶	2,9 . 10 ⁻⁷	1,1 . 10 ⁻⁵	5,3 . 10 ⁻⁶	2,7 . 10 ⁻⁵	
Tm	5,4 . 10 ⁻⁸	3,2 . 10 ⁻⁶	5,4 . 10 ⁻⁸	5,6 . 10 ⁻⁶	5,3 . 10 ⁻⁶	2,7 . 10 ⁻⁵	
Yb	7,7 . 10 ⁻⁸	3,8 . 10 ⁻⁶	2,2 . 10 ⁻⁷	6,8 . 10 ⁻⁶	5,5 . 10 ⁻⁶	2,8 . 10 ⁻⁵	
Lu	5,5 . 10 ⁻⁸	3,4 . 10 ⁻⁶	4,5 . 10 ⁻⁸	5,9 . 10 ⁻⁶	4,6 . 10 ⁻⁶	2,3 . 10 ⁻⁵	
Tot	1,3 . 10 ⁻⁷	4,3 . 10 ⁻⁶	5,9 . 10 ⁻⁷	8,4 . 10 ⁻⁶	8,9 . 10 ⁻⁶	4,4 . 10 ⁻⁵	

10h 1400°C 1240				m _{tube}	96h 1400°C 1244		m _{tube}
B	M	H	M		H		
La	6,5 . 10 ⁻⁵	5,0 . 10 ⁻⁶	5,7 . 10 ⁻⁶	1,3 . 10 ⁻⁴	6,7 . 10 ⁻⁶	9,1 . 10 ⁻⁶	3,9 . 10 ⁻⁵
Ce	1,7 . 10 ⁻⁵	7,0 . 10 ⁻⁶	1,1 . 10 ⁻⁵	5,8 . 10 ⁻⁵	2,5 . 10 ⁻⁵	3,4 . 10 ⁻⁵	1,5 . 10 ⁻⁴
Pr	3,4 . 10 ⁻⁶	5,8 . 10 ⁻⁷	5,8 . 10 ⁻⁷	7,5 . 10 ⁻⁶	7,6 . 10 ⁻⁷	8,3 . 10 ⁻⁷	4,0 . 10 ⁻⁶
Nd	7,1 . 10 ⁻⁶	1,2 . 10 ⁻⁶	1,8 . 10 ⁻⁶	1,7 . 10 ⁻⁵	1,7 . 10 ⁻⁶	2,0 . 10 ⁻⁶	9,3 . 10 ⁻⁶
Sm	5,1 . 10 ⁻⁶	3,7 . 10 ⁻⁶	9,1 . 10 ⁻⁷	1,6 . 10 ⁻⁵	1,6 . 10 ⁻⁶	1,6 . 10 ⁻⁶	8,0 . 10 ⁻⁶
Eu	3,1 . 10 ⁻⁶	3,4 . 10 ⁻⁷	2,2 . 10 ⁻⁷	6,1 . 10 ⁻⁶	4,4 . 10 ⁻⁷	3,5 . 10 ⁻⁶	9,8 . 10 ⁻⁶
Gd	1,4 . 10 ⁻⁵	1,5 . 10 ⁻⁶	7,0 . 10 ⁻⁷	2,7 . 10 ⁻⁵	7,6 . 10 ⁻⁷	6,6 . 10 ⁻⁷	3,6 . 10 ⁻⁶
Tb	4,3 . 10 ⁻⁶	4,4 . 10 ⁻⁷	1,4 . 10 ⁻⁷	8,1 . 10 ⁻⁶	2,3 . 10 ⁻⁷	2,9 . 10 ⁻⁷	1,3 . 10 ⁻⁶
Dy	1,9 . 10 ⁻⁵	1,8 . 10 ⁻⁶	5,7 . 10 ⁻⁷	3,6 . 10 ⁻⁵	7,7 . 10 ⁻⁷	5,3 . 10 ⁻⁷	3,3 . 10 ⁻⁶
Ho	5,5 . 10 ⁻⁶	4,9 . 10 ⁻⁷	1,6 . 10 ⁻⁷	1,0 . 10 ⁻⁵	2,7 . 10 ⁻⁷	3,2 . 10 ⁻⁷	1,5 . 10 ⁻⁶
Er	1,0 . 10 ⁻⁵	8,7 . 10 ⁻⁷	2,0 . 10 ⁻⁷	1,9 . 10 ⁻⁵	4,2 . 10 ⁻⁷	4,1 . 10 ⁻⁷	2,1 . 10 ⁻⁶
Tm	3,0 . 10 ⁻⁶	2,6 . 10 ⁻⁷	9,1 . 10 ⁻⁸	5,6 . 10 ⁻⁶	2,0 . 10 ⁻⁷	2,7 . 10 ⁻⁷	1,2 . 10 ⁻⁶
Yb	6,6 . 10 ⁻⁶	7,1 . 10 ⁻⁷	1,5 . 10 ⁻⁷	1,2 . 10 ⁻⁵	4,0 . 10 ⁻⁷	6,7 . 10 ⁻⁷	2,7 . 10 ⁻⁶
Lu	2,7 . 10 ⁻⁶	2,1 . 10 ⁻⁷	1,4 . 10 ⁻⁷	5,1 . 10 ⁻⁶	2,3 . 10 ⁻⁷	3,1 . 10 ⁻⁷	1,3 . 10 ⁻⁶
Tot	7,2 . 10 ⁻⁶	1,0 . 10 ⁻⁶	4,7 . 10 ⁻⁷	1,4 . 10 ⁻⁵	6,5 . 10 ⁻⁷	9,5 . 10 ⁻⁷	4,0 . 10 ⁻⁶

Table 7.13: Facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de Hvittis + FeS à 1300°C; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut

	1h 1300°C 1266			10h 1300°C 1282	
	B	H	m_{tube}	H	m_{tube}
La	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Ce	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Pr	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Nd	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Sm	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Eu	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Gd	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$
Tb	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$
Dy	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$
Ho	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$
Er	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
Tm	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$
Yb	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$
Lu	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$
Tot	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$

	96h 1300°C 1265			m_{tube}
	B	M	H	
La	$2,0 \cdot 10^{-3}$		$1,8 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
Ce	$1,5 \cdot 10^{-3}$		$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$
Pr	$1,5 \cdot 10^{-3}$		$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
Nd	$1,4 \cdot 10^{-3}$		$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
Sm	$1,3 \cdot 10^{-3}$		$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
Eu	$1,3 \cdot 10^{-3}$		$7,9 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$
Gd	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$4,7 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
Tb	$9,0 \cdot 10^{-4}$		$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Dy	$8,5 \cdot 10^{-4}$		$2,9 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Ho	$8,5 \cdot 10^{-4}$		$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Er	$7,5 \cdot 10^{-4}$		$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Tm	$7,7 \cdot 10^{-4}$		$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Yb	$7,5 \cdot 10^{-4}$		$4,3 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Lu	$7,1 \cdot 10^{-4}$		$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Tot	$1,0 \cdot 10^{-3}$		$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$

Table 7.14: Facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de Hvittis + FeS à 1400°C; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut

	1h 1400°C 1238			m _{tube}	1h 1400°C 1239			m _{tube}
	B	M	H		B	M	H	
La	2,7 . 10 ⁻³		3,0 . 10 ⁻⁵	6,7 . 10 ⁻³	2,1 . 10 ⁻²	5,4 . 10 ⁻⁵	3,6 . 10 ⁻⁵	3,6 . 10 ⁻²
Ce	1,8 . 10 ⁻³		2,9 . 10 ⁻⁵	4,7 . 10 ⁻³	6,6 . 10 ⁻³	2,3 . 10 ⁻⁵	1,2 . 10 ⁻⁵	1,1 . 10 ⁻²
Pr	1,9 . 10 ⁻³		3,0 . 10 ⁻⁵	4,8 . 10 ⁻³	6,8 . 10 ⁻³	5,7 . 10 ⁻⁶	8,7 . 10 ⁻⁶	1,1 . 10 ⁻²
Nd	2,0 . 10 ⁻³		3,3 . 10 ⁻⁵	5,1 . 10 ⁻³	6,2 . 10 ⁻³	9,3 . 10 ⁻⁶	9,0 . 10 ⁻⁶	1,0 . 10 ⁻²
Sm	1,9 . 10 ⁻³		3,0 . 10 ⁻⁵	4,9 . 10 ⁻³	5,9 . 10 ⁻³	2,7 . 10 ⁻⁶	9,1 . 10 ⁻⁶	9,9 . 10 ⁻³
Eu	1,7 . 10 ⁻³		1,1 . 10 ⁻⁵	4,2 . 10 ⁻³	4,8 . 10 ⁻³	4,8 . 10 ⁻⁶	2,6 . 10 ⁻⁵	8,0 . 10 ⁻³
Gd	1,9 . 10 ⁻³		3,2 . 10 ⁻⁵	4,9 . 10 ⁻³	6,0 . 10 ⁻³	1,7 . 10 ⁻⁶	4,1 . 10 ⁻⁶	1,0 . 10 ⁻²
Tb	1,7 . 10 ⁻³		2,8 . 10 ⁻⁵	4,2 . 10 ⁻³	5,4 . 10 ⁻³	1,5 . 10 ⁻⁶	3,2 . 10 ⁻⁶	9,0 . 10 ⁻³
Dy	1,8 . 10 ⁻³		2,8 . 10 ⁻⁵	4,5 . 10 ⁻³	5,3 . 10 ⁻³	1,8 . 10 ⁻⁶	3,1 . 10 ⁻⁶	8,9 . 10 ⁻³
Ho	1,8 . 10 ⁻³		2,8 . 10 ⁻⁵	4,6 . 10 ⁻³	5,9 . 10 ⁻³	1,6 . 10 ⁻⁶	2,5 . 10 ⁻⁶	9,8 . 10 ⁻³
Er	1,8 . 10 ⁻³		2,6 . 10 ⁻⁵	4,5 . 10 ⁻³	5,6 . 10 ⁻³	1,3 . 10 ⁻⁶	2,2 . 10 ⁻⁶	9,4 . 10 ⁻³
Tm	1,8 . 10 ⁻³		2,6 . 10 ⁻⁵	4,6 . 10 ⁻³	5,7 . 10 ⁻³	1,4 . 10 ⁻⁶	2,0 . 10 ⁻⁶	9,5 . 10 ⁻³
Yb	1,8 . 10 ⁻³		2,2 . 10 ⁻⁵	4,5 . 10 ⁻³	4,9 . 10 ⁻³	1,5 . 10 ⁻⁶	3,3 . 10 ⁻⁶	8,2 . 10 ⁻³
Lu	1,8 . 10 ⁻³		2,4 . 10 ⁻⁵	4,5 . 10 ⁻³	5,7 . 10 ⁻³	1,3 . 10 ⁻⁶	1,7 . 10 ⁻⁶	9,5 . 10 ⁻³
Tot	1,9 . 10 ⁻³		2,7 . 10 ⁻⁵	4,6 . 10 ⁻³	6,8 . 10 ⁻³	7,6 . 10 ⁻⁶	8,5 . 10 ⁻⁶	9,5 . 10 ⁻³

	1h 1400°C 1284		m _{tube}	96h 1400°C 1252		m _{tube}
	B	M		B	H	
La	8,6 . 10 ⁻⁴	1,9 . 10 ⁻⁶	2,2 . 10 ⁻³	1,2 . 10 ⁻³	6,9 . 10 ⁻⁵	3,1 . 10 ⁻³
Ce	7,1 . 10 ⁻⁴	8,9 . 10 ⁻⁶	1,8 . 10 ⁻³	1,0 . 10 ⁻³	1,2 . 10 ⁻⁴	2,8 . 10 ⁻³
Pr	7,2 . 10 ⁻⁴	6,9 . 10 ⁻⁶	1,8 . 10 ⁻³	1,0 . 10 ⁻³	8,4 . 10 ⁻⁵	2,7 . 10 ⁻³
Nd	7,0 . 10 ⁻⁴	7,2 . 10 ⁻⁶	1,8 . 10 ⁻³	1,0 . 10 ⁻³	1,0 . 10 ⁻⁴	2,8 . 10 ⁻³
Sm	6,9 . 10 ⁻⁴	7,2 . 10 ⁻⁶	1,7 . 10 ⁻³	9,3 . 10 ⁻⁴	3,7 . 10 ⁻⁴	3,3 . 10 ⁻³
Eu	6,4 . 10 ⁻⁴	5,8 . 10 ⁻⁶	1,6 . 10 ⁻³	6,6 . 10 ⁻⁴	6,0 . 10 ⁻⁴	3,1 . 10 ⁻³
Gd	7,0 . 10 ⁻⁴	7,2 . 10 ⁻⁶	1,8 . 10 ⁻³	1,2 . 10 ⁻³	9,0 . 10 ⁻⁵	3,1 . 10 ⁻³
Tb	6,3 . 10 ⁻⁴	6,3 . 10 ⁻⁶	1,6 . 10 ⁻³	1,1 . 10 ⁻³	7,0 . 10 ⁻⁵	2,9 . 10 ⁻³
Dy	6,3 . 10 ⁻⁴	6,5 . 10 ⁻⁶	1,6 . 10 ⁻³	1,1 . 10 ⁻³	8,7 . 10 ⁻⁵	3,0 . 10 ⁻³
Ho	6,7 . 10 ⁻⁴	6,6 . 10 ⁻⁶	1,7 . 10 ⁻³	1,2 . 10 ⁻³	6,2 . 10 ⁻⁵	3,2 . 10 ⁻³
Er	6,3 . 10 ⁻⁴	6,2 . 10 ⁻⁶	1,6 . 10 ⁻³	1,2 . 10 ⁻³	5,9 . 10 ⁻⁵	3,0 . 10 ⁻³
Tm	6,7 . 10 ⁻⁴	6,5 . 10 ⁻⁶	1,7 . 10 ⁻³	1,3 . 10 ⁻³	5,5 . 10 ⁻⁵	3,3 . 10 ⁻³
Yb	6,1 . 10 ⁻⁴	7,1 . 10 ⁻⁶	1,6 . 10 ⁻³	8,8 . 10 ⁻⁴	4,3 . 10 ⁻⁵	3,3 . 10 ⁻³
Lu	6,5 . 10 ⁻⁴	6,1 . 10 ⁻⁶	1,6 . 10 ⁻³	1,3 . 10 ⁻³	3,9 . 10 ⁻⁵	3,4 . 10 ⁻³
Tot	6,8 . 10 ⁻⁴	7,6 . 10 ⁻⁶	1,7 . 10 ⁻³	1,1 . 10 ⁻³	1,6 . 10 ⁻⁴	3,1 . 10 ⁻³

Table 7.15: Facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de CaS dopé en terres rare; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haus

	CaS 7			mtube	CaS 5			mtube
	B	BM	H		B	M	H	
La	$2,6 \cdot 10^5$	$6,2 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^8$	$4,0 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^7$	$2,8 \cdot 10^5$
Ce	$1,9 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^8$	$5,1 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$	$9,7 \cdot 10^8$	$2,9 \cdot 10^5$
Pr	$1,9 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^8$	$7,4 \cdot 10^9$	$2,9 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^5$
Nd	$1,9 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^8$	$2,9 \cdot 10^5$	$6,1 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	$9,3 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^5$
Sm	$1,8 \cdot 10^5$	$6,1 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^5$	$6,1 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^5$
Eu	$1,5 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^5$	$6,9 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^7$	$3,4 \cdot 10^5$
Gd	$1,8 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$	$6,6 \cdot 10^8$	$2,9 \cdot 10^5$
Tb	$1,9 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^9$	$4,2 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^8$	$2,9 \cdot 10^5$
Dy	$1,8 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	$6,5 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^5$
Ho	$1,8 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^9$	$3,9 \cdot 10^9$	$2,7 \cdot 10^5$	$5,7 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^5$
Er	$1,8 \cdot 10^5$	$8,6 \cdot 10^9$	$8,2 \cdot 10^9$	$2,7 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^5$
Tm	$1,8 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^9$	$3,1 \cdot 10^9$	$2,7 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^5$
Yb	$1,7 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^8$	$2,5 \cdot 10^5$	$6,3 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	$6,2 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^5$
Lu	$1,7 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^9$	$2,6 \cdot 10^5$	$5,6 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^5$
Tot	$1,8 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^5$	$9,7 \cdot 10^8$	$2,9 \cdot 10^5$

	CaS 1			mtube	CaS 2			mtube
	B	BM	H		B	BM	H	
La	$8,8 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^8$	$5,4 \cdot 10^6$
Ce	$5,1 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^8$	$5,9 \cdot 10^6$
Pr	$4,0 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^7$	$5,6 \cdot 10^9$	$9,2 \cdot 10^7$	$3,1 \cdot 10^6$	$7,5 \cdot 10^9$	$2,5 \cdot 10^9$	$5,2 \cdot 10^6$
Nd	$5,0 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^8$	$8,0 \cdot 10^9$	$5,7 \cdot 10^6$
Sm	$4,0 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^8$	$9,7 \cdot 10^7$	$3,1 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^8$	$5,2 \cdot 10^6$
Eu	$2,6 \cdot 10^7$	$8,0 \cdot 10^8$	$7,3 \cdot 10^9$	$5,8 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^6$	$7,9 \cdot 10^9$	$2,8 \cdot 10^9$	$5,0 \cdot 10^6$
Gd	$4,7 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^8$	$5,5 \cdot 10^9$	$5,5 \cdot 10^6$
Tb	$4,4 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^7$	$6,4 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^6$	$8,0 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^9$	$5,2 \cdot 10^6$
Dy	$5,0 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^8$	$5,8 \cdot 10^9$	$5,7 \cdot 10^6$
Ho	$4,4 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^7$	$6,4 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^6$	$8,3 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^9$	$5,0 \cdot 10^6$
Er	$4,9 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^9$	$5,4 \cdot 10^6$
Tm	$4,5 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^6$	$6,8 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^9$	$4,9 \cdot 10^6$
Yb	$2,8 \cdot 10^7$	$9,5 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^8$	$6,5 \cdot 10^7$	$2,9 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^8$	$5,8 \cdot 10^9$	$4,9 \cdot 10^6$
Lu	$4,7 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^7$	$5,2 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^6$	$6,6 \cdot 10^9$	$1,4 \cdot 10^9$	$4,8 \cdot 10^6$
Tot	$4,6 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^9$	$5,3 \cdot 10^6$

Table 7.16: Facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de FeS dopé en terres rares; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut

	FeS 3			M _{tube}	FeS 2			M _{tube}
	B		H		MB	M	H	
La	4,5 . 10 ⁻⁶		3,0 . 10 ⁻⁸	1,1 . 10 ⁻⁵	5,2 . 10 ⁻⁵	5,6 . 10 ⁻⁷	1,3 . 10 ⁻⁸	8,8 . 10 ⁻⁵
Ce	3,3 . 10 ⁻⁶		2,6 . 10 ⁻⁸	8,3 . 10 ⁻⁶	5,1 . 10 ⁻⁵	5,5 . 10 ⁻⁷	1,4 . 10 ⁻⁸	8,6 . 10 ⁻⁵
Pr	3,2 . 10 ⁻⁶		7,4 . 10 ⁻⁹	8,1 . 10 ⁻⁶	5,0 . 10 ⁻⁵	5,3 . 10 ⁻⁷	9,8 . 10 ⁻⁹	8,4 . 10 ⁻⁵
Nd	3,4 . 10 ⁻⁶		1,2 . 10 ⁻⁸	8,6 . 10 ⁻⁶	5,5 . 10 ⁻⁵	5,6 . 10 ⁻⁷	1,4 . 10 ⁻⁸	9,2 . 10 ⁻⁵
Sm	3,4 . 10 ⁻⁶		1,5 . 10 ⁻⁸	8,6 . 10 ⁻⁶	5,1 . 10 ⁻⁵	5,0 . 10 ⁻⁷	1,8 . 10 ⁻⁸	8,7 . 10 ⁻⁵
Eu	3,2 . 10 ⁻⁶		9,4 . 10 ⁻⁹	8,1 . 10 ⁻⁶	4,7 . 10 ⁻⁵	3,6 . 10 ⁻⁷	1,0 . 10 ⁻⁸	7,9 . 10 ⁻⁵
Gd	3,5 . 10 ⁻⁶		1,4 . 10 ⁻⁸	8,7 . 10 ⁻⁶	5,8 . 10 ⁻⁵	5,8 . 10 ⁻⁷	3,4 . 10 ⁻⁸	9,8 . 10 ⁻⁵
Tb	3,3 . 10 ⁻⁶		7,7 . 10 ⁻⁹	8,2 . 10 ⁻⁶	5,1 . 10 ⁻⁵	5,3 . 10 ⁻⁷	1,4 . 10 ⁻⁸	8,6 . 10 ⁻⁵
Dy	3,5 . 10 ⁻⁶		1,8 . 10 ⁻⁸	8,9 . 10 ⁻⁶	5,6 . 10 ⁻⁵	5,7 . 10 ⁻⁷	5,0 . 10 ⁻⁸	9,4 . 10 ⁻⁵
Ho	3,1 . 10 ⁻⁶		7,8 . 10 ⁻⁹	7,7 . 10 ⁻⁶	5,0 . 10 ⁻⁵	5,3 . 10 ⁻⁷	1,6 . 10 ⁻⁸	8,5 . 10 ⁻⁵
Er	3,2 . 10 ⁻⁶		1,1 . 10 ⁻⁸	8,0 . 10 ⁻⁶	5,2 . 10 ⁻⁵	5,5 . 10 ⁻⁷	2,8 . 10 ⁻⁸	8,7 . 10 ⁻⁵
Tm	3,0 . 10 ⁻⁶		6,2 . 10 ⁻⁹	7,5 . 10 ⁻⁶	4,8 . 10 ⁻⁵	5,2 . 10 ⁻⁷	9,9 . 10 ⁻⁹	8,1 . 10 ⁻⁵
Yb	3,0 . 10 ⁻⁶		1,1 . 10 ⁻⁸	7,6 . 10 ⁻⁶	4,7 . 10 ⁻⁵	4,2 . 10 ⁻⁷	2,1 . 10 ⁻⁸	7,9 . 10 ⁻⁵
Lu	2,9 . 10 ⁻⁶		5,6 . 10 ⁻⁹	7,4 . 10 ⁻⁶	4,8 . 10 ⁻⁵	5,5 . 10 ⁻⁷	9,4 . 10 ⁻⁹	8,1 . 10 ⁻⁵
Tot	3,3 . 10 ⁻⁶		1,3 . 10 ⁻⁸	8,4 . 10 ⁻⁶	5,1 . 10 ⁻⁵	5,2 . 10 ⁻⁷	1,9 . 10 ⁻⁸	9,3 . 10 ⁻⁵

	FeS 6			M _{tube}	FeS 5			M _{tube}
	B	MH	H		MB	M	H	
La	1,0 . 10 ⁻⁵	1,5 . 10 ⁻⁷	1,4 . 10 ⁻⁷	1,8 . 10 ⁻⁵	1,5 . 10 ⁻⁷	3,8 . 10 ⁻⁸	1,8 . 10 ⁻⁷	6,1 . 10 ⁻⁷
Ce	1,0 . 10 ⁻⁵	1,6 . 10 ⁻⁷	1,4 . 10 ⁻⁷	1,8 . 10 ⁻⁵	8,9 . 10 ⁻⁸	3,3 . 10 ⁻⁸	1,1 . 10 ⁻⁷	3,9 . 10 ⁻⁷
Pr	1,0 . 10 ⁻⁵	1,5 . 10 ⁻⁷	1,3 . 10 ⁻⁷	1,8 . 10 ⁻⁵	6,9 . 10 ⁻⁸	1,2 . 10 ⁻⁸	4,3 . 10 ⁻⁸	2,1 . 10 ⁻⁷
Nd	1,1 . 10 ⁻⁵	1,6 . 10 ⁻⁷	1,4 . 10 ⁻⁷	1,8 . 10 ⁻⁵	1,3 . 10 ⁻⁷	2,5 . 10 ⁻⁸	1,5 . 10 ⁻⁷	5,1 . 10 ⁻⁷
Sm	9,0 . 10 ⁻⁶	1,7 . 10 ⁻⁷	1,5 . 10 ⁻⁷	1,5 . 10 ⁻⁵	1,1 . 10 ⁻⁷	7,2 . 10 ⁻⁸	7,7 . 10 ⁻⁸	4,3 . 10 ⁻⁷
Eu	3,9 . 10 ⁻⁶	1,3 . 10 ⁻⁷	1,2 . 10 ⁻⁷	6,9 . 10 ⁻⁶	1,6 . 10 ⁻⁸	6,1 . 10 ⁻⁹	1,7 . 10 ⁻⁸	6,5 . 10 ⁻⁸
Gd	1,1 . 10 ⁻⁵	1,8 . 10 ⁻⁷	1,5 . 10 ⁻⁷	2,0 . 10 ⁻⁵	9,8 . 10 ⁻⁸	6,2 . 10 ⁻⁸	4,7 . 10 ⁻⁸	3,5 . 10 ⁻⁷
Tb	1,2 . 10 ⁻⁵	1,7 . 10 ⁻⁷	1,3 . 10 ⁻⁷	2,0 . 10 ⁻⁵	6,8 . 10 ⁻⁸	2,0 . 10 ⁻⁸	1,7 . 10 ⁻⁸	1,7 . 10 ⁻⁷
Dy	1,2 . 10 ⁻⁵	1,7 . 10 ⁻⁷	1,5 . 10 ⁻⁷	2,0 . 10 ⁻⁵	1,1 . 10 ⁻⁷	8,8 . 10 ⁻⁸	3,3 . 10 ⁻⁸	3,8 . 10 ⁻⁷
Ho	1,1 . 10 ⁻⁵	1,5 . 10 ⁻⁷	1,3 . 10 ⁻⁷	1,9 . 10 ⁻⁵	6,5 . 10 ⁻⁸	1,8 . 10 ⁻⁸	1,4 . 10 ⁻⁸	1,6 . 10 ⁻⁷
Er	1,1 . 10 ⁻⁵	1,5 . 10 ⁻⁷	1,3 . 10 ⁻⁷	1,9 . 10 ⁻⁵	7,8 . 10 ⁻⁸	3,1 . 10 ⁻⁸	1,9 . 10 ⁻⁸	2,1 . 10 ⁻⁷
Tm	1,1 . 10 ⁻⁵	1,4 . 10 ⁻⁷	1,2 . 10 ⁻⁷	1,9 . 10 ⁻⁵	5,5 . 10 ⁻⁸	9,0 . 10 ⁻⁹	1,2 . 10 ⁻⁸	1,3 . 10 ⁻⁷
Yb	5,8 . 10 ⁻⁶	1,5 . 10 ⁻⁷	1,4 . 10 ⁻⁷	1,0 . 10 ⁻⁵	2,7 . 10 ⁻⁸	1,9 . 10 ⁻⁸	1,6 . 10 ⁻⁸	1,0 . 10 ⁻⁷
Lu	1,1 . 10 ⁻⁵	1,3 . 10 ⁻⁷	1,2 . 10 ⁻⁷	1,9 . 10 ⁻⁵	6,6 . 10 ⁻⁸	8,5 . 10 ⁻⁹	1,2 . 10 ⁻⁸	1,4 . 10 ⁻⁷
Tot	1,0 . 10 ⁻⁵	1,5 . 10 ⁻⁷	1,4 . 10 ⁻⁷	1,7 . 10 ⁻⁵	8,0 . 10 ⁻⁸	3,1 . 10 ⁻⁸	5,2 . 10 ⁻⁸	2,7 . 10 ⁻⁷

Table 7.17: Facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de CMAS dopé en terres rares; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut

	1271			1274		
	B	M	H	m_{tube}	H	m_{tube}
La	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
Ce	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$
Pr	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$7,2 \cdot 10^{-8}$
Nd	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
Sm	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Eu	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$
Gd	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$
Tb	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	0,0	0,0
Dy	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	0,0	0,0
Ho	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	0,0	0,0
Er	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	0,0	0,0
Tm	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	0,0	0,0
Yb	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$7,2 \cdot 10^{-8}$
Lu	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	0,0	0,0
Tot	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$

Fractionnement du gaz, anomalies et mécanismes de dépôt :

Les tableaux 7.11 à 7.17 présentent, en plus des facteurs d'évaporation généraux pour chaque tube, les facteurs d'évaporation pour chaque portion de tube. Les facteurs d'évaporation, selon la position dans le tube et la durée des expériences, ont été représentés dans les figures 7.21 à 7.24 pour les expériences complexes. Comme il y a un gradient thermique au sein du four on peut résumer la zone basse à la zone chaude et la partie haute du four à la zone froide. Les figures montrent des facteurs d'évaporation qui ont tendance à être plus élevés en bas des tubes par rapport à ceux du haut des tubes qui sont eux-mêmes plus importants que ceux du milieu des tubes. On peut donc supposer que plus de terres rares se trouvent à basse et haute température et qu'on en trouve beaucoup moins entre ces deux températures et ce peu importe la température de l'expérience. Cette déduction est assez facile à remettre en question étant donné que la température du haut du tube pour les expériences à 1400°C est comparable à la température au milieu du tube pour les expériences à 1300°C . Le phénomène à l'origine de cet écart entre les extrémités du tube ne semble pas être un effet de la température mais plutôt mécanique. Cette absence de dépôt au milieu des tubes peu importe les conditions d'expérience témoigne d'un système dynamique dans cette zone. Deux scénarios sont envisagés :

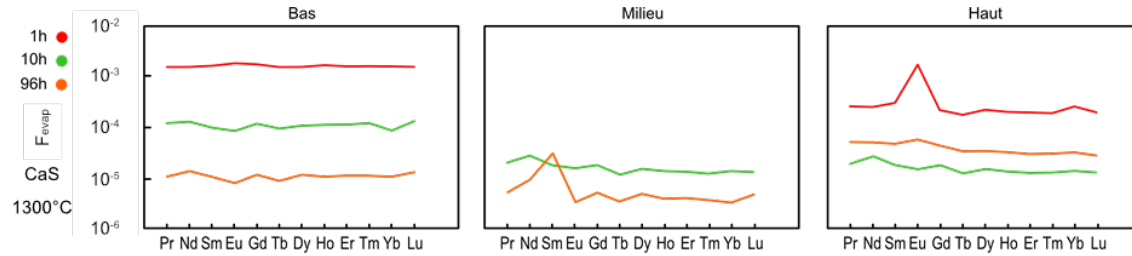


Figure 7.21: Facteurs d'évaporation calculés pour les fragments de tubes des expériences de Hvittis + CaS à 1300°C

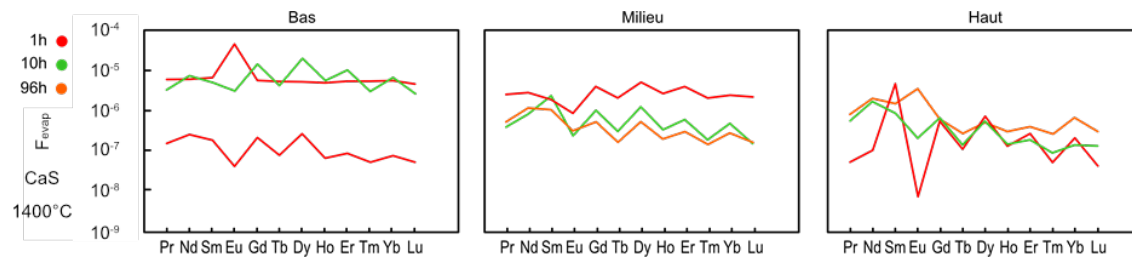


Figure 7.22: Facteurs d'évaporation calculés pour les fragments de tubes des expériences de Hvittis + CaS à 1400°C

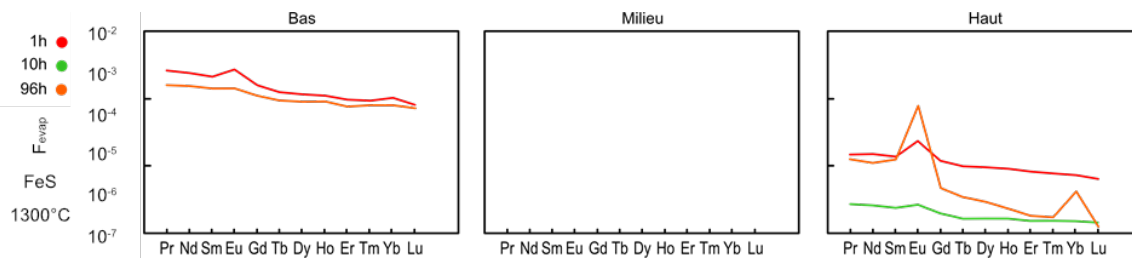


Figure 7.23: Facteurs d'évaporation calculés pour les fragments de tubes des expériences de Hvittis + FeS à 1300°C

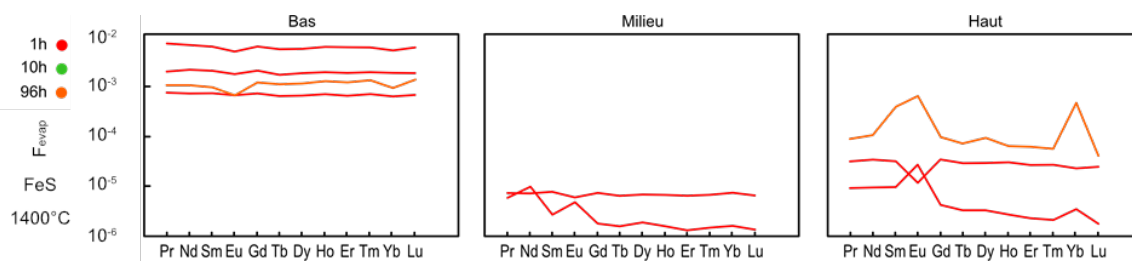


Figure 7.24: Facteurs d'évaporation calculés pour les fragments de tubes des expériences de Hvittis + FeS à 1400°C

- Les éléments les plus volatils sont entraînés dans la zone froide tandis que les éléments les moins volatils sont déposés dans les zones les plus chaudes. Sous l'effet du gradient de température les éléments qui devraient se déposer au milieu du tube sont entraînés. Le système est trop turbulent pour qu'ils se déposent au milieu du tube mais favorisent le dépôt en haut du tube.
- Tous les éléments sont volatils dans l'intégralité du tube durant l'expérience. Les moins volatils ont tendance à se déposer légèrement en haut du tube lorsqu'ils atteignent des températures plus basses tandis que les plus volatils restent dans le gaz jusqu'à la trempe. On peut imaginer qu'au moment de la trempe ces éléments passent instantanément en phase solide dans le gaz, formant des sublimés microscopiques qui tombent en bas du tube par gravité.

Le second scénario semble le plus à même d'expliquer les masses beaucoup plus importantes mesurées en bas du tube. Néanmoins il faut le confronter aux différences de volatilités des terres rares pour le confirmer ou le rejeter. On considère, d'après Lodders et Fegley (1993) et d'après les compositions générales des dépôts, que les terres rares les plus volatils (soit les plus abondantes dans les dépôts) sont Eu, Yb et dans une moindre mesure Sm. La présence ou non d'anomalies en ces terres rares est utilisé comme discriminant pour essayer d'établir quel scénario de transport et de dépôts a pris place dans les différents tubes.

- Dans les cas des expériences avec CaS à 1300°C les spectres de la zone à haute température ne présentent pas d'anomalie en terre rare. Compte tenu de la température d'évaporation du CaS (1106°C à 10^{-3} bar) donnée par Lodders et Fegley (1993), le CaS n'est pas volatil en haut du tube. Sm présente une anomalie positive au milieu du tube pour l'expérience de 96h et Eu et Yb sont enrichis dans les dépôts du haut du tube pour les expériences de 1h et 96h au moins. Ici, le second scénario est remis en doute étant donné que les éléments les plus volatils sont observés au milieu et en haut du tube.
- Dans le cas des expériences à 1400°C l'expérience de 96h montre une anomalie positive en Eu en haut du tube ce qui laisse supposer la même chose. Les expériences

de 1h présentent des anomalies positives en Eu en bas du tube et négatives en haut du tube ce qui laisse supposer que le second scénario peut être envisagé ici. Néanmoins, dans l'ensemble, les masses mesurées pour ces expériences sont beaucoup trop faibles pour être sûr qu'une contamination lors du chargement des tubes n'a pas eu lieu.

- Dans le cas des expériences avec FeS à 1300°C les spectres des dépôts du bas et du haut du tube se ressemblent beaucoup. Les dépôts sont plus riches en terres rares légères et en Eu et Sm avec un fractionnement légères/lourdes bien plus important en haut du tube. À cette température les sulfures de fer sont volatils dans tout le tube étant donné que leur température de volatilité est de 947°C à 10^{-3} bar (Lauretta et al., 1996). À cette température, d'après Lodders, toutes les terres rares peuvent s'évaporer sous forme de monosulfures mais toutes ne sont pas mobiles jusqu'en haut du tube. On pourrait s'attendre à un fractionnement entre les terres rares selon leur volatilité entre le haut et le bas des tubes mais, compte tenu de la présence d'anomalies positives en bas du tube on envisage un autre scénario. Un gaz de composition fixe (enrichi en terres rares légères et en Eu et Yb) s'évapore depuis le creuset. Une partie de ce gaz est entraînée, notamment par le gradient thermique, vers le haut du tube où elle se dépose sous l'effet de la température. Au moment de la trempe il reste encore un gaz de la même composition qui est encore légèrement enrichi en Eu et Yb qui est sublimé et retombe en bas du tube. C'est un scénario « hybride » entre les deux scénarios abordés au-dessus.
- Dans le cas des expériences avec FeS à 1400°C les spectres sont majoritairement plats. Des anomalies négatives sont visibles en bas du tube et des positives, même en Sm, en haut du tube (mis à part pour une expérience de 1h). Dans ces conditions c'est plutôt le premier scénario qui serait privilégié. Les terres rares les plus volatils se déposent dans la zone froide tandis que la zone chaude en est privée et concentre les moins volatils. Ici, de manière relative aux autres terres rares, les anomalies négatives observées en bas du tube sont plus faibles que les anomalies observées en haut du tube. Néanmoins, de manière absolue, les différences de masse qui correspondent à ces anomalies sont équivalentes voire plus importantes en bas du

tube par rapport au haut du tube. Cette observation permet ici aussi d'imaginer un scénario hybride étalé dans le temps. Durant les expériences, c'est le début du scénario 1 qui se produit : les terres rares s'évaporent depuis la poudre contenue dans le creuset, en bas du tube, et les plus volatils sont entraînés en haut du tube. Ces terres rares volatils se déposent dans la zone froide tandis qu'un gaz appauvri en ces terres rares est présent en bas du tube. Lors de la trempe c'est un phénomène semblable au second scénario qui se produit lorsqu'une partie de ce gaz chargé en terres rares se dépose en bas du tube. Ainsi la masse de terres rares déposée en bas est bien plus importante que la masse déposée en haut et donc bien plus importante que la quantité d'Eu et Yb déposée en haut du tube.

Evaporation totale de terres rares:

Ainsi, nous avons montré que les fractionnements entre les différents dépôts au sein d'un même tube sont visibles car Eu, Yb et Sm sont plus volatils que les autres terres rares. On sait néanmoins qu'une partie du gaz n'est probablement pas déposée pendant les expériences mais lors de la trempe. Quoi qu'il en soit cela n'affecte pas les facteurs d'évaporation à l'échelle de tout le tube. Dans la partie qui suit nous présentons les spectres des facteurs d'évaporation généraux pour les expériences complexes et les témoins ce qui nous permettra, dans une partie suivante, de discuter du mode de transport des terres rares dans les différentes expériences. La figure 7.25 représente les facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de Hvittis + CaS. Tous les spectres sont plats avec une anomalie positive en Eu pour celui de l'expérience de 10h à 1300°C et une anomalie négative pour l'expérience de 1h à 1400°C. En moyenne les facteurs d'évaporation des expériences à 1300°C sont plus importants que ceux des expériences à 1400°C et ils sont plus élevés plus l'expérience est courte, dans le cas des expériences à 1300°C. Cette observation est contre-intuitive et témoigne probablement plus de la très petite quantité de matière qui s'évapore des expériences avec CaS et des difficultés à obtenir, pour ces compositions, un signal qui dépasse du bruit de fond de la machine plutôt que d'une réelle différence entre les expériences à basse et à haute température. Pour les expériences à 1300°C et une des expériences de 1h à 1400°C, celle qui présente l'anomalie, la forme des graphiques est plate tandis que pour toutes les autres expériences

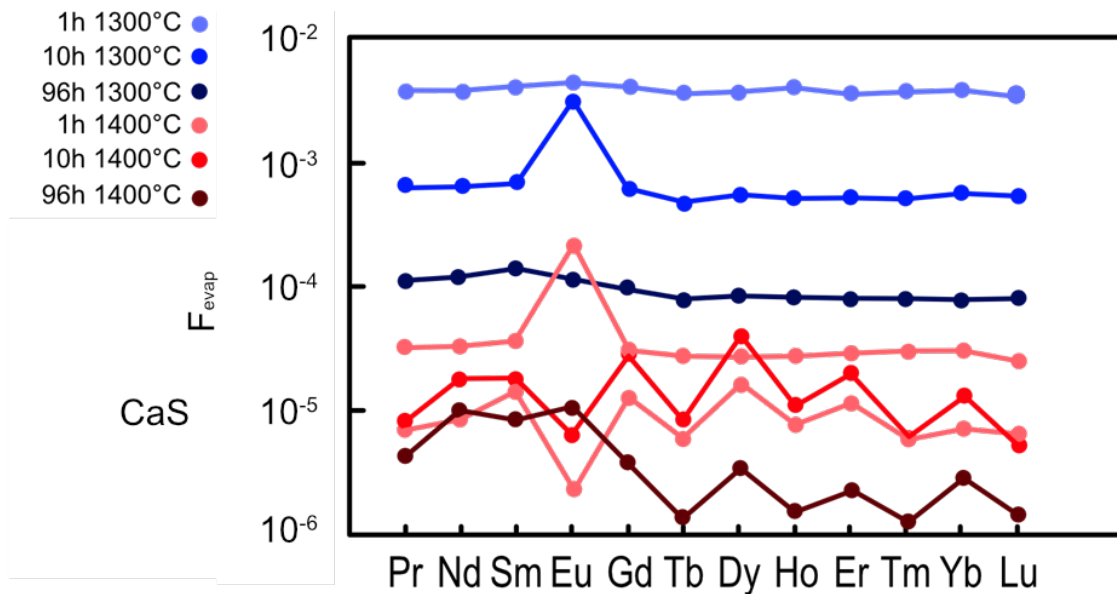


Figure 7.25: Facteurs d'évaporation calculés pour les dépôts complets dans chaque tube des expériences de Hvittis + CaS

à 1400°C la courbe des facteurs d'évaporation fait penser à la signature du creuset en graphite dans les dépôts. Des facteurs d'évaporation aussi bas que ceux de ces expériences correspondent à des masses d'éléments dans le condensat de l'ordre du nanogramme ou du dixième de nanogramme. Ces masses sont du même ordre de grandeur que les masses mesurées dans l'expérience témoin avec un creuset vide.

La figure 7.26 représente les facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de Hvittis + FeS. Comme évoqué précédemment, les F_{evap} sont bien plus importants dans ces échantillons que dans les expériences de Hvittis + CaS. Les facteurs d'évaporation des expériences à 1300°C sont les moins élevés et ont à peu près les mêmes valeurs peu importe la durée des expériences. Ils sont plus importants pour les terres rares légères et encore plus pour l'euprium. Pour les expériences de plus haute température les facteurs d'évaporation sont équivalents entre les terres rares. Ils sont du même ordre de grandeur que pour les expériences à 1300°C pour les terres rares légères mais bien plus élevés pour les terres rares lourdes. Des faibles anomalies négatives en Eu et Yb sont visibles. Compte tenu de la méthode de calcul il est possible que ces anomalies soient surestimées. En effet les anomalies négatives en Eu et Yb sont observées dans les dépôts qui correspondent

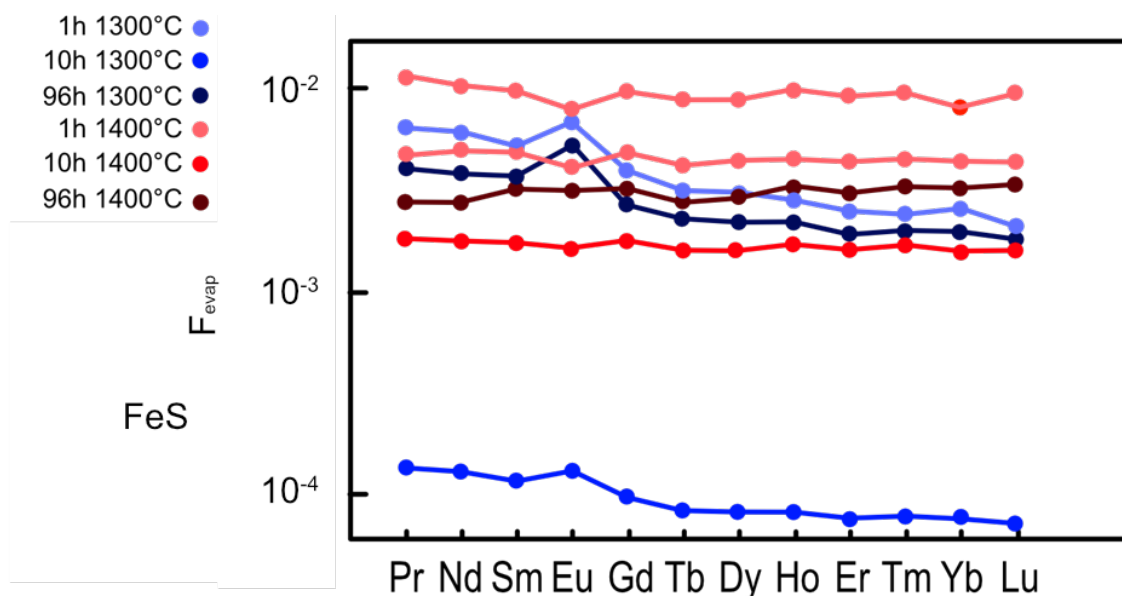


Figure 7.26: Facteurs d'évaporation calculés pour les dépôts complets dans chaque tube des expériences de Hvittis + FeS

au bas du tube. La zone du bas du tube est la zone qui, pour les expériences de FeS, a tendance à concentrer le plus de terres rares par rapport au haut ou au milieu du tube. Compte tenu de la méthode de calcul des facteurs d'évaporation, la zone du bas a donc une influence plus importante que le milieu et le haut du tube sur les valeurs de fevap. Néanmoins, les dépôts sont beaucoup plus étalés dans la partie supérieure du tube. Le choix de n'analyser que 3 portions du tube et pas le tube en entier peut donc favoriser le bas du tube par rapport aux autres parties dans le calcul des facteurs d'évaporation. Compte tenu de cette incertitude, l'information principale à retenir de cette figure est que les fractionnements entre les terres rares tendent à diminuer lorsque la température d'évaporation augmente.

Les données correspondantes pour les expériences témoins avec CaS, FeS et CMAS dopés en terres rares sont présentées dans les figures 7.26, 7.27 et 7.28 respectivement.

Ces observations nous informent sur la volatilité relative des terres rares depuis un système réducteur et de l'évolution de cette volatilité selon la température. En effet, dans le cas des expériences à plus basse température le résidu est appauvri en Eu et en terres rares légères par rapport aux terres rares lourdes. Il faut bien entendu garder à l'esprit

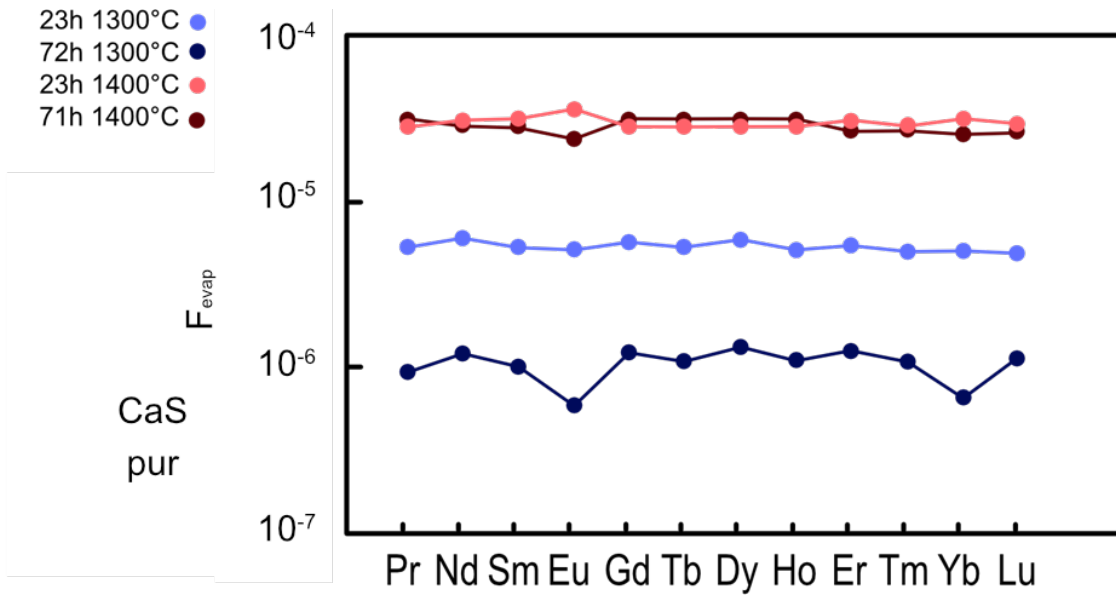


Figure 7.27: Facteurs d'évaporation calculés pour les dépôts complets dans chaque tube des expériences de CaS

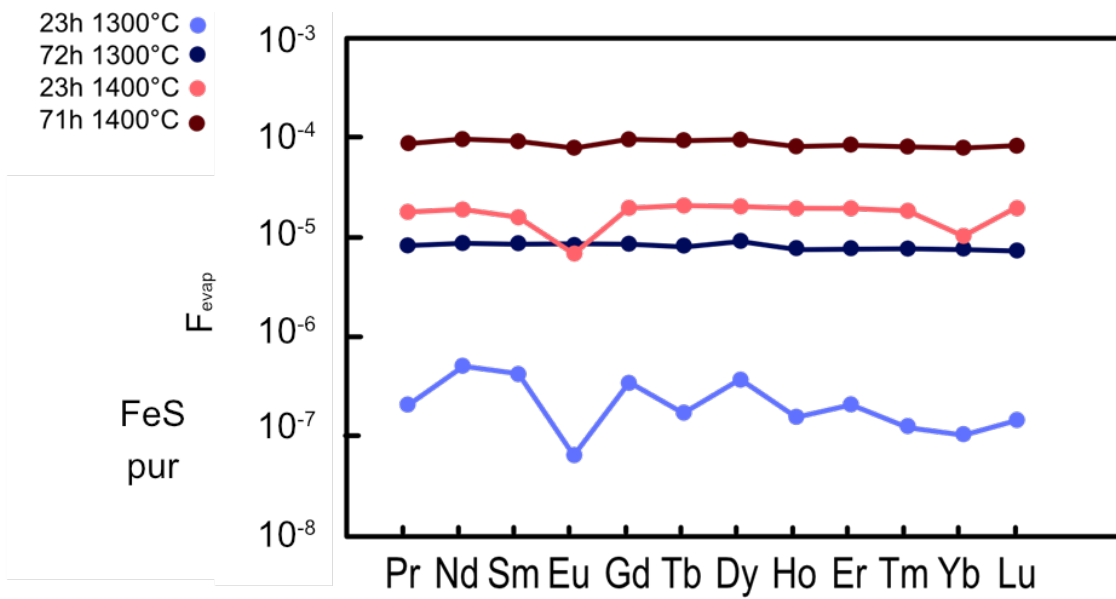


Figure 7.28: Facteurs d'évaporation calculés pour les dépôts complets dans chaque tube des expériences de FeS

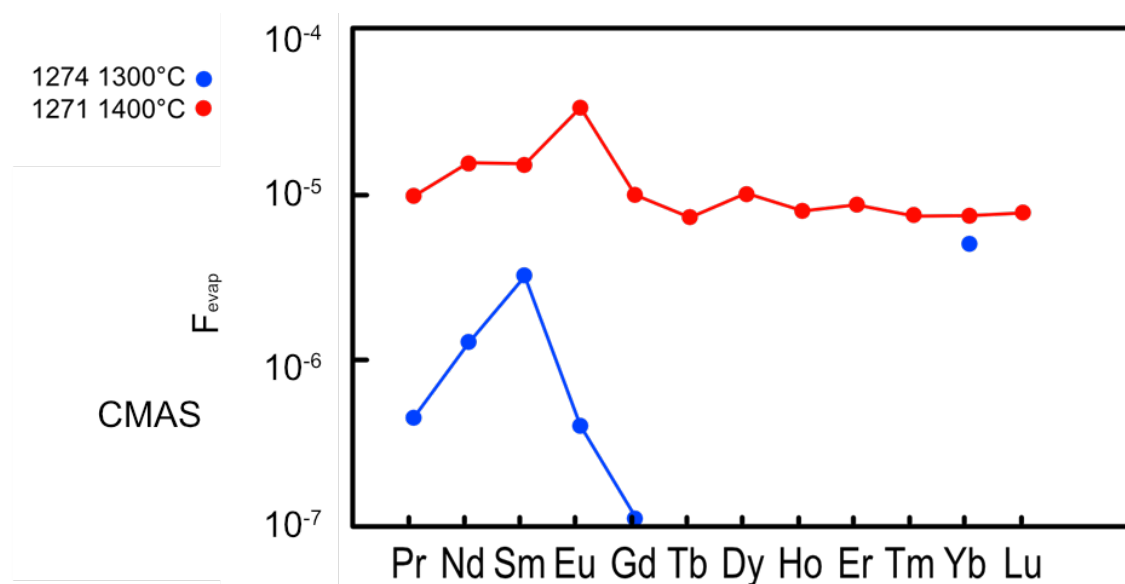


Figure 7.29: Facteurs d'évaporation calculés pour les dépôts complets dans chaque tube des expériences de CMAS

que cet appauvrissement est seulement de l'ordre de quelques pour mille. Alors que la température augmente, toutes les terres rares deviennent volatils de manière équivalente entre 1300 et 1400°C. Cette variabilité peut être l'effet de plusieurs facteurs qui seront discutés dans la partie sur le mode d'évaporation des terres rares.

Mode de transport des terres rares dans les expériences:

Dans la section précédente, nous avons présenté la forme générale des spectres de terres rares dans les tubes des différentes expériences. Nous avons mis en avant des différences importantes entre les expériences à 1300°C et celles à 1400°C pour une même composition. Dans le cas des CaS, ce sont les expériences à 1300°C qui montrent les valeurs les plus importantes alors que le signal associé aux expériences à 1400°C peine à dépasser le bruit de fond. Pour les expériences avec FeS tous les spectres sont bien définis et deux types de spectres se départagent entre les expériences à 1300°C et celles à 1400°C. Comme les facteurs d'évaporation sont 10 à 1000 fois plus importants pour les expériences avec FeS que pour n'importe quelle autre expérience (complexe comme simple) cela signifie qu'au sein du système Hvittis + FeS il existe une ou plusieurs

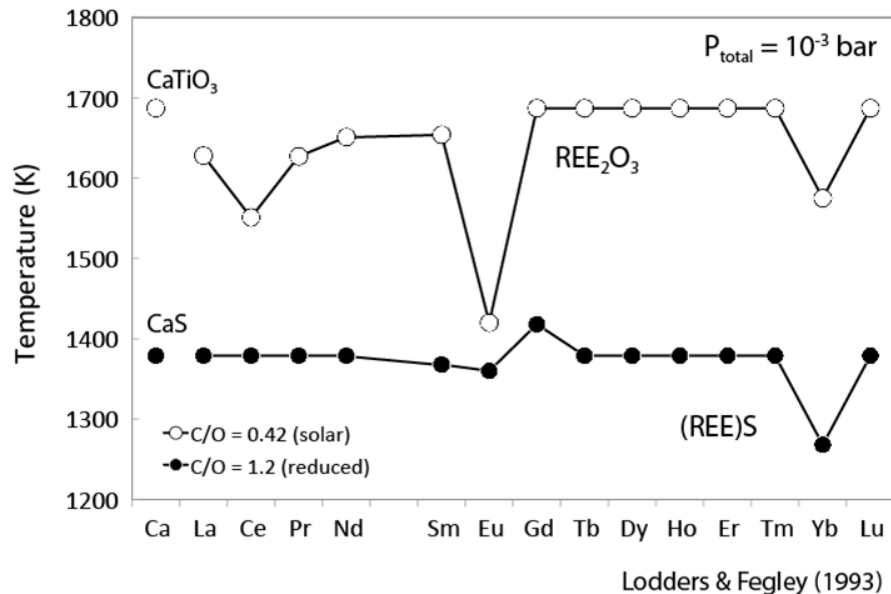
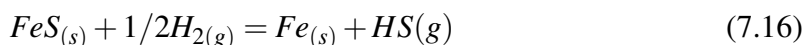


Figure 7.30: Température de condensation de sesuioxides et de monosulfures de terres rares à 10^{-3} bars; données d'après Lodders et Fegley (1993); Figure par T.Hammouda, communications personnelles

phases qui sont une source voire un porteur de terres rares dans la vapeur. De plus, la différence de pente du spectre de terres rares en passant des expériences froides aux plus chaudes indique que la nature de la source n'est pas exactement la même à basse et à haute température. Un autre argument aurait été de penser que toutes les terres rares s'évaporent équitablement à plus haute température sans avoir besoin d'une source différente mais, pour avoir un spectre presque plat, il faudrait que quasiment toutes les terres rares se soient évaporées, ce qui n'est pas le cas. La figure 7.30, d'après Lodders et Fegley (1993) montre les phases riches en terres rares présentes dans la vapeur selon la température et leur source. Dans cette étude de Lodders la volatilisation des terres rares a été modélisée à différentes fugacités d'oxygène et à 10^{-3} bar. Elle montre qu'à basse fugacité d'oxygène et à plus basse température les terres rares peuvent s'évaporer sous la forme de monosulfures autour de 1400K et autour de 1650K sous forme d'oxydes dans des conditions plus oxydantes. D'après ces calculs, Eu, Yb et Ce (uniquement dans le cas des oxydes pour Ce) sont plus volatils que les autres terres rares.

Dans les conditions de toutes les expériences, les terres rares sont donc présentes dans

la vapeur sous forme de monosulfures, soit transportées dans la vapeur directement par des sulfures de fer qui s'évaporent, soit par du soufre qui s'évapore depuis le sulfure de fer. Tachibana (1999) a fait des expériences d'évaporation de sulfures de fer synthétiques dans des conditions de nébuleuse solaire. Cette étude indique que l'évaporation des sulfures est incongruente. Les expériences ont été réalisées sous vide en présence d'un flux d'hydrogène ou non. Peu importe le flux le FeS ne s'évapore pas intégralement sous forme de FeS mais a plutôt tendance à libérer du H₂S ou du S₂ et à fixer du fer métallique dans la partie solide. Les équations des deux réactions proposées par Tachibana sont:



Ce comportement amène à la formation d'un fer résiduel qui s'organise en dendrites. Ce genre de texture est aussi observée dans les expériences témoin avec FeS et dans les expériences complexes avec FeS comme le montre la figure 7.31. De cette manière, dans les expériences avec FeS il y a plus de S présent en vapeur et il est donc plus facile de créer des sulfures de terres rares. Zhang (1991) a fait des séries d'expériences en cellule de Knudsen pour caractériser l'évaporation des sulfures de terres rares et a confirmé que l'Yb et l'Eu étaient les terres rares les plus stables dans la vapeur sous la forme de monosulfures et donc les plus volatils. L'étude de Zhang souligne la possibilité pour Eu, Yb et Sm seulement de se trouver aussi sous forme atomique dans la phase vapeur lorsqu'on évapore des sulfures de ces terres rares. Cette stabilité des terres rares atomiques joue aussi en faveur de leur abondance dans la vapeur.

Dans le cas des expériences à 1300°C la forme des spectres de terres rares dans les dépôts partage des caractéristiques avec la forme des spectres d'abondance de terres rares dans les FeS de la partie solide. En plus des anomalies en Eu et Yb, qui seraient plutôt l'effet de la volatilité préférentielle de ces terres rares, on retrouve une concentration de terres rares légères plus importante que les terres rares lourdes. A basse température les terres rares s'évaporent peut-être uniquement depuis les FeS de la partie solide en conservant leur signature en terres rares. Dans le cas des expériences à 1400°C la forme

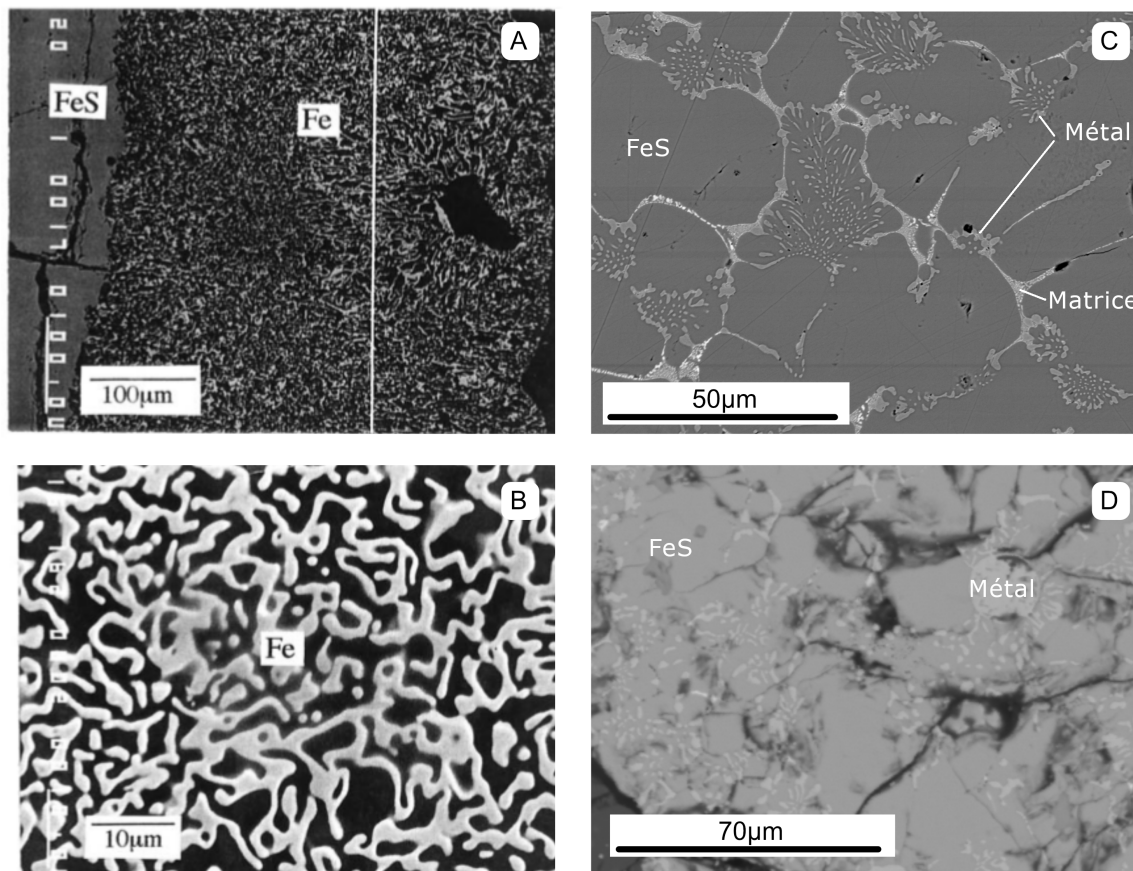


Figure 7.31: Images BSE montrant des textures dendritiques de fer dans des sulfures de fer évaporés: A. et B. images de Tachibana (1989), C. image du témoin de FeS dopé en terres rares à 1400C, D. image d'une expérience de Hvittis + FeS à 1300C

des spectres de terres rares indique donc qu'une ou plusieurs autres phases sont impliquées dans le bilan total de terres rares. La deuxième phase qui contient principalement des terres rares dans la partie solide est la matrice silicatée. Or, d'après Lodders et Fegley (1993) l'évaporation d'oxydes de terres rares depuis un silicate nécessite des conditions qui sont beaucoup plus oxydantes que celles des expériences. De plus, l'attaque à l'acide nitrique dilué n'est pas efficace sur les parties silicatées, cela implique que les terres rares se sont, soit dégazées sous une autre forme, soit dégazées depuis une autre phase. Zhang (1991) discute de la stabilité des sulfures de terres rares (Yb, Eu et Sm principalement) lors de leur synthèse. Comme évoqué dans le Chapitre 1, mais aussi dans cette étude de Zhang (1991), les éléments qui sont les plus stables en tant que monosulfures sont ceux qui sont le plus facilement divalents, dans les conditions de nos expériences il s'agit donc de Sm, Eu et Yb. A l'inverse les autres terres rares sont plutôt stables sous forme de sesquisulfures. Une des méthodes couramment utilisées pour la synthèse de sesquisulfures de terres rares est la réaction d'un gaz chargé en soufre avec des oxydes de terres rares. Or dans le cadre de nos expériences, la concentration en S du liquide silicaté est d'environ 5% dans le cadre des expériences à 1400°C alors qu'elle est à moins de 1% dans le cadre des expériences à 1300°C. De plus les expériences plus chaudes sont constamment plus réductrices que les expériences plus froides. Cela signifie que pour ces expériences le liquide silicaté a été sulfurisé par le gaz enrichi en soufre par l'évaporation de sulfures de fer. Ainsi, les terres rares présentes dans le liquide silicaté peuvent s'évaporer sous forme de sesquisulfures de terres rares depuis ce liquide silicaté. Les expériences à 1400°C témoignent donc d'une évaporation plus complète de la partie solide et donc plus représentative de l'abondance relative moyenne de terres rares dans le matériel de départ.

Rôle de la fugacité d'oxygène sur la composition des dépôts:

Dans la section précédente nous avons évoqué comment les terres rares les plus aptes à former des monosulfures étaient les plus volatils dans les expériences. Cette capacité à former des monosulfures est une conséquence directe de la configuration électronique des lanthanides en question et de leur changement d'état de valence. Dans les conditions de fugacité d'oxygène qui correspondent à nos expériences nous avons démontré la présence de Sm, Eu et Yb en valence 2+ ce qui est donc probablement à l'origine des anomalies.

Afin de discuter de l'effet de la fugacité d'oxygène sur la composition des dépôts et principalement sur les anomalies nous avons considéré deux paramètres.

Premièrement nous avons considéré les informations discutées précédemment d'après la fugacité d'oxygène. En effet, nous avons mis en avant que les expériences les plus chaudes, pour celles de Hvittis + FeS, étaient celles qui présentaient les spectres les moins fractionnés. Bien que cela soit probablement en lien avec la température, nous avons mis en avant la relation entre ces observations et la quantité de soufre dans le liquide silicaté. Les expériences les plus chaudes présentées ici sont aussi les plus réductrices des expériences de Hvittis + FeS. Dans son étude thermodynamique sur la volatilité des terres rares dans des conditions de basse f_{O_2} , Lodders et Fegley (1993) montre que, dans des conditions solaires, la vapeur va être plus riche en LREE par rapport aux HREE. Il est calculé que cette tendance s'atténue dans des conditions plus réductrices. Dans la nébuleuse solaire, les conditions les plus oxydantes correspondent à la zone de stabilité préférentielle des FeS par rapport aux autres sulfures, comme en témoigne la minéralogie des météorites formées dans ces conditions. Ainsi, ce n'est peut être pas l'effet de l'évaporation du FeS seul qui est observé, mais plutôt le fractionnement des terres rares dans la phase vapeur qui varie selon les conditions redox.

Ensuite nous avons estimé l'intensité des anomalies d'une manière similaire à celle utilisée sur la partie solide. Il nous a d'abord fallu déterminer des valeurs de « facteur d'évaporation idéal » qui sont les facteurs d'évaporation que nous aurions mesurés si tous les lanthanides s'évaporaient sous la même forme. Etant donné la nature des phases l'application du « lattice strain model » n'est pas adaptée à ces calculs. Nous avons simplement déterminé des valeurs de $fevap^*$ en interpolant les données sur les éléments qui ne présentent pas d'anomalies. Les rapports $fevap/fevap^*$ ont été calculés et sont représentés dans les figures 7.32 et 7.33 en fonction de la fO_2 pour les expériences complexes avec CaS et les expériences complexes avec FeS, respectivement.

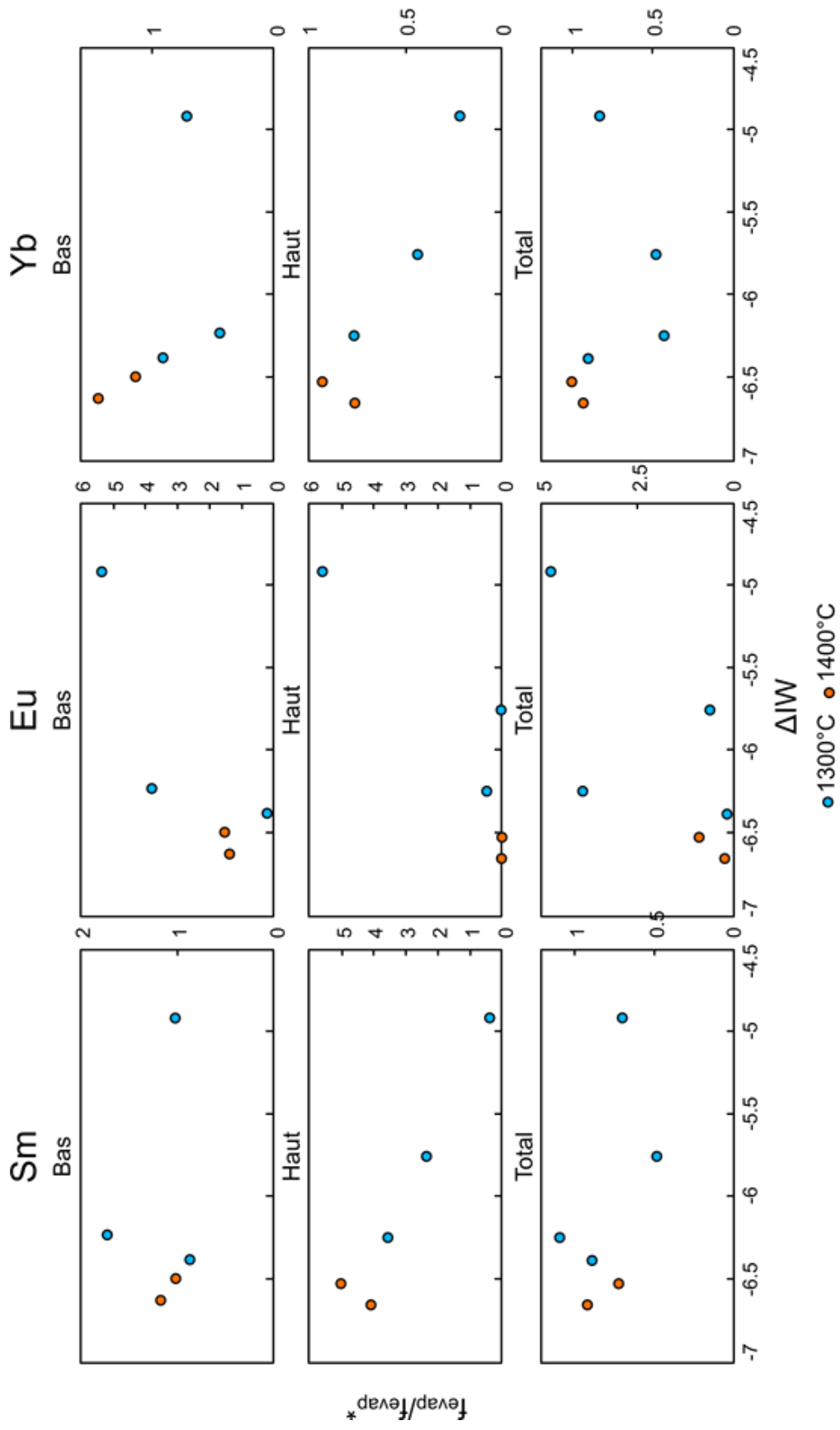


Figure 7.32: $\frac{f_{vap}}{f_{vap}^{ideal}}$ en fonction de la fugacité d'oxygène exprimée en ΔIW pour Sm, Eu et Yb dans les expériences avec CaS; les figures sont classées selon la position des dépôts correspondants dans le tube

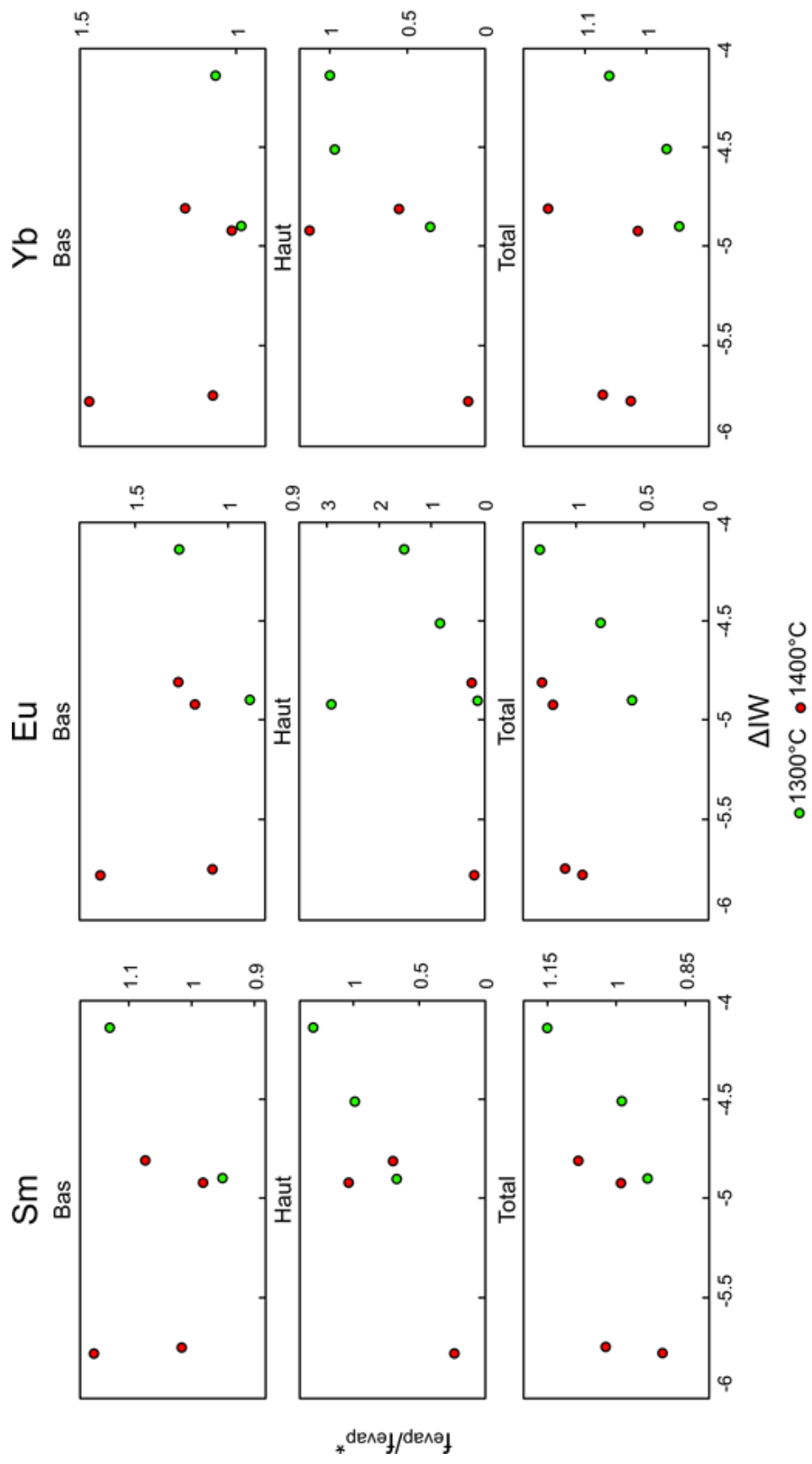


Figure 7.33: $\frac{f_{vap}}{f_{vap}^{ideal}}$ en fonction de la fugacité d'oxygène exprimée en ΔIW pour Sm, Eu et Yb dans les expériences avec FeS; les figures sont classées selon la position des dépôts correspondants dans le tube

Dans l'ensemble il ne semble pas y avoir de systématique pour le bas des tubes, ce qui semble normal si on considère que la majorité de l'anomalie est noyée dans la masse de terres rares qui sont déposées en bas des tubes. A l'inverse pour le haut des tubes pour les deux types d'expériences il y a une logique dans l'évolution du $f_{\text{evap}}/f_{\text{evap}}^*$ pour Sm et Yb mais c'est beaucoup moins évident pour Eu. Cette systématique n'est pas visible sur les spectres du tube total qui sont très influencés par les abondances en bas des tubes. Pour les expériences avec CaS, pour le haut des tubes, les anomalies décroissent quand la fugacité d'oxygène augmente, ce qui est attendu si on considère que le dépôt est composé de sulfure. Au contraire pour les expériences avec FeS, pour le haut des tubes, les anomalies croissent avec la f_{O_2} . Cela peut soulever la question de la nature du dépôt même s'il est plus raisonnable de considérer que ces calculs d'anomalies de facteur d'évaporation sont biaisés par les accumulations d'erreurs et par la faible quantité de données pour chaque composition et chaque température.

Implication sur le comportement des terres rares dans la nébuleuse:

Dans cette partie nous allons considérer dans quelles conditions sont produits les spectres de terres rares observés dans les chondrites naturelles par condensation. L'étude thermodynamique de référence sur la volatilité des lanthanides dans des conditions réductrices est celle de Lodders et Fegley (1993) présentée au début de ce Chapitre. Elle prévoyait par le calcul 5 formes de spectres de CaS par condensation dans des conditions réductrices :

1. Des spectres plats appauvris en Eu et Yb, produits en retirant une oldhamite à l'équilibre avec le gaz à haute température (vers 1378 K, température de condensation des oldhamites, voir figure 7.34).
2. Des spectres plats appauvris simplement en Yb, produits en retirant une oldhamite à l'équilibre avec le gaz à haute température, mais légèrement moins chaud que pour (1.).
3. Des spectres plats sans anomalies. Ils correspondent à l'équilibre avec un gaz à plus basse température, où toutes les terres rares ont condensé.

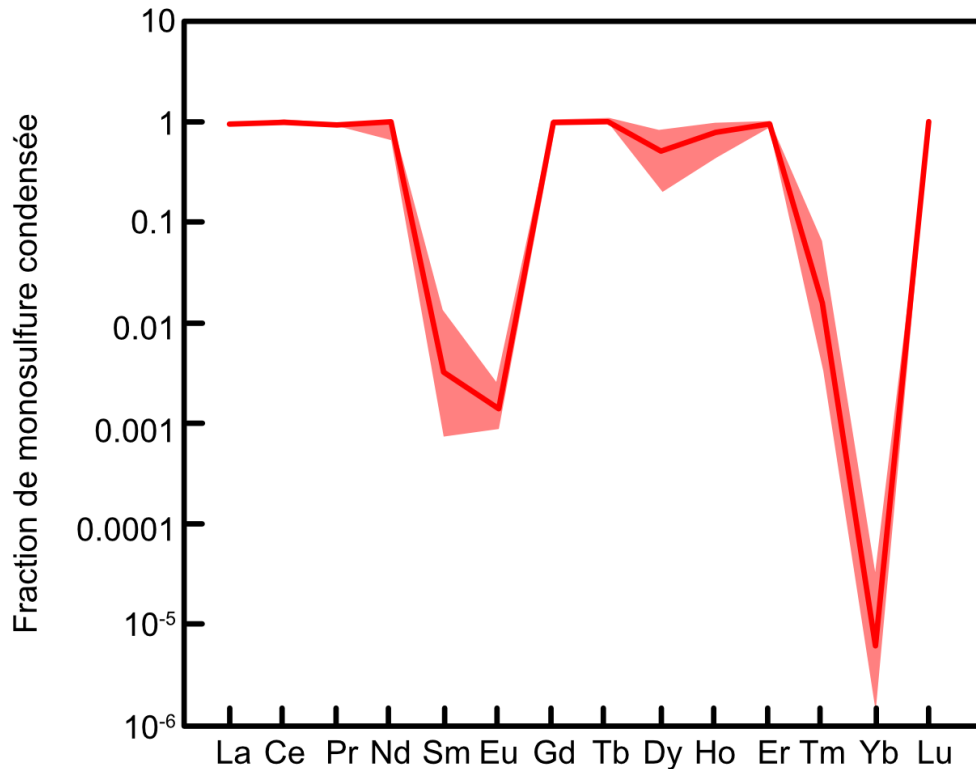


Figure 7.34: Fraction de terres rares dont la condensation est prédite dans les oldhamites 0.1° sous le point de condensation des CaS à 10^{-3} bar et $C/O=1.2$, d'après Lodders et Fegley (1993)

4. et 5. Des spectres plats enrichis en Yb (4.) ou en Eu et Yb (5.) complémentaires des spectres (1.) et (2.).

Comme discuté précédemment on s'attend à ce que les terres rares soient présentes dans la phase vapeur soit sous forme de sulfures soit sous forme élémentaire et ce peu importe la nature de la poudre de départ. Ainsi, peu importe la phase hôte depuis laquelle elles s'évaporent, les terres rares sont susceptibles de condenser dans d'autres phases. Mis dans le contexte de la nébuleuse solaire il n'est pas impossible d'imaginer un gaz chargé en soufre et en terres rares suite à la volatilisation de matériel oxydant riche en FeS qui réagisse avec un gaz ou un liquide calcique pour former des CaS dont les premiers condensats seraient riches en terres rares.

Dans nos expériences nous observons donc plusieurs formes de spectres de terres rares

dans les condensats :

1. Des spectres plats appauvris en Eu et Yb que l'on retrouve en bas des tubes. Ils sont produits par la condensation directe des terres rares les moins volatils en bas du tube. Ce qui donne un spectre auquel on a retiré un gaz enrichi en Eu et Yb.
2. Des spectres plats sans anomalies. Ils correspondent à certains spectres du milieu du tube. C'est aussi la forme des spectres globaux des expériences avec de la poudre de H_vittis + FeS à 1400°C.
3. Des spectres plats enrichis en Eu et Yb que l'on retrouve en haut des tubes. Ils sont produits par la condensation du gaz qui n'a pas condensé en bas du tube.
4. Des spectres plats enrichis en Sm et appauvris en Eu et Yb que l'on retrouve au milieu des tubes. Ils sont produits par la condensation partielle du gaz qui n'a pas condensé en bas du tube. Une partie de ce gaz condense pour donner ces spectres et l'autre partie qui ne condense pas entraîne Eu et Yb vers la zone froide du tube.
5. et 6. Des spectres semblables aux spectres (1.) et (3.) mais avec des légères anomalies en Sm dans le même sens que les anomalies en Eu et Yb.

Pour toutes ces formes de spectres on observe des spectres correspondants mais enrichis en terres rares légères pour ceux qui portent des anomalies positives en Eu et Yb et appauvris en terres rares légères pour ceux qui portent des anomalies négatives en Eu et Yb.

Beaucoup de formes de spectres sont communes ou assez proches de celles du modèle de Lodders et Fegley (1993) qui trouvent aussi leurs équivalents parmi les spectres naturels dans les milieux oxydants. La figure 7.35 compare les formes de spectres obtenues dans cette étude à des spectres d'abondances de terres rares dans des CaS de météorites naturelles normalisés aux Cl. Globalement, les mêmes formes de spectres sont observées dans les chondrites naturelles et dans nos expériences. Certains CaS naturels présentent des spectres plats avec des anomalies positives en Eu et Yb ensemble et, dans une moindre mesure Sm et certains CaS naturels présentent des spectres plats sans anomalies. Néanmoins il n'y a aucun spectre avec des anomalies négatives en Eu et Yb parmi les météorites naturelles et aucun spectre avec uniquement une anomalie en Eu dans les

condensats expérimentaux. La différence de volatilité entre l'Eu et l'Yb est assez faible, l'Yb étant, d'après Lodders et Fegley (1993) légèrement plus volatil que l'Eu. Le fait que ces spectres ne soient pas décrits dans les expériences ne veut pas dire qu'ils n'existent pas à une certaine hauteur dans le tube. En effet, compte tenu de la très faible différence entre les températures de condensation de ces deux éléments il est possible qu'un découpage des tubes en fragments de 2cm dans nos expériences soit beaucoup trop grossier pour échantillonner la zone où l'Eu se dépose mais pas encore l'Yb. Il est aussi possible que, sous l'effet des turbulences dans le tube l'Eu et l'Yb soient forcés de se déposer au même endroit alors qu'un système plus calme aurait fractionné ces terres rares.

D'après Lodders et Fegley (1993), les terres rares, à l'exception de Sm, Eu, Tm et Yb dans ces conditions, se condensent très rapidement lorsque les CaS se forment. Plus la température diminue plus les condensats vont se concentrer en ces quatre terres rares jusqu'à obtenir un spectre plat lorsque tout est condensé. Si les condensats sont cumulatifs alors le produit final aura la même abondance relative de terres rares que le gaz à l'origine. Mais, à l'inverse, si les condensats sont progressivement retirés du gaz ils enregistreront la composition complémentaire du gaz avec lequel ils seront à l'équilibre. De cette manière, les spectres avec des anomalies négatives sont les spectres les plus primitifs qui correspondent à des condensats de plus haute température qui ont été retirés du gaz avec lequel ils étaient à l'équilibre tandis que les spectres avec des anomalies positives correspondent à des condensats plus tardifs produits par le gaz résiduel. Les spectres plats sans anomalies sont soit des spectres intermédiaires de moyenne température, issus de la condensation d'un gaz enrichi en terres rares plus volatils mais dont la condensation ne se fait pas encore ou bien des spectres très tardifs de basse température produits d'un gaz qui a intégralement condensé. En considérant, d'après Lodders, qu'à 1378.6 K, 0.1 K sous le point de condensation des oldhamites, les terres rares condensées dans les premiers CaS sont enrichies à hauteur de 22000 fois les abondances dans la C.I, alors les premiers condensats seront très enrichis en terres rares sauf Sm, Eu, Tm et Yb. La température nécessaire pour condenser toutes les terres rares (sauf Yb), d'après Lodders et Fegley (1993), est plus élevée que celle pour condenser l'intégralité du Ca de la vapeur sous forme de CaS. Ainsi, même la condensation du gaz résiduel dans des oldhamites peut donner des abondances de terres rares très élevées.

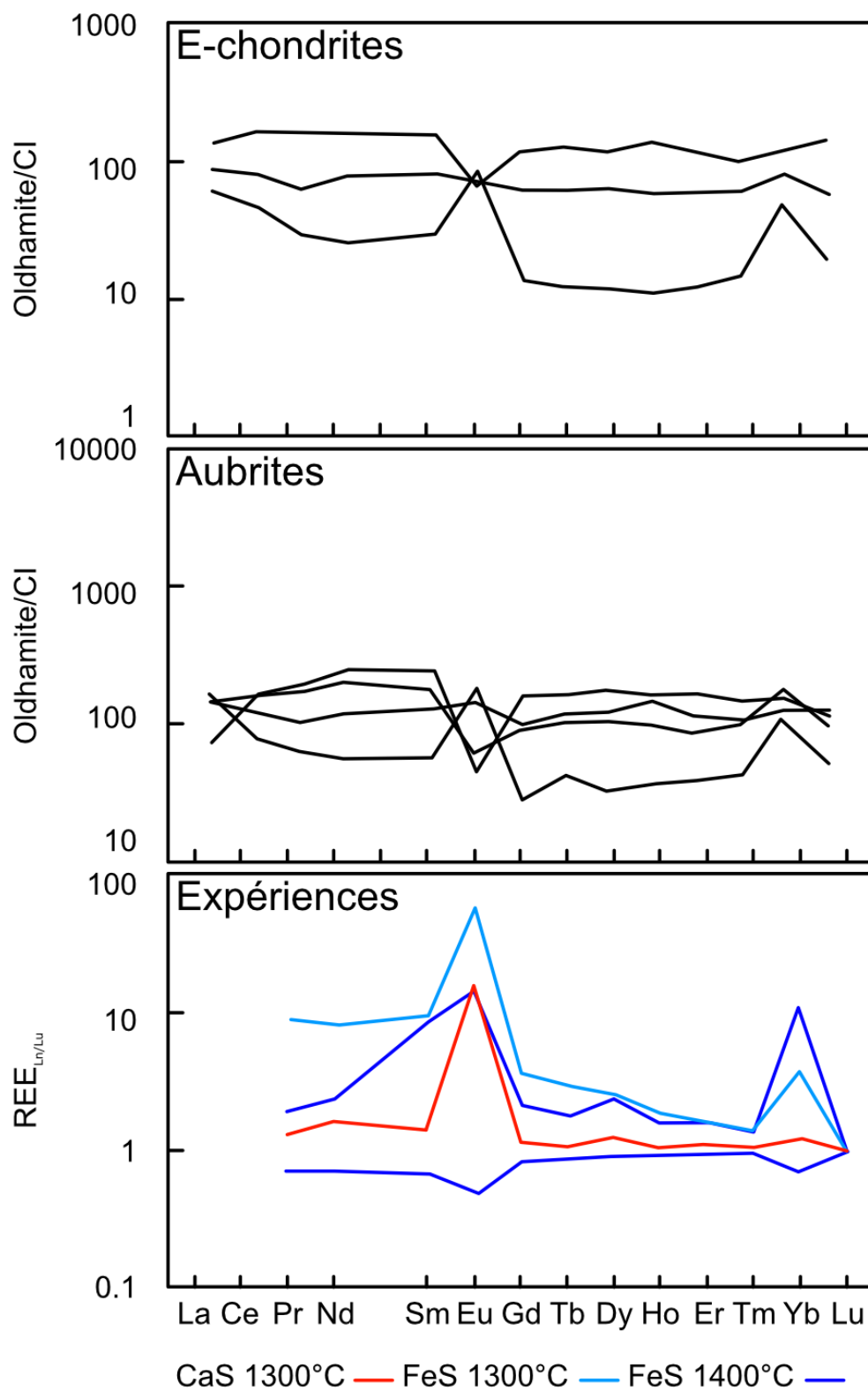


Figure 7.35: Spectres d'abondances de terres rares normalisées à la CI dans des oldhamites naturelles de chondrite à enstatite et d'aubrites comparés aux abondances relatives de terres rares dans les condensats des expériences de cette étude (Larimer et Ganapathy, 1987; Floss et Crozaz, 1993; Wheelock et al., 1994; Floss et al., 2003; Gannoun et al., 2011)

Ainsi, la comparaison entre les spectres de REE obtenus dans cette étude et les spectres de terres rares observés dans les oldhamites naturelles montrent que tous les spectres naturels peuvent être expliqués par l'évaporation et la condensation de terres rares dans des conditions réductrices. Les deux phénomènes sont nécessaires afin d'expliquer certains enrichissements en terres rares légères qui ont été observés. Bien que certains spectres naturels n'aient pas été reproduits dans ces expériences il est possible que ce soit dû à un biais expérimental. Il est aussi possible que les spectres primitifs issus de l'évaporation, dont nous avons réussi à reproduire la forme dans notre étude, puissent connaître une histoire magmatique plus tardive qui altère leur chimie, comme discuté plus en détail dans Ingrao et al. (2019).

Chapitre 8

Conclusion

Le travail réalisé au cours de cette thèse avait pour but d'apporter un élément de réponse à la vaste problématique du comportement des terres rares dans la nébuleuse solaire primitive. L'objectif était de discuter, par l'expérience, des modèles thermodynamiques qui essaient d'expliquer les abondances de terres rares dans les chondrite à enstatite naturelles. Pour répondre à cette question nous avons préparé une importante quantité d'expériences de fusion et d'évaporation (plus de 80). Les expériences ont été réalisées sous vide et dans des conditions de fugacité d'oxygène contraintes en partie par l'utilisation d'un creuset en graphite.

Nous avons travaillé sur du matériel chondritique naturel (chondrite Hvittis) dopé en terres rares et étudié pur ou mélangé à des poudres de sulfures (de calcium ou de fer) et sur du matériel synthétique de composition connue : verre silicaté ou sulfures, dopés en terres rares. Un spectre complet d'expériences à deux températures (1300 et 1400°C) et plusieurs durées (généralement de 1 à une centaine d'heures) a été couvert pour chaque composition.

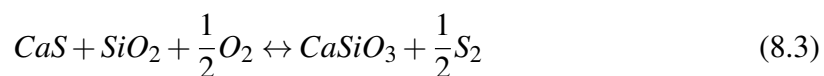
La fugacité d'oxygène a été estimée à partir de l'équilibre:



La fugacité de soufre a été estimée pour les expériences avec des poudres de Hvittis ou de Hvittis + FeS à partir de l'équilibre:



La fugacité de soufre a été estimée pour les expériences avec des poudres de Hvittis + CaS à partir de l'équilibre:



Ces calculs confirment que la fO_2 très basse de la formation des chondrites à enstatite est reproduite dans les expériences et que les fS_2 sont plus importantes dans les expériences porteuses de FeS. Sur les parties solides, après les expériences, nous avons pu fournir une base de données de partages sulfure/verre silicaté et enstatite/verre silicaté dans les systèmes en question. Les premiers diagrammes de partage sulfure/verre silicaté concernant toutes les terres rares dans de telles expériences ont été obtenus

Cette partie du travail nous a permis de mieux cerner le comportement des REE dans des processus ignés simples. En compilant nos données avec celles de la littérature nous avons considéré l'évolution du partage des terres rares selon les conditions redox. En effet, les données de partage sulfure/verre silicaté et enstatite/verre silicaté montrent que le partage des éléments multivalents est influencé par les conditions redox. A partir du « Lattice strain model » de Blundy et Wood (2003), ou d'interpolation des données de partages qui ont été mesurées, nous avons estimé les coefficients de partage idéaux, D^* , qui correspondent aux coefficients de partage des différentes terres rares si elles étaient en valence 3+. D'après la littérature, Eu, Yb et Sm sont les trois premiers éléments susceptibles de changer de valence lorsque les conditions deviennent plus réductrices. Nous avons estimé modélisé l'intensité des anomalies dans les coefficients de partage à l'aide du rapport D/D^* . Nos estimations dans les sulfures de calcium et de fer montrent que les anomalies positives en Eu, Yb et Sm sont plus élevées dans des conditions plus réductrices. Pour les enstatites les anomalies sont négatives et sont aussi plus fortes lorsque les conditions deviennent plus réductrices ce qui est compatible avec un changement de valence de ces trois éléments. Ce comportement a déjà été mis en avant pour l'euporium par Papike (2005). Deux études XANES sur nos échantillon ont permis de mettre en avant, pour la première fois, la présence de Yb^{2+} et Sm^{2+} ensemble dans les

systèmes sulfures/silicates en plus des formes habituelles Yb^{3+} et Sm^{3+} . Ces observations ont confirmé le partage préférentiel de ces éléments en valence 2+ dans les sulfures.

La présence de dépôt sur les parois des tubes et le gonflement des tubes à leur sortie du four nous ont indiqué la présence d'une phase vapeur et d'un transport de matière de la zone du creuset jusqu'à la paroi du tube. Afin de pouvoir étudier ces dépôts nous avons dû développer une technique de récupération et d'analyse de ceux-ci. Après avoir envisagé des techniques d'extraction mécaniques c'est l'attaque chimique qui a été privilégiée. Les tubes ont été découpés en fragments de 2cm et chaque fragment a été lessivé à l'acide nitrique à 70°C. Certaines portions de ces fragments de tubes ont été analysées au MEB plutôt que d'être lessivés à l'acide. Les analyses au microscope électronique ont montré la présence de phases très variées: sulfures, métaux, silicates... Les solutions de lessivages obtenues ont été analysées à l'ICP-MS en mode solution. Pour chaque solution nous avons déterminé la masse de terres rares présente dans les lessivats. À partir des masses de terres rares dans les poudres de départ nous avons pu calculer des facteurs d'évaporation qui témoignent de la proportion de terres rares qui se sont évaporées depuis la poudre. Les facteurs d'évaporation ont été calculés pour chaque fragment de tube mais aussi pour l'intégralité du tube.

La première information que montrent ces analyses ICP-MS est que l'on a réussi à évaporer des terres rares dans nos expériences. De manière globale, les coefficients d'évaporation sont 100 à 10000 fois plus importants pour les expériences avec des mélanges de poudres de chondrites et de FeS que pour les autres expériences. Les expériences les moins concentrées ont souvent des signaux soit dans le bruit analytique généré par la présence du tube en silice et du creuset en graphite (blanc), soit dans le bruit de fond de la machine. Cette observation témoigne de la difficulté que nous avons éprouvée à obtenir des données sur la présence de terres rares dans la vapeur. Les spectres globaux d'évaporation des terres rares depuis les témoins de sulfures purs dopés en terres rares sont plats et présentent des anomalies en Eu et Yb. Les spectres de terres rares évaporés depuis les verres CMAS dopés en terres rares, à l'échelle de tout le tube, sont plats avec une anomalie positive en Eu, qui témoigne de la volatilité préférentielle de cet élément. Pour les données d'évaporation depuis les expériences de Hvittis + CaS il est très difficile d'établir une systématique étant donné qu'une bonne partie des données

mesurées sont dans le bruit généré par le creuset en graphite et le tube en verre.

L'information principale est qu'à ces températures il est très dur d'évaporer des terres rares depuis un système avec des oldhamites riches en terres rares. A l'inverse, pour les expériences avec Hvittis + FeS on met en avant deux systématiques sous l'effet de la température. A basse température (1300°C) c'est plutôt un gaz plus riche en Eu, Sm et Yb et en terres rares légères par rapport aux autres terres rares qui va se dégazer. A plus haute température (1400°C) et dans des conditions plus réductrices c'est un gaz aussi abondant en toutes les terres rares qui va condenser sur les parois des tubes.

Nous avons estimé comment la fugacité d'oxygène, calculée à partir de la composition des parties solides dans les creusets, influençait l'évaporation des terres rares. Compte tenu des incertitudes sur les calculs de facteurs d'évaporation globaux l'information est assez complexe à interpréter et mérite un peu plus d'attention.

Pour finir nous avons aussi regardé les effets de la température sur la condensation des terres rares. En effet, compte tenu du gradient dans le four, chaque fragment de tube correspond à une température particulière. Dans nos expériences différents mécanismes de condensations sont à l'œuvre. Une partie des terres rares condensent pendant les expériences ce qui crée un fractionnement entre les plus volatils en haut des tubes et les moins volatils en bas des tubes. Ensuite, à la trempe, toutes les terres rares restantes sont condensées dans le gaz et retombent, par gravité en bas des tubes. Cette dissymétrie a rendu les données assez complexes à interpréter dans un premier temps. Mais l'information qui ressort généralement est que l'Eu et l'Yb, et dans une moindre mesure le Sm, ne se déposent pas en bas des tubes mais plutôt en haut des tubes. Ces observations sont en accord avec la littérature qui prévoit que Sm, Eu et Yb sont les terres rares les plus volatils dans des conditions réductrices. Ici ces expériences ont été appliquées à la compréhension du comportement des terres rares dans la nébuleuse solaire primitive dans des conditions réductrices. Mise en commun avec les études thermodynamiques de la littérature, notamment celle de Lodders et Fegley (1993) nous arrivons à reproduire les spectres de terres rares dans les oldhamites des chondrites à enstatite naturelles. Les abondances élevées dans les oldhamites naturelles sont totalement compatibles avec une formation des sulfures de calcium par condensation à la manière des hibonites réfractaires dans le matériel plus oxydé.

Au-delà des données et de l'étude réalisée sur le comportement des terres rares dans nos expériences, l'un des succès de ce projet de thèse a été le développement de la méthode d'évaporation/condensation et d'analyse des tubes associés. Bien que certaines incertitudes persistent quant aux données issues de l'analyse des condensats, cette étude a permis d'obtenir les premiers spectres de partage expérimentaux de terres rares entre la vapeur et résidu solide dans ces conditions. Afin de poursuivre ce travail il faut envisager un développement plus poussé de la technique expérimentale et analytique qui a été utilisée dans ces expériences. En imaginant des systèmes plus longs et dont le gradient thermique est mieux contraint ou bien des systèmes permettant l'analyse directe du gaz, à la manière d'une cellule de Knudsen, nous pensons qu'il est possible d'éclaircir les incertitudes qui persistent sur les informations apportées par nos données. De telles expériences permettraient par exemple d'avoir des connaissances plus précises sur les phases qui sont présentes dans la phase vapeur ou bien d'avoir accès à des données plus exploitables d'un point de vue quantitatif.

Durant ce travail de thèse nous avons donc aussi envisagé d'appliquer cette technique expérimentale à d'autres systèmes et à d'autres problématiques. Ainsi quelques expériences préliminaires ont déjà été réalisées afin de mieux cerner le comportement du soufre lors de l'évaporation de la troilite. L'objectif de ce projet étant, sur le plus long terme, de discuter des anomalies isotopiques du soufre dans les sols lunaires (McEwing et al., 1980, 1983). Une autre application possible pour ces expériences est l'application au contexte volcanique. La problématique du comportement des métaux lourds lors du dégazage volcanique était imaginée comme pouvant intégrer le projet de thèse à ses débuts. En effet, les bilans en éléments en traces des panaches de certains volcans présentent des quantités inattendues de métaux lourds, notamment de lanthanides (Moune et al., 2010). La mobilité des métaux lourds dans des liquides silicatés et une application au dégazage volcanique a déjà été étudiée expérimentalement dans la littérature (MacKenzie et Canil, 2008) mais aucune étude complète de volatilité des métaux lourds dans ces conditions n'a encore été faite. Ce sujet est un sujet de recherche actuel (Scholtysik et Canil; 2018). Compte tenu des résultats obtenus dans les conditions de nébuleuse il est totalement envisageable d'appliquer notre technique expérimentale à du matériel volcanique dans des conditions plus oxydantes.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

1. Bonnot-Courtois C. 1981. Distribution des terres rares dans les depots hydrothermaux de la zone FAMOUS et des galapagos — Comparaison avec les sediments metalliferes. *Marine Geology*. 391-2:1-14.
2. Anders E. 1971. How well do we know “Cosmic” abundances?. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.355:516-522.
3. Anders E. Grevesse N. 1989 Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.531:197-214.
4. Asahara Y. Kubo T. Kondo T. 2004. Phase relations of a carbonaceous chondrite at lower mantle conditions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2004.143-144:421-432.
5. Baedecker P. Schaudy R. Elzie J. Wasson J. 1971. Trace element studies of rocks and soils from Oceanus Procellarum and Mare Tranquillitatis. Lunar Science Conference [Internet]. Proceedings of the Lunar Science Conference. vol. 2. p.1037.
6. Barrat J. Zanda B. Bollinger C. Liorzou C. 2011. Trace elements geochemisrty of enstatite chondrites. the so-called "refractory lithophiles" elements. 74th Annual Meteoritical Society Meeting
7. Blundy J. Wood B. 1994. Prediction of crystal–melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature*. 3726505:452-454.
8. Brearley. A. J. and Jones. R. H. 1998. Chondritic meteorites. *Planetary Materials*. Mineralogical Soc America. Washington.
9. Boujibar A. Andrault D. Bolfan-Casanova N. Bouhifd M. Monteux J. 2015. Cosmochemical fractionation by collisional erosion during the Earth’s accretion. *Nature Communications*. 61.
10. Bouvier A. Wadhwa M. 2010. The age of the Solar System redefined by the oldest Pb–Pb age of a meteoritic inclusion. *Nature Geoscience*. 39:637-641.
11. Boyet M. Bouvier A. Frossard P. Hammouda T. Garçon M. Gannoun A. 2018. Enstatite chondrites EL3 as building blocks for the Earth: The debate over the ^{146}Sm – ^{142}Nd systematics. *Earth and Planetary Science Letters*. 488:68-78.

12. Boynton W. 1975 Fractionation in the solar nebula: condensation of yttrium and the rare earth elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 395:569-584.
13. Brett R. Sato M. 1984. Intrinsic oxygen fugacity measurements on seven chondrites, a pallasite, and a tektite and the redox state of meteorite parent bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 481:111-120.
14. Cameron A. 1973. Abundances of the elements in the solar system. *Space Science Reviews*.151.
15. Campbell A. Zanda B. Perron C. Meibom A. Petaev M. 2005. Origin and Thermal History of Fe-Ni Metal in Primitive Chondrites. *Chondrites and the Protoplanetary Disk*. ASP Conference Series. Vol. 341. p 407.
16. Carroll M. Webster J. Chapter 7. SOLUBILITIES OF SULFUR, NOBLE GASES, NITROGEN, CHLORINE, AND FLUORINE IN MAGMAS. *Volatiles in Magmas*. 1994.:231-280.
17. Cartier C. Hammouda T. Doucelance R. Boyet M. Devidal J. Moine B. 2014. Experimental study of trace element partitioning between enstatite and melt in enstatite chondrites at low oxygen fugacities and 5GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.130:167-187.
18. Clayton R. Hinton R. Davis A. 1998. Isotopic Variations in the Rock-Forming Elements in Meteorites. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*.3251587:483-501.
19. Clayton R. 1993. Oxygen Isotopes in Meteorites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 211:115-149.
20. Clesi V. Bouhifd M. Bolfan-Casanova N. Manthilake G. Fabrizio A. Andrault D. 2016. Effect of H₂O on metal-silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Mn and Fe: Implications for the oxidation state of the Earth and Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 192:97-121.
21. Costa G. Jacobson N. Fegley Jr. B. 2017. Vaporization and thermodynamics of forsterite-rich olivine and some implications for silicate atmospheres of hot rocky exoplanets. *Icarus*. 289:42-55.
22. Crozaz G. Lundberg L. 1995. The origin of oldhamite in unequilibrated enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 5918:3817-3831.

23. Dauphas N. 2017. The isotopic nature of the Earth's accreting material through time. *Nature*. 5417638:521-524.
24. Davis A. Grossman L. 1979. Condensation and fractionation of rare earths in the solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 4310:1611-1632.
25. Davis A. Hashimoto A. Clayton R. Mayeda T. 1990. Isotope mass fractionation during evaporation of Mg_2SiO_4 . *Nature*. 3476294:655-658.
26. Davis A. Hashimoto A. Clayton R. Mayeda T. 1995. Isotopic and Chemical Fractionation During Evaporation of $CaTiO_3$. *Lunar and Planetary Science Conference*. volume 26. p. 317.
27. De Maria G. Balducci G. Guido M. Piacente V. 1971. Mass spectrometric investigation of the vaporization process of Apollo 12 lunar samples. *Second Lunar Conference*. M.I.T Press.
28. Dickinson T. Lofgren G. McKay G. 1990. REE partitioning between silicate liquid and immiscible sulfide liquids: the origin of the negative Eu anomaly in aubrite sulfides. *LPSC XXI*.
29. Dickinson T. McKay G. Lofgren G. 1991 *LPSC XXII*.
30. Dickinson T. Lofgren G. McKay G. 1990. Sulfide fractionation on the origin of the negative Eu anomaly in aubrites. *Meteoritical society*.
31. Dickinson T. McCoy T. 1997. Experimental rare-earth-element partitioning in oldhamite: Implications for the igneous origin of aubritic oldhamite. *Meteoritics. Planetary Science*. 323:395-412.
32. Donaldson C. Gibb F. 1979. Changes in sample composition during experiments using the 'wire-loop' technique. *Mineralogical Magazine*. 43325:115-115.
33. Ebel D. Alexander C. 2011. Equilibrium condensation from chondritic porous IDP enriched vapor: Implications for Mercury and enstatite chondrite origins. *Planetary and Space Science*. 5915:1888-1894.
34. Fegley B. Lewis J. 1980. Volatile element chemistry in the solar nebula: Na, K, F, Cl, Br, and P. *Icarus*. 413:439-455.
35. Fegley B. Palme H. 1985. Evidence for oxidizing conditions in the solar nebula from Mo and W depletions in refractory inclusions in carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*. 724:311-326.

36. Fischer-Gödde M. Kleine T. 2017. Ruthenium isotopic evidence for an inner Solar System origin of the late veneer. *Nature*.5417638:525-527.
37. Fitoussi C. Bourdon B. Kleine T. Oberli F. Reynolds B. 2009. Si isotope systematics of meteorites and terrestrial peridotites: implications for Mg/Si fractionation in the solar nebula and for Si in the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters*. 2871-2:77-85.
38. Fitoussi C. Bourdon B. 2012. Silicon Isotope Evidence Against an Enstatite Chondrite Earth. *Science*. 3356075:1477-1480.
39. Fleet M. MacRae N. 1987. Sulfidation of Mg-rich olivine and the stability of niningerite in enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 516:1511-1521.
40. Floss C. Crozaz G. 1993. Heterogeneous REE patterns in oldhamite from aubrites: Their nature and origin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 5716:4039-4057.
41. Floss C. El Goresy A. Zinner E. Kransel G. Rammensee W. Palme H. 1996. Elemental and isotopic fractionations produced through evaporation of the Allende CV chondrite: Implications for the origin of HAL-type hibonite inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 6011:1975-1997.
42. Floss C. Fogel R. Lin Y. Kimura M. 2003. Diopside-bearing EL6 EET 90102: insights from rare earth element distributions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 673:543-555.
43. Gannoun A. Boyet M. El Goresy A. Devouard B. 2011. REE and actinide microdistribution in Sahara 97072 and ALHA77295 EH3 chondrites: A combined cosmochemical and petrologic investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 7511:3269-3289.
44. Garenne A. 2014. Étude de l'altération hydrothermale des chondrites carbonées et implications pour les observations des petits corps. Grenoble: Université de Grenoble.
45. Gibson E. Hubbard N. Wiesmann H. Bansal B. Moore G. 1973. How to lose Rb. K. and change the K/Rb ratio - An experimental study. 4th Lunar Science Conference. United States. p. 1263-1273.
46. Gooding J. Muenow D. 1977. Experimental vaporisation of the Holbrook chondrite. *Meteoritics*. 124:401-408.
47. Grossman L. 1972. Condensation in the primitive solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.365:597-619.

48. Grossman L. Larimer J. 1974. Early chemical history of the solar system. *Reviews of Geophysics*. 121:71.
49. Grossman J. Wasson J. 1985. The origin and history of the metal and sulfide components of chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 494:925-939.
50. Grossman L. Beckett J. Fedkin A. Simon S. Ciesla F. 2008. Redox Conditions in the Solar Nebula: Observational, Experimental, and Theoretical Constraints. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 681:93-140.
51. Grossman L. 2010. Vapor-condensed phase processes in the early solar system. *Meteoritics and Planetary Science*.
52. Gwenzi W. Mangori L. Danha C. Chaukura N. Dunjana N. Sanganyado E. 2018. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of The Total Environment*. 636:299-313.
53. Eugster C. Karrer P. 1957. Taraxanthin und Tarachrom. sowie Beobachtungen über stereoisomere Trollixanthine. *Helvetica Chimica Acta*. 401:69-79.
54. Hashimoto A. Kumazawa M. Onuma N. 1979. Evaporation metamorphism of primitive dust material in the early solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters*. 431:13-21.
55. Hashimoto A. 1983. Evaporation metamorphism in the early solar nebula. Evaporation experiments on the melt FeO-MgO-SiO₂-CaO-Al₂O₃ and chemical fractionations of primitive materials. *GEOCHEMICAL JOURNAL*. 173:111-145.
56. Hashimoto A. 1990. Evaporation kinetics of forsterite and implications for the early solar nebula. *Nature*. 3476288:53-55.
57. Hastie J. Bonnell D. Schenck P. 2000. Development and application of very high temperature mass spectrometry. Vapor pressure determinations over liquid refractories. *Pure and Applied Chemistry*. 7211:2111-2126.
58. Huebner J. 1977. Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures. In: *Research techniques for high pressure and high temperature*. G.C.Ulmer.

59. Humayun M. Clayton R. 1995. Potassium isotope cosmochemistry: Genetic implications of volatile element depletion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 5910:2131-2148.
60. Hutchison R. *Meteorites*. Cambridge. UK: Cambridge University Press. 2004.
61. Ingrao N. Hammouda T. Boyet M. Gaborieau M. Moine B. Vlastelic I et al. 2019. Rare earth element partitioning between sulphides and melt: Evidence for Yb^{2+} and Sm^{2+} in EH chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 265:182-197.
62. Jacquet E. Alard O. Gounelle M. 2015. The formation conditions of enstatite chondrites: Insights from trace element geochemistry of olivine-bearing chondrules in Sahara 97096 EH3. *Meteoritics. Planetary Science*. 509:1624-1642.
63. Javoy M. 1995. The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophysical Research Letters*. 2216:2219-2222.
64. Javoy M. Pineau F. Demaiffe D. 1984. Nitrogen and carbon isotopic composition in the diamonds of Mbuji Mayi Zaïre. *Earth and Planetary Science Letters*. 683:399-412.
65. Javoy M. 1999. Chemical earth models *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*. 3298:537-555.
66. Javoy M. 2005. Where do the oceans come from?. *Comptes Rendus Geoscience*. 3371-2:139-158.
67. Javoy M. Pineau F. 1983. Stable isotope constraints on a model Earth from a study of Mantle Nitrogen. *Meteoritical society*.
68. Javoy M. Kaminski E. Guyot F. Andraut D. Sanloup C. Moreira M et al. 2010. The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters*. 2933-4:259-268.
69. Jones J. Boynton V. 1983. Experimental Geochemistry in very reducing systems: Extreme REE fractionation by immiscible sulfide liquids. *LUNAR AND PLANETARY SCIENCE XIV. NASA*. 353-354.
70. Kornacki A. Fegley B. 1986. Fractionated Lithophile and Siderophile Refractory Trace-Element Patterns in CAI's: Implications for Grain Transport in the Solar Nebula. *Meteoritics*. Vol. 21. p.422.

71. Kreuzberger M. Drake M. Jones J. 1986. Origin of the Earth's moon: Constraints from alkali volatile trace elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.501:91-98.
72. Krot A. Keil K. Scott E. Goodrich C. Weisberg M. 2003. Classification of Meteorites. *Treatise on Geochemistry*.:1-52.
73. Kurat G. Zinner E. Brandstätter F. 1992. An Ion Microprobe Study of a Unique Oldhamite-Pyroxenite Fragment from the Bustee Aubrite. *Meteoritics*. vol. 27. no. 3. p. 246.
74. Larimer J. 1967. Chemical fractionations in meteorites—I. Condensation of the elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.318:1215-1238.
75. Larimer J. 1968. An experimental investigation of oldhamite. CaS. and the petrologic significance of oldhamite in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.329:965-982.
76. Larimer J. 1973. Chemistry of the solar nebula. *Space Science Reviews*. 151.
77. Larimer J. Buseck P. 1974. Equilibration temperatures in enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.383:471-477.
78. Larimer J. Ganapathy R.1987. The trace element chemistry of CaS in enstatite chondrites and some implications regarding its origin. *Earth and Planetary Science Letters*.842-3:123-134.
79. Lauretta D. Kremser D. Fegley, Jr. B. 1996. The Rate of Iron Sulfide Formation in the Solar Nebula. *Icarus*.1222:288-315.
80. Lehner S. Petaev M. Zolotov M. Buseck P. 2013. Formation of niningerite by silicate sulfidation in EH3 enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*..101:34-56.
81. Lehner S. McDonough W. Németh P. 2014. EH3 matrix mineralogy with major and trace element composition compared to chondrules. *Meteoritics. Planetary Science*. 4912:2219-2240.
82. Lipin B. McKay G. 1991. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Boston: De Gruyter. Inc.
83. Lodders K. and Fegley B. J. 1993. Lanthanide and actinide chemistry at high C / O ratios in the solar nebula. *Earth Planet. Sci. Lett*. 117. 125–145.

84. Lodders K. and Palme H. 1989. Europium anomaly produced by sulfide separation and implications for the formation of Enstatite Achondrites. *Lunar Planet. Inst.* 712. 133–134.
85. Lodders K. and Palme H. 1990. Fractionation of REE during Aubrite formation: the influence of FeS and CaS. *Lunar Planet. Sci.* XXI. 710–711.
86. Lodders K. 1992. Lanthanide and Actinide condensation into oldhamite under reducing conditions. *Lunar Planet. Inst.* 23. 797–798.
87. Lodders K. 1996.a. An experimental and theoretical study of rare earth-element partitioning between sulfides FeS, CaS and silicate and applications to enstatite achondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* 31. 749–766.
88. Lodders K. 1996.b. Oldhamite in enstatite achondrites Aubrites. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites* 9. 127–142.
89. Lodders K. 2003. Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements. *The Astrophysical Journal*. 591:1220-1247.
90. Lord H. 1965. Molecular equilibria and condensation in a solar nebula and cool stellar atmospheres. *Icarus*. 43:279-288.
91. Lusby D. Scott E. Keil K. 1987. Ubiquitous high-FeO silicates in enstatite chondrites. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 92B4:E679-E695.
92. Macris CA. Badro J. Eiler J. Stolper E.M. 2016 High Temperature. Controlled-Atmosphere Aerodynamic Levitation Experiments with Applications in Planetary Science. AGU Fall Meet Abs P22A07.
93. Masuda A. Tanaka T. 1979. Experimental studies on behaviors of major and minor lithophile elements in vaporization under evacuated condition. *Meteoritics* 14:13-28.
94. McCoy T. Dickinson T. Lofgren G. 1999. Partial melting of the Indarch EH4 meteorite: A textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteoritics. Planetary Science*. 345:735-746. McCoy T. Keil K. Muenow D. Wilson L. 1997. Partial melting and melt migration in the acapulcoite-lodranite parent body. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 613:639-650.
95. McDonough W. Sun S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*. 1203-4:223-253.

96. McEwing C. Thode H. Rees C. 1980. Sulphur isotope effects in the dissociation and evaporation of troilite: A possible mechanism for ^{34}S enrichment in lunar soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 444:565-571.
97. McEwing C. Rees C. Thode H. 1983. Sulphur isotope effects in the high temperature oxidation of troilite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 4711:2059-2061.
98. MacKenzie J. Canil D. 2008. Volatile heavy metal mobility in silicate liquids: Implications for volcanic degassing and eruption prediction. *Earth and Planetary Science Letters*. 2693-4:488-496.
99. Meisel T. Walker R. Morgan J. 1996. The osmium isotopic composition of the Earth's primitive upper mantle. *Nature*. 3836600:517-520.
100. Mendybaev R. Richter F. Georg R. Janney P. Spicuzza M. Davis A et al. 2013. Experimental evaporation of Mg- and Si-rich melts: Implications for the origin and evolution of FUN CAIs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 123:368-384.
101. Moune S. Gauthier P. Delmelle P. 2010. Trace elements in the particulate phase of the plume of Masaya Volcano, Nicaragua. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 1933-4:232-244.
102. Nagahara H. Kushiro I. Mysen B. Meri H. 1988. Experimental vaporization and condensation of olivine solid solution. *Nature*. 3316156:516-518.
103. Mysen B. O. Kushiro I. 1988. Condensation, evaporation, melting, and crystallization in the primitive solar nebula: experimental data in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2$ to 1.0×10^{-9} bar and 1870°C with variable oxygen fugacity. *Am. Mineral*. Vol. 73, No. 1 - 2, p.1- 19
104. Nagahara H. Ozawa K. 1994. Vaporization rate of forsterite in hydrogen gas. *Meteoritics*. 29:508-509
105. Nagahara H. Ozawa K. 1996. Evaporation of forsterite in H_2 gas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 608:1445-1459.
106. Nagahara H. Ozawa K. 2000. Isotopic fractionation as a probe of heating processes in the solar nebula. *Chemical Geology*. 1691-2:45-68.
107. Nagahara H. 2018. Kinetics of gas-solid reactions in the solar system and beyond. *Rev Mineral Geochem*.

108. Ozawa K. Nagahara H. 2000. Kinetics of diffusion-controlled evaporation of Fe-Mg olivine: experimental study and implication for stability of Fe-rich olivine in the solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 645:939-955.
109. Norris C. Wood B. 2017. Earth's volatile contents established by melting and vaporization. *Nature*. 5497673:507-510.
110. Notsu K. Onuma N. Nishida N. Nagasawa H. 1978. High temperature heating of the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 426:903-907.
111. O'Hara M. Biggar G. Richardson S. 1970. Experimental Petrology of Lunar Material: the Nature of Mascons, Seas, and the Lunar Interior. *Science*. 1673918:605-607.
112. Owen T. Bar-Nun A. 1995. Comets, Impacts, and Atmospheres. *Icarus*. 1162:215-226.
113. Pack A. Kremer K. Albrecht N. Simon K. Kronz A. 2010. Description of an aerodynamic levitation apparatus with applications in Earth sciences. *Geochemical Transactions*.111.
114. Palme H. Fegley B. 1990. High-temperature condensation of iron-rich olivine in the solar nebula. *Earth and Planetary Science Letters*. 1012-4:180-195.
115. Palme H. Jones A. 2005. Solar system abundances of the elements. *Meteorites, Comets and Planets: Treatise on Geochemistry, Volume 1*. Elsevier. p. 41-60.
116. Papike J. 2005. Comparative planetary mineralogy: Valence state partitioning of Cr, Fe, Ti, and V among crystallographic sites in olivine, pyroxene, and spinel from planetary basalts. *American Mineralogist*. 902-3:277-290.
117. Piani L, Robert F, Beyssac O, Binet L, Bourot-Denise M, Derenne S, et al. 2012. Structure, composition, and location of organic matter in the enstatite chondrite Sahara 97096 EH3. *Meteoritics, Planetary Science*. 471:8-29.
118. L Piani, G Libourel, Y Marrocchi, L Tissandier. 2013. Sulfur and volatile element behavior in enstatite chondrite chondrules. *Meteoritics and Planetary Science Conference*. 76.
119. Piani L, Marrocchi Y, Libourel G, Tissandier L. 2016. Magmatic sulfides in the porphyritic chondrules of EH enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.195:84-99.

120. F. M. Richter and A. M. Davis. 1997. Mass loss kinetics and isotope fractionation of type B CAI melts at 1400°C and solar f_{O_2} . *Lunar and Planetary Science XXVIII*
121. Richter F. M. Liang Y. and Davis A. M. 1999. Isotopic fractionation by diffusion in molten oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 63. 2853–2861.
122. Richter F. M. Davis A. M. Ebel D. S. and Hashimoto A. 2002. Elemental and isotopic fractionation of Type B calcium-, aluminum-rich inclusions: Experiments, theoretical considerations and constraints on their thermal evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 66. 521–540.
123. Richter F. M. Davis A. M. DePaolo D. J. and Watson E. B. 2003. Isotopic fractionation by chemical diffusion between molten basalt and rhyolite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 67. 3905–3923
124. Richter F. Mendybaev R. Christensen J. Ebel D. Gaffney A. 2011. Laboratory experiments bearing on the origin and evolution of olivine-rich chondrules. *Meteoritics. Planetary Science.* 46:1152-1178.
125. Ringwood. A.E. 1979. *Origin of the Earth and Moon.* Springer-Verlag. New York
126. Robie R. Hemingway B. Fischer J. 1978. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar 10⁵ pascals pressure and at higher temperatures.
127. Rubin A.E. 1983. Impact melt-rock clasts in the Hvittis enstatite chondrite breccia: implications for a genetic relationship between EL chondrites and aubrites. *Proceedings of the 14th lunar and planetary science conference*
128. Safranov. V.S. 1969. *Evolution of the Protoplanetary Cloud and Formation of the Earth and Planets.* NASA TTF-667 U.S. Department of commerce. Springfield. VA 22151
129. Saxena S.K. Eriksson G. 1983. *Chemistry of the Formation of the Terrestrial Planets in Chemistry and Physics of Terrestrial Planets* pp 30-105
130. Schaefer L. Fegley B. 2010. Chemistry of atmospheres formed during accretion of the Earth and other terrestrial planets. *Icarus.* 208:438-448.
131. Scholtysik R. Canil D. 2018. Condensation behaviour of volatile trace metals in laboratory benchtop fumarole experiments. *Chemical Geology.* 492:49-58.

132. Shea T. Houghton B. Gurioli L. Cashman K. Hammer J. Hobden B. 2010. Textural studies of vesicles in volcanic rocks: An integrated methodology. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*.1903-4:271-289.
133. Shimaoka. T. Miyano. N. Baba. T. Yamamoto. K. Nakamura. N. 1994. Volatilization of alkali metals from the heated Murchison CM2 meteorite. *Antarctic Meteorite Research*. 7. 164.
134. Nakamura. N. Shimaoka. T. 1989. Experimental Investigation of Vaporization and Fractionation of Alkali Metals During Melting of a Chondritic Material and Their Bearing on Chondrule Formation. LPSC XX
135. Solomatov. V. 2007. *Magma Oceans and Primordial Mantle Differentiation*. Schubert. G. Ed. *Treatise of Geophysics*. vol. 9. Elsevier.
136. Sossi. P. A. Fegley. B.Jr. 2018. Thermodynamics of Element Volatility and its Application to Planetary Processes. *Reviews in Mineralogy. Geochemistry Vol. 84* pp. 393–459
137. Storey W.C. 1973. Volatilization Studies on a Terrestrial Basalt and their Applicability to Volatilization from the Lunar Surface. *Nat Phys Sci* 241:154–157.
138. Tachibana. S. Tsuchiyama. A. Watanabe. S.-I. 1999. Evaporation of Fe and FeS dust in the active stage of the primordial solar nebula. and Fe/S fractionation. *Antarctic Meteorite Research*. National Institute of Polar Research. p.213
139. Trinquier. A. Birck. J.-L. Allègre. C.J. 2007. Widespread Cr-54 heterogeneity in the inner Solar System *Astrophys. J.* 655. pp. 1179-1185
140. Trinquier. A. Birck. J.-L. Allègre. C.J. Gopel. C. Ulfbeck D. 2008. ⁵³Mn–⁵³Cr systematics of the early Solar System revisited *Geochim. Cosmochim. Acta.* 72. pp. 5146-5163
141. Ivan Schmus W. Wood J. 1967. A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.31(5):747-765.
142. Wai. C. Wasson. J. Willis. John. Kracher. Alfred. 1978. Nebular Condensation of Moderately Volatile Elements. Their Abundances in Iron Meteorites. and the Quantization of GE and GA Abundances. *Lunar Planet. Sci.* 9. 1133-1195.

143. Tsuchiyama A. Nagahara H. Kushiro I. 1981. Volatilization of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules. *Geochim Cosmochim Acta* 45:1357–1367. doi: 10.1016/0016-7037(81)90228-3
144. Wai C. Wasson J. 1979. Nebular condensation of Ga, Ge and Sb and the chemical classification of iron meteorites. *Nature*.282(5741):790-793.
145. Wang. K. Savage. Paul. Moynier. Frédéric. 2014. The iron isotope composition of enstatite meteorites: Implications for their origin and the metal/sulfide Fe isotopic fractionation factor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 142. 149–165. 10.1016/j.gca.2014.07.019.
146. Wang. J. Davis. A. Clayton. R. Hashimoto. A.1999. Evaporation of single crystal forsterite: Evaporation kinetics, magnesium isotope fractionation, and implications of mass-dependent isotopic fractionation of a diffusion-controlled reservoir. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63. 953-966. 10.1016/S0016-7037(98)00286-5.
147. Wang. J. Davis. A. Clayton. R. Mayeda. T. Hashimoto. A. 2001. Chemical and isotopic fractionation during the evaporation of the FeO-MgO-SiO₂-CaO-Al₂O₃-TiO₂-REE melt system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 65. 479-494. 10.1016/S0016-7037(00)00529-9.
148. Weisberg. M. Ebel. D. Jr. Harold. Kita. N. Ushikubo. T. 2011. Petrology and oxygen
149. Weisberg. M. Prinz. M. Fogel. R. 1994. The evolution of enstatite and chondrules in unequilibrated enstatite chondrites: Evidence from iron-rich pyroxene. *Meteoritics*. 29. 10.1111/j.1945-5100.1994.tb00599.x.
150. isotope compositions of chondrules in E3 chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 75. 6556-6569. 10.1016/j.gca.2011.08.040.
151. Weisberg. M. Kimura. M. 2012. The unequilibrated enstatite chondrites. *Chemie der Erde - Geochemistry*. 72. 101–115. 10.1016/j.chemer.04.003.
152. Wang. M-S. Lipschutz. M. 2005. Thermal Metamorphism of Primitive Meteorites—XII. The Enstatite Chondrites Revisited. *Environmental Chemistry - ENVIRON CHEM*. 2. 10.1071/EN04075.
153. Wheelock. M. Keil. K. Floss. C. Taylor. G.J. Crozaz. G. 1994. REE geochemistry of oldhamite-dominated clasts from the Norton County aubrite: Igneous origin of oldhamite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58. 449-458. 10.1016/0016-7037(94)90476-6.

154. Wholers A. Wood B.J. 2015. A Mercury-like component of early Earth yields U in the core and high mantle ^{142}Nd Nature. 2015 Apr 16. 520(7547): 337–340. doi: 10.1038/nature14350
155. Wholers A. Wood B.J. 2017. Uranium, thorium and REE partitioning into sulfide liquids: Implications for reduced S-rich bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Volume 205. Pages 226-244
156. Wulf A.V. Palme H. Jochum K.P. 1995. Fractionation of volatile elements in the early solar system: evidence from heating experiments on primitive meteorites. *Planetary and Space Science*. Volume 43. Issues 3–4. Pages 451-468
157. Yang. X.M. Li. J.Y. Li. P.C. Zhang. M. Zhang. J. 2014. Determination of Activity Coefficients of Elements and Related Thermodynamic Properties of FeSi Binary Melts Based on the Atom–Molecule Coexistence Theory. *steel research international*. 85. 10.1002/srin.201200215.
158. Yu. Y. Hewins. R. Alexander. D. Wang. J. 2003. Experimental study of evaporation and isotopic mass fractionation of potassium in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67. 773-786. 10.1016/S0016-7037(02)01176-6.
159. Zhang Y. Structure and thermodynamics of some rare earth sulphides. 1991. Iowa State University.
160. Zinner. E. Amari. S. Guinness. R. Nguyen. A. Stadermann. F. Walker. R. Lewis. R. 2003. Presolar spinel grains from the Murray and Murchison carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67. 5083-5095. 10.1016/S0016-7037(03)00261-8.

Index des figures

1.1	Modèle de condensation et d'accrétion du Système Solaire (artiste: Narouherallaman) . . .	6
1.2	Distribution du fer entre les phases minérales selon le type de météorite, d'après Campbell (2005)	10
1.3	Diagramme de Urey-Craig qui classe les différents groupes de météorites selon leur degré d'oxydation et leur abondance en fer, d'après Brearley et Jones (1998)	14
1.4	Fugacités d'oxygène mesurées sur les différents groupes de météorites, d'après Brett et Sato (1984)	15
1.5	Graphe isotopique de l'oxygène $\delta^{18}O$ en fonction de $\delta^{17}O$. Sur cette figure on voit que les chondrites à enstatite se situent sur la Terrestrial Fractionation Line à l'inverse des autres groupes de météorites, d'après Scott, 2007)	18
1.6	Rayon ionique des différentes terres rares en valence 3+, les rayons des ions Ce et Eu en états de valence 4+ et 2+, respectivement, sont aussi présentés	23
1.7	Coefficients de partage silicate/liquide basaltique des terres rares pour différents minéraux des roches terrestres, d'après Zielinski (1975) (tireté) Bonnot-Courtois (1981) (traits pleins) 24	
1.8	Coefficients de partage silicate/verre silicaté des terres rares pour les différentes phases des chondrite à enstatite, d'après Jacquet (2015)	25
1.9	Spectres de terres rares dans les CaS normalisés aux Cl dans des aubrites et des chondrite à enstatite naturelles de la littérature (Larimer et Ganapathy, 1987; Floss et Crozaz, 1993; Wheelock et al., 1994; Floss et al., 2003; Gannoun et al., 2011). Les données de Larimer et Ganapathy (1987) représentées en tireté n'ont été obtenues que sur 5 terres rares . . .	26
1.10	Températures de condensation des éléments, d'après Lodders et Fegley (1993), ici les éléments sont classés selon leur volatilité de hautement volatils à hautement réfractaires	28

1.11	Schéma simplifié d'une cellule d'effusion de Knudsen	30
1.12	Composition en terres de la phase vapeur et de la phase condensée à différentes étapes de la volatilisation/condensation de matériel oxydé riche en terres rares, d'après Lipin et McKay (1990) sur la base de calculs thermodynamiques	35
2.1	Schéma du four et de ses composantes, la zone de suspension des expériences est présentée ainsi que le gradient thermique dans le four	45
2.2	Photographie d'un tube dans sa nacelle de platine après la sortie du four, on peut voir que le verre est blanchi dans la zone basse et présente des dépôts sombres vers le haut	49
2.3	Protocole de lessivage des dépôts condensés sur les parois des tubes en silice	52
2.4	Interface du logiciel Mesurim utilisé ici pour le traitement des images BSE obtenues au MEB ou a la microsonde	59
3.1	Fugacité d'oxygène des principaux tampons redox selon la température à 1 bar de pression	63
5.1	Image BSE de l'échantillon 1301 4 phases sont visibles : CaS = oldhamite, FeS = sulfures de fer fondus, Verre = matrice silicatée, métal = alliage Fe-Ni	96
5.2	Coefficients de partage des terres rares oldhamite/verre silicaté calculé pour les échantillons supplémentaires présentés dans cette partie. La ligne bleue correspond à l'échantillon 1237 (1h 1400°C CaS)	98
5.3	Coefficients de partage des terres rares sulfure de fer fondu/verre silicaté calculé pour les échantillons supplémentaires présentés dans cette partie.	101
5.4	Coefficients de partage des terres rares enstatite/verre silicaté calculés pour les expériences contenant des enstatites	102
5.5	Coefficients de partage des terres rares enstatite/verre silicaté de cette étude comparés au coefficient de partage des terres rares enstatite/verre silicaté moyen de l'étude de Cartier (2014), 5 Gpa, 1580 à 1850°C	105
5.6	Coefficients de partage sulfure de fer fondu/verre silicaté de Sm, Eu ou Yb dans les expériences de cette étude avec FeS et les expériences de Wohlers (2017) en fonction de la fugacité d'oxygène	107

5.7	Intensité des anomalies en Sm, Eu et Yb exprimée comme un ratio entre les valeurs de coefficient de partage mesurées et celles modélisées (D/D^*) et représentées en fonction de la fugacité d'oxygène pour les données de cette étude et de Cartier (2014)	109
6.1	Image en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de CaS seul dopé en terres rares. 3 phases sont visibles: woll = wollastonite; sulf = sulfure de calcium; matricielle = phase intermédiaire	112
6.2	Image en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de FeS seul dopé en terres rares. 3 phases sont visibles: sulf = sulfure de fer; int = phase matricielle ; sil = silicate. La troisième phase est propre à cet échantillon (FeS 4) et n'est pas observée dans les autres échantillons de FeS pur dopé	113
6.3	Image en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de Hvittis seule dopée en terres rares. 4 phases sont visibles: enst = enstatite; sulf = sulfure de fer, met = métal, liq = matrice silicatée	115
6.4	Abondances en terres rares (ppm) dans le résidu solide de trois expériences avec du verre CMAS. Deux expériences sont à 1400°C (1271 et 1280) et la troisième est à 1300°C (1274)	121
6.5	Partage CaS/wollastonite pour les terres rares pour les expériences CaS 1 et CaS 2	122
6.6	Partage FeS/silicate pour les terres rares pour l'expérience FeS 4. Les courbes correspondent aux partages pour les deux types de sulfures observés	123
6.7	Partage FeS/matrice silicatée pour les terres rares pour l'expérience 1278 (Hvittis, 1h, 1400°C)	123
6.8	Cartographie chimique dans un échantillon issu d'une expérience sur du CaS pur dopé en terres rares. 5 cartes chimiques sont présentées: Eu, Si, Ca, La et S. La dernière image est est l'image BSE correspondant à la zone analysée, elle nous permet de localiser les différentes phases présentes dans l'échantillon: la wollastonite, le CaS et une phase matricielle. Plus un élément est concentré plus il sera représenté par des couleurs chaudes. La cartographie montre les différentes phases en indiquant que la phase matricielle contient un peu de Si mais très peu de Ca et très peu de S et qu'elle concentre La et Eu par rapport aux autres phases.	125

6.9	Cartographie chimique dans un échantillon issu d'une expérience sur du CaS pur dopé en terres rares. 5 cartes chimiques sont présentées: La, Pr, Fe, Nd et S. La dernière image est l'image BSE correspondant à la zone analysée, elle nous permet de localiser les différentes phases présentes dans l'échantillon: le métal, le CaS et une phase matricielle. Plus un élément est concentré plus il sera représenté par des couleurs chaudes. La cartographie montre les différentes phases en indiquant que la phase matricielle contient très peu de Fe et très peu de S et qu'elle concentre les terres rares par rapport aux autres phases.	126
7.1	Photographies d'un tube silice à la sortie du four. La photo du haut montre un tube qui a été ouvert, son diamètre est d'environ 1cm, on peut voir les dépôts blancs sur sa paroi interne; la photo du bas montre un tube complet dont la paroi externe s'est totalement opacifiée à la trempe	134
7.2	Formes des tubes récupérés à la sortie du four selon la nature de la poudre de départ, la durée et la température des expériences	136
7.3	Forme des dépôts observés au MEB sur la paroi des tubes des expériences de Hvittis + CaS ou de Hvittis + FeS	139
7.4	Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une paroi de silice dévitrifiée; la composition en majeur du verre est bien de la silice malgré son changement de texture .	140
7.5	Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur la phase noire qui vient plaquer la paroi des tubes expérimentaux, la composition montre que cette phase est du graphite .	141
7.6	Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une phase métallique dans une expérience de Hvittis + CaS; on observe aussi beaucoup de silicium issu du tube en silice	141
7.7	Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une phase métallique dans une expérience de Hvittis + FeS; on observe aussi beaucoup de silicium issu du tube en silice	142
7.8	Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une phase métallique riche en nickel dans une expérience de Hvittis + CaS; on observe aussi beaucoup de silicium issu du tube en silice	142
7.9	Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une sulfure de calcium; on voit aussi d'autres éléments Al, Mg, Si et C qui témoignent de la présence d'autres phases . .	143
7.10	Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une sulfure de fer	143

7.11 Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur un sulfure de fer; on voit aussi d'autres éléments Al, Mg, Zn, Cr, Si et C qui témoignent de la présence d'autres phases	144
7.12 Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une silicate d'une expérience de Hvittis + CaS	144
7.13 Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une phase métallique d'une phase de Na, Cl et K	145
7.14 Spectre de composition chimique obtenu au MEB sur une phase métallique d'un oxyde de Mg et Cr	145
7.15 Abondances relatives de terres rares dans les dépôts des expériences avec CaS + Hvittis; les spectres sont organisés selon leur emplacement dans le tube, de 1 à 5 de bas en haut et selon la durée des expériences; certains des graphes n'ont pas de spectres car aucune donnée n'était exploitable sur les fragments de tubes correspondants	156
7.16 Abondances relatives de terres rares dans les dépôts des expériences avec FeS + Hvittis; les spectres sont organisés selon leur emplacement dans le tube, de 1 à 5 de bas en haut et selon la durée des expériences; certains des graphes n'ont pas de spectres car aucune donnée n'était exploitable sur les fragments de tubes correspondants	157
7.17 Abondances relatives de terres rares dans les dépôts des expériences avec témoins avec CaS	158
7.18 Abondances relatives de terres rares dans les dépôts des expériences avec témoins avec FeS	159
7.19 Abondances relatives de terres rares dans les dépôts des expériences avec le verre CMAS ou le creuset vide sans poudre	159
7.20 Concentrations en terres rares en ppm dans les tubes de silice purs et dans les tubes de silice purs passés au four; la courbe tiretée correspond aux données obtenues non pas par dissolution du tube mais par lessivage des parois du tube	164
7.21 Facteurs d'évaporation calculés pour les fragments de tubes des expériences de Hvittis + CaS à 1300°C	175
7.22 Facteurs d'évaporation calculés pour les fragments de tubes des expériences de Hvittis + CaS à 1400°C	175
7.23 Facteurs d'évaporation calculés pour les fragments de tubes des expériences de Hvittis + FeS à 1300°C	175

7.24	Facteurs d'évaporation calculés pour les fragments de tubes des expériences de Hvittis + FeS à 1400°C	175
7.25	Facteurs d'évaporation calculés pour les dépôts complets dans chaque tube des expériences de Hvittis + CaS	179
7.26	Facteurs d'évaporation calculés pour les dépôts complets dans chaque tube des expériences de Hvittis + FeS	180
7.27	Facteurs d'évaporation calculés pour les dépôts complets dans chaque tube des expériences de CaS	181
7.28	Facteurs d'évaporation calculés pour les dépôts complets dans chaque tube des expériences de FeS	181
7.29	Facteurs d'évaporation calculés pour les dépôts complets dans chaque tube des expériences de CMAS	182
7.30	Température de condensation de sesuioxydes et de monosulfures de terres rares à 10 ⁻³ bars; données d'après Lodders et Fegley (1993); Figure par T.Hammouda, communications personnelles	183
7.31	Images BSE montrant des textures dendritiques de fer dans des sulfures de fer évaporés: A. et B. images de Tachibana (1989), C. image du témoin de FeS dopé en terres rares à 1400C, D. image d'une expérience de Hvittis + FeS à 1300C	185
7.32	$\frac{f_{vap}}{f_{vapideal}}$ en fonction de la fugacité d'oxygène exprimée en Δ/W pour Sm, Eu et Yb dans les expériences avec CaS; les figures sont classées selon la position des dépôts correspondants dans le tube	188
7.33	$\frac{f_{vap}}{f_{vapideal}}$ en fonction de la fugacité d'oxygène exprimée en Δ/W pour Sm, Eu et Yb dans les expériences avec FeS; les figures sont classées selon la position des dépôts correspondants dans le tube	189
7.34	Fraction de terres rares dont la condensation est prédite dans les oldhamites 0.1° sous le point de condensation des CaS à 10 ⁻³ bar et C/O=1.2, d'après Lodders et Fegley (1993) 191	
7.35	Spectres d'abondances de terres rares normalisées à la CI dans des oldhamites naturelles de chondrite à enstatite et d'aubrites comparés aux abondances relatives de terres rares dans les condensats des expériences de cette étude (Larimer et Ganapathy, 1987; Floss et Crozaz, 1993; Wheelock et al., 1994; Floss et al., 2003; Gannoun et al., 2011)	194

Index des tableaux

1.1	Classification des météorites, d'après Krot et al. (2003)	8
1.2	Classification des chondrites (d'après Berthet, 2009) les proportions volumiques des différentes phases des chondrites sont indiquées: inclusions réfractaires (CAIs et AOAs), chondres, métal et matrice	9
1.3	Composition chimique et proportion volumique des composantes des chondrite à enstatite	17
1.4	Tableau récapitulatif des lanthanides, de leur configuration électronique en valence 0, 2, 3 et 4 et de leurs rayons ioniques en Angstrom (Shannon database)	21
1.5	Ordre d'évaporation des éléments dans trois études expérimentales d'évaporation, d'après Sossi et Fegley (2018)	38
2.1	Composition de la chondrite Hvittis, d'après Rubin(1983)	44
2.2	Dopage en terres rares des différentes poudres de départ utilisées dans les expériences, les données ont été obtenues en dissolvant les poudres à l'acide et en analysant la solution à l'ICP-MS	44
3.1	Récapitulatif des différents tampons redox et des équilibres associés	62
3.2	Tableau récapitulatif pour les expériences de Hvittis + CaS, la masse est donnée en mg et la pression en mbar	70
3.3	Tableau récapitulatif pour les expériences de Hvittis + FeS, la masse est donnée en mg et la pression en mbar	70
3.4	Tableau récapitulatif pour les expériences de Hvittis, la masse est donnée en mg et la pression en mbar	71

3.5	Tableau récapitulatif pour les expériences de verre CMAS, la masse est donnée en mg et la pression en mbar	71
3.6	Tableau récapitulatif pour les expériences témoins de CaS ou FeS purs, la masse est donnée en mg et la pression en mbar	71
3.7	Tableau récapitulatif pour les expériences témoins sans poudre, la pression est donnée en mbar	72
5.1	Compositions en poids % en éléments majeurs et mineurs des différentes phases des échantillons supplémentaires traités dans cette partie	99
5.2	Composition en terres rares (ppm) des phases silicatées et des sulfures des échantillons supplémentaires traités dans cette partie et coefficients de partage correspondants	100
5.3	Concentration en terres rares (ppm) des enstatites de cette étude et coefficients de partage enstatite/verre silicaté correspondants	103
6.1	Compositions en % poids en éléments majeurs et mineurs des sulfures dans les expériences témoins avec de la poudre de CaS et de FeS	116
6.2	Compositions en % poids en éléments majeurs et mineurs des sulfures dans les expériences témoins avec de la poudre de Hvittis	116
6.3	Compositions en % poids en éléments majeurs et mineurs des matrices et des verres silicatés dans les expériences témoins avec de la poudre de Hvittis ou de CMAS	117
6.4	Compositions en % poids éléments majeurs et mineurs des cristaux silicatés dans les expériences témoins	118
6.5	Compositions en % poids en éléments majeurs et mineurs des métaux dans les expériences témoins avec de la poudre de Hvittis	118
6.6	Compositions en lanthanides en ppm mesurées à l'ICP-MS pour les silicates et les sulfures des expériences témoins avec CaS	119
6.7	Compositions en lanthanides en ppm mesurées à l'ICP-MS pour les silicates et les sulfures des expériences témoins avec FeS	120
6.8	Compositions en lanthanides en ppm mesurées à l'ICP-MS pour les silicates et les sulfures des expériences témoins avec Hvittis ou le verre CMAS	120

6.9	Coefficients de Nernst (D) FeS/verre silicaté calculés pour l'échantillon 1278 avec Hvittis, CaS/wollastonite pour les échantillons CaS 1 et CaS 2 et FeS/silicate pour l'échantillon FeS 4. Pour l'échantillon FeS 4 la colonne A correspond au partage entre le sulfure A et le silicate et la colonne B correspond au partage entre le sulfure B et le silicate.	122
6.10	Concentration en terres rares de la phase matricielle en ppm estimée par bilan de masse . . .	127
7.1	Masses de chaque terre rare calculées depuis les mesures à l'ICP-MS solution sur les lessivats de dépôts sur les parois des tubes dans les expériences avec CaS + Hvittis à 1300°; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut	148
7.2	Masses de chaque terre rare calculées depuis les mesures à l'ICP-MS solution sur les lessivats de dépôts sur les parois des tubes dans les expériences avec CaS + Hvittis à 1400°; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut	149
7.3	Masses de chaque terre rare calculées depuis les mesures à l'ICP-MS solution sur les lessivats de dépôts sur les parois des tubes dans les expériences avec FeS + Hvittis à 1300°; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut	150
7.4	Masses de chaque terre rare calculées depuis les mesures à l'ICP-MS solution sur les lessivats de dépôts sur les parois des tubes dans les expériences avec FeS + Hvittis à 1400°; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut	151
7.5	Masses de chaque terre rare calculées depuis les mesures à l'ICP-MS solution sur les lessivats de dépôts sur les parois des tubes dans les expériences témoins avec CaS pur; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut	152
7.6	Masses de chaque terre rare calculées depuis les mesures à l'ICP-MS solution sur les lessivats de dépôts sur les parois des tubes dans les expériences témoins avec FeS pur; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut	153

- 7.7 Masses de chaque terre rare calculées depuis les mesures à l'ICP-MS solution sur les lessivats de dépôts sur les parois des tubes dans les expériences témoins avec le creuset en graphite sans contenant ou bien la poudre de verre CMAS; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut 154
- 7.8 Expansion et pression générées par l'évaporation de 1, 5, 10, 50 ou 100% des poudres de départ pour les expériences de Hvittis + CaS ou Hvittis + FeS 162
- 7.9 Concentrations en terres rares en ppm dans les tubes de silice purs (Tube simple) et dans les tubes de silice purs passés au four (Tube du four), la colonne (Leach) correspond aux données obtenues par lessivage des parois du tube passé au four 164
- 7.10 Liste des polluants en terres rares parmi les polluants émergents de l'industrie de haute technologie, d'après Gwenzi (2018) 165
- 7.11 Facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de Hvittis + CaS à 1300°C; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut . . 168
- 7.12 Facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de Hvittis + CaS à 1400°C; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut . . 169
- 7.13 Facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de Hvittis + FeS à 1300°C; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut . . 170
- 7.14 Facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de Hvittis + FeS à 1400°C; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut . . 171
- 7.15 Facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de CaS dopé en terres rare; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haus . . 172
- 7.16 Facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de FeS dopé en terres rares; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut . . 173
- 7.17 Facteurs d'évaporation calculés pour les expériences de CMAS dopé en terres rares; Les lettres correspondent à la position du dépôt dans le tube B=bas, M=milieu, H=haut . . 174