



**HAL**  
open science

# Les inclusions magmatiques : des cinétiques de croissance cristalline à la formation des corps planétaires

Yann Sonzogni

## ► To cite this version:

Yann Sonzogni. Les inclusions magmatiques : des cinétiques de croissance cristalline à la formation des corps planétaires. Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2011. Français. NNT : 2011CLF22102 . tel-00657302

**HAL Id: tel-00657302**

**<https://theses.hal.science/tel-00657302>**

Submitted on 6 Jan 2012

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

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

N° d'Ordre : D.U. 2102

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL**  
U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES  
N° 663

**THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

*Spécialité : Pétrologie expérimentale*

par

**Yann SONZOGNI**

Titulaire du Master 2 Recherche :

« Processus magmatiques et métamorphiques - Volcanologie »

# **Les inclusions magmatiques : des cinétiques de croissance cristalline à la formation des corps planétaires**

*Soutenue publiquement le 14 Janvier 2011 devant la commission d'examen:*

Roger Hewins	Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris	Rapporteur
Claude Jaupart	Université Paris Diderot, Paris	Rapporteur
Didier Laporte	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Examineur
Alexander Sobolev	Université Jean Fourier, Grenoble	Examineur
Ariel Provost	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
Pierre Schiano	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
Bertrand Devouard	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Invité



N° d'Ordre : D.U. 2102

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL**  
U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES  
N° 663

**THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

*Spécialité : Pétrologie expérimentale*

par

**Yann SONZOGNI**

Titulaire du Master 2 Recherche :

« Processus magmatiques et métamorphiques - Volcanologie »

# **Les inclusions magmatiques : des cinétiques de croissance cristalline à la formation des corps planétaires**

*Soutenue publiquement le 14 Janvier 2011 devant la commission d'examen:*

Roger Hewins	Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris	Rapporteur
Claude Jaupart	Université Paris Diderot, Paris	Rapporteur
Didier Laporte	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Examineur
Alexander Sobolev	Université Jean Fourier, Grenoble	Examineur
Ariel Provost	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
Pierre Schiano	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
Bertrand Devouard	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Invité



## Les inclusions magmatiques : des cinétiques de croissance cristalline à la formation des corps planétaires

Décrypter les mécanismes et cinétiques de croissance et dissolution des minéraux dans les liquides silicatés est indispensable à la compréhension des processus magmatiques fondamentaux. La migration transcristalline des inclusions magmatiques sous l'effet d'un gradient thermique permet de quantifier une loi cinétique de croissance et dissolution du minéral hôte dans des conditions proches de celles qui prévalent le plus souvent dans la nature. L'objectif principal de ce travail de thèse était : i) d'étudier l'effet de la composition du liquide piégé sur le processus de migration dans l'olivine et ii) d'exploiter systématiquement le processus de migration afin de quantifier les lois cinétiques pour d'autres couples minéral-liquide.

Lorsqu'elles sont soumises à un gradient thermique, les inclusions siliceuses ( $\text{SiO}_2 \geq 60$  pds%) piégées dans les olivines mantelliques et les inclusions basaltiques piégées dans les clinopyroxènes volcaniques migrent à travers leur hôte en direction du point chaud de la zone de travail. La migration s'effectue à une vitesse constante et, dans les olivines, sans modification de la composition du liquide piégé ; les inclusions des clinopyroxènes subissent en revanche une rééquilibration chimique transitoire en début de migration. Les cavités, subsphériques avant la migration, évoluent vers la forme en cristal-négatif du minéral hôte en cours d'expérience. L'achèvement de l'évolution morphologique nécessite un temps caractéristique gouverné par la diffusion chimique dans le liquide. La bulle de gaz exsolvé dans les inclusions n'est pas entraînée dans la migration. Elle se sépare du liquide magmatique et donne naissance à une inclusion fluide isolée au sein du cristal hôte. Les résultats expérimentaux indiquent que la migration procède par dissolution du minéral hôte à l'avant et recristallisation à l'arrière de l'inclusion. La vitesse de migration est limitée par les mécanismes à l'interface cristal-liquide, non par la diffusion chimique.

Les taux de croissance et dissolution de l'olivine et du clinopyroxène que nous obtenons sont respectivement trente et quinze fois inférieurs à ceux déterminés dans une étude antérieure à partir d'expériences de migration d'inclusions basaltiques dans des olivines volcaniques. Ils obéissent cependant à la même forme de loi cinétique, qui peut être aisément transposée à des environnements de cristallisation ou de fusion naturels, similaires ou de plus faible déséquilibre. Le taux de croissance et dissolution de l'olivine lors des migrations n'a pas de lien simple avec la composition du liquide piégé ; il est peut-être aussi en grande partie contrôlé par la densité de dislocations du cristal hôte.

Le phénomène de migration n'a pas été observé dans le quartz et le plagioclase pour les durées d'expériences réalisées. Il est néanmoins probable que l'absence de migration lors des expériences ne soit qu'apparente. Notamment, la prédominance de liaisons de forte énergie dans la structure du quartz et du plagioclase est susceptible de rendre les processus interfaciaux, et donc aussi la dissolution, particulièrement lente.

Au cours de ce travail de thèse, l'opportunité s'est présentée d'étudier les inclusions magmatiques piégées dans les cristaux d'olivine de la pallasite Brahin. En particulier, deux familles d'inclusions ont été identifiées. La première consiste en des plans d'inclusions secondaires contenant de nombreuses chromites et des assemblages à métal-sulfure et olivine phosphorée ; la seconde correspond à des inclusions isolées renfermant pour la plupart de la stanfieldite, une bulle de gaz et de l'olivine phosphorée. Les inclusions secondaires se seraient formées suite à un choc ayant eu lieu alors que l'assemblage minéralogique actuel de Brahin était déjà formé, ou en cours de formation. En revanche, les inclusions de stanfieldite témoigneraient d'un choc pré-pallasitique.

**Mots clés :** *Inclusion magmatique, Migration transcristalline, Croissance et dissolution cristallines, Cinétiques d'interface, Diffusion chimique, Pallasite.*



## Melt inclusions: from crystal growth kinetics to planetary-bodies formation

Deciphering the mechanisms and kinetics of crystal growth and dissolution in silicate melts is essential for understanding the fundamental magmatic processes. When remelted and subjected to an imposed thermal gradient, melt inclusions migrate through their host, which provides a direct access to the host crystal growth/dissolution kinetics and allows to quantify the kinetic laws at very low undercoolings or overheatings, i.e. in conditions appropriate to many natural systems. The main goal of the present study was: i) to study the effect of the trapped melt composition on the migration process in olivine and ii) to extend the transcristalline melt migration approach to quantify the kinetic law for other mineral-melt pairs.

When subjected to a thermal gradient, Si-rich melt inclusions ( $\text{SiO}_2 \geq 60$  wt%) in mantle olivines and basaltic melt inclusions in volcanic clinopyroxenes migrate through their host toward the host spot of the working zone. Migration proceeds at a constant rate and in olivine, without modification of the trapped melt composition; melt inclusions in clinopyroxene, however, undergo a transient chemical reequilibration while they begin to migrate. While moving, the melt inclusions gradually change from subspherical to a faceted, negative-crystal shape. Completion of the morphological evolution requires a characteristic time that is governed by chemical diffusion. When a gas bubble is initially present, it responds to elastic forces by quickly shifting toward the cold end of the inclusion, where it soon becomes engulfed as an isolated fluid inclusion in the reprecipitated crystal. The experimental results indicate that the migration operates by progressive dissolution and recrystallization of the host, governed by interface kinetics with no interference of chemical diffusion.

The growth/dissolution rates we obtained for olivine and clinopyroxene are respectively thirty and fifteen times lower than those determined in a previous study from melt migration experiments on basaltic inclusions in volcanic olivines. Nevertheless, they obey the same form of kinetic law, which can be transposed to equally or more sluggish melting or crystallisation events in nature. Dependence of the growth/dissolution rate of olivine on trapped melt composition is not straightforward; rates may be largely controlled by the density of dislocations in the host crystal.

The melt migration phenomenon was not observed in quartz and plagioclase for the investigated experiment durations. Nonetheless, the lack of migration during experiments may only be apparent. Notably, the dominance of high-strength bonds in the quartz and plagioclase structure may render interfacial reactions, and so dissolution, particularly slow.

During this research work, we had the opportunity to study the melt inclusions trapped in olivine crystals from the Brahin pallasite. In particular, two contrasted sets of melt inclusions were evidenced. The first set consists of plans of secondary inclusions containing abundant chromite and assemblies of metal, sulfide, and phosphoran olivine; the second set corresponds to isolated inclusions consisting for the most part of stanfieldite, a gas bubble, and phosphoran olivine. Secondary inclusions may have formed during a shock event that took place while the current stony-iron assembly of the Brahin pallasite was already formed, or was created by this shock. However, stanfieldite inclusions may originate from a pre-pallasitic shock event.

**Keywords:** *Melt inclusion, Transcristalline melt migration, Crystal growth and dissolution, Interface kinetics, Chemical diffusion, Pallasite.*





# Merci...

N'oublier personne.... Me connaissant, ça va être dur !!!

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, Pierre Schiano et Ariel Provost. Merci à Pierre pour m'avoir fait découvrir les inclusions magmatiques et leurs potentiels. Merci également pour votre franchise à toute épreuve qui m'a permis de prendre conscience de mes faiblesses dès le début de notre collaboration :

- *Yann, ça va pas du tout ! Quand tu écris, tu places les verbes à la fin des phrases, comme le petit bonhomme tout vert dans Star Wars.*

- *Vous voulez dire Maître Yoda !*

- *Oui, c'est ça.*

Enfin, merci pour le soutien moral en fin de thèse.

Je remercie Ariel pour les innombrables discussions, formules et équations grâce auxquelles j'ai pu largement améliorer la qualité de mon travail de thèse. Merci également de m'avoir rappelé que je souffre d'une stupidité latente qui ne demande qu'à s'exprimer :

- *Ariel, sur la page de garde de mon manuscrit de thèse, de quelle manière dois-je intituler Bertrand ? Collaborateur, chercheur invité.... ?*

- *Invité tout court. P.S. Je veux dire "Invité". Je te connais, tu es capable de mettre "Invité tout court" sur la page de garde de ta thèse !*

Bertrand... si sur le papier tu n'es pas un de mes directeurs de thèse officiels, tu l'es pour moi. Merci de m'avoir fait découvrir le monde des météorites. J'ai kiffé grave !!!! Merci également d'avoir concouru à la disparition totale de mes empreintes digitales sur les tapis de polissage.

Je remercie également Alexander Sobolev, Roger Hewins, Claude Jaupart et Didier Laporte d'avoir accepté de juger ce travail de thèse et pour les discussions intéressantes lors de la soutenance.

Merci à toute l'équipe du laboratoire avec laquelle j'ai eu grand plaisir à collaborer pendant ces trois années, en particulier Jean-Luc D. (*mon psy attiré au labo, qui a intérêt à ce que mes prochaines analyses bouclent à 100 sinon j'enlève son nom du Nature*), Karine B. (*ma deuxième psy*), Jean-MEB (*on va éviter les insultes*), le Dindonneau (*qui va venir changer la paille dans ton bureau maintenant ?*), l'ensemble des secrétaires (*merci Cécile pour m'avoir gardé des petits gâteaux dans ton bureau quand il n'y en avait plus au troisième*), Chantal B. (*pour le thé tous les matins*), Valérie B. (*pour les bisous en fin de thèse*), Eliane et Marlène (*pour votre bonne humeur permanente*), Christian N. (*le métam c'est nul !!!*), Estelle R.-K. (*pour les rigolades au labo d'inclusions*) et Nathalie (*pour ton rire...comment dire.... hors norme*).

Comment débiter le paragraphe supposé remercier mes amis (géologues ou non) ? Nous avons vécu tant de moments exceptionnels et inoubliables que je ne peux les décrire avec des mots simples. [L'auteur tient à signaler que l'ordre de citation qui suit ne traduit en rien ses préférences et s'excuse des oublis éventuels]. Merci à Pépette (*la sœur que je n'ai jamais eu*), Lydie (*je n'oublierai rien*), Tonton Nick (*ça ne migre pas !!!!*), Doudou (*Ca m'énerve, j'te jure !!!!*), Bikett (*non je me suis pas liché*), Amourrr (*c'est qui ce Juan ?*), Fanny (*en 10 coups...*), Sarah (*je t'aime des pieds jusqu'aux genoux*), Marion (*tu me manques*), Cynthia (*la plus belle française expatriée en Afrique du Sud*), Ahmed (*pour m'avoir relevé quand je suis tombé dans les pommes*), Pépé Ben et Pépé Tinard (*pour le peu*

*de temps qu'on a passé ensemble), Mathieu (crevette ou anti-crevette, telle est la question), Kim (I love your nose and your blue balloons), La Aude (pour ses beaux yeux bleus), Noël (grand fan de la place Stanislas), Aurélien (réalisateur du tee-shirt qui me rendra célèbre), Sébastien (mon fils préféré), Julia (ma copine de chocolat au rire inoubliable), Jack (pour la merveilleuse nuit que tu m'a fait passer à SF), Audrey D. (pour les folles nuits à Dolet), Wu (qui ?), Audrey M. (pour rien, juste merci) Daniel et Géraldine (mes amis lointains), Catherine (déesse de la Terre et de la Luxure), Baptiste (la chauve-souris de l'Est), Amélie (qui croît que le château de Blois est plus visité que le Louvre), Asmaa (j'adore tes cheveux), Deniz (pour la compagnie lors du Noël 2010 au labo), Angiel (pour ton sourire infallible), Yannick (pour tes mails provocateurs) et Oscar (pour avoir participé à mon cadeau de thèse).*

J'ai également une pensée pour mes anciens collègues de Master 2 aujourd'hui dispersés aux quatre coins du monde : Emilie (*huit ans que tu me supportes*), Pierre, Thibault, Marion, Christelle, Bénédicte, Céline, Zina, Fabien, Elodie, Elena, Magali et Lucie. Bon courage pour la suite.

Un grand merci à toutes les personnes non francophones du laboratoire qui ont permis d'améliorer mon pouvoir de séduction en territoire étranger grâce cette phrase merveilleuse : "Bonjour, mon joli petit papillon", que je suis dorénavant capable de prononcer en treize langues.

Je remercie les personnes venues de loin le jour de ma soutenance : Josette, Brice, Thomas et Caroline et Oliver.

Enfin, je remercie les trois personnes les plus chères à mon cœur, ma maman, ma mamie et mon papi. Merci maman pour m'avoir soutenu pendant ces huit longues années et pour avoir séché mes larmes dans les moments difficiles. Merci mamie et papi d'être là. Je vous dédie cette thèse à tous les trois. Je vous aime.

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>17</b>
<b>1. <u>Les inclusions magmatiques.....</u></b>	<b>23</b>
<b>1.1. Description et typologie des inclusions magmatiques.....</b>	<b>23</b>
<b>1.2. Mécanismes de piégeage.....</b>	<b>26</b>
1.2.1. Les inclusions primaires.....	26
1.2.2. Les inclusions secondaires.....	28
<b>1.3. Evolution post-piégeage de la pression interne d'une inclusion.....</b>	<b>31</b>
<b>1.4. Modifications post-piégeage d'une inclusion en système fermé.....</b>	<b>33</b>
1.4.1. Formation d'un bulle de rétraction thermique.....	34
1.4.2. Dévitrification et cristallisation de phases minérales.....	35
1.4.3. Maturation morphologique.....	36
<b>1.5. Pétrologie expérimentale des inclusions magmatiques : détermination         des cinétiques de croissance et dissolution cristalline.....</b>	<b>37</b>
1.5.1. Cristallisation de phases minérales à partir du liquide piégé.....	38
1.5.2. Migration transcristalline d'inclusions magmatiques.....	41
1.5.2.1. <i>Description phénoménologique de la migration.....</i>	42
1.5.2.2. <i>Processus de migration.....</i>	45
1.5.2.3. <i>Analyse thermodynamique du processus de migration.....</i>	46
1.5.2.4. <i>Extrapolation aux conditions naturelles.....</i>	53
1.5.2.5. <i>Implications de la migration.....</i>	54
<b>2. <u>Méthodes d'investigation des inclusions magmatiques.....</u></b>	<b>57</b>
<b>2.1. Préparation des échantillons et sélection des inclusions magmatiques.....</b>	<b>57</b>
2.1.1. Extraction des cristaux.....	57
2.1.2. Préparation des lames de minéraux.....	58
2.1.3. Observation et sélection des inclusions magmatiques.....	59
<b>2.2. Microthermométrie optique.....</b>	<b>60</b>
2.2.1. Présentation des platines.....	60
2.2.1.1. <i>Platine de type Vernadsky.....</i>	61
2.2.1.2. <i>Platine Leitz 1350.....</i>	63
2.2.1.3. <i>Platine Linkam TS1500.....</i>	64
2.2.2. Calibration et optimisation des platines.....	65

2.2.2.1. Préparation des calibrants.....	65
2.2.2.2. Protocole de calibration.....	66
2.2.2.3. Caractérisation et optimisation des gradients thermiques à l'intérieur des fours.....	67
2.2.2.4. Signification des gradients mesurés en cours de migration.....	71
2.2.3. Préparation et déroulement des expériences de migration.....	76
2.2.3.1. Préparation des cristaux en vue des expériences.....	76
2.2.3.2. Protocole expérimental.....	76
2.2.3.3. Calcul du gradient thermique.....	77
2.2.3.4. Calcul de la vitesse de migration.....	78
2.2.3.5. Problèmes expérimentaux.....	79
<b>2.3. Techniques analytiques.....</b>	<b>83</b>
2.3.1. Préparation des inclusions en vue de leur analyse.....	83
2.3.2. La microsonde électronique.....	84
2.3.2.1. Principe de fonctionnement.....	84
2.3.2.2. Conditions analytiques.....	84
2.3.2.3. Fiabilité des mesures.....	86
2.3.3. Le microscope électronique à balayage.....	87
2.3.4. La microspectrométrie Raman.....	88
2.3.4.1. Principe de fonctionnement.....	88
2.3.4.2. Conditions analytiques et traitement des spectres.....	89
2.3.5. Diffraction des électrons rétrodiffusés.....	90
<b>3. <u>Migration des liquides siliceux piégés dans les olivines mantelliques</u>.....</b>	<b>93</b>
<b>3.1. Echantillon de départ : le xénolithe mantellique CLG1 de La Grille (Grande Comore, Archipel des Comores, Océan Indien) .....</b>	<b>93</b>
3.1.1. Contexte géologique du volcan de La Grille.....	93
3.1.2. Le xénolithe mantellique CLG1.....	94
3.1.3. Les inclusions vitreuses piégées dans les minéraux de CLG1.....	95
3.1.3.1. Description pétrologique.....	95
3.1.3.2. Composition chimique des liquides piégés et conditions de piégeage.....	97
3.1.3.3. Origine des liquides piégés.....	98
<b>3.2. Résultats expérimentaux.....</b>	<b>99</b>
3.2.1. Présentation des expériences de migration.....	99
3.2.2. Extraction de la bulle de gaz à partir du liquide magmatique.....	105
3.2.3. Extraction de globules de sulfure à partir du liquide magmatique.....	106
3.2.4. Evolution morphologique des inclusions.....	106
3.2.5. Vitesse de migration.....	108
3.2.6. Composition des inclusions et des olivines hôtes après migration.....	109
<b>3.3. Discussion.....</b>	<b>111</b>
3.3.1. Nucléation de globules de sulfure dans le liquide.....	111
3.3.2. Energies interfaciales aux parois de l'inclusion.....	113

3.3.3. Cinétique d'évolution morphologique.....	114
3.3.3.1. Temps d'équilibration.....	115
3.3.3.2. Modèle dévolution vers la forme d'équilibre.....	120
3.3.4. Cinétique de la migration.....	123
3.3.4.1. Processus de migration.....	123
3.3.4.2. Quantification de la loi de croissance et dissolution.....	125
3.3.4.3. Effet de la composition du liquide sur la vitesse de migration.....	127
3.3.4.4. Effet des dislocations sur la vitesse de migration.....	129
<b>4. <u>Synthèse sur les cinétiques de croissance et dissolution de l'olivine dans les liquides silicatés</u>.....</b>	<b>133</b>
4.1. Résumé de l'article <i>Olivine growth and dissolution kinetics in silicate melts: new experimental data and review</i> .....	133
4.2. Article (en cours de soumission) .....	134
<u><i>Olivine growth and dissolution kinetics in silicate melts: new experimental data and review</i></u> .....	<b>135</b>
Abstract.....	135
1. Introduction.....	136
2. Theoretical background.....	137
2.1. Interface- vs. diffusion-controlled growth .....	138
2.2. Interface-controlled growth.....	140
2.3. Diffusion-controlled growth.....	142
2.4. Determination of the rate controlling process from experimental data.....	144
3. Results.....	145
3.1. Dissolution data.....	145
3.2. Growth data.....	147
3.3. Transcrystalline melt migration data.....	150
4. Discussion.....	151
4.1. Definition of overheating and undercooling.....	151
4.2. Consistency of previous data.....	153
4.3. Interface-controlled growth and dissolution.....	154
4.4. Diffusion-controlled growth and dissolution.....	158
4.5. What determines the rate-controlling process during crystal growth and dissolution? .....	165
5. Conclusion.....	166
Funding.....	167
References.....	167
<b>5. <u>Migration dans le pyroxène, le quartz et le plagioclase, et migration intercrystalline</u>.....</b>	<b>171</b>
5.1. Le clinopyroxène.....	171

5.1.1. Résumé de l'article <i>Transcrystalline melt migration in clinopyroxene</i> .....	171
5.1.2. Article (publié dans <i>Contributions to Mineralogy and Petrology</i> ).....	172
<b><u>Transcrystalline melt migration in clinopyroxene</u></b> .....	<b>173</b>
Abstract.....	173
Introduction.....	173
Experimental and analytical procedures.....	174
<i>Starting material</i> .....	174
<i>Migration experiments</i> .....	175
<i>Analytical techniques</i> .....	175
Experimental results.....	175
<i>Transient motion and ultimate trapping of the gas bubble</i> .....	176
<i>Morphological evolution of the liquid-filled cavity</i> .....	176
<i>Migration rates</i> .....	177
<i>Melt-inclusion phantoms</i> .....	178
<i>Compositional evolution</i> .....	179
Discussion.....	179
<i>Bubble motion in a thermal gradient</i> .....	179
<i>Gas versus melt wetting of the crystal wall</i> .....	181
<i>The kinetics of morphological evolution</i> .....	181
<i>The kinetics of melt migration</i> .....	183
<i>Crystal-melt equilibration</i> .....	184
Conclusions.....	185
Acknowledgments.....	185
References.....	185
<b>5.2. Le quartz</b> .....	<b>187</b>
5.2.1. Echantillon de départ : l'ignimbrite hyperalcaline S124 de Pantelleria (Canal de Sicile, mer Méditerranée).....	187
5.2.1.1. <i>Contexte géologique de l'île de Pantelleria</i> .....	187
5.2.1.2. <i>L'ignimbrite hyperalcaline S124</i> .....	188
5.2.1.3. <i>Les inclusions magmatiques piégées dans les quartz de S124</i> .....	188
5.2.2. Résultats expérimentaux.....	190
5.2.2.1. <i>Evolution des inclusions à température croissante</i> .....	190
5.2.2.2. <i>Expériences de migration</i> .....	191
5.2.3. Discussion.....	193
5.2.3.1. <i>Comparaison avec les études antérieures</i> .....	193
5.2.3.2. <i>Les causes de l'absence de migration dans le quartz</i> .....	195
5.2.3.3. <i>Mouvement des bulles de gaz sous l'effet d'un gradient thermique</i> ...	197
<b>5.3. Le plagioclase</b> .....	<b>199</b>
5.3.1. Echantillons de départ : bytownites d'Asal (République de Djibouti).....	199
5.3.1.1. <i>Contexte géologique du rift d'Asal et origine des bytownites         étudiées</i> .....	199
5.3.1.2. <i>Les inclusions magmatiques piégées dans les bytownites d'Asal</i> .....	200
5.3.2. Résultats expérimentaux.....	201
5.3.2.1. <i>Expériences de migration</i> .....	201
5.3.2.2. <i>Expériences de cristallisation et dissolution aux parois des         inclusions</i> .....	202
5.3.3. Discussion.....	204

5.3.3.1. <i>Cinétiques de croissance et dissolution du plagioclase dans les liquides silicatés : résultats antérieurs</i> .....	204
5.3.3.2. <i>Les causes de l'absence de migration dans le plagioclase</i> .....	205
<b>5.4. Migration intercrystalline</b> .....	<b>207</b>
5.4.1. Echantillons : polycristaux du xénolithe mantellique CLG1 de La Grille (Grande Comore, Archipel des Comores, Océan Indien).....	207
5.4.2. Résultats expérimentaux.....	207
5.4.2.1. <i>Présentation de l'expérience</i> .....	207
5.4.2.2. <i>Migration dans l'orthopyroxène</i> .....	210
5.4.3. Discussion.....	212
5.4.3.1. <i>Les causes de l'absence de migration intercrystalline</i> .....	212
5.4.3.2. <i>Processus de migration dans l'orthopyroxène</i> .....	213
<b>6. <u>Les inclusions magmatiques piégées dans les cristaux d'olivine de la pallasite Brahin</u></b> .....	<b>215</b>
<b>6.1. Introduction</b> .....	<b>215</b>
<b>6.2. Les inclusions coplanaires</b> .....	<b>217</b>
6.2.1. Distributions et textures des inclusions.....	219
6.2.2. Composition et minéralogie des inclusions.....	220
6.2.3. Equilibre chimique des inclusions à métal-sulfure.....	227
<b>6.3. Les inclusions isolées</b> .....	<b>228</b>
6.3.1. Distributions et textures des inclusions.....	228
6.3.2. Composition et minéralogie des inclusions.....	231
6.3.3. Spectroscopie Raman des inclusions de stanfieldite.....	235
<b>6.4. Comparaison des inclusions de Brahin avec la minéralogie de Brahin</b> .....	<b>237</b>
<b>6.5. Comparaison des inclusions de Brahin avec l'ensemble des inclusions pallasitiques</b> .....	<b>240</b>
<b>6.6. Cristallographie de l'olivine phosphorée</b> .....	<b>242</b>
6.6.1. Incorporation du phosphore dans l'olivine.....	243
6.6.2. Solubilité le long du joint $Mg_3(PO_4)_2$ -II - $Mg_2SiO_4$ .....	244
6.6.3. Stabilité de l'olivine phosphorée : implication pour la pallasite Brahin.....	246
<b>6.7. Miscibilité des phases et formation des inclusions</b> .....	<b>247</b>
6.7.1. Homogénéisation expérimentale des inclusions.....	247
6.7.2. Formation des inclusions secondaires.....	251
6.7.3. Formation des inclusions pseudo-primaires à stanfieldite.....	258
<b>6.8. Origine des inclusions : implications pour le corps parent de la pallasite Brahin</b> .....	<b>259</b>



6.9.   Article <i>Olivine-hosted melt inclusions in Brahin pallasite: Parent-body formation and grandparent-body differentiation, caught in the act</i> (en cours de soumission) .....	261
<b>Synthèse et perspectives.....</b>	<b>295</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>305</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>323</b>
<b>Annexe 1.</b> Formation et distribution des inclusions magmatiques et fluides secondaires dans les olivines mantelliques terrestres et extraterrestres....	323
<b>Annexe 2.</b> Seconde série de calibrations des platines microthermométriques réalisées à l'aide de points d'or avant optimisation des fours (section A) et à l'aide de points d'or et d'argent après optimisation (section B).....	335
<b>Annexe 2.</b> Les inclusions magmatiques piégées dans les cristaux d'olivine de la pallasite Brenham.....	341

# Introduction générale

---

## 1. Cadre scientifique : cinétiques de nucléation, croissance et dissolution cristallines

Décrypter les mécanismes et cinétiques de nucléation, croissance et dissolution des minéraux dans les liquides silicatés est indispensable à la compréhension des processus magmatiques fondamentaux. En particulier, comprendre comment et à quelle vitesse les cristaux se dissolvent permet d'apporter des contraintes sur la fusion partielle des roches mantelliques et crustales, ainsi que sur les processus d'assimilation et de mélange magmatiques. D'autre part, appréhender les processus de nucléation et croissance cristalline est nécessaire pour la construction de modèles d'évolution des chambres magmatiques et l'interprétation de la dynamique des éruptions, de la rhéologie des coulées de laves et des caractéristiques chimiques et texturales des roches ignées.

Les phénomènes de nucléation, croissance et dissolution cristallines en milieu silicaté ont été le sujet de nombreux travaux théoriques, analytiques et expérimentaux depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle. L'objectif principal des études théoriques a été de décrire les trois processus à l'échelle atomique et de déterminer quels paramètres et mécanismes les limitent (pour des revues détaillées du contexte théorique, se référer à Tamman, 1925 ; Uhlmann, 1971 ; Kirkpatrick, 1975 ; Dowty, 1980 ; Baronnet, 1984 ; Kuo et Kirkpatrick, 1985*a*). Or l'élaboration et l'application des modèles théoriques permettant de comprendre et prédire les mécanismes suivant lesquels un minéral donné nucléé, croît et se dissout dans un liquide silicaté donné repose sur l'acquisition des taux de nucléation, croissance et dissolution du minéral en question. La composition du cristal et du liquide à proximité et à distance de l'interface doit également être connue, de même que le sur-refroidissement/la surchauffe appliqué au système.

Des données quantitatives sur les cinétiques de nucléation, croissance et dissolution dans les conditions naturelles peuvent être acquises en examinant la texture des roches ignées et à partir des profils de diffusion mesurés autour des xénolithes, phénocristaux et

xénocristaux qu'elles contiennent (Holmes, 1936 ; Maury et Bizouard, 1974 ; Donaldson, 1975 ; Sato, 1975 ; Hibbard et Sjoberg, 1984 ; Marsh, 1988 ; Cashman et Marsh, 1988 ; Armienti et al., 1991 ; Shaw et Edgar, 1997 ; Zieg et Lofgren, 2006). L'approche analytique implique cependant plusieurs limitations sévères : le degré de sur-refroidissement/surchauffe auquel la nucléation/croissance/dissolution s'est effectué est inconnu, le taux de croissance/dissolution est supposé constant et enfin, le temps de résidence des cristaux dans le liquide, nécessaire pour le calcul du taux de croissance/dissolution, doit être estimé.

Au cours des cinq dernières décennies, la compréhension quantitative des processus de nucléation, croissance et dissolution cristallines dans les liquides silicatés a été largement améliorée grâce à l'expérimentation (par exemple, Swanson et al., 1972 ; Swanson, 1977 ; Kutolin et Agafonov, 1978 ; Scarfe et al., 1980 ; Kuo, 1982 ; Donaldson, 1985, 1990 ; Kuo et Kirkpatrick, 1985a ; Thornber et Huebner, 1985 ; Tsuchiyama, 1985 ; Brearley et Scarfe, 1986 ; Swanson et al., 1989 ; Zhang et al., 1989 ; Shaw, 2000, 2004, 2006 ; Chen et Zhang, 2008). Les principaux thèmes abordés dans les études expérimentales sont la mesure des taux de croissance et dissolution, la détermination du processus limitant la croissance/dissolution et enfin l'identification des facteurs contrôlant la nucléation, la croissance et la dissolution. Néanmoins, les données et connaissances acquises au cours de ces travaux sont difficilement applicables aux systèmes naturels. En effet, les protocoles expérimentaux classiques imposent des sur-refroidissement/surchauffes élevés (notamment dans le cas des expériences de croissance, où le retard à la nucléation doit être franchi). De plus, seuls les produits finaux sont considérés (les expériences ne permettant pas d'observation directe). Enfin, la plupart des données ont été acquises pour des systèmes cristal-liquide synthétiques et simplifiés.

L'utilisation des inclusions magmatiques piégées dans les cristaux des laves et des xénolithes mantelliques comme environnements naturels de cristallisation et dissolution permet de s'affranchir des limitations imposées par les expériences classiques (Barrabé et Deisha, 1956, 1957 ; Clocchiatti et Massare, 1985 ; Jambon et al., 1992 ; Schiano et al., 2006). Notamment, il a été récemment montré que des inclusions magmatiques soumises à un gradient thermique permettent de quantifier une loi cinétique de croissance et dissolution du minéral hôte pour des sur-refroidissements/surchauffes très inférieurs au degré, c'est-à-dire dans des conditions proches de celles qui prévalent fréquemment dans la nature (Schiano et al., 2006). Notamment, les inclusions basaltiques piégées dans les cristaux d'olivine migrent à travers leur hôte par un processus de cristallisation/dissolution contrôlé par les cinétiques

d'interface et sans interférences liées à la diffusion chimique, au retard à la nucléation et à la convection du liquide.

## **2. Objectifs scientifiques**

L'enjeu principal de ce travail de thèse était d'acquérir des données quantitatives sur les cinétiques de croissance et dissolution cristallines. La démarche adoptée consiste en la réalisation d'expériences de migration transcristalline d'inclusions magmatiques afin d'obtenir des données aisément applicables aux conditions naturelles. Deux axes de recherche ont été suivis : i) étudier l'effet de la composition du liquide sur les cinétiques de croissance/dissolution de l'olivine et ii) exploiter systématiquement le processus de migration afin de quantifier les lois cinétiques pour d'autres couples minéral-liquide.

Le second objectif de cette thèse était d'étudier la distribution des inclusions piégées dans les cristaux de xénolithes mantelliques terrestres afin de mieux cerner qualitativement et quantitativement leur mode de formation. L'opportunité s'est présentée d'étudier ces distributions dans des olivines présumées provenir du manteau d'autres corps planétaires.

## **3. Structure de l'exposé**

Ce manuscrit de thèse est divisé en six chapitres brièvement présentés ci-dessous:

Le **premier chapitre** est consacré à la présentation des inclusions magmatiques et de l'intérêt qu'elles présentent pour l'étude des cinétiques de croissance et dissolution cristallines. Dans un premier temps, nous aborderons les caractéristiques générales des inclusions magmatiques, leur mode de formation et leur évolution post-piégeage. Dans un second temps, nous détaillerons les différentes approches thermo-optiques permettant d'accéder aux cinétiques de croissance et dissolution, avec un accent particulier sur la migration transcristalline.

Le **deuxième chapitre** présente les techniques expérimentales et analytiques utilisées au cours de ce travail de thèse. Après avoir décrit la méthode de préparation des échantillons et de sélection des inclusions magmatiques, il détaille les appareillages expérimentaux, les

résultats de leur calibration et optimisation, la préparation des charges expérimentales et les protocoles d'expérimentation. Enfin, ce chapitre dresse un inventaire des techniques analytiques ayant permis de caractériser les inclusions et leurs minéraux hôtes.

Le **troisième chapitre** résume une étude sur la migration transcristalline d'inclusions siliceuses piégées dans des olivines mantelliques. Après une description pétrographique des échantillons utilisés, les résultats expérimentaux sont présentés puis discutés. Cette étude a notamment permis de préciser l'influence de la composition du liquide piégé et de la structure cristallographique de la phase hôte sur le processus de migration dans l'olivine.

Le **quatrième chapitre** dresse un bilan des connaissances actuelles sur les cinétiques de croissance et dissolution de l'olivine dans les liquides silicatés, en y incluant les résultats obtenus dans le troisième chapitre. Il est présenté sous la forme d'un article de synthèse en cours de soumission. Dans un premier temps, l'article résume la théorie associée à la croissance et la dissolution cristallines. Il présente ensuite les différentes techniques utilisées afin d'acquérir des données cinétiques quantitatives et les résultats majeurs associés à chaque méthode. Puis, après une évaluation de la validité des résultats publiés, une comparaison systématique de l'ensemble des données est effectuée afin de mieux appréhender les facteurs contrôlant la croissance et la dissolution de l'olivine.

Le **cinquième chapitre** traite du processus de migration transcristalline dans le clinopyroxène, le quartz et le plagioclase. L'étude portant sur la migration dans le clinopyroxène est présentée sous la forme d'un article publié dans *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Les études effectuées dans le quartz et le plagioclase ont révélé les limites de l'utilisation du phénomène de migration pour l'acquisition de données de croissance et dissolution cristallines. Ce chapitre se termine par la présentation d'une expérience visant à faire traverser un joint de grain à une inclusion magmatique et réalisée afin de tester la migration transcristalline comme nouveau mécanisme de ségrégation à l'échelle du grain.

Le **sixième chapitre** concerne une étude des inclusions magmatiques piégées dans les olivines de la pallasite Brahin. Dans un premier temps, une description pétrographique des inclusions est effectuée, puis plusieurs modèles pour leur formation sont proposés. L'origine possible des inclusions est ensuite discutée, en insistant sur les implications pour le corps parent de la pallasite Brahin. Enfin, les résultats majeurs de cette étude sont synthétisés sous la forme d'un article en cours de soumission.

Enfin, une synthèse liste les résultats majeurs de cette étude puis dégage des perspectives de recherche sur le processus de migration transcristalline et plus généralement sur les cinétiques de croissance et dissolution cristallines.



# 1. Les inclusions magmatiques

---

---

Les premières descriptions d'inclusions magmatiques datent de la fin du dix-neuvième siècle (Sorby, 1858 ; Zirkel, 1873) mais il a fallu attendre le développement des techniques d'analyse ponctuelle in-situ pour que les inclusions puissent être utilisées comme un outil géologique à part entière par les pétrologues et les géochimistes. En effet, depuis une trentaine d'années, de nombreux travaux ont montré l'importance des inclusions magmatiques dans l'étude des magmas primaires, des processus magmatiques (fusion, cristallisation fractionnée et contamination) et des processus de dégazage (Roedder, 1979, 1984 ; Lowenstern, 1995 ; Sobolev, 1996 ; Frezzotti, 2001 ; Schiano, 2003). Des études plus récentes ont également démontré l'intérêt des inclusions en magmatologie expérimentale, notamment dans l'étude des mécanismes et cinétiques de croissance et dissolution des minéraux, qui constituent l'un des objectifs principaux de cette thèse (Clocchiatti et Massare, 1985 ; Jambon et al., 1992 ; Schiano et al., 2006).

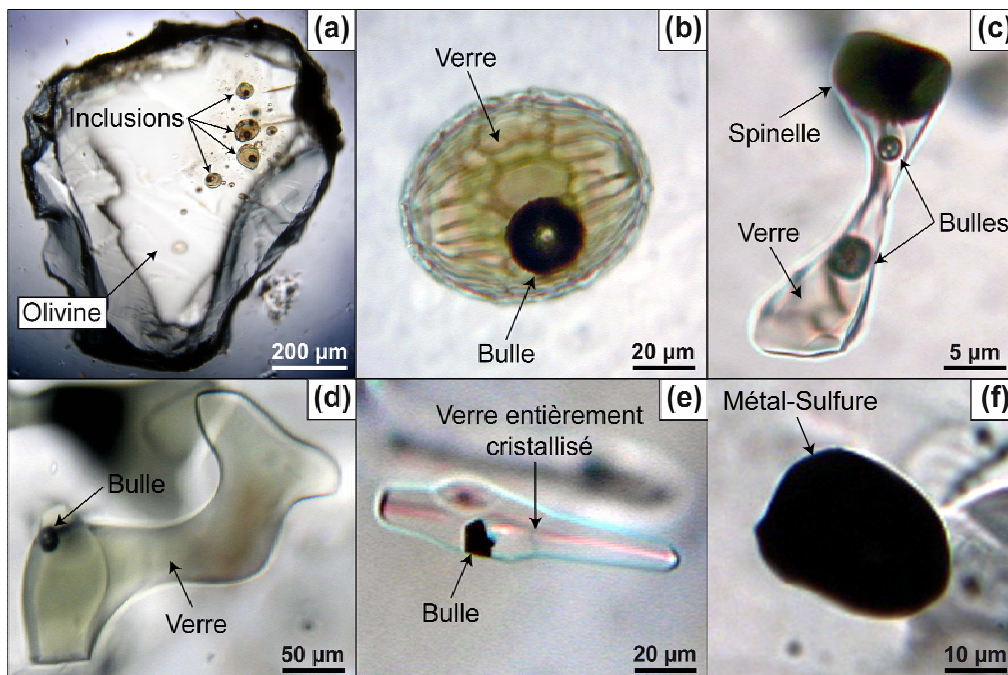
Ce chapitre est consacré à la description des inclusions magmatiques, de leur mode de formation et de leur évolution post-piégeage. Il présente ensuite les deux approches de microthermométrie d'inclusions magmatiques envisageables afin d'étudier la croissance et la dissolution cristallines, les résultats majeurs obtenus et leur intérêt comparé aux approches expérimentales classiques. La théorie associée au processus de migration transcristalline d'inclusions magmatiques est notamment détaillée.

## 1.1. Description et typologie des inclusions magmatiques

Les inclusions magmatiques sont des gouttelettes de liquide magmatique piégées dans les minéraux (Figure 1). Elles sont présentes dans les minéraux des roches volcaniques et plutoniques d'origine terrestre et extra-terrestre. Il est communément admis que ces petits volumes de magma évoluent en système clos à l'intérieur de leur minéral hôte.



En général, les inclusions ont des tailles inférieures à 300  $\mu\text{m}$  et sont de forme sphérique ou ovoïde. Elles présentent plus rarement des formes quelconques ou allongées. Enfin, certaines inclusions développent une forme de cristal négatif reproduisant l'habitus cristallin du minéral hôte. Dans les cristaux des roches terrestres, les inclusions magmatiques sont constituées de verre silicaté parfois dévitrifié et peuvent contenir une ou plusieurs bulles de rétraction thermique et des minéraux fils. Des remplissages plus exotiques comme des assemblages à métal-sulfure peuvent être observés dans les inclusions des cristaux d'origine extraterrestre.

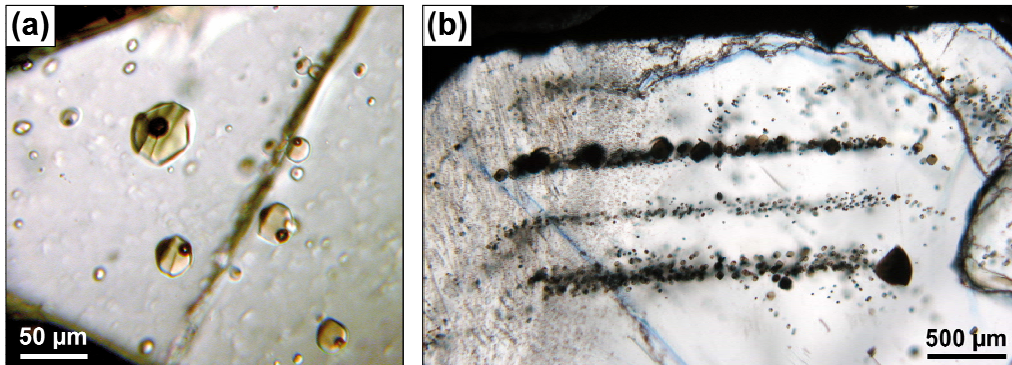


**Figure 1.** Photographies en lumière transmise d'inclusions magmatiques piégées dans des minéraux terrestres et extraterrestres. (a) Cristal d'olivine de La Sommata (Vulcano, Arc Eolien) renfermant plusieurs inclusions vitreuses contenant chacune une bulle de rétraction thermique. (b) Inclusion typique des roches volcaniques terrestres composée de verre et d'une bulle de rétraction thermique (olivine de La Sommata, Vulcano, Arc Eolien). (c) Inclusion constituée de verre, de deux bulles de rétraction thermique, et d'un spinelle pré-existant ayant permis la formation de l'inclusion (olivine de La Sommata, Vulcano, Arc Eolien). (d) Inclusion vitreuse de forme quelconque (quartz de Pantelleria, Canal de Sicile). (e) Inclusion tubulaire dont le verre est entièrement cristallisé en un assemblage polycristallin de stanfieldite (olivine de la pallasite Brahin). (f) Inclusion globulaire constitué d'un assemblage métal-sulfure (olivine de la pallasite Brahin).

Les inclusions magmatiques sont classées en quatre catégories selon leur distribution dans le cristal :

- **Les inclusions primaires** sont piégées lors de la croissance du minéral hôte. Elles sont donc distribuées aléatoirement dans les cristaux et isolées les unes des autres (Figures 2 et 1a). Elles soulignent parfois les zones de croissance des minéraux. En théorie, ces inclusions

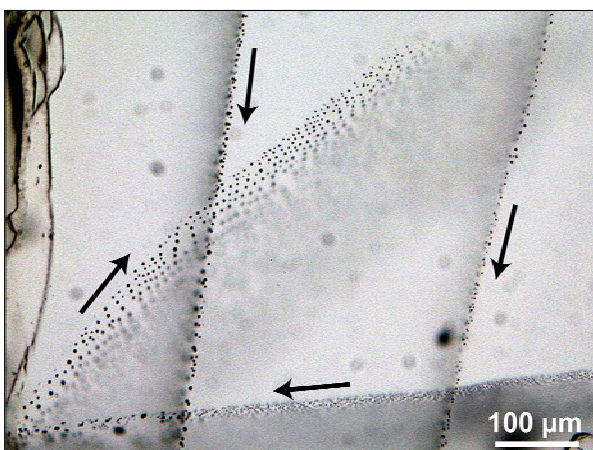
piègent le magma parent dans lequel le minéral se développe ; elles enregistrent ainsi un instantané de la composition chimique et des conditions  $P-T$  au cours de l'évolution des magmas (Anderson, 1975 ; Sobolev et Chaussidon, 1996 ; Saal et al., 1998 ; Gurenko et al., 2001 ; Pichavant et al., 2002 ; Schiano, 2003 ; Metrich et Wallace, 2008).



**Figure 2.** Photographies en lumière transmise d'inclusions magmatiques primaires (a) disposées aléatoirement dans une olivine (La Sommata, Vulcano, Arc Eolien) et (b) soulignant les zones de croissance dans un plagioclase (Ardoukôba, Rift d'Asal, République de Djibouti). Toutes les inclusions sont vitreuses et contiennent une bulle de retrait.

- **Les inclusions secondaires** s'alignent le long de plans dans les cristaux et sont piégées après la croissance du minéral (Figure 3). Elles recoupent les zones de croissance et les plans de clivage et semblent marquer la cicatrisation d'anciens plans de fracture ayant permis la circulation d'un liquide à travers le cristal. Elles témoignent donc d'anciens événements de déformations cisailantes. Le liquide piégé dans les inclusions secondaires n'a donc aucun lien génétique direct avec le magma parent du minéral hôte.

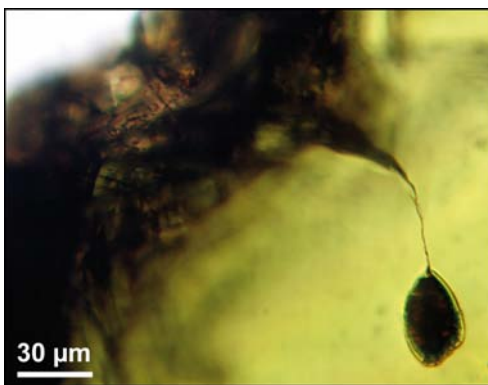
Une description de la formation et la distribution des inclusions magmatiques et fluides dans les fractures cicatrisées des olivines mantelliques terrestres est disponible en annexe 1.



**Figure 3.** Photographie en lumière transmise de quatre plans d'inclusions magmatiques et fluides secondaires dans une olivine du xénolithe mantellique CLG1 (La Grille, Grande Comore, Océan Indien). Les plans sont sub-verticaux par rapport au plan d'observation.

- *Les inclusions pseudo-secondaires* sont elles aussi alignées suivant des plans mais à la différence des inclusions secondaires, elles soulignent des plans de fracturation formés lors de la croissance du minéral. Le liquide piégé est donc théoriquement le magma parent du minéral hôte.

- *Les inclusions ouvertes* sont connectées à l'extérieur du cristal par l'intermédiaire d'un capillaire rempli ou non par le liquide piégé dans l'inclusion (Figure 4). Ces inclusions non refermées contiennent donc des liquides de compositions intermédiaires entre celle du verre matriciel et celle des inclusions primaires.



**Figure 4.** Photographie en lumière transmise d'une inclusion magmatique piégée dans un clinopyroxène et reliée à l'extérieur du cristal par un capillaire (La Sommata, Vulcano, Arc Eolien).

Ainsi, le message apporté par les inclusions dépend de leur nature. En effet, les inclusions primaires reflètent l'environnement dans lequel les cristaux se sont développés alors que les inclusions secondaires retracent l'histoire post-cristallisation des cristaux.

## 1.2. Mécanismes de piégeage

### 1.2.1. Les inclusions primaires

La formation des inclusions primaires a été largement étudiée en milieu aqueux (par exemple, Denbigh et White, 1966 ; Janssen-van Rosmalen et Bennema, 1977 ; Sisson et al., 1993, Prieto et al., 1996 ; Noburu et al., 1999 ; Barz et al., 2002, Nagashima et al., 2005) mais très peu en milieu silicaté (Roedder, 1984 ; Anderson, 1991 ; Kohut et Nielsen, 2004 ; Faure et Schiano, 2005 ; Goldstein et Luth, 2006).

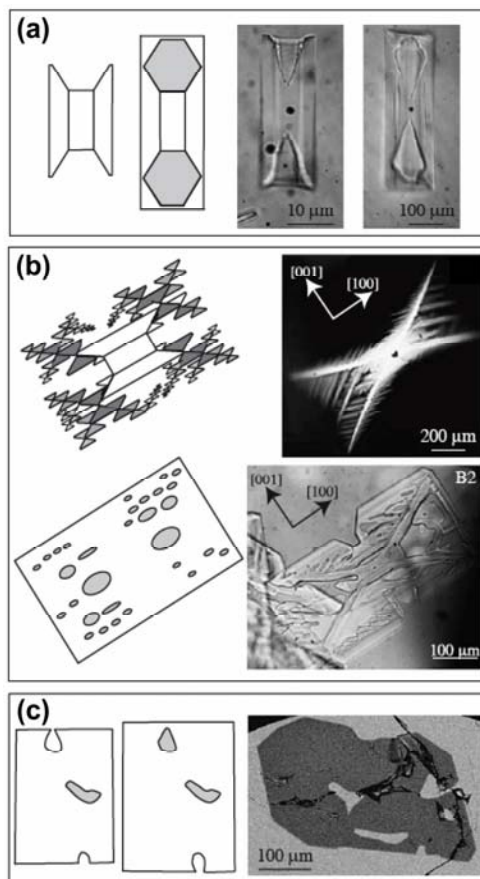
Dans le but de contraindre les conditions de formation des inclusions magmatiques, Faure et Schiano (2005) ont réalisé des expériences de cristallisation dynamique de forstérite dans le système simplifié CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) à 1 atm. Différentes morphologies d'olivine (polyhédrales, squelettiques, dendritiques, et dendritique-polyhédrales) ont été produites en faisant varier la vitesse de refroidissement ou le degré de sur-refroidissement du liquide magmatique. Cette étude a montré que la formation des inclusions magmatiques se produit quel que soit le taux de croissance, et semble contrôlée par les mécanismes de croissance cristalline. Lors de la croissance d'un cristal squelettique ou dendritique, les cavités créées se remplissent de liquide silicaté et forment des inclusions. Les olivines dendritiques piègent deux inclusions en forme de sablier distribuées symétriquement par rapport au centre du cristal (Figure 5a) ; les olivines squelettiques piègent de nombreuses inclusions présentant des formes allongées selon l'axe [001] du cristal hôte (Figure 5b). Des inclusions magmatiques sont également piégées dans les cristaux polyhédraux (Figure 5c). Dans ce cas, les cavités sont de forme et de taille variables et distribuées aléatoirement dans le cristal hôte.

La formation des inclusions dans les cristaux automorphes est relativement mal comprise. Faure et Schiano (2005) proposent que les inclusions se forment par un processus de croissance spirale gouverné par les dislocations vis émergeant à l'interface minéral-liquide. D'autres mécanismes de formation ont été envisagés (Roedder, 1984 ; Sobolev et Kostuyk, 1975) :

- des fluctuations dans les cinétiques de croissance.
- la dissolution partielle du cristal suivie d'une reprise normale de la croissance. Selon Roedder (1979) et Anderson (1991), cette hypothèse est supportée par la présence dans les cristaux automorphes d'inclusions ouvertes (c.f. section 1.1). Par ailleurs, Nakamura et Shimakita (1998) ont montré expérimentalement que la formation de certaines inclusions dans le plagioclase résulte de la formation de golfes par dissolution de la surface des cristaux, suivie d'une recristallisation engendrant la fermeture des golfes. Cependant, Faure et Schiano (2005) ont montré que de tels golfes se forment lors de la croissance des cristaux et semblent donc plutôt correspondre au premier stade de formation des inclusions (Figure 5c).
- l'absorption d'impuretés et de minéraux à la surface des minéraux. En effet, les inclusions primaires des olivines volcaniques contiennent fréquemment des spinelles ayant servi de point d'ancrage à la formation de ces inclusions (Figure 1c).

- la croissance simultanée ou l'agglomération orientée de cristaux en plaquette adjacents provoquant le piégeage d'inclusions le long du contact (Goldstein et Luth, 2006). Du fait de leur distribution en plans, les inclusions ainsi formées s'apparentent donc plutôt à des inclusions pseudo-secondaires qu'à des inclusions primaires.

D'autre part, les résultats de Faure et Schiano (2005) indiquent que les inclusions piégées dans les morphologies de croissance rapide gouvernées par la diffusion sont affectées par les effets de couche limite. En revanche, les compositions des inclusions piégées dans les olivines automorphes sont bien représentatives du liquide parental. Kohut et Nielsen (2004) suggèrent néanmoins que les olivines dendritiques-polyhédrales sont représentatives du magma parent. En effet, la seconde phase de croissance lente (contrôlée par les cinétiques d'interface) permet d'homogénéiser la couche limite formée lors de la phase de croissance rapide.



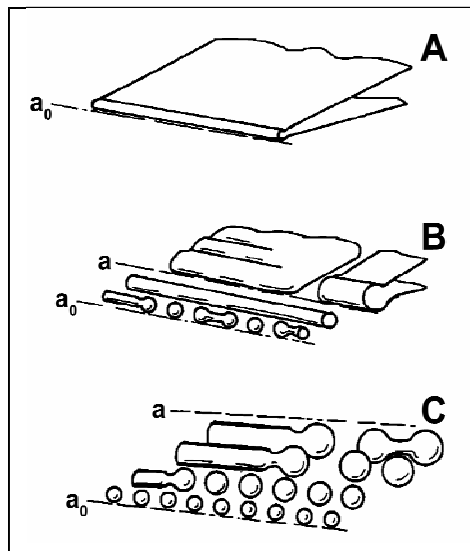
**Figure 5.** Schémas et photographies illustrant la formation d'inclusions magmatiques dans l'olivine en fonction du mécanisme de croissance cristalline. (a) Formation d'inclusions symétriques dans des olivines squelettiques. (b) Formation d'inclusions à orientation préférentielle dans des olivines dendritiques. (c) Formation d'inclusions à distribution aléatoire dans une olivine automorphe. Figure modifiée d'après Faure et Schiano (2005).

### 1.2.2. Les inclusions secondaires

Lorsqu'un cristal est fracturé en présence d'un fluide (magmatique ou fluide s.s.), la cicatrisation des plans de fracture entraînent le piégeage d'inclusions secondaires.

L'observation d'échantillons naturels cicatrisés indique que i) la cicatrisation d'une fracture débute au niveau du front de la fracture en direction de la portion ouverte de cette fracture et que ii) la régression de l'extrémité de la fracture implique la formation d'inclusions cylindriques, suivie par la formation d'inclusions sphériques ou en cristal négatif par pincement des inclusions tubulaires (Figure 6 et annexe 1).

L'analyse théorique du processus de cicatrisation par Nichols et Mullins (1965*a, b*) et Nichols (1976) a montré qu'une fracture ouverte dans un solide est instable vis-à-vis des petites perturbations de courbure le long de sa surface. Les tensions de surface générées par ces perturbations induisent des gradients de potentiel chimique et donc le transport du solide par diffusion de surface, à travers le fluide ayant rempli la fracture où à travers le réseau cristallin. Les surfaces à courbure négative (par exemple l'extrémité de la fracture) ont un potentiel chimique inférieur à celui des surfaces planes ou à courbure positive. Par conséquent, elles se comportent comme des puits vis-à-vis du solide transporté. Si la fracture est connectée à des sources de matériel présentant des potentiels chimiques supérieurs à celui qui règne au niveau de l'extrémité de la fracture, du matériel supplémentaire est transporté dans la fracture et la cicatrisation se poursuit. Cette dernière opère alors jusqu'à transformation du plan de fracture en une structure finale stable, à savoir un plan d'inclusions sphériques ; le but ultime de cette transformation (et donc du processus de cicatrisation) étant de réduire l'énergie interfaciale totale du système, même si le volume de fluide reste constant.



**Figure 6.** Schémas illustrant l'évolution morphologique d'une fracture lors de sa cicatrisation. (A) Arrondissement de l'extrémité de la fracture, dont la position initiale est notée  $a_0$ . (B) Régression de l'extrémité de la fracture et formation d'inclusions cylindriques. Les cylindres sont eux-mêmes instables et forment des inclusions sphériques par pincement. La nouvelle position de l'extrémité de la fracture est  $a$ . (C) Plan d'inclusions secondaires stable. La fracture est considérée comme complètement cicatrisée. Figure modifiée d'après Smith et Evans (1984).

Le mécanisme de diffusion dominant peut être identifié grâce au rapport entre l'espacement des inclusions sphériques ( $\lambda$ ) et le rayon initial des inclusions cylindriques

( $R_0$ ) (Nichols et Mullins, 1965a, b). Quand la diffusion de surface est dominante,  $\lambda/R_0 = 8,89$ , quand la diffusion volumique à travers le fluide est dominante,  $\lambda/R_0 = 9,02$ , et quand la diffusion volumique à travers le réseau cristallin est dominante,  $\lambda/R_0 = 12,96$ . Nichols (1976) a également montré que dans le cas d'un transport par diffusion de surface, un cylindre se pince pour former deux ou plusieurs inclusions isolées (ovulation) ou réajuste sa forme pour donner une unique inclusion sphérique (sphéroïdisation) selon que son rapport d'aspect (longueur/diamètre) est inférieur ou supérieur à une valeur critique de 7,2. Par ailleurs, si la diffusion de surface est dominante, le temps nécessaire à la séparation complète d'une sphère de l'extrémité d'un cylindre par ovulation est donné par :

$$\tau = (4415/B_s) (\pi R/16)^4 \quad (1)$$

où

$$B_s = D_s \gamma \Omega^2 v / kT \quad (2)$$

avec  $D_s$  le coefficient de diffusion de surface,  $\gamma$  l'énergie de surface,  $\Omega$  le volume atomique,  $v$  le nombre d'atomes diffusants par unité de surface ( $\approx \Omega^{-2/3}$ ),  $k$  la constante de Boltzmann, et  $T$  la température absolue.

Evans et Charles (1977) ont été les premiers à développer un modèle de cicatrisation d'une fracture parabolique en supposant que i) le volume est conservé localement, ii) la cicatrisation est limitée par le processus d'ovulation, iii) les tensions de surface sont isotropes et iv) le mécanisme de transport est la diffusion de surface. Dans ces conditions, le temps écoulé depuis le début de la cicatrisation est relié à la distance de régression de l'extrémité de la fracture par l'équation suivante :

$$\frac{a_0 - a}{a_0} = A_m \left[ \frac{C_m t}{kT a_0} \right]^n \quad (3)$$

où

$$n = 4/(3m + 7) \quad (4)$$

avec  $a_0$  et  $a$  les distances du centre de la fracture aux positions initiale et actuelle de l'extrémité de la fracture, respectivement (Figure 6),  $A_m$  une fonction sans dimension variant entre 1.02 et 0.80 selon la forme de la fracture,  $C_m$  une fonction dépendant de l'ouverture et de la longueur initiales et finales de la fracture et du coefficient de diffusion de surface,  $t$  le

temps, et  $m$  un facteur reliant l'ouverture initiale de la fracture à l'espacement entre les inclusions cylindriques compris entre 0 et 4.

Par la suite, Hickman et Evans (1987) ont apporté quelques modifications au traitement de Evans et Charles (1977) afin de traiter les fractures elliptiques plutôt que paraboliques. Néanmoins, les auteurs ont montré que l'effet de la géométrie de la fracture sur la cinétique de cicatrisation est faible. Enfin, des études plus récentes ont incorporé l'effet de l'anisotropie des énergies de surface dans l'analyse thermodynamique de Nichols (1976) (Cahn, 1979 ; Slöken et Glaeser, 1992 ; Gurski et McFadden, 2006). Ces travaux indiquent que la durée de vie d'une inclusion cylindrique dépend de son orientation cristallographique, et que cette dernière est en partie responsable de la variabilité dans l'espacement des inclusions sphériques observée dans les échantillons cicatrisés.

La cicatrisation de plans de fractures en présence ou non d'un fluide aqueux a été étudiée expérimentalement dans plusieurs minéraux ; le quartz (Shelton et Orville, 1980 ; Smith et Evans, 1984 ; Steiner et Bodnar, 1984 ; Johnson et Hollister, 1995 ; Teinturier et Pironon, 2003 ; Fallon, 2004), l'olivine (Tingle et al., 1992 ; Wanamaker et al., 1990), la calcite (Hickman et Evans, 1987) et la fluorite (Teinturier et Pironon, 2003). Les résultats de ces études indiquent que la cicatrisation de ces minéraux est très rapide : de quelques jours à quelques heures dans le quartz pour des températures, pressions et tailles de fracture comprises entre 250 et 600°C, 0.4 et 2 kbar, et 100 et 1000  $\mu\text{m}$ , respectivement (Smith and Evans, 1984 ; Teinturier et Pironon, 2003 ; Fallon, 2004) ; quelques minutes dans la fluorite à 200°C et 0.4 kbar (Teinturier et Pironon, 2003) ; entre 30 minutes et 55 jours dans la calcite pour des températures comprises entre 780 et 850°C (Hickman et Evans, 1987) ; entre 10 et 100 heures dans l'olivine pour des températures et surfaces de fracture compris entre 1280 et 1400°C, et 2 et  $30 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ , respectivement (Wanamaker et al., 1990). Aucune expérience de cicatrisation n'a été conduite en présence d'un liquide magmatique.

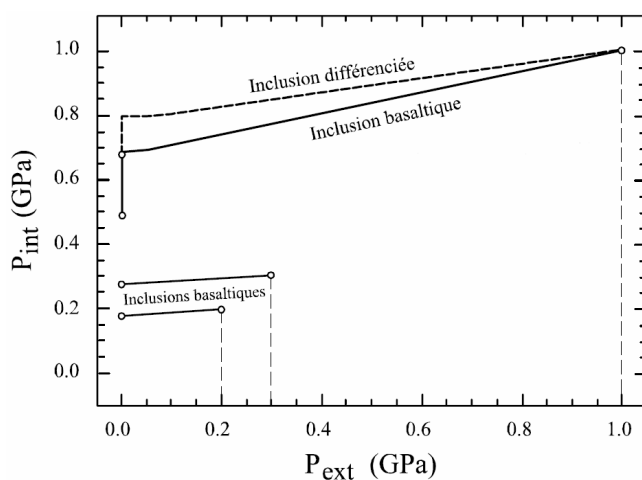
### **1.3. Evolution post - piégeage de la pression interne d'une inclusion**

Il est communément admis qu'après son piégeage, une inclusion magmatique évolue à volume constant (Roedder, 1984 ; Lowenstern, 1994). Une inclusion est donc assimilée à un système isochoire où le rapport  $\Delta P / \Delta T$  est égal au rapport entre le coefficient d'expansion



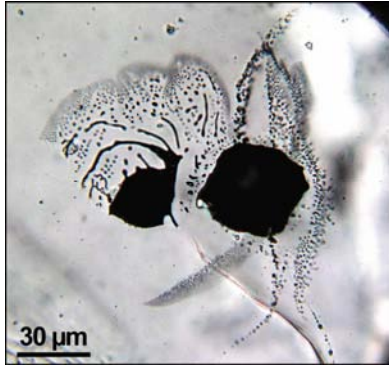
thermique du liquide et sa compressibilité. Ainsi, on considère que la décompression subie par le magma lors de son ascension n'a aucun effet sur la pression interne de l'inclusion et que cette dernière est uniquement contrôlée par la température.

Néanmoins, plusieurs études ont montré que la déformation élastique du minéral hôte exerce un contrôle non négligeable sur l'évolution de la pression interne d'une inclusion (Tait, 1992 ; Zhang, 1998 ; Schiano et Bourdon, 1999). En effet, lors du piégeage de l'inclusion en profondeur, sa pression interne est en équilibre avec la pression qui s'exerce sur le cristal. Cependant, la remontée du cristal vers la surface s'accompagne d'une surpression à l'intérieur de l'inclusion car le module d'incompressibilité du liquide silicaté est inférieur à celui du cristal hôte, ce qui signifie que les liquides silicatés se dilatent plus lors de la décompression que leurs phases hôtes. La surpression créée est encore plus importante si les éléments volatils dissous dans le liquide silicaté s'exsolvent en réponse à la décompression, car la compression des gaz est supérieure à celle du liquide silicaté. Le minéral accommode alors cette surpression par une déformation élastique, ce qui crée une légère décompression au sein de l'inclusion. Ainsi, une inclusion piégée dans une olivine à 10 kbar perd 20% de sa pression initiale lors d'une décompression adiabatique (Figure 7 ; Tait, 1992 ; Schiano et Bourdon, 1999). La décompression est négligeable pour des inclusions piégées à 2-3 kbar. La figure 7 montre également que la plus grande part de la décompression de l'inclusion a lieu lors de la phase de refroidissement final. Cependant, la décompression liée au refroidissement est réversible. Par conséquent, le chauffage expérimental d'une inclusion piégée dans une olivine de basse pression permet de recréer une pression interne voisine de la pression de piégeage.



**Figure 7.** Evolution de la pression interne ( $P_{int}$ ) en fonction de la pression externe ( $P_{ext}$ ) pendant la décompression et le refroidissement pour des inclusions magmatiques de compositions basaltiques et différenciées piégées dans des cristaux d'olivine à différentes pressions. Courbes d'évolution tracées par Schiano (2003) à partir des équations et données de Tait (1992) et Schiano et Bourdon (1999) dans le cas d'inclusions sphériques piégées dans des olivines sphériques ayant un régime de déformation élastique linéaire.

D'autre part, lorsque la surpression interne résultant de la décompression excède un seuil critique, le minéral ne peut plus l'accommoder et cède. Le contenu de l'inclusion est alors libéré brutalement dans les fissures créées : on parle de décrépitation de l'inclusion (Figure 8).



**Figure 8.** Photographie en lumière transmise de deux inclusions magmatiques décrépitées dans une olivine du Puy Beaunit (Chaîne des Puys, France). La décrépitation est illustrée par le halo de minuscules inclusions qui entoure chaque cavité.

#### 1.4. Modifications post - piégeage d'une inclusion en système fermé

Après son piégeage dans un cristal, le liquide silicaté contenu dans une inclusion est isolé du liquide environnant. Il subit alors une série de modifications contrôlées par la température (donc réversibles lors d'un chauffage expérimental de l'inclusion) telles que la formation d'une bulle de rétraction thermique et/ou la cristallisation de phases minérales. Les inclusions étant considérées comme des systèmes clos après piégeage, on admet que ces modifications se produisent sans échange de matière avec le minéral hôte et le liquide environnant.

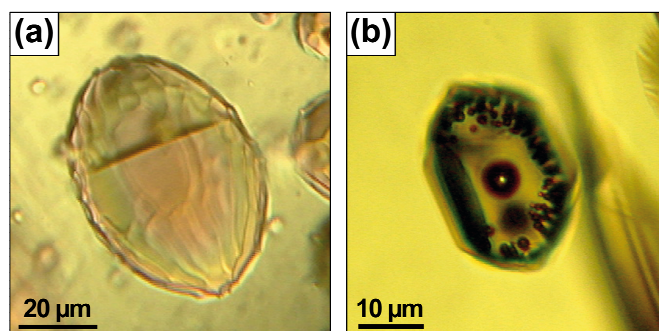
Cependant, des études récentes ont montré que dans la cas d'un refroidissement lent, le liquide silicaté peut parfois se rééquilibrer, après piégeage, avec le cristal hôte et/ou le liquide environnant par diffusion à travers le minéral hôte (par exemple, Qin et al., 1992 ; Danuyshevsky et al., 2000 ; Cottrell et al., 2002 ; Gaetani et Watson, 2002). Ces modifications en système ouvert (rééquilibration Fe-Mg, perte en volatils et en éléments traces) ne seront pas abordés ici.

### 1.4.1. Formation d'une bulle de rétraction thermique

Lors du refroidissement et de la décompression qui l'accompagne (Figure 7), la contraction du liquide silicaté piégé dans l'inclusion est plus importante que celle du cristal hôte, car le coefficient d'expansion thermique des liquides silicatés est plus élevé que celui des phases hôtes. Il se crée alors un "vide" dans l'inclusion, que l'on appelle bulle de retrait ou bulle de rétraction thermique (Figure 9) et dans lequel les phases volatiles dissoutes dans le liquide ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  principalement) s'exsolvent largement. Dans la plupart des cas, la bulle contient une phase vapeur. Dans les inclusions formées à haute pression (par exemple les inclusions magmatiques secondaires des nodules de péridotites), le contenu de la bulle est fréquemment un mélange dense de haute pression liquide + vapeur.

A l'équilibre, la pression interne de la bulle est égale à la pression externe exercée par le liquide. Lors de la décompression et du refroidissement, la pression dans la bulle diminue en réponse à la diminution de la pression dans la phase liquide et son volume augmente. Il en résulte un ajustement du volume de la bulle qui se poursuit jusqu'à la transition vitreuse, aux alentours de  $800^\circ\text{C}$  pour les verres silicatés. Le volume final de la bulle est généralement inférieur à 10% du volume total de la cavité.

La grande majorité des inclusions magmatiques contiennent une seule bulle. L'absence de bulle témoigne d'un refroidissement rapide (Tait, 1992), d'une incapacité de la bulle à nucléer (cas des inclusions de petites tailles) (Clocchiatti, 1975), ou d'une teneur faible en volatils (Figure 9a). Au contraire, un liquide riche en éléments volatils peut exsolver plusieurs bulles de gaz, qui en l'absence d'une trempe rapide ou d'une cristallisation importante de minéraux fils, migrent les unes vers les autres et coalescent en une bulle unique.

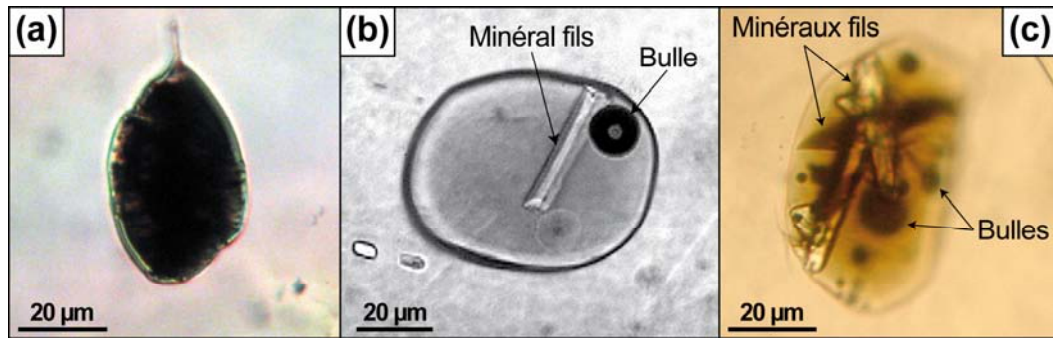


**Figure 9.** Photographie en lumière transmise d'inclusions magmatiques primaires (a) sans bulle de rétraction thermique (olivine de La Sommata, Vulcano, Arc Eolien) et (b) présentant une bulle de taille importante au centre de la cavité et une multitude de bulles en périphérie (clinopyroxène de La Sommata, Vulcano, Arc Eolien).

### 1.4.2. Dévitrification et cristallisation de phases minérales

Lors d'un refroidissement lent, des phases cristallines peuvent apparaître dans l'inclusion. La cristallisation a lieu soit à partir du liquide silicaté (avant le passage de la transition vitreuse), soit à partir du verre (on parle de dévitrification). La dévitrification consiste en une cristallisation partielle du verre sous forme de sphérolites, de fibres, ou d'agrégats dendritiques de taille micrométrique et dont la croissance débute à partir des parois de l'inclusion en direction du centre (Figure 10 ; Bouska, 1993). Hormis lors d'un refroidissement lent, la dévitrification peut également intervenir lors d'un chauffage prolongé du verre à haute température (mais inférieur à la température de transition vitreuse). La capacité d'un verre à se dévitrifier dépend de sa teneur en alcalins et l'habitus des cristaux formés dépend de sa teneur en eau (Bouska, 1993).

Le liquide silicaté étant à l'équilibre avec la phase hôte au moment du piégeage, celle-ci est la première phase à cristalliser au sein du liquide et forme alors une surcroissance aux parois de l'inclusion. En effet, la croissance aux parois peut procéder en continu alors que la formation de nouveaux cristaux nécessite une nucléation et requiert donc un délai. Cependant au cours de la cristallisation du minéral hôte aux parois, le liquide piégé devient progressivement saturé vis-à-vis d'autres phases minérales qui peuvent à leur tour cristalliser dans l'inclusion. Ces nouvelles phases appelées "minéraux fils" se forment le long des parois plutôt qu'au centre de l'inclusion car la nucléation hétérogène implique une augmentation de l'énergie interfaciale du système plus faible que la nucléation homogène (Cluzel, 2007). La croissance de minéraux fils provoque l'augmentation de la concentration en éléments volatils du liquide et favorise l'apparition de phases hydratées. Ainsi, en cas de cristallisation avancée, une paragenèse différente de celle de la roche hôte peut être générée (Frezzotti et al., 1991). Le degré de cristallisation est corrélé au taux de refroidissement et à la taille et composition de l'inclusion (Roedder, 1984 ; Clocchiatti et Massare, 1985). Les inclusions provenant d'échantillons pyroclastiques, de coulées de lave ou de nodules mantelliques sont soit vitreuses soit partiellement cristallisées, alors que les inclusions provenant d'échantillons de roches plutoniques sont pour la plupart entièrement cristallisées.

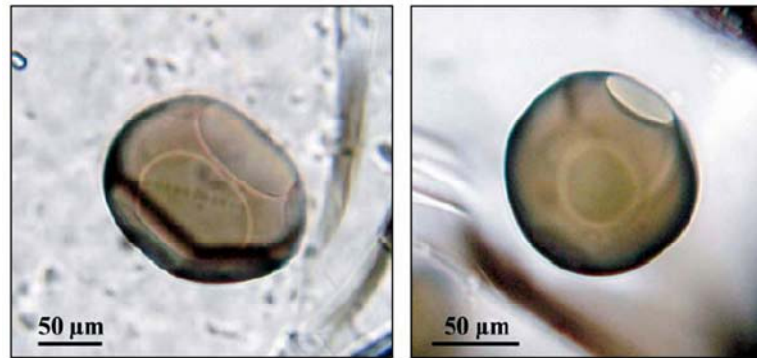


**Figure 10.** Photographies en lumière transmise d'inclusions magmatiques primaires cristallisées. (a) Inclusion entièrement dévitrifiée dans un clinopyroxène de La Sommata (Vulcano, Arc Eolien). (b) Inclusion contenant une bulle de rétraction thermique et un cristal en baguette dans un quartz de Pantelleria (Canal de Sicile, Italie) (c) Cristallisation expérimentale dans un plagioclase de l'Ardoukôba (Rift d'Asal, République de Djibouti). Les minéraux fils sont des clinopyroxènes. Expérience et photographie réalisées par M. Louvel (2007).

### 1.4.3. Maturation morphologique

Certaines inclusions magmatiques présentent une forme de cristal négatif reproduisant les faces cristallines du minéral hôte (Figure 11). Des expériences réalisées sur des inclusions synthétiques et naturelles ont montré que cette forme résulte d'un processus de maturation morphologique post-piégeage se produisant lorsque les inclusions subissent un séjour prolongé à haute température (Skirius et al., 1990). Cette maturation, qui a pour objectif de minimiser l'énergie de surface de l'inclusion, est réalisée par un processus de dissolution-précipitation du minéral hôte contrôlé par la diffusion de surface au niveau de l'interface minéral-liquide (Clocchiatti, 1975). Ce processus se produit à volume constant et n'affecte pas la composition chimique du liquide piégé (Frezzotti, 2001).

Les morphologies en cristal négatif se caractérisent par des facettes reliées par des portions arrondies et sont typiques des formes d'équilibre des silicates dans les liquides à haute température. A plus basse température, la forme d'équilibre ne comporte que des faces planes car le degré d'anisotropie de l'énergie interfaciale est plus grand (Laporte et Provost, 2000).



**Figure 11.** Photographies en lumière transmise d'inclusions magmatiques primaires présentant des formes d'équilibre en cristal négatif dans des olivines de l'échantillon de MORB ARP73-10-03 (zone FAMOUS, ride médio-Atlantique Nord). Photographies réalisées par M. Laubier (2006).

### 1.5. Pétrologie expérimentale des inclusions magmatiques : détermination des cinétiques de croissance et dissolution cristalline

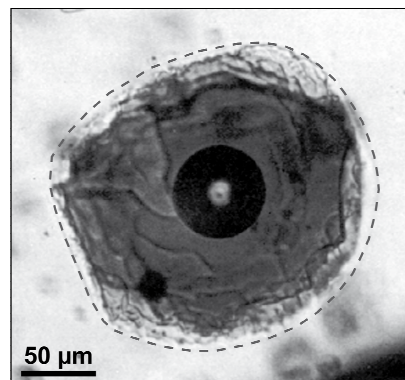
Depuis une trentaine d'années, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été réalisées afin d'acquérir des données quantitatives sur les cinétiques de nucléation, croissance et dissolution des minéraux magmatiques dans les liquides silicatés (Donaldson, 1975 ; Kuo et Kirckpatrick, 1985a ; Donaldson, 1985 ; Thornber et Huebner, 1985 ; Brearley et Scarfe, 1986 ; Cashman et Marsh, 1988 ; Zhang et al., 1989 ; Donaldson, 1990 ; Shaw, 2004 ; Chen et Zhang, 2008). Cependant, les diverses approches utilisées dans ces études possèdent des limitations parfois sévères qui rendent l'extrapolation aux conditions naturelles difficile (pour une synthèse des différentes approches et de leurs limites, se référer à l'article de synthèse présenté dans le chapitre 4). Plusieurs études ont montré que l'utilisation des inclusions magmatiques comme environnement expérimental de cristallisation (et dissolution) permet de s'affranchir de ces limitations (Clocchiatti et Massare, 1985 ; Jambon et al., 1992 ; Schiano et al., 2006). Notamment, la transparence des phases hôtes permet de réaliser des études thermo-optiques consistant à suivre l'évolution des inclusions soumises à une augmentation de température en temps réel (c.f. chapitre 2).

Deux approches thermo-optiques permettent d'accéder aux cinétiques de croissance et dissolution cristalline : la cristallisation de minéraux fils à partir du liquide piégé et la migration transcristalline des inclusions, cette dernière étant la démarche utilisée au cours de ce travail. La section qui suit présente ces deux approches et leurs résultats majeurs.

### 1.5.1. Cristallisation de phases minérales à partir du liquide piégé

Les cristallisations expérimentales d'inclusions magmatiques sont peu nombreuses (Barrabé et Deicha, 1956, 1957 ; Clocchiatti, 1974 ; Clocchiatti et al., 1978 ; Clocchiatti et Massare, 1985 ; Jambon et al., 1992 ; Louvel, 2007). Les premières études sont purement descriptives et la plupart des études récentes n'ont pas été réalisées dans le but d'étudier la croissance cristalline, mais afin d'établir des modèles d'évolution des chambres magmatiques (Clocchiatti, 1978 ; Clocchiatti et Massare, 1985) ou déterminer des coefficients de partage minéral-liquide (Louvel, 2007). Par conséquent, très peu de données quantitatives sur les cinétiques de croissance cristalline sont disponibles.

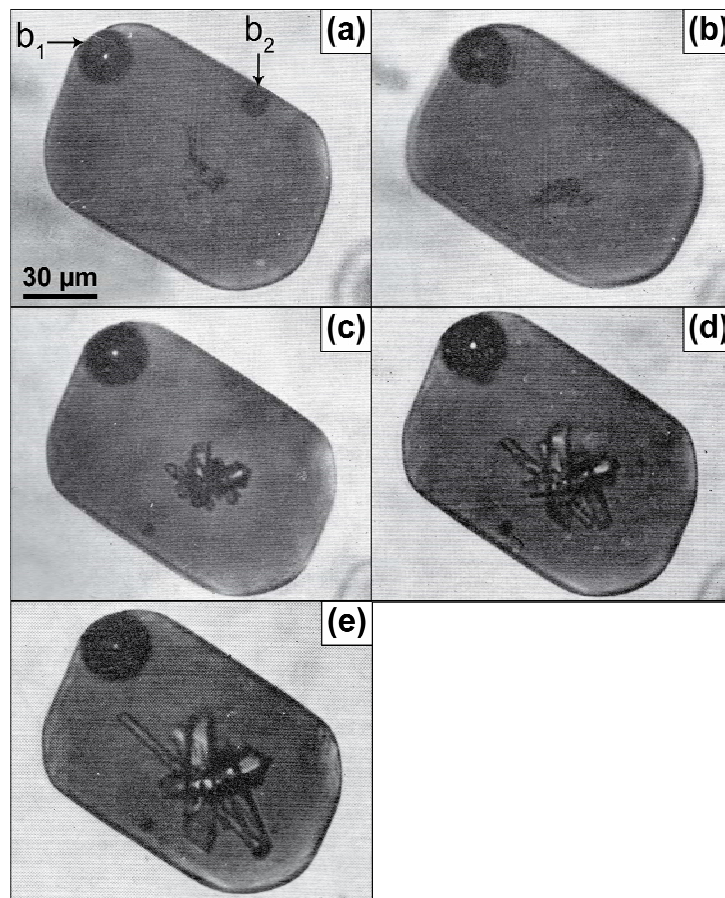
Deux procédures expérimentales peuvent être envisagées afin de faire cristalliser le liquide magmatique piégé dans une inclusion. La première consiste à chauffer l'inclusion jusqu'à l'homogénéisation de son contenu (liquide  $\pm$  bulle de gaz  $\pm$  minéraux fils) en une phase unique, puis à diminuer la température jusqu'à une valeur donnée (par exemple, Clocchiatti et Massare, 1985). Ce protocole est utilisé lorsque seule la cristallisation de la phase hôte aux parois de la cavité est désirée (Figure 12). Des minéraux fils peuvent éventuellement cristalliser à l'intérieur du liquide si le sur-refroidissement et/ou la durée de l'expérience sont suffisants pour permettre leur nucléation (Clocchiatti, 1974).



**Figure 12.** Photographie en lumière transmise illustrant la cristallisation expérimentale d'une auréole de plagioclase aux parois d'une inclusion tholéiitique piégée dans un mégacristal de plagioclase du Rift d'Asal (République de Djibouti). L'inclusion a d'abord été homogénéisée (1200°C), puis sur-refroidie de 150°C durant deux semaines sans qu'aucun minéral ferromagnésien ne nucléé à l'intérieur du liquide. Les limites initiales de la cavité sont marquées en pointillés. L'inclusion contient une bulle (au centre) et un globule de sulfure. Figure modifiée d'après Clocchiatti et Massare (1985).

Le second protocole permet d'étudier la croissance de minéraux fils au sein du liquide pour de très faibles degrés de sur-refroidissement (par exemple, Clocchiatti et al., 1978 ;

Figure 13). En effet, la majorité des verres silicatés se dévitrent lors d'une augmentation lente de la température. La dévitrification se produit à l'approche de la transition vitreuse, aux alentours de 800°C. Une augmentation de température supplémentaire provoque la fusion progressive du verre et des germes cristallins néoformés. L'objectif est de préserver un ou plusieurs cristaux issus de la dévitrification en tant que germes et de maintenir ces germes aussi petits que possible. Un sur-refroidissement est alors appliqué instantanément. En observant la croissance de cristaux déjà présents, on s'affranchit du problème de retard à la nucléation.



**Figure 13.** Photographies en lumière transmise illustrant la croissance expérimentale de cristaux d'augite dans une inclusion tholéiitique piégée dans un mégacristal de plagioclase du Rift d'Asal (République de Djibouti). L'inclusion a d'abord été chauffée jusqu'à la disparition quasi-totale des germes cristallins issus de la dévitrification, c'est-à-dire quelques degrés sous la température de liquidus de l'inclusion (1180°C), puis un sur-refroidissement de 30°C a été appliqué afin de provoquer la croissance des germes. (a)  $t = 0$  ; les germes cristallins préservés lors de la chauffe sont au centre de la cavité. L'inclusion contient également deux bulles de gaz ( $b_1$  et  $b_2$ ) mobiles. (b)  $t = 5$  min ; les cristaux commencent à s'individualiser. Les bulles de gaz ont coalescé. (c), (d), et (e) Stades de croissance à  $t = 10$ , 15, et 20 min, respectivement. Figure modifiée d'après Clochiatti et al. (1978).



Les premières cristallisations expérimentales ont été réalisées dans les inclusions rhyodacitiques vitreuses piégées dans les quartz latéritiques de Guadeloupe (Barrabé et Deisha, 1956, 1957). Elles ont été effectuées par cuisson isothermale des cristaux. Les auteurs indiquent qu'aucune cristallisation des inclusions n'a été observée pour des températures supérieures à 900°C, quelle que soit la durée d'expérience (de 16 heures à une semaine). En revanche, des minéraux automorphes (non identifiés) de quelques dizaines de microns ont été produits lors de cuissons de 56 et 72 heures effectuées à des températures respectives de 750 et 800°C, suggérant un taux de cristallisation de l'ordre du  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Des expériences de cristallisation isotherme d'inclusions piégées dans les quartz de Guadeloupe ont également été effectuées par Clocchiatti (1974). Pour des températures comprises entre 650 et 850°C ( $T_{\text{homogénéisation}} \sim 950^\circ\text{C}$ ), la cristallisation se résume à un dépôt de quartz sur la paroi des cavités, et à la nucléation et croissance, par ordre décroissant de température, de quartz, d'oxydes de fer, de biotite, et d'amphibole. L'auteur indique que le temps nécessaire à l'apparition des germes cristallins à l'intérieur du liquide est d'environ 48 heures pour des températures de l'ordre de 700 à 800°C. Le maximum de germes apparaît aux environs de 700°C; leur vitesse de croissance est faible au début, puis elle passe par un maximum et finit par se stabiliser. L'auteur indique que le taux de croissance maximal mesuré est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  à 700°C mais il ne précise pas pour quel minéral ce taux a été obtenu. Les dimensions maximales des cristaux de quartz obtenus sont d'une vingtaine de  $\mu\text{m}$ , pour des cuissons de 3 et 6 mois à 650 et 500°C, respectivement.

Des taux de croissance cristalline ont également été mesurés par Clocchiatti et al. (1978) et Jambon et al. (1992) dans les inclusions tholéitiques des phénocristaux de plagioclases du Rift d'Asal. Clocchiatti et al. (1978) ont d'abord étudié la cristallisation de plagioclase aux parois des inclusions en appliquant des sur-refroidissements successifs à partir de la température d'homogénéisation du remplissage ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ). Après application d'un premier sur-refroidissement de 50°C, les auteurs ont observé une croissance rapide de l'auréole de plagioclase ( $2 \text{ à } 3 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ), suivie par une diminution progressive du taux de croissance. Un sur-refroidissement supplémentaire doit alors être appliqué pour que la croissance reprenne. Deux vitesses de refroidissement ont été utilisées: 1 et  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cependant, l'influence du taux de refroidissement sur la vitesse de croissance n'est pas discutée. Clocchiatti et al. (1978) ont également réalisé des croissances d'olivine et de pyroxène fils au sein du liquide à partir de microgermes issus de la dévitrification magmatique (Figure 13). Les pyroxènes (augites) atteignent en trente minutes et pour un sur-

refroidissement de 20°C, des dimensions de l'ordre de 100 µm. Leur vitesse de croissance mesurée selon l'axe [001] est de 3 à 4 µm.min<sup>-1</sup>, alors qu'elle est environ dix fois plus faible dans les autres directions.

La croissance des germes d'olivine a fait l'objet d'une étude postérieure (Jambon et al., 1992). Les vitesses de croissance mesurées varient de 0.07 à 40 µm.min<sup>-1</sup> pour des sur-refroidissements compris entre 15 et 150°C. Les auteurs ont montré qu'après une période de croissance rapide, la vitesse diminue dans toutes les expériences. Cette diminution de la vitesse de croissance, observée précédemment par Clocchiatti et al. (1978), est interprétée comme le résultat d'une diminution du sur-refroidissement en réponse à l'évolution de la composition du liquide vers la composition d'équilibre. Néanmoins, les résultats indiquent que la vitesse de croissance augmente avec le degré de sur-refroidissement et dépend de l'orientation cristallographique du germe et du mécanisme de croissance (plane ou dendritique).

### **1.5.2. Migration transcristalline d'inclusions magmatiques**

La migration d'inclusions liquides à travers un solide sous l'effet d'un gradient thermique a été évoquée pour la première fois par Whitman (1926) afin d'expliquer le dessalement des glaces arctiques. En effet, ce phénomène a été associé à la migration de fines gouttelettes de saumure induite par la différence de température entre l'air arctique et l'océan. Suite aux travaux théoriques de Tiller (1963), de nombreuses expériences de migration d'inclusions aqueuses et gazeuses ont été réalisées dans des cristaux de glace naturels (Hoekstra et al., 1965 ; Shreve, 1967 ; Jones, 1973) et de KCl et NaCl synthétiques (Anthony et Cline, 1971 ; Cline et Anthony, 1972 ; Lemaire et Bowen, 1982 ; Orlander et al., 1982). D'autre part, le processus de migration a été très largement étudié et utilisé à des fins industrielles, notamment pour la synthèse de cristaux semi-conducteurs ternaires et d'éléments de circuit imprimés (Pfann, 1955 ; Anthony et Cline, 1976 ; Nakamura et al., 2003 ; Li et al, 2006 ; Gershanov et Garmashov, 2009), et pour le raffinement des métaux et cristaux de synthèse (Wilcox, 1968 ; McLean et Loveday, 1974 ; Kim et Ulrich, 2001).

Récemment, Schiano et al. (2006) ont montré que la migration transcristalline d'inclusions magmatiques soumises à un gradient thermique donne un accès direct aux cinétiques de croissance/dissolution du minéral hôte et permet de quantifier les lois cinétiques

pour de très faibles degrés de sur-refroidissement/surchauffe, c'est-à-dire dans des conditions appropriées à de nombreux systèmes naturels. En effet, les inclusions basaltiques piégées dans les cristaux d'olivine migrent à travers leur hôte à des vitesses constantes et sans modifications chimiques. L'analyse thermodynamique de ces expériences a démontré que le processus de migration s'effectue par un processus de dissolution et recristallisation contrôlé par les cinétiques d'interface et sans interférence de la diffusion chimique. Elle a également permis d'extrapoler les résultats expérimentaux aux faibles gradients thermiques qui s'appliquent dans la nature. Les paragraphes suivants détaillent, au travers des travaux de Schiano et al. (2006), le processus de migration et la démarche permettant d'en extraire les lois de croissance et dissolution cristalline.

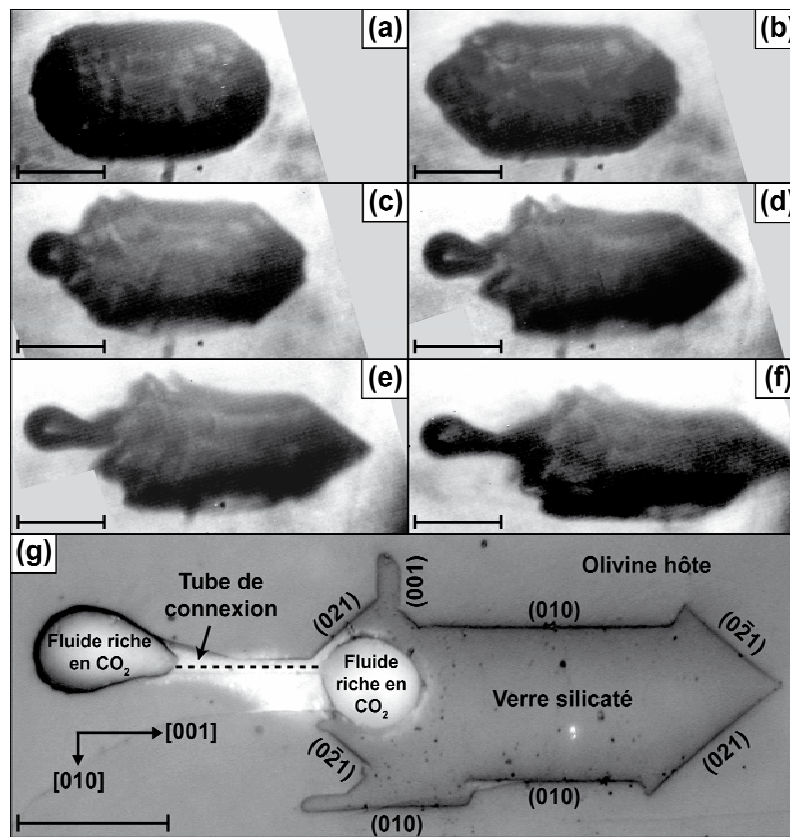
#### 1.5.2.1. Description phénoménologique de la migration

Les échantillons utilisés par Schiano et al. (2006) sont des cristaux d'olivine provenant de niveaux à lapilli du Piton Vincenzo (Piton de la Fournaise, Ile de la Réunion, Océan Indien) et de La Sommata (Piano Caldera, Ile de Vulcano, Arc Eolien). Les cristaux sélectionnés contiennent des inclusions primaires constituées de verre et d'une bulle de gaz contenant du CO<sub>2</sub>. Les inclusions piégées dans les olivines Fo<sub>83-84</sub> du Piton Vincenzo présentent des compositions homogènes de basalte alcalin pauvre en H<sub>2</sub>O ( $0.74 \pm 0.07$  pds%), alors que les inclusions piégées dans les olivines Fo<sub>90-91</sub> de La Sommata montrent des compositions homogènes de basalte shoshonitique riche en H<sub>2</sub>O ( $3.70 \pm 0.10$  pds%).

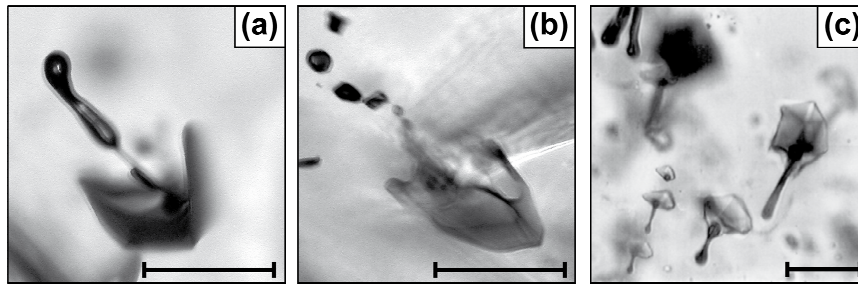
Lors d'une expérience, le cristal est d'abord chauffé jusqu'à la température d'homogénéisation des inclusions, puis la température est diminuée jusqu'à la nucléation d'une bulle de gaz à l'intérieur du liquide et maintenue stable.

En début d'expérience, la bulle de gaz se déplace en direction du point froid de l'inclusion et mouille la paroi de la cavité presque instantanément (Figure 14). Le déplacement de la bulle est dû à la plus grande expansivité thermique des gaz comparée à celle des liquides silicatés (Schiano et al., 2006). En effet, le volume de la bulle de gaz est moins grand au point froid de l'inclusion donc la pression dans la cavité, et par conséquent l'énergie élastique du système, est légèrement réduite. Lors de la migration progressive de l'inclusion en direction du point chaud de la zone de travail, l'arrière de la bulle s'ancre dans le cristal alors que l'avant est entraîné par le liquide : la bulle s'allonge et prend une forme d'haltère. Le fluide est ainsi

progressivement extrait du liquide et englobé par le cristal hôte. Finalement, le sillage de fluide à l'arrière de l'inclusion se pince et donne naissance à une ou plusieurs inclusions fluides subsphériques dans le cristal (Figure 15a, b). Les expériences ont également montré qu'en cours de migration, la forme de l'inclusion évolue vers la forme de cristal négatif de l'olivine hôte (c'est-à-dire la forme d'équilibre). Selon Schiano et al. (2006), cette forme indique que la migration n'est pas strictement parallèle au gradient thermique mais qu'elle s'effectue le long d'une direction cristallographique du minéral hôte ([001] dans le cas de la figure 14).

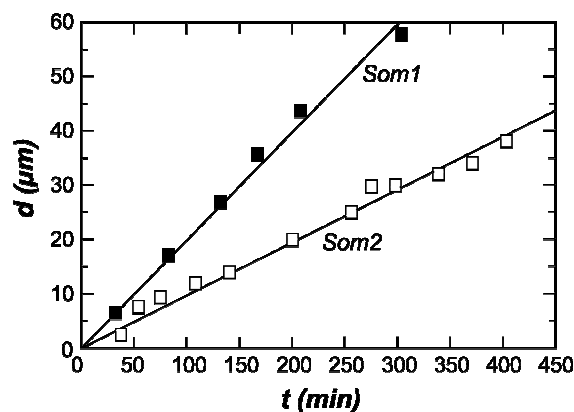


**Figure 14.** Evolution morphologique des inclusions au cours de la migration. (a) à (f) Images en lumière transmise illustrant la migration d'une inclusion saturée en  $\text{CO}_2$  de La Sommata. L'inclusion migre en direction du point chaud de la zone de travail et prend une forme facettée. En début d'expérience, la bulle de gaz incluse dans le liquide mouille le cristal au point froid de l'inclusion. Puis, alors que l'arrière de la bulle s'ancre dans le cristal, l'avant est entraîné avec le liquide lors de la migration, formant ainsi un "sillage" de fluide immobile à l'arrière de l'inclusion. (g) Photographie en lumière réfléchie de la même inclusion après la trempe et mise à l'affleurement par polissage. A la fin de l'expérience, un tube fin rempli de fluide connectait encore l'inclusion fluide en formation dans le cristal et la bulle de gaz à l'intérieur du liquide, mais les parois du tube ont été partiellement arrachées au cours du polissage. Les axes cristallographiques et les indices de Miller de l'olivine sont également reportés. La barre d'échelle équivaut à  $50 \mu\text{m}$ . Figure modifiée d'après Schiano et al. (2006).



**Figure 15.** (a) et (b) Photographies en lumière transmise illustrant la manière dont une bulle de  $\text{CO}_2$  (en haut à gauche des photographies), laissé en arrière par une inclusion magmatique en cours de migration, se pince (a) et se transforme en une trainée d'inclusions fluides isolées (b). (c) Photographie en lumière transmise d'un cristal d'olivine de La Sommata contenant plusieurs inclusions ayant subi une migration. La barre d'échelle équivaut à  $50 \mu\text{m}$ . Figure modifiée d'après Schiano et al. (2006).

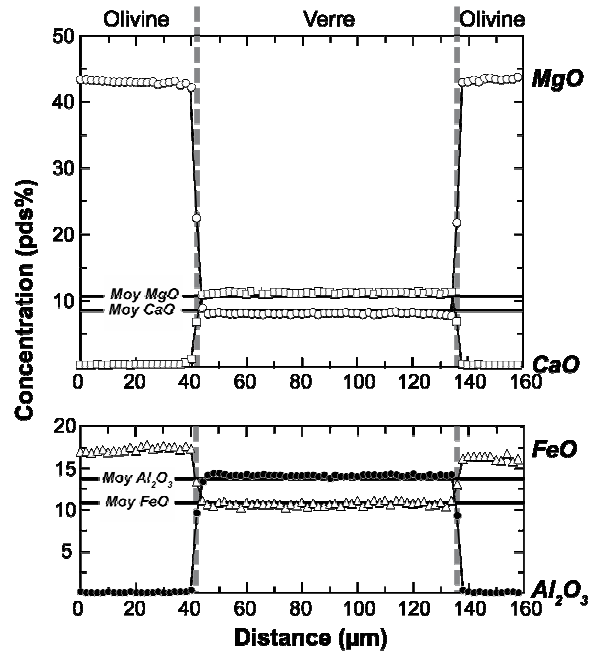
Schiano et al. (2006) ont montré que la vitesse de migration d'une inclusion est constante tout au long d'une expérience (Figure 16). Dans les olivines de La Sommata, elle varie de 1 à  $3.2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  pour des gradients thermiques compris entre  $0.03$  et  $0.06^\circ\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ , et des températures moyennes comprises entre  $1134$  et  $1175^\circ\text{C}$ . Des vitesses de migration plus faibles ont été obtenues dans les olivines du Piton Vincenzo : de  $0.3$  à  $1.3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  pour des gradients thermiques compris entre  $0.03$  et  $1.3^\circ\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ , et des températures moyennes comprises entre  $1190$  et  $1196^\circ\text{C}$ .



**Figure 16.** Distance de migration ( $d$ ) en fonction du temps d'expérience ( $t$ ) pour deux inclusions basaltiques de La Sommata montrant que la vitesse de migration d'une inclusion placée dans des conditions expérimentales données est constante. Figure modifiée d'après Schiano et al. (2006).

Les profils de composition réalisés à travers les cristaux et les inclusions trempés en fin de migration n'ont révélé aucune zonation chimique dans l'olivine (Figure 17). D'autre part, sa composition est identique à l'avant, à l'arrière, et sur les côtés de l'inclusion. Les

verres sont également homogènes et leur composition est identique à la composition des inclusions non chauffées.



**Figure 17.** Profils de composition en éléments majeurs réalisés à travers une inclusion basaltique du Piton Vincenzo après migration, parallèlement à la direction de migration. Des profils similaires ont été obtenus dans les autres directions, notamment perpendiculaire. Les compositions moyennes des inclusions non chauffées provenant du même échantillon sont également reportées pour comparaison. Figure modifiée d'après Schiano et al. (2006).

### 1.5.2.2. Processus de migration

Schiano et al. (2006) ont interprété le processus de migration comme le résultat d'étapes couplées de dissolution de l'olivine hôte à l'avant de l'inclusion et recristallisation à l'arrière. Plus précisément, le déséquilibre induit par le gradient thermique au niveau des interfaces (solide-liquide) chaude et froide entraîne la dissolution et la cristallisation du minéral hôte dans le liquide; celles-ci induisent un gradient de concentration à l'intérieur de l'inclusion; à son tour, celui-ci entraîne la diffusion des éléments dans le liquide, laquelle, si elle est assez efficace, peut (quasiment) rétablir l'équilibre chimique aux deux interfaces. On note par ailleurs qu'un mécanisme analogue permet la migration thermique d'inclusions fluides à travers des cristaux de glace et de sels (par exemple, Tiller, 1983).

Deux processus simultanés interviennent lors de la dissolution/croissance de la phase hôte : i) les cinétiques d'interface, c'est-à-dire l'attachement et le détachement des atomes à l'interface cristal-liquide, et ii) la diffusion chimique, à savoir le transport des atomes d'une

interface à l'autre (c.f. article de synthèse présenté dans le chapitre 4). Ces deux processus agissant en série, celui qui contrôle la vitesse de dissolution/croissance (donc la vitesse de migration) est le plus lent.

Schiano et al. (2006) ont montré que la migration des inclusions basaltiques dans les olivines de La Sommata et du Piton Vincenzo est contrôlée par les cinétiques d'interface. En effet, la forme en cristal négatif des inclusions après migration mime l'habitus d'une olivine polyédrique (Figure 14), une morphologie témoignant d'une croissance lente gouvernée par les cinétiques d'interface. De plus, une migration contrôlée par la diffusion s'effectuerait parallèlement au gradient thermique quelle que soit l'orientation du cristal hôte, alors que les inclusions migrent le long d'une direction cristallographique précise. Enfin, l'absence de gradient de concentration à l'intérieur des verres illustre l'efficacité du transport des composants chimiques dans le liquide. D'autre part, étant donné qu'aucune modification chimique du liquide piégé ou de l'olivine hôte n'a été observée, le volume de l'inclusion reste constant au cours de la migration, indiquant ainsi que les vitesses de croissance et dissolution sont égales.

### 1.5.2.3. Analyse thermodynamique du processus de migration

L'analyse thermodynamique du processus de migration effectuée par Schiano et al. (2006) permet de quantifier, à partir des taux de migration mesurés, la loi de croissance et dissolution de la phase hôte. Afin de simplifier leur analyse, les auteurs ont modélisé l'inclusion comme un prisme dont la longueur est comprise entre 30 et 130  $\mu\text{m}$ , et le liquide comme un mélange binaire entre l'olivine hôte dissoute et un solvant sans MgO. L'inclusion migre par dissolution de l'olivine hôte à l'interface chaude et cristallisation d'olivine à l'interface froide. La chaleur latente est transportée de l'arrière à l'avant de l'inclusion par conduction et l'olivine dissoute est transportée en sens opposé par diffusion.

La vitesse de migration pouvant être limitée, soit par la diffusion, soit par les cinétiques d'interface, les deux cas ont été traités lors de l'analyse.

▪ **Vitesse de migration contrôlée par la diffusion chimique**

Dans un repère lié à l'interface froide (où l'olivine précipite), l'équation de la diffusion est :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + V(t) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

où  $x$  est la distance parallèlement au gradient thermique ( $x=0$  à l'interface froide),  $t$  est le temps ( $t=0$  à l'instant où le verre de l'inclusion devient liquide),  $C(x,t)$  est la fraction volumique du composant olivine dans le liquide,  $D$  est le coefficient de diffusion du composant olivine dans le liquide ( $\approx$  coefficient de diffusion de l'ion le plus lent, à savoir Si), supposé constant, et  $V(t)$  la vitesse d'avancée de l'interface froide, dans un repère lié au cristal hôte.

Le régime permanent ( $\partial C / \partial t = 0$ ) peut être considéré comme atteint pour  $t \approx L^2 / D$  (Schiano et al., 2006). Si tel est le cas, la solution de l'équation (5) est :

$$C(x) = \left( \frac{e^{\frac{VL}{D}} C_2 - C_1}{e^{\frac{VL}{D}} - 1} \right) - \left( \frac{C_2 - C_1}{1 - e^{-\frac{VL}{D}}} \right) e^{-\frac{Vx}{D}} \quad (6)$$

où  $L$  est la longueur de l'inclusion,  $C_1$  est la fraction volumique du composant olivine dans le liquide à l'interface froide, et  $C_2$  est la fraction volumique du composant olivine dans le liquide à l'interface chaude.

Le coefficient de diffusion du silicium étant plus grand que  $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  aux températures et compositions étudiées (Donaldson, 1975), le régime permanent est atteint en quelques minutes. D'autre part, le régime thermique permanent ( $\partial T / \partial t = 0$ ) est considéré comme atteint pour  $t \approx L^2 / \kappa$ , où  $\kappa$  désigne la diffusivité thermique. Cette dernière étant de l'ordre de  $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  aux températures étudiées (Snyder et al., 1994), le régime permanent est atteint encore plus rapidement (en quelques secondes) pour la conduction que pour la diffusion. Ainsi, les couches limites aux interfaces se confondent en quelques minutes et l'inclusion toute entière se comporte comme une couche de diffusion.



La vitesse de migration des inclusions mesurée par Schiano et al. (2006) étant de l'ordre de  $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $VL/\kappa \ll VL/D \ll 1$ . L'expression (6) se simplifie alors en :

$$C(x) = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{L} \quad (7)$$

de même que la température  $T$  est donnée par :

$$T(x) = T_1 + (T_2 - T_1) \frac{x}{L}. \quad (8)$$

où  $T_1$  est la température de l'interface froide, et  $T_2$  la température de l'interface chaude. Les profils (permanents) de température et composition à l'intérieur du liquide sont donc linéaires.

La loi de conservation de la matière aux interfaces impose que :

$$V_1(t) = D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{et} \quad V_2(t) = D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=L} \quad (9)$$

où  $V_1(t)$  et  $V_2(t)$  sont respectivement la vitesse d'avancée de l'interface froide et chaude, dans un repère lié au cristal hôte.  $VL/D$  étant très inférieur à 1,  $V_1 = V_2 (=V)$  et :

$$V = \frac{D}{L} (C_2 - C_1). \quad (10)$$

On note que si  $VL/D$  était grand, on aurait  $V_2 < V_1$  donc un raccourcissement progressif de l'inclusion en cours de migration, alors qu'un allongement est plutôt observé (Figure 14). D'autre part, la chaleur latente affecte le gradient thermique imposé de façon négligeable et l'expression (8) devient :

$$T(x) = T_1 + \theta x \quad (11)$$

où  $\theta (\approx (T_2 - T_1)/L)$  est le gradient thermique imposé.

Une vitesse de migration contrôlée par la diffusion signifie que l'équilibre est essentiellement atteint aux interfaces ; en d'autres termes, il n'y a pas de discontinuité du potentiel chimique. Ainsi :

$$\begin{aligned} \mu_{sol}^0(T_1, P) &= \mu_{liq}(T_1, P, C_1) \\ \mu_{liq}(T_2, P, C_2) &= \mu_{sol}^0(T_2, P) \end{aligned} \quad (12)$$

où  $\mu_{sol}^0(T, P)$  est l'enthalpie libre molaire de l'olivine cristalline,  $\mu_{liq}(T, P, C)$  est le potentiel chimique du composant olivine dans le liquide, et  $P$  la pression, supposée uniforme et constante.

L'amplitude des variations de température étant très faible, on peut écrire :

$$\begin{aligned}\mu_{sol}^0(T_1, P) &= \mu_{sol}^0(\bar{T}, P) + S_{sol}^0(\bar{T} - T_1) \\ \mu_{sol}^0(T_2, P) &= \mu_{sol}^0(\bar{T}, P) - S_{sol}^0(T_2 - \bar{T})\end{aligned}\quad (13)$$

où  $S_{sol}^0$  est l'entropie molaire de l'olivine cristalline, supposée constante, et  $\bar{T} = T(L/2, t) = (T_2 + T_1)/2$ ,

et, dans l'hypothèse d'une solution idéale :

$$\begin{aligned}\mu_{liq}(T_1, P, C_1) &= \mu_{liq}^0(\bar{T}, P) + S_{liq}^0(\bar{T} - T_1) - RT \ln\left(\frac{\bar{C}}{C_1}\right) \\ \mu_{liq}(T_2, P, C_2) &= \mu_{liq}^0(\bar{T}, P) + S_{liq}^0(T_2 - \bar{T}) + RT \ln\left(\frac{C_2}{\bar{C}}\right)\end{aligned}\quad (14)$$

où  $\mu_{liq}^0(T, P)$  est le potentiel chimique standard du composant olivine dans le liquide,  $S_{liq}^0$  est l'entropie molaire partielle du composant olivine dans le liquide,  $R$  est la constante des gaz parfaits, et  $\bar{C} = C(L/2, t) = (C_2 + C_1)/2$ .

L'amplitude des variations de composition étant probablement très faible, on peut remplacer  $\ln(\bar{C}/C_1)$  par  $(\bar{C} - C_1)/\bar{C}$  et  $\ln(C_2/\bar{C})$  par  $(C_2 - \bar{C})/\bar{C}$ . L'équilibre aux interfaces s'écrit donc :

$$\begin{aligned}\mu_{sol}^0(\bar{T}, P) + S_{sol}^0(\bar{T} - T_1) &= \mu_{liq}^0(\bar{T}, P) + S_{liq}^0(\bar{T} - T_1) - RT \frac{\bar{C} - C_1}{\bar{C}} \\ \mu_{liq}^0(\bar{T}, P) - S_{liq}^0(T_2 - \bar{T}) + RT \frac{C_2 - \bar{C}}{\bar{C}} &= \mu_{sol}^0(\bar{T}, P) - S_{sol}^0(T_2 - \bar{T})\end{aligned}\quad (15)$$

d'où, par soustraction :

$$RT \frac{C_2 - C_1}{\bar{C}} = (S_{liq}^0 - S_{sol}^0)(T_2 - T_1).\quad (16)$$

La combinaison des équations (10) et (16) donne :

$$V = \frac{D\bar{C}}{L} \cdot \frac{(S_{liq}^0 - S_{sol}^0)(T_2 - T_1)}{RT}\quad (17)$$

donc, en écrivant  $V_D$  plutôt que  $V$ , s'agissant de l'hypothèse d'un contrôle de la vitesse par la diffusion chimique :

$$V_D = \frac{D\bar{C}}{RT} (S_{liq}^0 - S_{sol}^0) \theta.\quad (18)$$

Ainsi, dans le cas d'un contrôle de la migration par la diffusion, la vitesse de migration est proportionnelle au gradient thermique et indépendante de la longueur de l'inclusion. A noter que la valeur (approximative) de  $V_D$  peut être calculée connaissant le gradient thermique  $\theta$ , la température d'expérience  $\bar{T}$  et la composition du liquide  $\bar{C}$ . On peut en effet estimer  $D$  pour cette composition et cette température, et d'autre part,  $(S_{liq}^0 - S_{sol}^0) \approx \Delta H_f / T_f$ , où  $\Delta H_f$  et  $T_f$  désignent respectivement la chaleur latente et la température de fusion de l'olivine.

▪ **Vitesse de migration contrôlée par les cinétiques d'interface**

Une vitesse de migration contrôlée par les cinétiques d'interface signifie que le liquide est essentiellement homogène ( $C_1 = \bar{C} = C_2$ ) mais que le potentiel chimique est discontinu aux interfaces :

$$\begin{aligned} V_1 &= f \left( \mu_{liq}(T_1, P, \bar{C}) - \mu_{sol}^0(T_1, P) \right) \\ V_2 &= f \left( \mu_{sol}^0(T_2, P) - \mu_{liq}(T_2, P, \bar{C}) \right). \end{aligned} \quad (19)$$

La fonction  $f$  dépend du mécanisme de croissance et dissolution dominant à l'interface, les plus classiques étant la croissance continue ( $f(u) = k_c u$ , où  $k_c$  est une constante) la croissance par dislocations-vis dite croissance spirale ( $f(u) = k_s u^2$ , où  $k_s$  est une constante) et la croissance par nucléation d'îlots bidimensionnels dite croissance par nucléation de surface ( $f(u) = k_n e^{-a/u}$ , où  $k_n$  et  $a$  sont des constantes). Ces trois mécanismes agissant en parallèle, celui qui se manifeste à l'interface est le plus rapide. Dans les équations (19), l'argument ( $u$ ) est proportionnel au gradient thermique, comme le montrent les équations ci-dessous.

L'amplitude des variations de température étant très faibles, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \mu_{sol}^0(T_1, P) &= \mu_{sol}^0(\bar{T}, P) + S_{sol}^0(\bar{T} - T_1) \\ \mu_{sol}^0(T_2, P) &= \mu_{sol}^0(\bar{T}, P) - S_{sol}^0(T_2 - \bar{T}). \end{aligned} \quad (20)$$

et de même :

$$\begin{aligned}\mu_{liq}(T_1, P, \bar{C}) &= \mu_{liq}(\bar{T}, P, \bar{C}) + S_{liq}^0(\bar{T} - T_1) \\ \mu_{liq}(T_2, P, \bar{C}) &= \mu_{liq}(\bar{T}, P, \bar{C}) - S_{liq}^0(T_2 - \bar{T}).\end{aligned}\quad (21)$$

Alors :

$$\begin{aligned}\Delta\mu_1 &= \mu_{liq}(T_1, P, \bar{C}) - \mu_{sol}^0(T_1, P) = \mu_{liq}(\bar{T}, P, \bar{C}) - \mu_{sol}^0(\bar{T}, P) + (S_{liq}^0 - S_{sol}^0)(\bar{T} - T_1) > 0 \\ \Delta\mu_2 &= \mu_{sol}^0(T_2, P) - \mu_{liq}(T_2, P, \bar{C}) = \mu_{sol}^0(\bar{T}, P) - \mu_{liq}(\bar{T}, P, \bar{C}) + (S_{liq}^0 - S_{sol}^0)(T_2 - \bar{T}) > 0.\end{aligned}\quad (22)$$

En considérant le liquide comme globalement en équilibre avec l'olivine, c'est-à-dire :

$$\mu_{liq}(\bar{T}, P, \bar{C}) = \mu_{sol}^0(\bar{T}, P),\quad (23)$$

et en admettant que la conduction est en régime permanent ( $\bar{T} = (T_2 + T_1)/2$ ), on obtient :

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_2 = \frac{1}{2}(S_{liq}^0 - S_{sol}^0)(T_2 - T_1),\quad (24)$$

donc aussi  $V (= V_1 = V_2)$ , que l'on renomme  $V_K$ , s'agissant de l'hypothèse d'un contrôle par les cinétiques d'interface :

$$V_K = f(\Delta\mu) \quad \text{avec} \quad \Delta\mu = \frac{1}{2}(S_{liq}^0 - S_{sol}^0)\theta L.\quad (25)$$

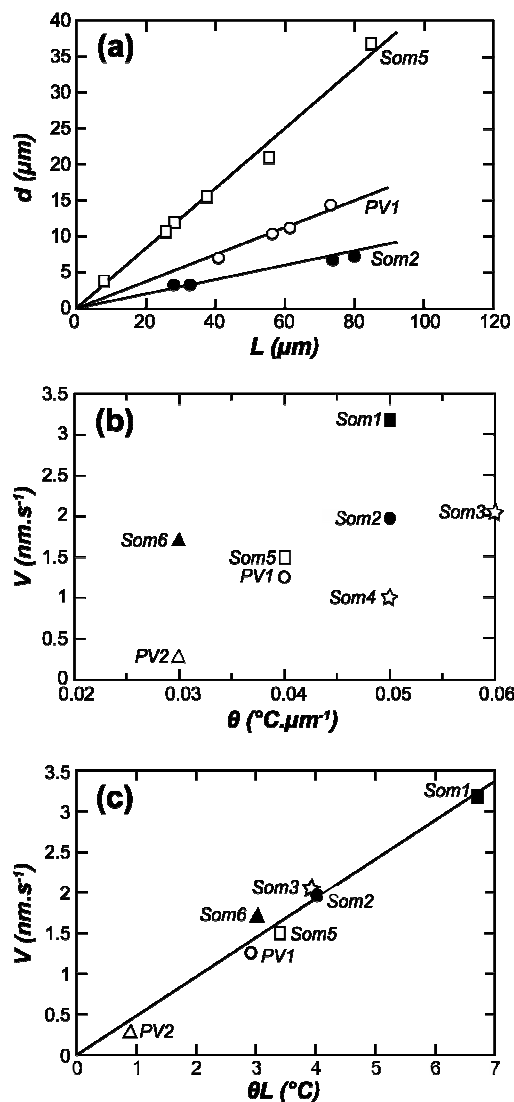
Ainsi, dans le cas d'un contrôle de la migration par les cinétiques d'interface, la vitesse de migration est une fonction du produit du gradient thermique par la longueur de l'inclusion. De plus, la loi reliant  $V_K$  à  $\theta L$  pour des inclusions piégées dans des cristaux ayant été soumis à des conditions expérimentales différentes nous renseigne sur le mécanisme à l'interface :  $V_K$  est proportionnelle à  $\theta L$ ,  $\theta^2 L^2$ , ou  $\exp(-b/\theta L)$  [avec  $b = 2a/(S_{liq}^0 - S_{sol}^0)$ ], selon que la croissance et dissolution s'effectuent par croissance continue, croissance spirale, ou nucléation de surface, respectivement.

#### ▪ Cas des inclusions de La Sommata et du Piton Vincenzo

Les expériences de Schiano et al. (2006) ont montré que des inclusions magmatiques piégées dans le même cristal et soumises au même gradient thermique migrent dans des directions parallèles mais à différentes vitesses. Ceci indique une fois de plus que la diffusion chimique n'est pas le processus qui contrôle la migration. De plus, le taux de migration est

proportionnel à la longueur des inclusions (Figure 18a), suggérant un processus d'attachement et détachement continu à l'interface. Par ailleurs, les vitesses de migration obtenues pour l'ensemble des expériences définissent une droite de régression linéaire passant par l'origine lorsqu'elles sont représentées en fonction du produit  $\theta L$  (Figure 18c). Ainsi, la même loi cinétique de croissance et dissolution s'applique à différents cristaux d'olivine placés dans des conditions expérimentales différentes :  $V = V_K = k\theta L$  [avec  $k = k_c / 2 (S_{liq}^0 - S_{sol}^0) = \text{constante}$ ]. Notamment, cette loi indique un mécanisme de croissance et dissolution continue à l'interface et suggère que la constante cinétique  $k$  est indépendante de la température et de la composition du liquide :  $k \approx 0.5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ .

On note enfin qu'un contrôle par les cinétiques d'interface, et non la diffusion, a été également obtenu pour la migration thermique d'inclusions fluides et gazeuses dans des cristaux de glace et de sel (Orlander et al., 1982 ; Cline et Anthony, 1972 ; Jones, 1973).



**Figure 18.** Cinétique de la migration transcrystalline des inclusions de La Sommata (Som) et du Piton Vincenzo (PV). (a) Distance de migration ( $d$ ) en fonction de la longueur de l'inclusion ( $L$ ) pour des cristaux contenant plusieurs inclusions magmatiques, montrant que les différentes inclusions d'un cristal donné migrent à des vitesses proportionnelles à leur longueur. (b) Taux de migration ( $V$ ) en fonction du gradient thermique ( $\theta$ ), montrant que  $V$  ne dépend pas uniquement de  $\theta$ , comme un contrôle par la diffusion chimique l'aurait demandé. (c) Taux de migration ( $V$ ) en fonction du produit du gradient thermique ( $\theta$ ) et de la longueur de l'inclusion ( $L$ ), montrant que la même loi cinétique linéaire de croissance et dissolution s'applique à différents cristaux d'olivine d'origine géologique différente et placés dans des conditions expérimentales différentes. Figure modifiée d'après Schiano et al. (2006).

▪ ***Diffusion chimique vs cinétiques d'interface***

En résumé, les arguments contre un contrôle de la vitesse de migration par la diffusion chimique sont les suivants :

- la migration n'est pas strictement parallèle au gradient thermique mais s'effectue selon une direction cristallographique précise ;
- la forme en cristal négatif prise par les inclusions en cours de migration suggère une croissance lente gouvernée par les cinétiques d'interface ;
- l'absence de gradient de concentration à l'intérieur des verres illustre l'efficacité du transport des composants chimiques dans le liquide ;
- la vitesse de migration d'une inclusion dépend de sa longueur pour un gradient donné.

Un critère supplémentaire permettant de prouver que la vitesse de migration est contrôlée par la cinétique d'interface consisterait à comparer les vitesses  $V$  mesurées à la valeur  $V_D$  qu'il est possible de calculer (Equation 18). On s'attend à trouver  $V < V_D$ , ce qui suggèrerait que  $V = V_K$ .

**1.5.2.4. Extrapolation aux conditions naturelles**

Le passage d'un contrôle du taux de croissance (et dissolution) par la diffusion chimique à fort déséquilibre (c'est-à-dire à fort sur-refroidissement) à un contrôle par les cinétiques d'interface à faible déséquilibre est un résultat classique de la théorie de croissance cristalline (Tiller, 1991). D'autre part, le déséquilibre à l'interface diminuant, le mécanisme de croissance dominant à l'interface passe de la nucléation de surface à la croissance spirale et enfin à la croissance continue. Notamment, le processus de croissance continue est valable jusqu'à des sur-refroidissements quasi nuls. Dans le cas des migrations, le sur-refroidissement à l'arrière de l'inclusion (et la surchauffe à l'avant) est défini par  $\Delta T = \theta L / 2$ . La gamme de  $\Delta T$  étudiées par Schiano et al. (2006) s'échelonne donc entre 1.6 à 0.5°C. Pour ces faibles sur-refroidissements, la migration est contrôlée par les cinétiques d'interface et la loi reliant  $V$  à  $\theta L$  est d'ordre un. Ce sera donc a fortiori le cas pour des sur-refroidissements plus faibles, ce qui permet d'extrapoler les résultats aux plus faibles gradients thermiques s'appliquant dans les conditions naturelles.

### 1.5.2.5. Implications de la migration

Le processus de migration transcristalline et la formation d'inclusions fluides qui lui est associée ont plusieurs implications majeures pour la compréhension du magmatisme terrestre. Notamment, ils permettent de déterminer une constante cinétique de croissance cristalline pour un système magmatique i) en s'affranchissant du problème de retard à la nucléation, de la diffusion chimique et de la convection et ii) pour des valeurs de sur-refroidissement inférieures au degré.

D'autre part, la génération d'inclusions fluides à partir d'inclusions magmatiques s'avère importante pour le manteau terrestre à l'échelle des temps géologiques. En effet, les gradients horizontaux et verticaux résidant dans le manteau continental superficiel sont de l'ordre de  $0.5^{\circ}\text{C.km}^{-1}$  (Mareschal et Jaupart, 2004) et  $5^{\circ}\text{C.km}^{-1}$  (Sobolev, 1998), respectivement. En considérant un gradient de  $5^{\circ}\text{C.km}^{-1}$  et en supposant que la constante cinétique  $k$  varie très peu avec la température et la pression, la séparation magma-fluide complète s'accomplit en environ 25000 ans. Les inclusions silicatées et les inclusions fluides riches en  $\text{CO}_2$  piégées dans les olivines et les pyroxènes des xénolithes ultramafiques ont été reconnues comme cogénétiques (Schiano et Clocchiatti, 1994). Cependant, l'explication physique de ce lien n'a pas jamais été démontrée. Schiano et al. (2006) proposent que les inclusions fluides (et les inclusions mixtes magma-fluide en forme d'haltère) des échantillons mantelliques résultent de la migration transcristalline d'inclusions magmatiques. Ceci remet ainsi en cause l'hypothèse selon laquelle les inclusions fluides des xénolithes mantelliques sont des échantillons d'une phase fluide libre percolant dans le manteau profond (par exemple, Roedder, 1984).

Enfin, la migration transcristalline apparaît comme un mécanisme potentiel de ségrégation magmatique à l'échelle du grain. Les modèles actuels de la structure thermique sous les rides médio-océaniques (Chen et Lin, 2004) et les points chauds (Farnetani et al., 2002) prédisent des gradients pouvant atteindre (en régime transitoire) une centaine voire un millier de degrés par kilomètre. En considérant un gradient de  $100^{\circ}\text{C.km}^{-1}$  et  $k \approx 0.5 \text{ nm.s}^{-1}.\text{C}^{-1}$ , une inclusion mantellique riche en  $\text{SiO}_2$  d'une longueur typique de  $20 \mu\text{m}$  (Schiano et Clocchiatti, 1994) migre de  $30 \mu\text{m}$  en 1000 ans. Pour ces fluides visqueux ( $\eta \approx 3000 \text{ Pa s}$ ; Maumus et al., 2004), cette vitesse est plus rapide que la migration intercristalline classique (Henstock, 2002) pour tous les taux de fusion inférieurs à 0.1%. Selon Schiano et al. (2006), ceci explique pourquoi les magmas primitifs riches en silice (taux de fusion  $< 1\%$ ) ne sont

présents que sous forme d'inclusions dans les olivines mantelliques (et jamais sous forme de poches de magma) alors que les liquides basaltiques moins primitifs (1 à 10% de fusion partielle) ne se rencontrent que sous forme de poches de magma (et jamais sous forme d'inclusions dans les olivines mantelliques). Seules les gouttelettes les plus primitives produites aux joints triples fertiles ont le temps (si le taux fusion reste faible) d'entrer dans les cristaux par migration thermique plutôt que de s'échapper par migration classique le long des joints de grains. En revanche, les liquides moins primitifs mouillent les joints de grain et forment des chenaux interconnectés : ils migrent donc rapidement vers la surface où les chenaux intergranulaires sont relayés par des réseaux de fractures.





## **2. Méthodes d'investigation des inclusions magmatiques**

---

Ce chapitre technique débute par une description du protocole de préparation des inclusions à l'expérimentation et l'analyse utilisé au cours de ce travail de thèse, du broyage des échantillons de départ à la sélection des inclusions. Il se poursuit par une présentation des appareils d'expérimentation mis à profit durant cette étude, de leur optimisation et des protocoles expérimentaux utilisés. Enfin, il dresse un inventaire des différentes techniques d'analyse utilisées afin de caractériser les inclusions en détaillant notamment leur principe de fonctionnement ainsi que les conditions analytiques établies.

### **2.1. Préparation des échantillons et sélection des inclusions magmatiques**

#### **2.1.1. Extraction des cristaux**

La première étape de préparation consiste en l'extraction des cristaux de l'échantillon de départ. Les protocoles d'extraction, résumés dans le tableau 1, varient en fonction de la nature du matériau. La plupart des échantillons sont d'abord broyés à l'aide d'un concasseur à mâchoires ou manuellement dans un mortier en agate, selon leur taille et leur dureté. Le broyage permet de séparer les cristaux de leur matrice et de fragmenter les agrégats polycristallins. Afin de préserver au maximum les mégacristaux de plagioclase du Rift d'Asal sous leur forme d'origine, ces derniers n'ont pas été broyés. Des lamelles de plagioclases d'épaisseur inframillimétrique ont été découpées dans les mégacristaux à l'aide d'une scie circulaire diamantée, puis les lamelles ont été fragmentées. Après broyage ou fragmentation, les échantillons sont tamisés afin de sélectionner la fraction dont les tailles sont comprises entre 0.5 et 1 mm. Cette fraction est privilégiée car les cristaux qu'elle contient sont visibles à l'œil nu, ce qui facilite leur manipulation, et de taille inférieure au diamètre du plus petit four

des platines chauffantes (2 mm). Une fois tamisés, les échantillons sont triés manuellement sous une loupe binoculaire afin d'extraire les cristaux.

**Tableau 1.** Synthèse des différents protocoles d'extraction des cristaux en fonction de la nature des échantillons de départ. La provenance des échantillons est donnée entre parenthèses.

Nature de l'échantillon	Protocole d'extraction	Phases extraites
Lapilli basaltiques (La Sommata)	Broyage ( <i>broyeur à mâchoires</i> ) Tamisage Tri	Olivine Clinopyroxène
Xénolithe mantellique (Comores)	Broyage ( <i>creuset et pilon en agate</i> ) Tamisage Tri	Olivine Clinopyroxène Orthopyroxène
Section de météorite (Pallasites Brahin et Brenham)		Olivine Métal
Mégacristaux de Plg (Rift d'Asal)	Sciage de lamelles de Plg Fragmentation des lamelles	
Mélange de cristaux extraits d'un verre (Pantelleria)	Tri	Quartz

### 2.1.2. Préparation des lames de minéraux

Après séparation, les cristaux sont collés sur des lames de verre selon un quadrillage (environ 50 cristaux par lame) à l'aide d'une résine thermo-active (Crystalbound<sup>TM</sup>) fondant à environ 200°C. Cette étape s'effectue sur une plaque chauffante. Les lames de minéraux sont ensuite polies manuellement sur une face ; l'aplanissement des cristaux est obtenu par polissage sur des tapis en carbure de silicium d'indice de granulosité 1200 puis 2400, puis les rayures, fractures, et arrachements sont gommés par polissage sur des tapis-diamants recouverts de solution diamantée 6 µm, 3 µm, ¼ µm et pour finir de silice colloïdale. Sur plaque chauffante, les cristaux sont ensuite décollés de la lame de verre, retournés puis polis sur la face opposée selon le même protocole. Le double poli permet une meilleure visibilité des inclusions au microscope optique et est indispensable à la préparation des cristaux pour les expériences thermométriques. Tous échantillons confondus, une cinquantaine de lames de minéraux ont été préparées, polies, et observées, soit environ 2500 cristaux.

### 2.1.3. Observation et sélection des inclusions magmatiques

La sélection des inclusions propices à l'expérimentation ou à l'analyse est effectuée par observation des cristaux polis au microscope optique. Les critères de sélection d'une inclusion sont les suivants :

- i) Elle doit être d'origine primaire (c'est-à-dire par exemple ne pas faire partie d'un ensemble d'inclusions coplanaires), et saturée en volatils (constituée de verre et d'une bulle de gaz).
- ii) Sa taille doit être suffisamment importante (typiquement  $\geq 20 \mu\text{m}$ ) pour faciliter son observation lors de l'expérience thermométrique et/ou son analyse.
- iii) Elle doit être éloignée des bords du cristal et de toute fracture afin de diminuer le risque de décrépitation lors de la chauffe et afin de s'assurer d'une évolution en système clos.
- iv) L'inclusion ne doit pas montrer de signes de décrépitation (bulle de rétraction thermique de taille importante, paroi de la cavité brisée ou plan d'inclusions fluides à proximité).

La sélection est relativement rapide dans les cristaux d'origine volcanique (olivines et pyroxènes de La Sommata, plagioclases du Rift d'Asal, quartz de Pantelleria) : les inclusions primaires y sont nombreuses et les cavités dont la taille est supérieure ou égale à  $50 \mu\text{m}$  ne sont pas rares. Elle est beaucoup plus fastidieuse dans les minéraux mantelliques (olivines et pyroxènes des Comores) : les inclusions sont également nombreuses mais très fréquemment décrépitées et très peu d'entre elles avoisinent ou dépassent  $20 \mu\text{m}$ . Par ailleurs, les olivines mantelliques sont dépourvues d'inclusions primaires. La sélection s'est donc portée sur les inclusions secondaires.

L'une des expériences de migration envisagées visait à faire traverser à une inclusion un joint de grain séparant deux minéraux mantelliques contigus. Cette expérience a nécessité deux critères de sélection supplémentaires :

- i) L'inclusion doit être très proche du joint de grain afin de limiter le temps d'expérience
- ii) Le joint de grain doit être perpendiculaire au plan d'observation. En effet, un joint de grain incliné apparaît noir au microscope optique, ce qui empêche d'observer l'approche de l'inclusion et l'éventuelle traversée.

D'autre part, il est souvent difficile de différencier optiquement un joint de grain entre deux cristaux de même nature d'une fracture séparant un monocristal en deux. Les polycristaux biphasés (olivine + pyroxène) ont donc été préférés. Sur environ 500 polycristaux observés, seuls trois ont répondu à l'ensemble des critères requis.

L'étude des inclusions piégées dans les olivines météoritiques a porté à la fois sur les inclusions primaires et secondaires. Le principal frein à leur étude a été leur taille souvent très réduite, de l'ordre de quelques microns pour certaines familles d'inclusions.

Une fois les inclusions sélectionnées, le cristal qui les contient est décollé de la résine puis nettoyé à l'acétone et dans un bain à ultrasons ; il est alors prêt pour la deuxième phase de préparation à l'expérimentation ou à l'analyse.

## 2.2. Microthermométrie optique

L'objectif classique des études expérimentales d'inclusions magmatiques est d'homogénéiser les inclusions, c'est-à-dire inverser par chauffage les processus qui se sont produits lors du refroidissement, à savoir la cristallisation de minéraux fils et/ou la dévitrification du verre, et la nucléation d'une bulle de rétraction thermique. La température d'homogénéisation correspond donc à la température minimale de piégeage de l'inclusion. La trempe du système cristal hôte-inclusion permet d'accéder à la composition chimique initiale du liquide piégé.

Outre le fait qu'elles nécessitent un gradient thermique, les expériences de migration ne se différencient de celles d'homogénéisation que par une étape thermique supplémentaire. Cette étape est le maintien de l'inclusion à la température d'homogénéisation pendant plusieurs jours voire plusieurs semaines avant la trempe. Or les techniques d'homogénéisation des inclusions sont aptes à supporter de hautes températures pendant un temps conséquent. Elles peuvent donc être utilisées pour les expériences de migration. Deux types de techniques expérimentales peuvent être envisagés pour homogénéiser des inclusions magmatiques : le four 1 atm à trempe verticale ou la platine chauffante 1 atm fixée sur un microscope optique. C'est cette deuxième technique qui a été utilisée car elle permet un contrôle visuel de l'échantillon en cours d'expérience.

### 2.2.1. Présentation des platines

Trois modèles de platines micro-thermométriques sont disponibles au LMV : platines de type Vernadsky (Figure 19), Leitz 1350 (Figure 20) et Linkam TS1500 (Figure 21). Les trois platines ont été utilisées dans cette étude. Elles sont décrites ci-dessous.

### 2.2.1.1. Platine de type Vernadsky

L'avantage de cette platine est sa totale étanchéité, ce qui permet d'y effectuer des expériences sous atmosphère contrôlée d'hélium.

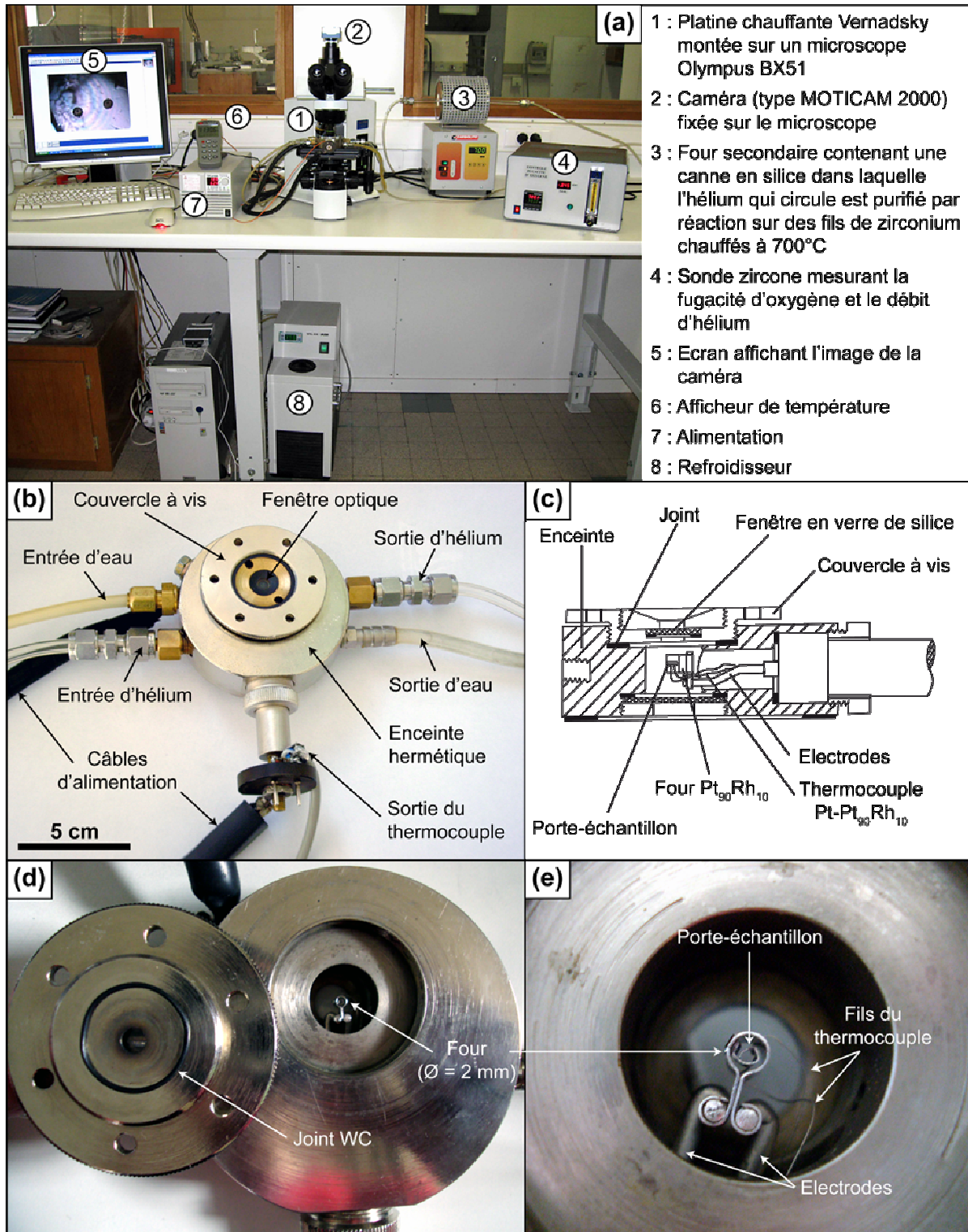
- **La platine**

Elle consiste en un corps scellé étanche aux gaz contenant un four en Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub> et refroidi par une circulation d'eau thermostatée. Deux fenêtres en silice (l'une à la base, l'autre au centre du couvercle de la platine) permettent l'observation des expériences en temps réel après adaptation de la platine sur un microscope (modèle Olympus BX60). Par ailleurs, une caméra numérique (Motic<sup>®</sup>) fixée sur le microscope permet de suivre l'expérience sur un écran et de prendre des photographies à intervalles réguliers.

Le four est un tube vertical de 6 mm de long et 2 mm de diamètre librement emboîté sur deux électrodes. Un moniteur fournit la tension nécessaire aux électrodes afin de chauffer le four par conduction thermique. Le porte-échantillon, d'un diamètre de 1 mm, est fixé à mi-hauteur dans le four. Il consiste en une bague de Pt de 0.1 mm d'épaisseur et 0.7 mm de haut. La mesure de la température est réalisée grâce à un thermocouple en Pt-Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub> (type S) soudé au porte-échantillon ( $T_{\max} = 1650^{\circ}\text{C}$ ). La petite masse de l'ensemble et la faible capacité thermique induisent une faible inertie thermique du four. Par conséquent, l'équilibre thermique est rapidement atteint et des trempes peuvent être réalisées. La température est affichée avec une précision de 0.1°C, qui correspond à l'incrément minimal de température qui peut être appliqué.

- **Système de contrôle de l'environnement à l'intérieur du four**

Les minéraux comportant du fer à l'état ferreux s'oxydant à l'air libre à haute température, il est préférable de travailler sous atmosphère réductrice. Les expériences se réalisent donc avec un flux d'hélium (20 mL.min<sup>-1</sup>). Ce dernier est purifié par réaction sur des fils de zirconium chauffés à 700°C dans un four secondaire placé en amont de la platine. La fugacité d'oxygène à l'intérieur du four, mesurée en sortie de platine grâce à une sonde zircone, est ainsi maintenue entre 10<sup>-10</sup> et 10<sup>-9</sup> atm à 1200°C ( $\Delta\text{QFM}$  entre -1.74 et -0.74). Le choix de l'hélium se justifie par sa forte conductivité thermique (0.14 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), ce qui permet d'effectuer des trempes très efficaces (200°C.s<sup>-1</sup>).



**Figure 19.** Platine chauffante de type Vernadsky (Sobolev et al., 1980). (a) Photographie de l'ensemble du montage expérimental. (b) Photographie de la platine et de ses branchements. (c) Schéma en coupe de la platine. (d) Photographie du four. (e) Photographie de détail du four.

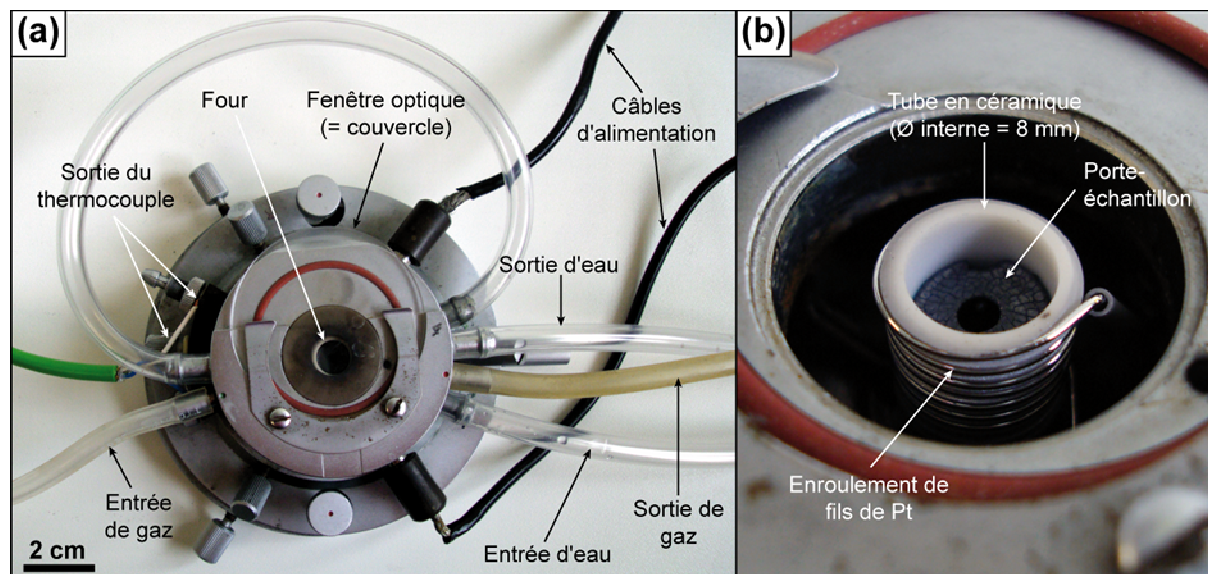
La construction de base des deux autres platines chauffantes du laboratoire est identique à celle de la platine Vernadsky : enceinte cylindrique équipée de deux fenêtres optiques contenant un four et refroidie par une circulation d'eau. Seules les différences avec cette dernière seront donc abordées.

#### 2.2.1.2. Platine Leitz 1350

Le four est un tube en céramique d'un diamètre interne de 8 mm et d'une hauteur de 1 cm. Le porte-échantillon consiste en un cylindre creux en Pt emboîté à mi-hauteur dans le four et dont il couvre la totalité de la section. Le cylindre est percé en son centre sur un diamètre de 2 mm afin de laisser passer la lumière du microscope. Ainsi, bien que le four ait un diamètre 4 fois supérieur à celui de la platine Vernadsky, la zone utile permettant l'observation de l'échantillon est identique dans les deux cas. Le chauffage du four est assuré par un enroulement de fils de Pt plaqué à l'extérieur du four, contre la céramique. La température est mesurée par un thermocouple de type S fixé au porte-échantillon ( $T_{\max} = 1350^{\circ}\text{C}$ ). La construction du four implique une inertie thermique importante et une faible stabilité de la température. Par conséquent, les incréments de température au dixième de degré sont délicats à obtenir.

La fermeture de la platine est assurée par une lame en verre de silice plaquée au dessus du four et faisant également office de fenêtre optique. Ce dispositif ne permet pas une étanchéité suffisante de la platine pour justifier l'utilisation de l'hélium comme gaz réducteur. On utilise alors un mélange d'argon (98%) et d'hydrogène (2%). La purification du gaz réducteur s'avère également inutile.



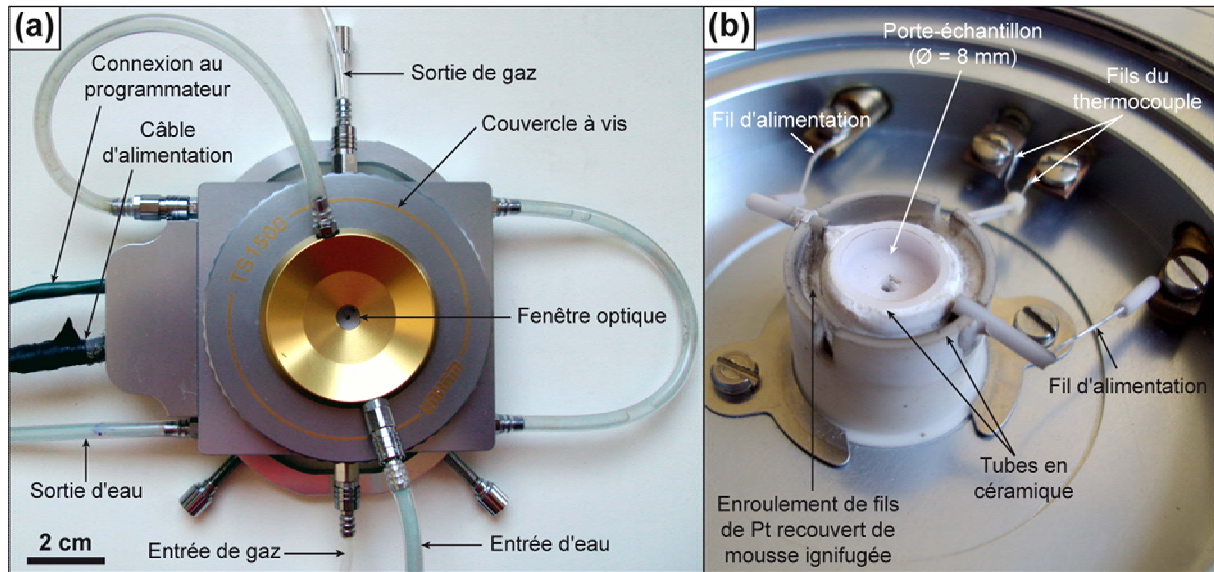


**Figure 20.** Platine chauffante de type Leitz 1350. (a) Photographie de la platine et de ses branchements. (b) Photographie de détail du four.

### 2.2.1.3. Platine Linkam TS1500

Le four est de construction similaire à celui de la platine Leitz 1350. Il s'agit d'un tube en céramique de 8 mm de diamètre interne et 1 cm de hauteur. Le porte-échantillon est un disque de céramique scellé dans le four et percé en son centre sur 2 mm de diamètre. Un enroulement de fils de Pt plaqué contre la céramique permet le chauffage du four. L'enroulement est lui-même entouré d'un second cylindre en céramique afin de diminuer la déperdition de chaleur et assurer une meilleure stabilité de la température. Cette dernière est mesurée en base de four par un thermocouple de type S ( $T_{\max} = 1500^{\circ}\text{C}$ ). Bien que la platine soit fermée par un couvercle vissé, son étanchéité est faible. C'est donc un mélange Ar/H<sub>2</sub> (non purifié) qui est utilisé comme gaz réducteur.

La platine possède une alimentation et un programmeur de température (type TMS 94) qui lui sont propres. L'avantage du dispositif est qu'il permet d'automatiser la montée en température en programmant des rampes thermiques successives comprenant chacune un temps de chauffe, une température limite et un temps mort. Le passage en mode manuel est néanmoins possible à tout instant. L'inconvénient est que le programmeur n'affiche les températures qu'au degré près. La détermination des gradients thermiques à l'intérieur du four est donc moins précise qu'avec les deux autres platines.



**Figure 21.** Platine chauffante de type Linkam TS1500. (a) Photographie de la platine et de ses branchements. (b) Photographie de détail du four.

### 2.2.2. Calibration et optimisation des platines

La calibration d'une platine microthermométrique consiste à déterminer l'écart entre la température réelle et la température lue à partir des températures apparentes de fusion d'un matériau de point de fusion connu (calibrant) dont on parsème des éclats dans le four. C'est sur ce principe qu'ont été caractérisés les gradients thermiques à l'intérieur des fours. Deux types de calibrations ont été effectués. Dans un premier temps, les trois platines du laboratoire ont été calibrées avec le même calibrant afin de déterminer quel four présentait les plus forts gradients et serait donc le plus propice aux expériences de migration. Ces calibrations ont également permis d'optimiser les gradients thermiques. Après optimisation, chaque four a été recalibré avec deux calibrants à la fois afin d'étudier les variations d'intensité et de direction des gradients en fonction de la température.

#### 2.2.2.1. Préparation des calibrants

Les deux calibrants utilisés sont l'or et l'argent, dont les températures de fusion respectives sont 1064°C et 961°C. La préparation de l'or est la suivante : de l'or en poudre est disposé dans une cellule à enclume de diamant puis écrasé. La plaquette d'or obtenue est réduite en morceaux à l'aide d'une aiguille. Les points d'or obtenus ont une taille inférieure à

50  $\mu\text{m}$ . Les points d'argent sont obtenus par découpe d'un filament d'argent au cutter. Leur taille est similaire à celle des points d'or.

D'autres calibrants ont été testés mais ils se sont révélés inefficaces. Ces calibrants sont :

- Le cuivre. Or la température de fusion du cuivre est très proche de celle de l'or : 1084°C. L'expérience de calibration s'avère donc délicate en termes d'observation, les points d'or et de cuivre fondant quasi simultanément.
- L'aluminium. Les points d'aluminium ( $T_f = 660^\circ\text{C}$ ) ne se transforment pas en billes comme l'or ou l'argent lors de la fusion ; celle-ci n'a donc pu être observée. Une raison probable est l'oxydation en surface des points d'aluminium résultant en la formation d'une couche d'alumine rigide. L'alumine fondant à plus haute température que l'aluminium, elle empêche la formation d'une bille, bien que l'intérieur du point d'aluminium soit fondu.
- Le métasilicate de lithium ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ), sous forme de poudre. La température de fusion donnée par la littérature est 1209°C. Cependant, lors des essais de calibration, la fusion a été observée à environ 1100°C pour une raison indéterminée. De plus, la fusion a lieu dans un intervalle de température d'une vingtaine de degrés (formation progressive d'un liquide à partir de la poudre). Le choix des températures apparentes de fusion est donc délicat.
- Le fluorure de magnésium ( $\text{MgF}_2$ ), en cristaux ( $T_f = 1263^\circ\text{C}$ ). Aux alentours de 1100°C, les cristaux sont devenus noirs et la fusion n'a pas été observée. Il est probable que, comme pour l'aluminium, l'oxydation empêche d'observer la fusion.

#### 2.2.2.2. Protocole de calibration

L'échantillon quel qu'il soit (calibrant ou cristal) ne se place pas directement sur le porte-échantillon du four mais sur une rondelle de saphir mesurant 2 ou 7 mm de diamètre selon la platine utilisée, et 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'utilisation de cette rondelle permet d'éviter la pollution de l'échantillon et du porte-échantillon. En raison de la faible accessibilité au porte-échantillon, il est exclu de placer les calibrants sur la rondelle alors qu'elle est dans le four. Les points d'or et/ou d'argent sont donc disposés sur la rondelle à l'extérieur du four à l'aide d'une aiguille et sous une loupe binoculaire, puis la rondelle de saphir est placée sur le porte-échantillon.

Au cours d'une expérience de calibration, la température est d'abord augmentée rapidement :  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Environ  $50^{\circ}\text{C}$  sous la température de fusion de l'argent, le chauffage est stoppé quelques minutes. Après stabilisation de la température à l'intérieur du four, des incréments minimes de température sont peu à peu appliqués :  $0.1^{\circ}\text{C}$  toutes les 5 secondes pour les platines Vernadsky et Leitz,  $1^{\circ}\text{C}$  par minute pour la platine Linkam. Les points d'argent fondent alors un à un à différentes températures nominales (c'est-à-dire les températures données par l'afficheur), proches de  $961^{\circ}\text{C}$ . Les variations de température nominale permettront d'obtenir les gradients thermiques horizontaux dans le four. La même démarche est suivie pour l'or. Une photographie est prise avant la fusion pour connaître la position exacte des points de calibrant. Afin de se replacer dans des conditions expérimentales similaires à celles des expériences de migration, toutes les calibrations ont été effectuées avec gaz réducteur. Chaque calibration est répétée deux fois afin d'étudier la reproductibilité des gradients.

### 2.2.2.3. Caractérisation et optimisation des gradients thermiques à l'intérieur des fours

Les résultats de la première série de calibrations sont présentés ci-dessous (Figures 22 à 24). Ces calibrations ont été effectuées uniquement avec l'or. Les données ont été exploitées à l'aide du logiciel Surfer. Pour chaque platine sont présentées :

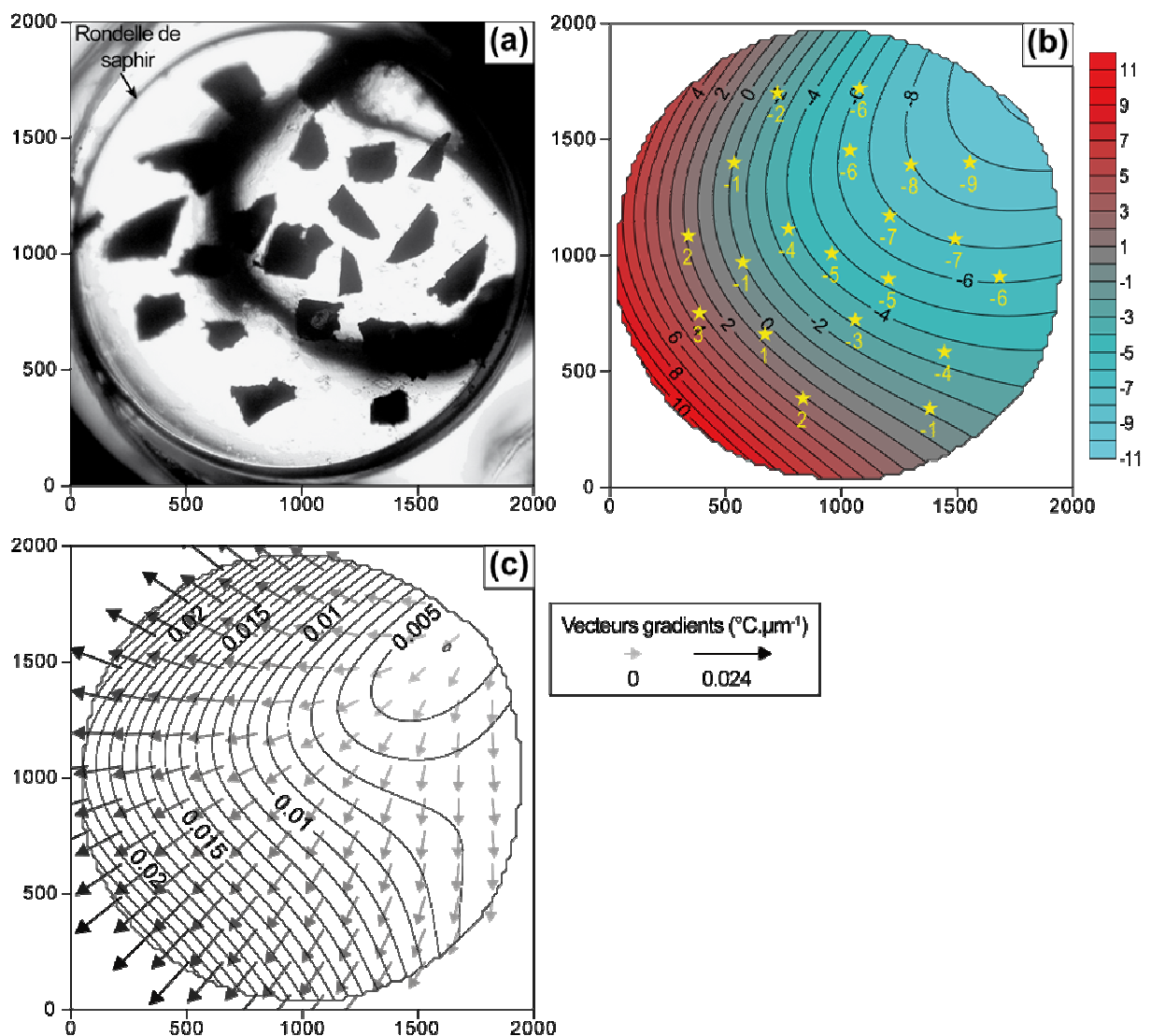
- Une photographie graduée en  $\mu\text{m}$  illustrant la disposition des points d'or dans le four avant la montée en température.
- Une carte d'isothermes, à la même échelle. Cette carte n'est pas graduée en valeurs de température, mais en écarts de température. Tous les points d'or fondent à  $1064^{\circ}\text{C}$  quelle que soit leur position dans le four. Cependant l'afficheur donne une gamme de températures nominales voisines de  $1064^{\circ}\text{C}$  allant de la fusion du premier point d'or à la fusion du dernier point d'or. C'est l'écart entre ces deux températures,  $T_{\text{réelle du point}} - T_{\text{ nominale}}$ , soit  $1064 - T_{\text{ nominale}}$ , qui est utilisé pour tracer les isothermes. Ainsi, plus l'écart est grand, plus le point est chaud, et plus il est petit, plus le point est froid.

A cette carte d'isotherme est superposée celle des points utilisés pour la réaliser avec leurs écarts afin de contrôler la qualité de l'interpolation des données par Surfer.

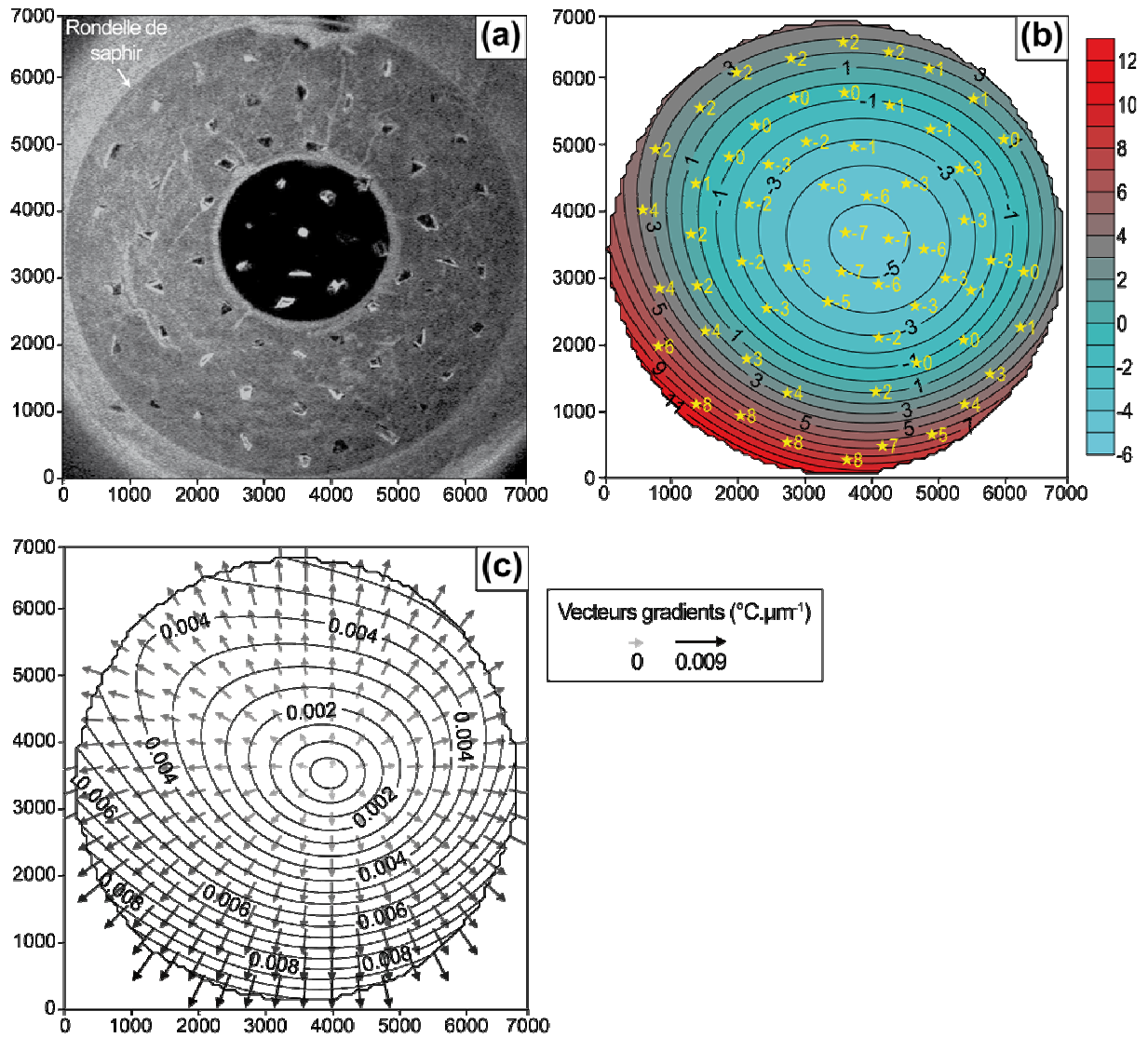
- Une carte des vecteurs gradients et des courbes de niveau du gradient scalaire en  $^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ . Elle est calculée à partir des cartes d'isothermes. La valeur du plus petit vecteur gradient n'a

pas de signification car le gradient vaut 0 au point le plus froid. L'erreur sur la valeur des vecteurs gradients est inconnue.

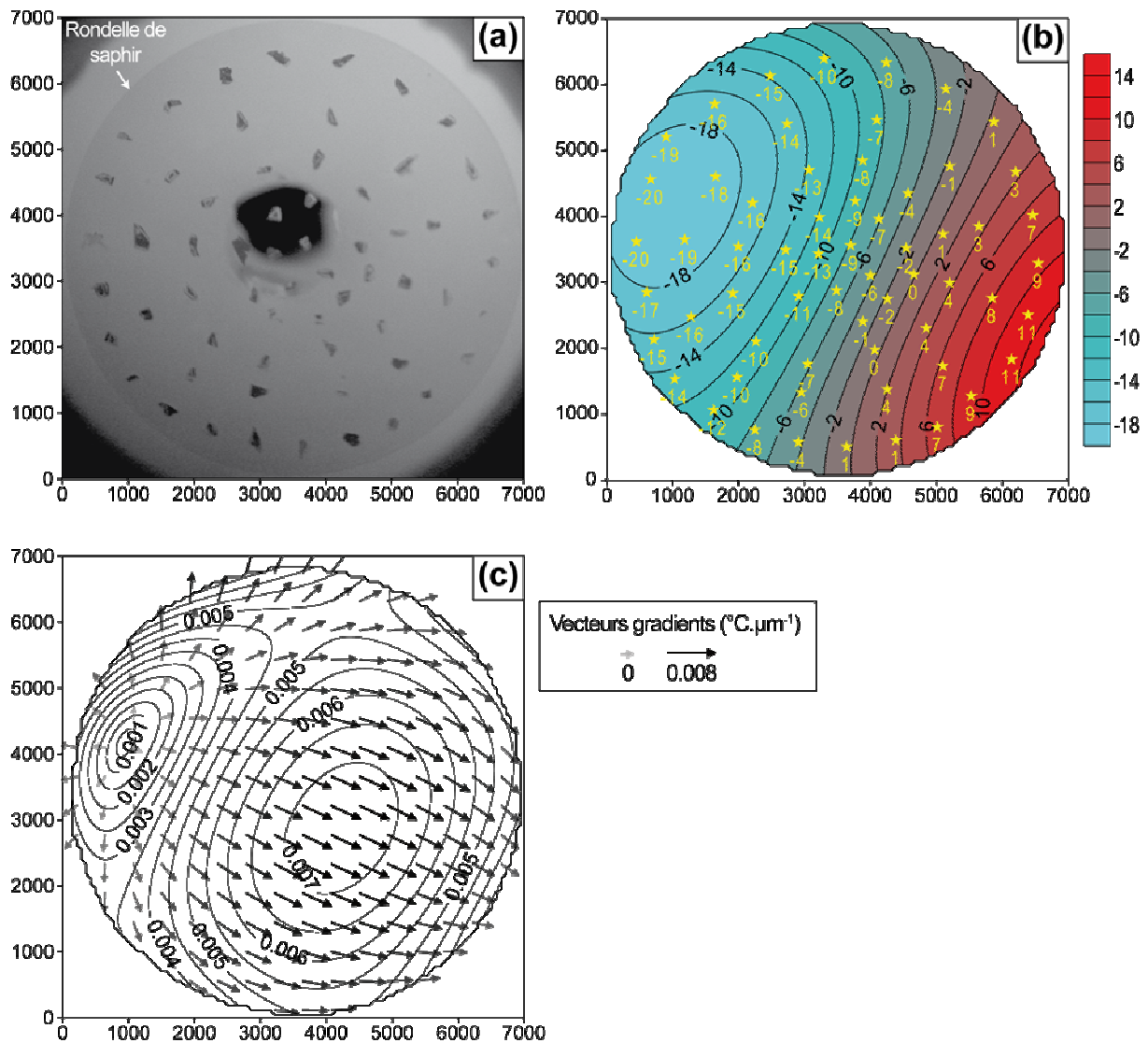
Les cartes d'isothermes et de gradients sont parfois calculées à partir de peu de points. Leur justesse a donc été testée en réalisant des cartes telles que i) la valeur et la direction des isothermes et ii) la direction, le sens, et l'intensité des vecteurs gradients soient connus avant interpolation des températures de fusion mesurées. Les cartes obtenues étaient compatibles avec les cartes prédites.



**Figure 22.** Calibration de la platine Vernadsky. (a) Photographie illustrant la disposition des 21 points d'or dans le four avant la montée en température. (b) Carte d'isothermes. (c) Carte des vecteurs gradients et des courbes de niveaux du gradient scalaire. Echelle en microns.



**Figure 23.** Calibration de la platine Leitz 1350. (a) Photographie illustrant la disposition des 65 points d'or dans le four avant la montée en température. (b) Carte d'isothermes. (c) Carte des vecteurs gradients et des courbes de niveaux du gradient scalaire. Echelle en microns.



**Figure 24.** Calibration de la platine Linkam TS1500. (a) Photographie illustrant la disposition des 62 points d'or dans le four avant la montée en température. (b) Carte d'isothermes. (c) Carte des vecteurs gradients et des courbes de niveaux du gradient scalaire. Echelle en microns.

La première constatation est qu'il existe naturellement des gradients thermiques à l'intérieur des fours. Par ailleurs, ces gradients sont reproductibles tant en termes d'intensité qu'en termes de direction (c.f. seconde série de calibrations présentée en annexe 2). Cependant, la distribution des températures varie d'un four à l'autre. Le four de la platine Leitz affiche un gradient global concentrique, les zones les plus froides et les plus chaudes du four se situant au centre et à la périphérie de ce dernier, respectivement. Cette distribution des températures est en accord avec la construction du four. Ce n'est pas le cas pour les platines Vernadsky et Linkam où le gradient thermique global se déplace d'une extrémité à l'autre du four. Dans les deux cas néanmoins, le point chaud du four se situe systématiquement du côté des entrées de gaz et d'eau de la platine.

L'intensité des gradients maximaux diffère également d'un four à l'autre. La platine Vernadsky affiche les gradients les plus intenses :  $0.024^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour un intervalle global de variation de température de  $12^{\circ}\text{C}$  du point chaud au point froid du four. Les gradients maximaux dans les platines Leitz et Linkam sont trois fois plus faibles :  $0.009$  et  $0.008^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ , respectivement. La similitude des gradients dans ces deux platines s'explique par un gradient moyen identique ;  $\sim 15^{\circ}\text{C}$  du centre à la périphérie du four pour la platine Leitz et  $\sim 30^{\circ}\text{C}$  sur le diamètre du four pour la platine Linkam.

Les gradients thermiques verticaux n'ont pas été caractérisés dans cette étude. Cependant Jannot (2005) a montré que dans le four de la platine Vernadsky, l'écart de température entre la base et la surface d'une olivine mesurant 1 mm d'épaisseur atteint  $30^{\circ}\text{C}$ , soit un gradient vertical moyen de  $0.03^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ . Les inclusions migrent dans leur cristal hôte dans la direction du gradient thermique global. Une composante verticale du gradient trop importante peut donc entraîner des migrations obliques au plan d'observation. Or aucune analyse rigoureuse des distances de migration et d'évolution morphologique des inclusions n'est possible si les inclusions ne migrent pas dans le plan horizontal. Deux platines ont donc été optimisées afin de réduire au maximum la composante verticale des gradients ; la platine Leitz dont la construction du four implique de faibles gradients verticaux, et la platine Vernadsky dont le four possède les gradients horizontaux les plus importants. Pour la première, une feuille de platine a été plaquée contre la paroi interne du four afin de perturber le champ de température et ainsi renforcer les gradients horizontaux. Pour la seconde, un filament de Pt-Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub> a été fixé sur un côté du four, afin d'y provoquer une dissymétrie horizontale du champ de température et ainsi augmenter la composante horizontale du gradient. L'effet fut insuffisant. Le four de la platine Vernadsky a donc été déformé ; en l'écartant au niveau des électrodes, on permet une grande perte de chaleur entre ces deux électrodes. Les gradients horizontaux sont ainsi considérablement augmentés. Par ailleurs, les durées d'expérience sont réduites.

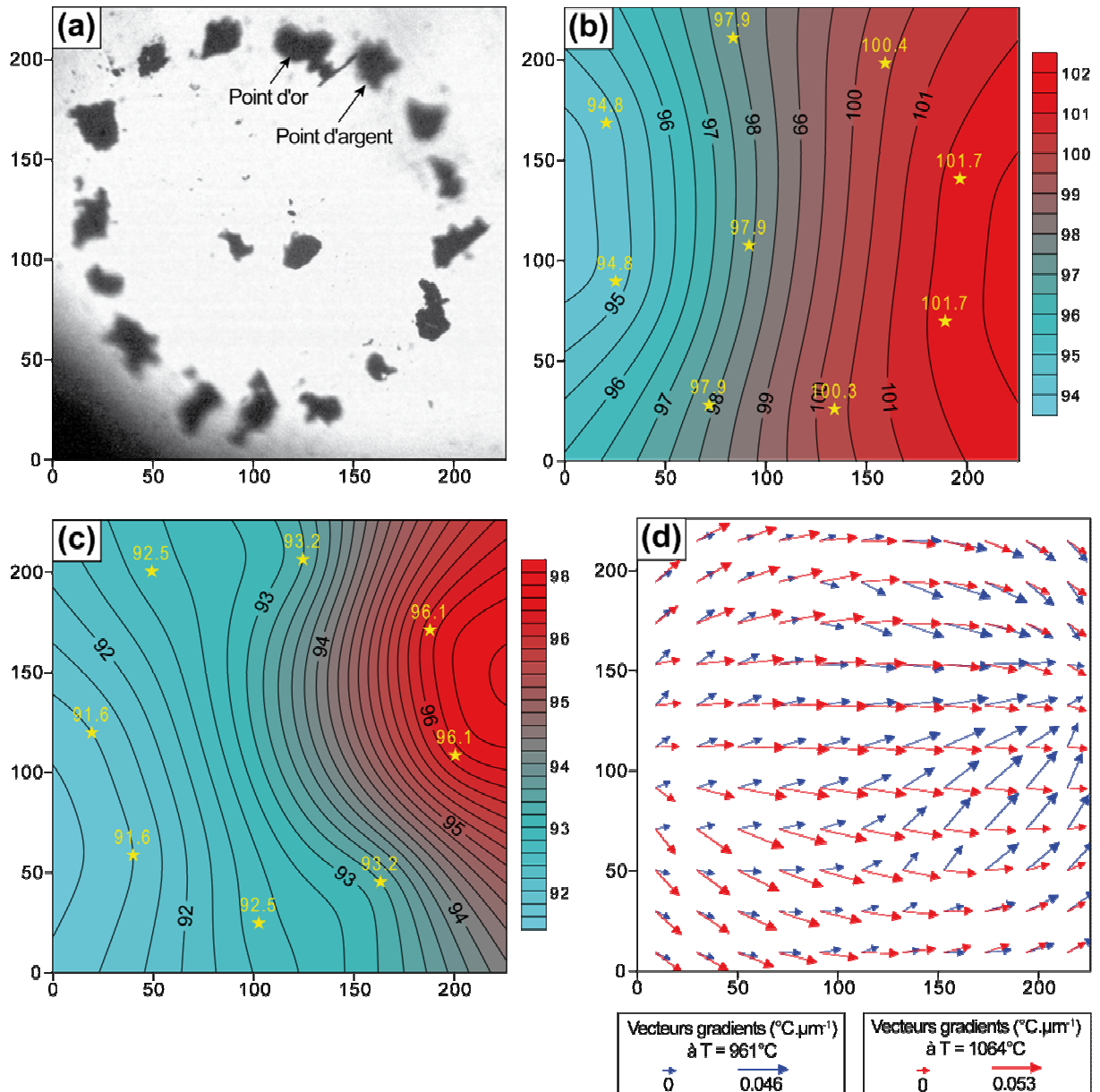
#### **2.2.2.4. Signification des gradients mesurés en cours de migration**

Après optimisation, les fours des platines Vernadsky et Leitz ont été recalibrés en utilisant à la fois l'or et l'argent afin d'étudier les variations d'intensité et de direction des

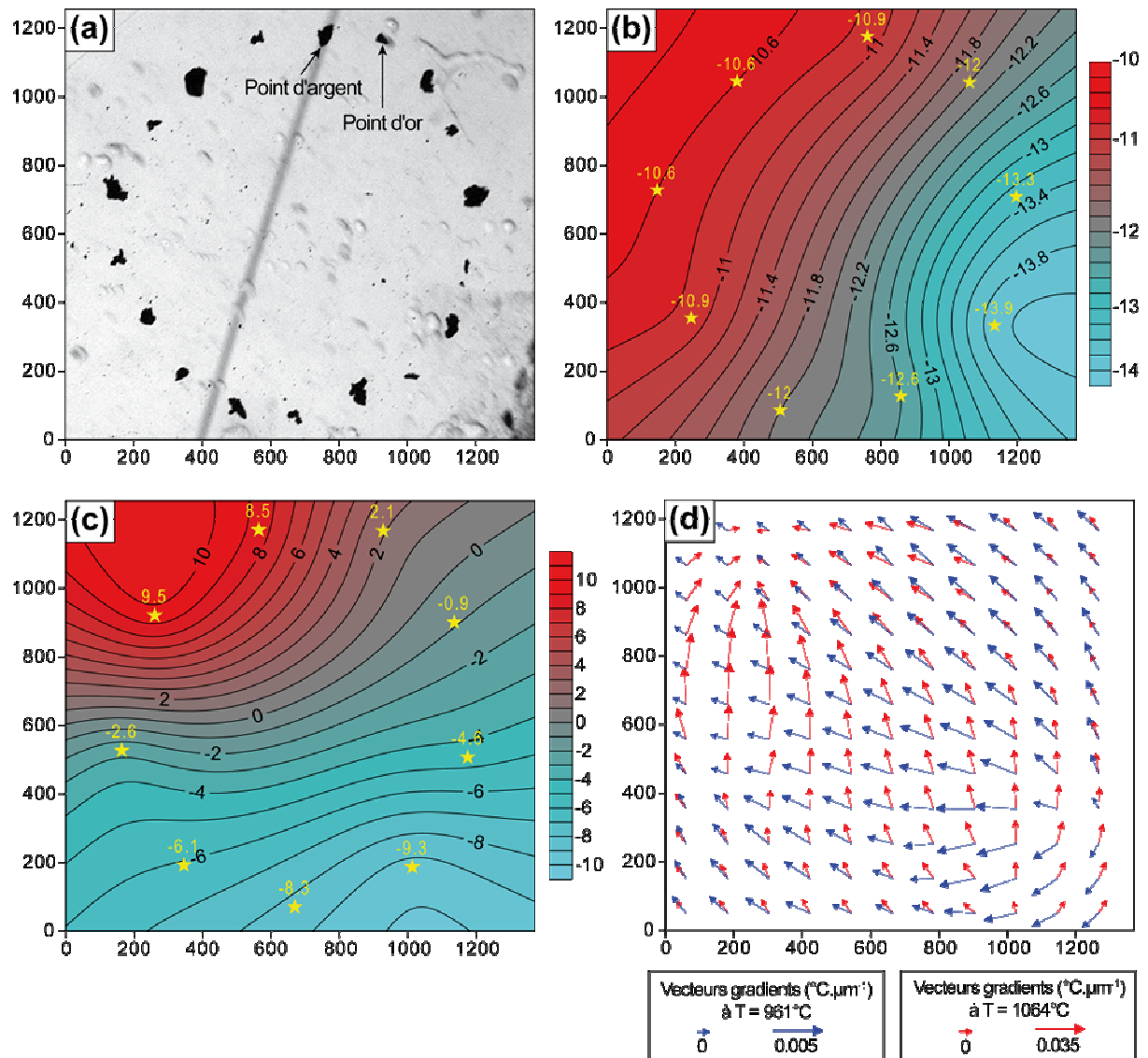


gradients dans le four en fonction de la température (Figures 25 et 26). Pour chaque platine sont présentées :

- Une photographie graduée en  $\mu\text{m}$  illustrant la disposition des points d'or et d'argent dans le four avant la montée en température. Les points de calibrant sont disposés en cercle et de façon alternée. Le cercle de calibrants se situe au centre du four.
- Deux cartes d'isothermes, à la même échelle ; une pour l'or et une pour l'argent. A chaque carte d'isothermes est superposée celle des points utilisés pour la réaliser avec leurs écarts, afin de contrôler la qualité de l'interpolation des données par Surfer.
- Une carte où sont superposés les vecteurs gradients obtenus à partir des températures de fusion des points d'or et ceux obtenus à partir des températures de fusion des points d'argent.



**Figure 25.** Calibration de la platine Vernadsky après optimisation du four. (a) Photographie illustrant la disposition des 18 points d'or et d'argent dans le four avant la montée en température. (b) Carte d'isothermes obtenue à partir des températures de fusion des points d'argent. (c) Carte d'isothermes obtenue à partir des températures de fusion des points d'or. (d) Carte des vecteurs gradients. Echelle en microns.



**Figure 26.** Calibration de la platine Leitz 1350 après optimisation du four. (a) Photographie illustrant la disposition des 18 points d'or et d'argent dans le four avant la montée en température. (b) Carte d'isothermes obtenue à partir des températures de fusion des points d'argent. (c) Carte d'isothermes obtenue à partir des températures de fusion des points d'or. (d) Carte des vecteurs gradients. Echelle en microns.

Comme illustré sur les figures 25 et 26, la direction du gradient à un point donné du four est différente à 961°C et 1064°C. La position et l'intensité des gradients maximaux varient également en fonction de la température. Les gradients mesurés dans le four de la platine Vernadsky atteignent au maximum  $0,046^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  à 961°C pour un intervalle global de variation de température de 5°C du point chaud au point froid de la zone de travail. Les gradients maximaux sont 20% plus intenses à 1064°C ;  $0,053^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  pour un intervalle global de variation de température de 6.9°C. L'écart d'intensité est encore plus important dans le four de la platine Leitz 1350. Les gradients atteignent au maximum  $0,005^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  à 961°C

pour un intervalle global de variation de température de 3.3°C. Ils sont sept fois plus intenses à 1064°C ;  $0.035^{\circ}\text{C}.\mu\text{m}^{-1}$ , pour un intervalle global de variation de température de 18.8°C.

Ainsi, les gradients les plus forts sont obtenus aux températures les plus élevées. Ceci est probablement lié au système de circulation de gaz. Lorsque le gaz à température ambiante circule dans la platine, la différence entre sa température et la température du four est d'autant plus grande que la température du four est élevée. Ainsi, plus le four est chaud, plus les gradients sont forts. On note par ailleurs que l'optimisation des fours a permis de multiplier les gradients maximaux par deux et quatre dans les platines Vernadsky et Leitz, respectivement. D'autre part, la platine Vernadsky affiche les plus forts gradients. La majeure partie des expériences de migration a donc été réalisée dans cette platine.

Enfin, les gradients ne sont plus reproductibles (c.f. seconde série de calibrations en annexe 2). L'intensité et la direction des gradients varient d'une calibration à une autre tant à 961°C qu'à 1064°C. La position des gradients maximaux est elle aussi différente. La raison la plus probable est que le cercle formé avec les calibrants ne se trouve pas à la même position dans le four lors des deux calibrations. Or les calibrations précédentes ont montré que les gradients varient en fonction de la position à laquelle on se trouve dans le four. Néanmoins, il est probable que l'optimisation des fours soit, pour une part importante, responsable de la non reproductibilité des gradients.

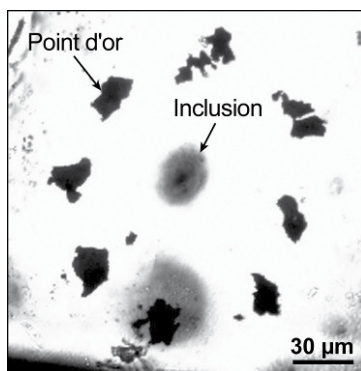
Les calibrations ci-dessus montrent que la connaissance des gradients en cours d'expérience n'est encore qu'approximative. Lors des expériences de migration, les gradients sont déterminés à l'aide de points d'or pour les olivines, les clinopyroxènes et les plagioclases et à partir de points d'argent pour le quartz, soit à 1063°C et 961°C, respectivement. Or à ces températures, il est fréquent que le contenu des inclusions ne soit pas totalement liquide. Par conséquent, le phénomène de migration ne peut avoir lieu. La température est donc augmentée de plusieurs dizaines de degrés au dessus de la température de fusion des calibrants. Au vu des calibrations, il est probable que la valeur, l'intensité, et la direction des gradients varient significativement lors de cette montée en température. Par ailleurs, la température varie de quelques degrés ( $\pm 10^{\circ}\text{C}$  au maximum) en cours d'expérience. Ces variations de température peuvent également impliquer des variations de gradient. Cependant elles restent probablement minimales.

Un moyen de mieux estimer les gradients en cours d'expérience serait d'utiliser des calibrants dont les températures de fusion soient plus proches des températures de migration. De tels calibrants ont été testés mais ils se sont révélés inefficaces (c.f. section 2.2.2.1).

### 2.2.3. Préparation et déroulement des expériences de migration

#### 2.2.3.1. Préparation des cristaux en vue des expériences

Le cristal contenant l'inclusion sélectionnée pour l'expérience de migration est d'abord collé sur une rondelle de saphir à l'aide de cyanolite. Cette dernière, fondant vers 200°C et se volatilissant aux alentours de 400°C, n'affecte pas le cristal et n'a aucune incidence sur le déroulement de l'expérience. Afin de calculer le gradient auquel est soumise l'inclusion durant la migration, des points d'or ou des points d'argent (selon la température de migration) sont disposés en cercle autour de l'inclusion, sur le cristal (Figure 27). Etant donné la faible distance entre la surface du cristal et l'inclusion (100 µm en moyenne), on considère que les gradients horizontaux calculés en surface sont similaires à ceux auxquels est soumise l'inclusion en profondeur. La distance entre les points de calibrant et l'inclusion équivaut à deux à trois fois le diamètre de cette dernière. Une fois préparé, l'ensemble rondelle de saphir-cristal-points de calibrant est placé sur le porte-échantillon du four.



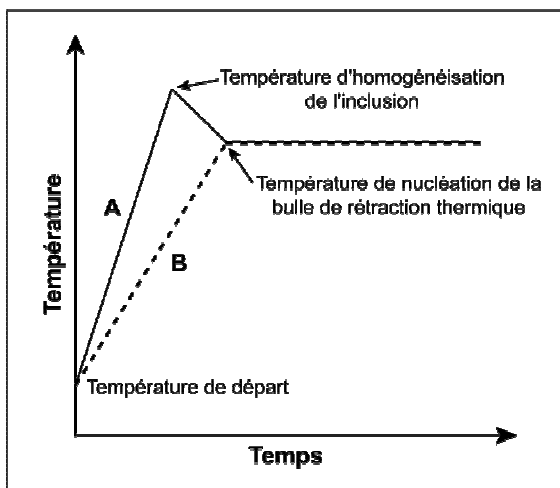
*Figure 27. Photographie en lumière transmise d'une inclusion magmatique (piégée dans un clinopyroxène de La Sommata) entourée de 8 points d'or destinés à la mesure des gradients thermiques au niveau de la zone de migration.*

#### 2.2.3.2. Protocole expérimental

Deux protocoles peuvent être envisagés pour conduire une expérience de migration (Figure 28). Le premier consiste d'abord à homogénéiser l'inclusion en une phase unique

liquide. Ensuite la température est diminuée jusqu'à réapparition de la bulle de gaz. A ce stade, la température est gardée constante. Cette démarche permet de s'assurer que la bulle de gaz provient bien de la sursaturation du liquide inclus et qu'il ne s'agit pas d'une phase fluide préexistante piégée lors de la formation de l'inclusion.

Le second protocole consiste à stopper l'augmentation en température avant la disparition de la bulle de gaz. C'est cette démarche qui a été utilisée, l'origine de la bulle de gaz n'ayant jamais été ambiguë. Au cours d'une expérience, la température est élevée à un taux de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Environ  $50^{\circ}\text{C}$  avant la fusion du calibrant, la vitesse de chauffe est diminuée ( $0.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), puis les températures nominales de fusion des différents points de calibrant sont relevées. Après fusion du calibrant, la température est lentement augmentée ( $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) jusqu'à la fusion complète du liquide inclus. Le degré de fusion est estimé grâce à l'amplitude du déplacement de la bulle de rétraction thermique au sein du liquide, cette dernière étant plaquée au point froid de la cavité une fois que le liquide est totalement fondu. A ce stade, la température est élevée d'une dizaine de degrés puis maintenue constante de quelques jours à plusieurs semaines selon la vitesse de migration de l'inclusion. En fin d'expérience, l'échantillon est trempé.



*Figure 28. Schéma illustrant les deux modèles de rampe thermique (A et B) envisageables afin de conduire une expérience de migration. Seul le modèle B a été utilisé.*

### 2.2.3.3. Calcul du gradient thermique

Le gradient thermique ( $\theta$ ) auquel est soumise l'inclusion en cours de migration est calculé à partir de la carte d'isothermes elle-même obtenue à partir des températures de fusion des points de calibrant.

Le calcul est le suivant :

$$\theta = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \quad (26)$$

où :

$$\theta_1 = \frac{T_2 - T_1}{L_{ini}} \quad \text{et} \quad \theta_2 = \frac{T_4 - T_3}{L_{fin}} \quad (27)$$

avec  $T_1$  et  $T_2$  la température à l'arrière et l'avant de l'inclusion en début de migration, respectivement,  $T_3$  et  $T_4$  la température à l'arrière et l'avant de l'inclusion en fin de migration, respectivement, et  $L_{ini}$  et  $L_{fin}$  la longueur de l'inclusion en début et en fin de migration, respectivement. On considère ainsi le gradient moyen sur la distance totale parcourue par l'inclusion au cours de la migration. L'erreur sur le gradient est estimée comme suit :

$$\sigma_\theta = \left| \frac{\theta_2 - \theta_1}{2} \right|. \quad (28)$$

#### 2.2.3.4. Calcul de la vitesse de migration

Des photographies prises à intervalles réguliers à l'aide d'une caméra fixée au microscope permettent d'avoir accès aux paramètres nécessaires à l'étude du processus de migration, à savoir la vitesse de déplacement et l'évolution morphologique de l'inclusion. Notamment, la vitesse de migration est calculée à partir des mesures de distance entre l'arrière de la bulle de gaz (lorsqu'elle s'ancre dans le cristal dès le début de l'expérience et donc demeure fixe) ou un défaut cristallin et l'arrière de l'inclusion sur les photographies successives (Figure 29). Les mesures de distance sont effectuées à l'aide du logiciel Motic Images Plus 2.0. Le calcul de la vitesse de migration est le suivant :

$$V = \frac{\sum t_i l_i}{\sum t_i^2} \quad (29)$$

où  $l_i$  est la distance de migration au temps  $t_i$ .

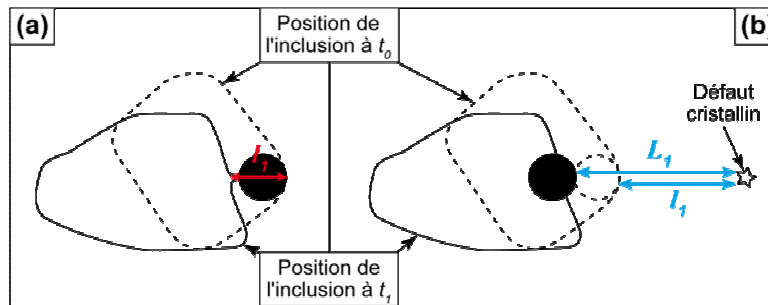
L'erreur sur la vitesse de migration est définie comme suit :

$$\sigma_v = \frac{\sigma_l}{\sqrt{\sum t_i^2}} \quad (30)$$

avec :

$$\sigma_l = \sqrt{\frac{\sum l_i^2 - V^2 \cdot \sum t_i^2}{N-1}} \quad (31)$$

où  $N$  est le nombre total de mesures.



**Figure 29.** Schémas illustrant les deux protocoles envisageables afin de mesurer la distance de migration  $l$  d'une inclusion après un temps de migration  $t_1$  ( $t_0$  correspondant au début de l'expérience). (a) Lorsque la bulle de gaz (en noir) s'ancrage dans le cristal dès le début de l'expérience et donc demeure fixe, la distance de migration correspond à la distance entre l'arrière de la bulle et l'arrière de l'inclusion :  $l_{(t1)} = l_1$ . (b) Lorsque la bulle de gaz est entraînée par l'inclusion en début d'expérience, un défaut cristallin est pris comme référence pour la mesure des distances de migration :  $l_{(t1)} = L_1 - l_1$ .

### 2.2.3.5. Problèmes expérimentaux

- **Noircissement et recristallisation des cristaux à haute température**

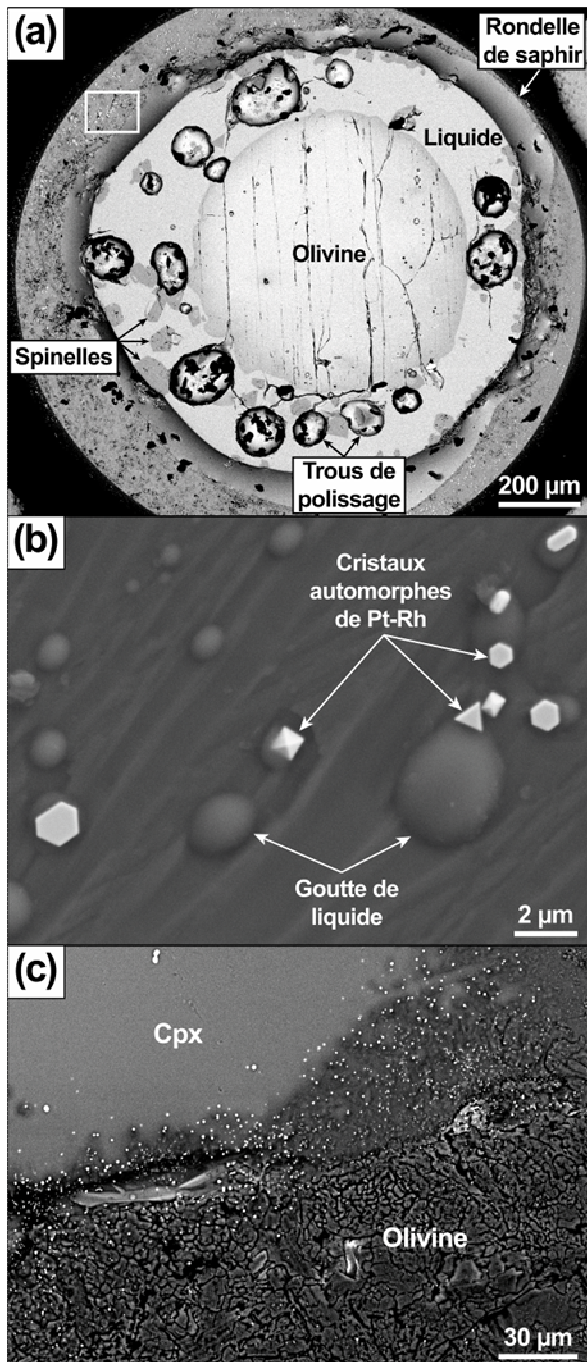
Les premières migrations réalisées dans les olivines mantelliques n'ont pu être exploitées en raison du noircissement progressif et relativement rapide (quelques jours) de la surface des cristaux en cours d'expérience malgré le flux d'hélium purifié. L'observation des cristaux noircis au microscope électronique à balayage a montré que l'olivine fond au contact de la rondelle de saphir (Figure 30a, b). Le liquide produit est vaporisé dans le four de la platine puis se condense en minuscules gouttelettes à la surface du cristal provoquant ainsi le noircissement observé. La surface du four de la platine est elle aussi vaporisée puis condensée en cristaux micrométriques à la surface du cristal, accentuant ainsi le noircissement.

L'obscurcissement des cristaux a été observé uniquement lors des migrations effectuées dans les olivines mantelliques et pour des temps d'expérience longs : 1 à 3



semaines. Néanmoins, il est fort probable que la fusion du cristal au contact de la rondelle de saphir se produise pour des cristaux de nature différente et qu'elle commence dès le début de l'expérience. Par conséquent, l'utilisation du saphir comme support sous prétexte de l'absence d'interaction chimique entre ce dernier et les cristaux s'avère inappropriée et peut se révéler préjudiciable lorsque les inclusions sont utilisées comme outils géochimiques. Afin d'empêcher la fusion des olivines, un anneau de platine d'environ 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est intercalé entre la rondelle de saphir et le cristal lors de la préparation de ce dernier. Le noircissement est ainsi amplement réduit mais toujours présent, la vaporisation du four étant incontournable.

Le second phénomène conduisant à la diminution de la qualité d'observation lors des longues expériences est la recristallisation de la surface des cristaux à haute température (Figure 30c). En effet, les faces polies du grain recristallisent progressivement selon les directions cristallographiques du cristal. Elles deviennent donc rugueuses, ce qui diminue la netteté des photographies prises lors de la migration. Ce phénomène n'a été observé que pour les olivines.



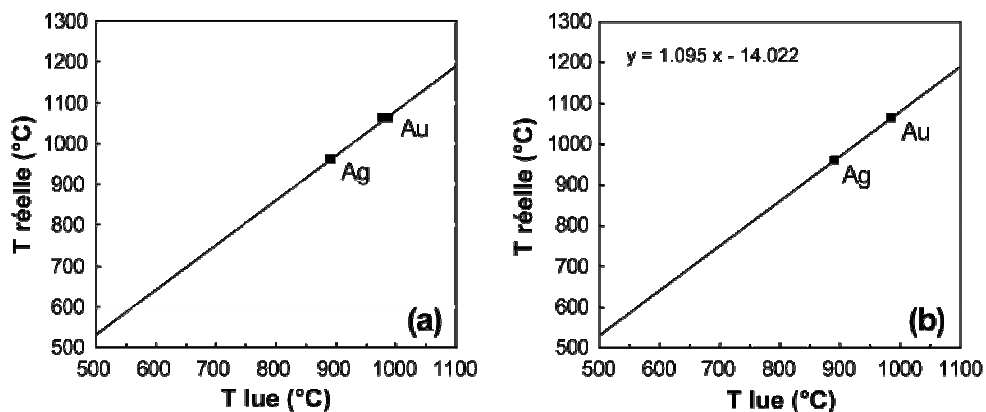
**Figure 30.** Images MEB en électrons rétrodiffusés illustrant la fusion et la recristallisation des cristaux d'olivines en cours d'expérience. (a) Olivine polie après une chauffe de 5 jours à 1260°C. Le cristal a largement fondu comme en témoigne l'auréole de liquide qui l'entoure. A noter la présence de spinelles cristallisés à partir du liquide au niveau du point froid de l'échantillon et la zonation en fer de l'olivine, absente en début d'expérience. (b) Zoom de l'encadré en (a). La rondelle de saphir et le cristal sont recouverts de gouttelettes de liquide et de cristaux de Pt-Rh issus de la vaporisation et de la condensation du liquide de fusion et du four, respectivement. Ces particules sont responsables du noircissement progressif des cristaux en cours d'expérience. (c) Polycristal d'olivine et clinopyroxène après une chauffe de 12 jours à 1200°C. La surface de l'olivine est entièrement recristallisée. Les taches blanches sont des cristaux de Pt-Rh issus de la vaporisation du four. La recristallisation réduit la qualité des photographies prises en cours d'expérience.

▪ **Détermination des gradients dans le cas des inclusions à faible température d'homogénéisation**

Les pantellerites piégées dans les quartz de Pantelleria sont des liquides visqueux dont la température d'homogénéisation est proche de 730°C. La température de fusion de l'argent étant largement supérieure à 730°C, la valeur du gradient thermique auquel est soumise l'inclusion ne peut être déterminée qu'en fin de migration au risque i) de faire décréper

l'inclusion et ainsi empêcher son analyse postérieure et ii) de mesurer un gradient erroné au vu de la variation conséquente de l'intensité et la direction des gradients avec la température. D'autre part, les expériences de migration dans le quartz sont longues (1 à 3 semaines) et les points d'argent résistent mal aux hautes températures et sont entièrement vaporisés dans le four après quelques jours. Seule la direction du gradient est donc connue. En effet, la bulle de rétraction thermique se déplace au point froid de la cavité en début d'expérience.

L'absence de calibrants empêche également toute correction de la température apparente de migration. Ainsi avant chaque expérience de migration dans le quartz, une droite de calibration en température est réalisée à partir des températures apparentes de fusion des points d'or et d'argent obtenues lors des cinq migrations précédentes (Figure 31). Cette calibration permet ainsi d'écrire la relation entre la température réelle et la température lue, en admettant que cette relation est linéaire. En raison de l'existence de gradients dans les fours, ces calibrations ne sont valides que dans la mesure où les cristaux sont systématiquement placés au même endroit dans le four.



**Figure 31.** Calibration en température de la platine Vernadsky avant une expérience de migration dans un quartz de Pantelleria. (a) Températures apparentes de fusion des points d'or et d'argent obtenues lors des 5 expériences de migrations précédentes. (b) Relation linéaire entre les températures moyennes de fusion par calibrant et la température réelle de fusion de chaque composant.

## 2.3. Techniques analytiques

L'analyse des inclusions magmatiques requiert des techniques d'analyse ponctuelle in situ aptes à analyser des volumes d'échantillon très réduits (de moins d'un  $\mu\text{m}^3$  à quelques centaines de  $\mu\text{m}^3$ ) et sous forme solide. Les outils analytiques utilisés dans cette étude sont la microsonde électronique (composition en éléments majeurs, mineurs, et quelques éléments traces), le microscope électronique à balayage (imagerie et analyses chimiques qualitatives), la spectroscopie Raman (structure cristalline et moléculaire), et la diffraction des électrons rétrodiffusés (structure cristalline et orientations cristallographiques). Les méthodes d'analyse citées ci-dessus fonctionnent sur le même principe : un faisceau primaire (composé d'électrons ou de photons) bombarde l'échantillon qui renvoie alors une émission secondaire (électrons ou photons) grâce à laquelle il est caractérisé.

### 2.3.1. Préparation des inclusions en vue de leur analyse

L'analyse des inclusions magmatiques nécessite qu'elles affleurent à la surface des cristaux. Pour ce faire, chaque cristal contenant une inclusion est monté en résine dans un plot en laiton ( $\varnothing = 5 \text{ mm}$ ). Les inclusions sont alors mises à l'affleurement une par une par polissage des plots sur des tapis en carbure de silicium puis sur des tapis-diamants (c.f. section 2.1.2). Il est nécessaire que l'inclusion soit parfaitement polie, une surface rugueuse ou rayée entraînant des modifications importantes de l'émission secondaire par l'échantillon lors de l'analyse. Les plots ainsi polis sont nettoyés à l'alcool et dans un bain à ultrasons puis regroupés par huit dans des barillets ( $\varnothing = 1 \text{ pouce}$ ) dont le format est accepté par la plupart des instruments analytiques. Hormis pour les analyses Raman, les barillets doivent être métallisés afin d'établir la continuité électrique entre l'échantillon et la masse de l'appareil et ainsi éviter l'accumulation de charges à la surface de l'échantillon. Pour les analyses à la microsonde électronique et au microscope électronique à balayage, la métallisation est effectuée par dépôt d'une couche uniforme de carbone de 50 nm. Pour les analyses par diffraction des électrons rétrodiffusés, seule la résine entourant le cristal est métallisée (manuellement) à l'aide de peinture carbone.

## 2.3.2. La microsonde électronique

### 2.3.2.1. Principe de fonctionnement

La microsonde électronique est un dispositif d'analyse quantitative ponctuelle non destructive permettant d'obtenir la concentration en éléments majeurs et quelques éléments mineurs et volatils d'un échantillon. Ce dernier, placé dans une chambre sous vide, est bombardé par un faisceau primaire d'électrons. La matière, ionisée par les électrons absorbés, émet alors des rayons X lors de son retour à l'état initial. Chaque atome émet un rayonnement de longueur d'onde précise et dont l'intensité est proportionnelle à la concentration de l'atome. La longueur d'onde est connue par réflexion sur un cristal monochromateur d'orientation variable, conformément à la loi de Bragg. L'intensité est mesurée grâce à un compteur (détecteur photoélectrique). La concentration de chaque élément dans l'échantillon est déterminée de manière quantitative en comparant les longueurs d'ondes et les intensités des rayons X émis par l'échantillon à celles émises par un témoin de référence (standard).

Cette technique a été utilisée afin de :

- déterminer la composition en éléments majeurs et mineurs des inclusions et de leurs minéraux hôtes ainsi que la concentration en Cl et F de certaines inclusions
- réaliser des profils de composition à travers une inclusion et son minéral hôte
- réaliser des cartographies chimiques d'inclusions afin d'identifier d'éventuelles zonations chimiques dans le verre et le minéral hôte.

Le modèle utilisé au Laboratoire Magmas et Volcans est la microsonde CAMECA SX100. Elle dispose de quatre spectromètres à dispersion d'onde (WDS) et huit cristaux monochromateurs. En mode ponctuel, le volume de matière analysé est de l'ordre du micron cube.

### 2.3.2.2. Conditions analytiques

La calibration de chaque élément est réalisée à partir de standards naturels ou artificiels dont la composition est parfaitement connue. Les standards sont, soit des minéraux, soit des verres (Tableau 2). Les standards sont régulièrement analysés au cours d'une session d'analyse afin de contrôler la justesse des concentrations calculées.

Les différents protocoles analytiques utilisés à la microsonde électronique sont synthétisés dans le tableau 2. Chaque programme est adapté à la nature de l'échantillon (minéral ou verre) et à sa composition. La tension d'accélération du faisceau incident d'électrons est de 15 kV, quel que soit le programme. L'analyse des minéraux est effectuée avec un courant de 15 nA et un faisceau ponctuel. Afin de détecter une éventuelle zonation chimique dans le minéral hôte, deux à trois analyses sont réalisées en différents points du cristal ; en bordure de l'inclusion, au centre et en bordure du cristal. Chaque analyse de verre est également doublée, voire triplée. Pour l'analyse des verres, l'intensité est fixée à 4 ou 8 nA et le faisceau est défocalisé à 3, 5 ou 10  $\mu\text{m}$  (selon la taille de l'inclusion) afin de limiter la volatilisation des alcalins et notamment du Na sous le faisceau électronique (Nielsen et Sidgursson, 1981). L'analyse du Na en début de programme permet également de limiter la perte en alcalins. Des tests effectués par Laubier (2006) ont montré que dans le cas de verres riches en  $\text{SiO}_2$  la défocalisation du faisceau à un diamètre de 20  $\mu\text{m}$  est nécessaire afin de limiter les pertes en Na. Or la taille réduite des inclusions trachytiques piégées dans les olivines mantelliques des Comores n'autorise qu'une faible défocalisation du faisceau ; 3 à 5  $\mu\text{m}$  en général. La teneur en alcalins de ces liquides est donc légèrement sous-estimée.

L'analyse de Cl et F a été effectuée selon le protocole développé par Moune (2005) et Laubier (2006). En raison de leur faible concentration dans les verres analysés, une intensité et un temps de comptage élevés sont utilisés, 40 nA et 90 s respectivement. Par ailleurs, le temps de comptage est décomposé en trois périodes d'acquisition de 30 s chacune. La fragmentation du temps de comptage permet de minimiser l'échauffement de l'échantillon et ainsi limiter les pertes éventuelles liées à la volatilisation des éléments sous l'effet du faisceau incident. Les intensités élevées endommageant rapidement les verres, le dosage de Cl et F est effectué en fin de programme.

Les profils de composition n'ont pas été programmés mais réalisés point par point afin d'avoir un meilleur contrôle sur la qualité des analyses (les rayures, les fractures et les trous visibles à la surface de l'échantillon sont évités) et ainsi de lever d'éventuelles ambiguïtés quant à la composition exotique de certains points. La réalisation manuelle des profils permet également de changer de programme d'analyse (intensité du courant, taille du faisceau, temps de comptage des éléments) en fonction de la phase traversée.

**Tableau 2.** Protocoles analytiques à la microsonde électronique pour les minéraux hôtes, les inclusions magmatiques et les profils de compositions. Les cristaux diffracteurs utilisés sont le phtalate acide de thallium (TAP), le pentaérythritol (PET et LPET) et le fluorure de lithium (LLiF). Le temps d'acquisition pour chaque élément est donné en indice. Les standards utilisés pour la calibration des différents éléments sont donnés entre parenthèses. VG2 et ATHO sont des verres basaltiques.

Cristal analyseur				TAP	PET	LPET	LLiF
Programmes minéraux							
Minéraux analysés/hôtes	Voltage	Courant	Taille du spot				
Olivine Clinopyroxène Plagioclase Sulfure Chromite Métal	15 kV	15 nA	ponctuel	Si <sub>10</sub> (Wollastonite, Forstérite) Al <sub>10</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Mg <sub>10</sub> (Forstérite)	Ti <sub>20</sub> (TiMnO <sub>3</sub> ) Ca <sub>40</sub> (Wollastonite) P <sub>20</sub> (Apatite) K <sub>10</sub> (Orthose)	V <sub>50</sub> (Vanadinite) S <sub>50</sub> (VG2)	Fe <sub>20</sub> (Fayalite) Mn <sub>20</sub> (TiMnO <sub>3</sub> ) Cr <sub>20</sub> (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Ni <sub>20</sub> (Olivine)
Olivine phosphorée Phosphate	15 kV	8 nA	3-10 µm	Na <sub>10</sub> (Albite)			
Programmes verres							
Olivine Clinopyroxène Plagioclase- Quartz	15 kV	4 nA 8 nA 4 nA 4 nA	3-10 µm	Si <sub>10</sub> (Wollastonite, VG2) Al <sub>10</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ATHO) Mg <sub>10</sub> (Péricalse) Na <sub>10</sub> (Albite)	Ti <sub>20</sub> (TiMnO <sub>3</sub> ) Ca <sub>40</sub> (Wollastonite) P <sub>20</sub> (Apatite) K <sub>10</sub> (Orthose)		Fe <sub>20</sub> (Hématite) Mn <sub>20</sub> (TiMnO <sub>3</sub> ) Cr <sub>20</sub> (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Ni <sub>20</sub> (Olivine)
Quartz	15 kV	40 nA		F <sub>3x30</sub> (Apatite)		Cl <sub>3x30</sub> (Scapolite)	
Profils inclusion magmatique-minéral hôte, pas de 2 µm							
Minéral hôte	15 kV	8-15 nA	Ponctuel	Si <sub>10</sub> (Wollastonite, Forstérite) Al <sub>10</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Mg <sub>10</sub> (Forstérite)	Ti <sub>20</sub> (TiMnO <sub>3</sub> ) Ca <sub>40</sub> (Wollastonite) P <sub>20</sub> (Apatite) K <sub>10</sub> (Orthose)		Fe <sub>20</sub> (Fayalite) Mn <sub>20</sub> (TiMnO <sub>3</sub> ) Cr <sub>20</sub> (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Ni <sub>20</sub> (Olivine)
Inclusion	15 kV	4-8 nA	3-10 µm	Na <sub>10</sub> (Albite)			

### 2.3.2.3. Fiabilité des mesures

La reproductibilité des analyses (ou erreur externe) représente la variation des compositions obtenue lors d'analyses répétées d'un même échantillon homogène ou standard. L'erreur analytique (ou erreur interne) et la limite de détection sont calculées statistiquement pour chaque élément et chaque analyse à partir des temps de comptage, du nombre total de coups, du nombre de coups par seconde sur chaque pic pour l'échantillon et le standard, et du bruit de fond (Ancey et al., 1978). L'erreur interne associée à l'analyse d'un élément est généralement supérieure à la variation de composition obtenue pour cet élément dans un même échantillon (Tableau 3). Par conséquent, l'erreur retenue sera l'erreur analytique.

**Tableau 3.** Exemple d'erreurs et précision analytique à la microsonde électronique (Plagioclase et inclusion basaltique d'Asal). Les moyennes d'analyse et les limites de détection sont données en poids% d'oxyde. L'erreur analytique et les écarts-types sont donnés en % relatif. Les lignes grisées soulignent les éléments pour lesquels la teneur mesurée est inférieure à la limite de détection.

Programme analytique		Reproductibilité		Limite de détection	Erreur analytique (2 $\sigma$ )
		Moy (n=3)	Ecart-type		
Plagioclase	SiO <sub>2</sub>	47.32	0.30	0.03	1.07
	MgO	0.16	0.04	0.03	22.74
	FeO	0.51	0.05	0.08	16.19
	MnO	0.00	0.00	0.08	716.98
	K <sub>2</sub> O	0.01	0.02	0.05	1267.18
	CaO	17.39	0.27	0.06	2.28
	Na <sub>2</sub> O	1.56	0.07	0.04	6.42
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.54	0.46	0.04	1.24
Verre	SiO <sub>2</sub>	49.59	0.22	0.07	1.65
	MgO	7.81	0.20	0.07	4.23
	FeO	10.49	0.25	0.17	5.22
	MnO	0.14	0.09	0.18	154.20
	K <sub>2</sub> O	0.34	0.03	0.12	34.17
	CaO	12.04	0.19	0.11	4.65
	Na <sub>2</sub> O	2.47	0.16	0.11	10.24
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.60	0.10	0.06	3.04
	TiO <sub>2</sub>	1.75	0.13	0.13	14.33
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.07	0.15	113.99

### 2.3.3 Le microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé au Laboratoire Magmas et Volcans est de type JEOL 5910 LV. Il est couplé à un système de microanalyse chimique EDS (Energy-dispersive Spectroscopy) de type PGT piloté par le logiciel d'acquisition et de traitement d'images SPIRIT. Ce couplage permet d'associer l'information chimique à une image avec une résolution spatiale de l'ordre du micron.

Le MEB a été très largement utilisé lors de l'étude des inclusions dans les météorites. L'utilisation de l'imagerie, couplée à des analyses chimiques qualitatives ponctuelles et à la réalisation de cartographies chimiques élémentaires, a permis de dresser un inventaire des phases présentes dans les inclusions et de préparer les séances d'analyse postérieures à la microsonde électronique. Le MEB a également permis l'acquisition d'images topographiques de la surface des charges expérimentales après migration.

Le principe de fonctionnement du MEB est le suivant : un faisceau primaire d'électrons ionise la surface de l'échantillon qui émet alors des électrons et des photons. Des détecteurs recueillent, soit les électrons (mode imagerie), soit les photons (mode analyse). Les électrons de faible énergie émis par la surface de l'échantillon sont appelés électrons secondaires. De part leur provenance superficielle, ils permettent l'acquisition d'images



traduisant la topographie de l'échantillon (SEI ou Secondary Electron-Imagery). Les électrons pénétrant de façon plus conséquente dans l'échantillon sont les électrons rétro-diffusés. Ces derniers possèdent une énergie différente suivant le numéro atomique des atomes rencontrés. Les images produites à partir de ces particules (BSEI ou Back-Scattered Electron Imagery) sont dites de contraste chimique et permettent de distinguer les différentes phases en fonction de leur composition ; plus le numéro atomique de l'élément est élevé, plus il apparaît brillant à l'image. Le mode analyse permet la récupération des photons X émis par les détecteurs EDS. Ce dernier traduit l'ensemble des énergies des photons en signaux électriques. Or l'énergie de chaque photon X émis est caractéristique de l'élément duquel il provient. Le spectre d'énergie fournit alors une analyse qualitative de l'échantillon.

### **2.3.4. La microspectrométrie Raman**

#### **2.3.4.1. Principe de fonctionnement**

La microspectrométrie Raman est une méthode d'analyse physico-chimique ponctuelle non destructive permettant de caractériser l'état de cristallinité et la composition moléculaire qualitative d'un matériau. Cette méthode repose sur l'étude des transitions vibrationnelles à partir du phénomène de diffusion inélastique de la lumière. L'échantillon, excité par une source lumineuse monochromatique, passe à un niveau de plus haute énergie. Le retour du système au niveau électronique initial se fait :

- soit sur le niveau vibrationnel de départ ; les photons émis par l'échantillon ont alors la même fréquence que les photons excitateurs. On parle de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh.
- soit sur un niveau vibrationnel de plus grande ou plus faible énergie ; les photons émis auront une fréquence différente de celle des photons incidents, plus ou moins grande selon les niveaux concernés. On parle alors de diffusion inélastique, ou diffusion Raman. Son intensité est environ dix millions de fois plus faible que celle de la lumière incidente.

La mesure du rayonnement diffusé conduit à un spectre constitué d'un ensemble de raies. Le spectre obtenu représente l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la différence de fréquence entre l'onde excitatrice et les raies de diffusion, exprimée en nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ). Les valeurs de fréquence sont reliées aux énergies de vibrations des liaisons

atomiques de la matière éclairée et dépendent des atomes mis en jeu, des distances interatomiques et des structures cristallines. Le spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle du composé étudié qui permet son identification par comparaison avec une banque de spectres de référence.

Un spectromètre Raman comprend : une source lumineuse monochromatique, un système de collection de la lumière diffusée, enfin, un système de dispersion et de détection de la lumière recueillie. En raison de la faible intensité du phénomène à détecter, les sources lumineuses doivent être intenses, d'où l'utilisation de lasers.

La technique Raman a été utilisée afin de :

- déterminer l'état de cristallinité des phases piégées dans les inclusions météoritiques et caractériser le spectre des phases encore non analysées par cette méthode ;
- détecter la présence éventuelle d'eau dans les inclusions magmatiques des péridotites mantelliques.

#### **2.3.4.2 Conditions analytiques et traitement des spectres**

Les analyses Raman ont été réalisées à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Paris à l'aide d'un spectromètre confocal Renishaw Invia équipé d'un laser Argon ionisé (Spectra Physics©) de puissance maximale 20 mW et de longueur d'onde 514 nm, de deux réseaux dispersifs (1800 et 3000  $\text{trt.min}^{-1}$ ), d'un détecteur CCD Renishaw et de filtres diélectriques. Le microscope optique Leica, muni d'objectifs courte et longue distance permet en analyse confocale une résolution latérale proche de 1  $\mu\text{m}$  et une résolution en profondeur de 2  $\mu\text{m}$ .

La totalité des phases analysées étaient à l'affleurement. Les inclusions étant translucides, les spectres ont été acquis en mode confocal. L'orientation cristallographique du matériau sous le laser influence le nombre, la position et l'intensité des pics. Chaque spectre a donc d'abord été acquis selon différentes orientations de l'échantillon avec une lumière polarisée linéairement. Puis, afin d'obtenir un spectre moyenné sur l'ensemble des directions cristallographiques, une acquisition utilisant une lumière polarisée circulairement a été réalisée. Enfin, la fluorescence de l'échantillon accompagne fréquemment la diffusion Raman. Le spectre de fluorescence, très large et centré sur une fréquence, conduit à un spectre Raman présentant une ligne de base pentée ou bombée. Chaque spectre est donc traité à l'aide du

logiciel de séparation et d'analyse non-linéaire de pics PeakFit4 afin de définir une ligne de base plane. Aucun autre traitement n'est effectué.

### **2.3.5. Diffraction des électrons rétrodiffusés**

L'EBSD (Electron Back-Scattered Diffraction) est une technique d'imagerie dérivée de la microscopie électronique à balayage permettant de déterminer les structures et orientations cristallines en tout point de la surface d'un échantillon. Couplé à un MEB, le détecteur EBSD est composé d'une caméra CCD et d'un écran phosphorescent placé directement dans la chambre d'analyse du microscope électronique. L'échantillon, incliné de 70° par rapport à l'horizontale, est bombardé par le faisceau électronique primaire du MEB. Les électrons pénètrent l'échantillon et sont diffractés par les plans cristallins du matériau selon un angle dont la valeur est donnée par la loi de Bragg. Chaque plan crée ainsi un cône de diffraction dont le sommet se situe au point d'impact du faisceau d'électrons primaires. L'espacement entre les différents cônes est relié à la distance entre les plans cristallins, conformément à la loi de Bragg. Les électrons diffractés frappent l'écran phosphorescent du détecteur qui les transforme en signal visible. La position de l'écran phosphorescent et l'inclinaison de l'échantillon sont telles que les cônes de diffraction apparaissent sur l'écran sous forme de bandes appelées bandes de Kikuchi. Chacune de ces bandes représente une famille de plans cristallins. L'ensemble des bandes de Kikuchi forment un cliché de diffraction (EBSP ou Electron Back Scattered Pattern) qui est capté par la caméra CCD, traité puis projeté sur un écran d'ordinateur. L'indexation automatique des lignes de Kikuchi et la comparaison du cliché obtenu à une base de données répertoriant la structure cristallographique des phases d'intérêt par un logiciel de traitement des EPSP permet d'identifier la phase analysée et de déterminer son orientation cristallographique.

La technique EBSD a été principalement utilisée dans le cadre de l'étude des inclusions météoritiques. Elle a permis de déterminer l'orientation cristallographique des inclusions, d'apprécier l'état de cristallinité des phases piégées dans les inclusions (en complément de la spectroscopie Raman), et enfin, de comparer l'orientation cristallographique des phases piégées à celle de l'olivine hôte. Pour finir, le cliché de diffraction des phases encore non analysées par cette méthode a été caractérisé.

L'orientation cristallographique des cristaux d'olivine et de clinopyroxène utilisés pour les expériences de migrations a également été déterminée dans le but d'indexer les faces cristallines délimitant les inclusions après migration.

Les analyses EBSD ont été réalisées au Laboratoire Géosciences Montpellier (LGM) à l'aide du système d'analyse cristallographique (Crystal Probe) CamScan X500Fe. L'indexation des EBSD est effectuée par le logiciel Channel+ de Oxford Instruments HKL Technology©. Le Crystal Probe est équipé d'un canon électronique à émission de champ (FEG ou Field Emission Gun) permettant d'acquérir des images EBSD à très haute résolution. La particularité de ce canon est qu'il est incliné de 70° par rapport à l'horizontale. L'échantillon reste donc en position horizontale dans la chambre d'analyse. Ce dispositif permet, en supprimant les déplacements verticaux de l'échantillon, une plus grande précision lors du positionnement de ce dernier, précision qui est indispensable à l'imagerie haute résolution. Enfin, la chambre d'analyse du Crystal Probe est à pression variable, ce qui permet d'éviter les effets d'accumulation de charges à la surface des échantillons isolants.

Les sessions d'analyse ont été effectuées avec une tension d'accélération de 20 kV, un courant d'émission de 128 nA et sous une pression de 5 Pa. Les données d'orientation cristallographique obtenues sont synthétisées dans des figures de pôles. Ces dernières sont générées à partir du logiciel PFch5 créé par David Mainprice, Directeur de Recherche au LGM.



## **3. Migration des liquides siliceux piégés dans les olivines mantelliques**

---

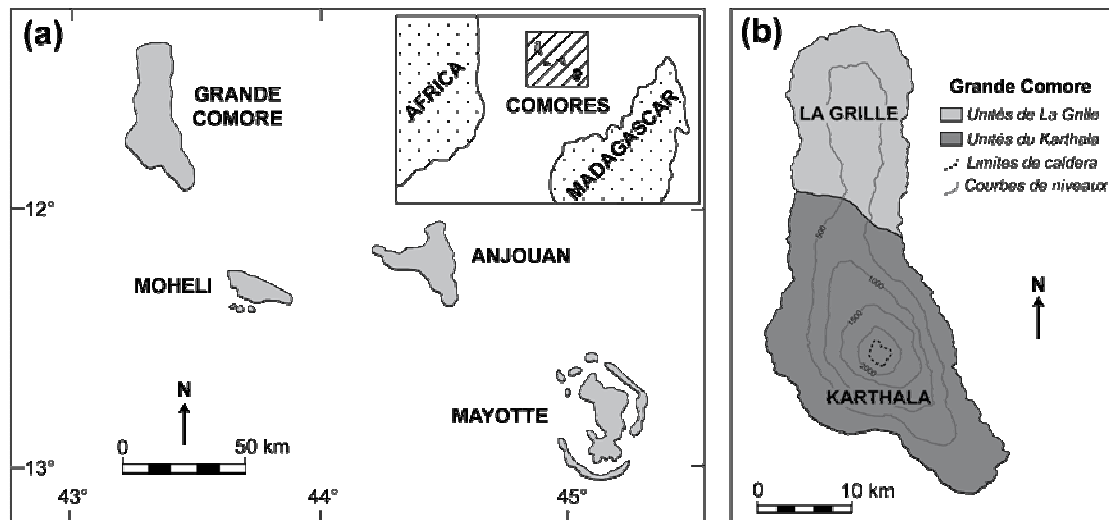
A ce jour, la migration transcristalline d'inclusions magmatiques sous l'effet d'un gradient thermique a uniquement été étudiée pour des liquides de composition basaltique piégés dans des olivines d'origine volcanique (Schiano et al., 2006). Nous avons donc cherché à évaluer quel est l'effet de la composition du liquide piégé et de la structure cristallographique de l'olivine hôte sur le processus de migration, en particulier sur les cinétiques de croissance et dissolution du minéral. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude expérimentale de la migration d'inclusions siliceuses piégées dans des olivines d'origine mantellique. Ce chapitre présente les résultats de cette étude.

### **3.1. Echantillon de départ : le xénolithe mantellique CLG1 de La Grille (Grande Comore, Archipel des Comores, Océan Indien)**

#### **3.1.1. Contexte géologique du volcan de La Grille**

Le volcan de La Grille forme, avec le volcan Karthala, l'île de Grande Comore (Archipel des Comores, Océan Indien ; Figure 32). Situé au nord du Canal du Mozambique, l'archipel des Comores (de direction globale WNW-ESE) consiste en quatre îles volcaniques principales : Mayotte, Anjouan, Mohéli et Grande Comore. Formés au Tertiaire et au Quaternaire, ces massifs volcaniques présentent des âges décroissants de Mayotte à l'Est, à Grande Comore à l'Ouest. Bien que l'origine de l'archipel ait été débattue (Upton, 1982 ; Nougier et al., 1986), elle est aujourd'hui attribuée à la présence d'un point chaud (Deneil, 1998 ; Class et al., 2005).

Le Karthala, toujours actif, émet des basaltes alcalins. Les produits de La Grille sont des basanites sous-saturées en silice. Enfin, les laves de Grande Comore présentent des variations chimiques et isotopiques en He et Sr-Nd-Pb importantes, interprétées comme le résultat d'interactions entre le panache mantellique et la lithosphère océanique sus-jacente (Class et Goldstein, 1997 ; Class et al., 1998, 2005).



**Figure 32.** Localisation de l'archipel volcanique des Comores (a) et schéma structural de l'île de Grande Comore (b). Le xénolithe mantellique étudié provient du volcan de La Grille. Figures modifiées d'après Hajash et Armstrong (1972) (a) et Bachélery et Coudray (1993) (b).

### 3.1.2. Le xénolithe mantellique CLG1

Le xénolithe CLG1 a été extrait des laves basanitiques du volcan de La Grille. Sa paragenèse à olivine, orthopyroxène, clinopyroxène et spinelle le place dans le domaine des lherzolites à spinelle anhydres (Schiano et al., 1998). La phase principale est l'olivine. Elle est présente sous forme de porphyroclastes ( $FO_{90-92}$ ) à extinction ondulante et de néoblastes automorphes non déformés ( $FO_{86-87}$ ) formant des domaines équigranulaires. Les porphyroclastes d'orthopyroxène ( $EN_{87-89}$ ) montrent des lamelles d'exsolution de clinopyroxène principalement regroupées au cœur des cristaux. Les spinelles (27-43 pds%  $Cr_2O_3$ ) apparaissent sous forme de grains vermiculaires et de porphyroclastes interstitiels. Le clinopyroxène recristallisé ( $WO_{37-47}$ ,  $EN_{46-57}$ ) est présent sous forme de néoblastes interstitiels.

Les cristaux d'olivine sélectionnés pour les expériences de migration sont les porphyroclastes Fo<sub>90-92</sub> (Tableau 4). Ils sont de taille millimétrique, de forme quelconque et très fracturés. Ils ne présentent aucune zonation chimique.

**Tableau 4.** Compositions représentatives en éléments majeurs (pds%) des porphyroclastes d'olivine du xénolithe mantellique CLG1. Les compositions données sont des moyennes de deux analyses.

	Olivine 1	Olivine 1	Olivine 3	Olivine 4
<b>SiO<sub>2</sub></b>	41.60	41.21	41.21	41.61
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.03	0.01	0.03	0.00
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.04	0.01	0.01	0.00
<b>FeO</b>	9.29	9.39	9.47	9.35
<b>MnO</b>	0.13	0.15	0.13	0.16
<b>MgO</b>	48.76	49.09	48.92	48.57
<b>CaO</b>	0.17	0.09	0.08	0.16
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.00	0.00	0.01	0.05
<b>NiO</b>	0.32	0.32	0.35	0.31
<b>Total</b>	<i>100.33</i>	<i>100.29</i>	<i>100.21</i>	<i>100.23</i>
<b>Mg#</b>	0.90	0.90	0.90	0.90

### 3.1.3. Les inclusions vitreuses piégées dans les minéraux de CLG1

Bien que ce chapitre soit dédié aux migrations dans les olivines, cette section décrit également les inclusions piégées dans les clinopyroxènes et les orthopyroxènes, ces derniers ayant été utilisés afin de réaliser des expériences de migration intercrystalline (c.f. section 5.4).

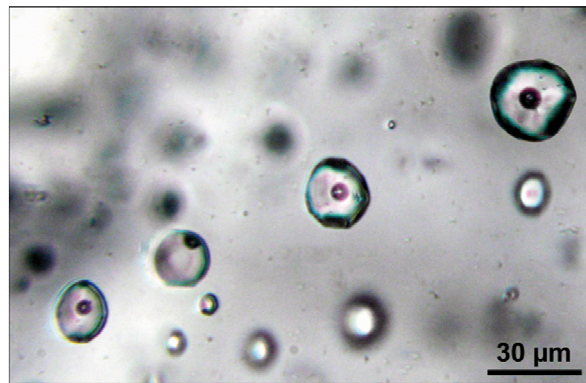
#### 3.1.3.1. Description pétrologique

Les porphyroclastes et néoblastes du xénolithe CLG1 contiennent de nombreuses inclusions vitreuses. Les inclusions des porphyroclastes d'olivine et d'orthopyroxène présentent des formes sphériques à subsphériques et sont de nature secondaire, c'est-à-dire que le liquide a été piégé après la croissance du minéral hôte. En effet, celles-ci définissent des alignements qui sont la trace de plans de fracture du cristal (Figure 33). Au contraire, les inclusions dans les néoblastes de clinopyroxène sont primaires. Elles sont distribuées aléatoirement dans le cristal et montrent fréquemment une forme en cristal négatif (Figure 34). Les inclusions piégées dans les cristaux d'olivine et d'orthopyroxène présentent des tailles inférieures à 50 µm, avec une majorité (90%) comprises entre 10 et 20 µm. Les inclusions primaires des clinopyroxènes ont des tailles plus importantes : jusqu'à 100 µm, avec un moyenne d'environ 50 µm.

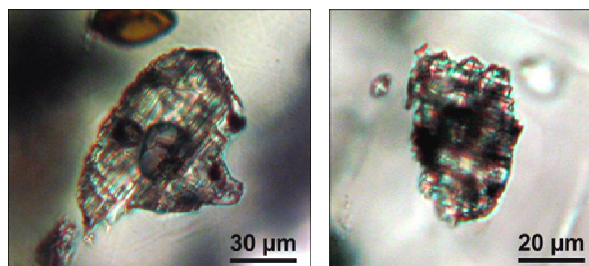


La quasi-totalité des inclusions contient une ou plusieurs bulles de rétraction thermique. Certaines contiennent des minéraux fils à distribution épitaxiale, principalement des orthopyroxènes ( $\text{En}_{86-89}$ ) et des clinopyroxènes. Ces derniers présentent une large gamme de compositions allant de  $\text{Wo}_{35-39}\text{En}_{54-57}$  dans les inclusions des porphyroclastes à  $\text{Wo}_{43-48}\text{En}_{44-48}$  dans les inclusions des spinelles vermiculaires (Schiano et al., 1998).

Les inclusions vitreuses des porphyroclastes sont fréquemment associées à des inclusions fluides contenant du  $\text{CO}_2$  à l'état liquide et gazeux. Cette association, et l'existence d'inclusions biphasées contenant du verre silicaté et une phase fluide suggère que les inclusions vitreuses et fluides ont été piégées à partir d'un mélange immiscible constitué d'un liquide silicaté et d'une phase fluide riche en  $\text{CO}_2$ .



**Figure 33.** Photographie en lumière transmise d'un plan d'inclusions secondaires vitreuses piégées dans une olivine du xénolithe mantellique CLG1. Chaque cavité renferme une bulle de rétraction thermique.



**Figure 34.** Photographies en lumière transmise d'inclusions magmatiques primaires piégées dans des clinopyroxènes du xénolithe mantellique CLG1, renfermant du verre entièrement cristallisé et plusieurs bulles de rétraction thermique. La forme des inclusions, initialement subsphérique, a été modifiée par la croissance épitaxiale des pyroxènes fils.

### 3.1.3.2. Composition chimique des liquides piégés et conditions de piégeage

La composition en éléments majeurs des inclusions piégées dans les minéraux de CLG1 montre une évolution continue entre des liquides siliceux dans les porphyroclastes d'olivine et des liquides (quasiment) basaltiques dans les néoblastes de clinopyroxènes.

La composition des liquides piégés dans les porphyroclastes d'olivine a été déterminée à partir des inclusions vitreuses homogènes (c'est-à-dire exemptes de minéraux fils) non chauffées. En effet, une étude expérimentale précédente effectuée sur les mêmes échantillons a montré l'absence quasi-totale de cristallisation d'olivine hôte aux parois des cavités (Schiano et al., 1998) ; l'homogénéisation des inclusions avant leur analyse n'est donc pas nécessaire. Les liquides piégés sont très riches en silice (Tableau 5). En effet, leur composition en éléments majeurs présente des teneurs élevées en  $\text{SiO}_2$  ( $\geq 60$  pds%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\geq 20$  pds%) et en alcalins ( $\text{Na}_2\text{O} \geq 6$  pds% ;  $\text{K}_2\text{O} \geq 3$  pds%), et des teneurs faibles en  $\text{MgO}$  ( $\leq 1$  pds%),  $\text{FeO}$  ( $\leq 2$  pds%) et en  $\text{CaO}$  ( $\leq 6$  pds%). Les analyses par spectroscopie Raman ont montré que les liquides sont dépourvus d'eau, en accord avec les analyses par spectroscopie infrarouge réalisées par Schiano et al. (1998). D'autre part, les liquides présentent des teneurs élevées en chlore ( $\geq 3500$  ppm) et faibles en soufre ( $\leq 350$  ppm) (Schiano et Clochiatti, 1994). On note enfin que malgré des teneurs élevées en silice, les liquides sont à olivine et néphéline normative (Schiano et al., 1998).

Une estimation de la température de piégeage du magma préservé dans les porphyroclastes d'olivine est donnée par la température finale de fusion des minéraux fils, à savoir  $1190 \pm 30^\circ\text{C}$ . L'homogénéisation complète des inclusions n'a jamais été atteinte en raison de la persistance de bulles de  $\text{CO}_2$  dans le liquide durant les expériences de chauffe. Cette persistance témoigne de la perte de pression irréversible au sein des inclusions due à la déformation élastique des olivines hôtes lors de la décompression adiabatique naturelle (c.f. section 1.3). La pression minimale de piégeage des inclusions a été estimée à 0.9 GPa, à partir des densités et températures d'homogénéisation des inclusions fluides de  $\text{CO}_2$  associées aux inclusions vitreuses (Schiano et al., 1998).

Contrairement aux inclusions des olivines, les verres piégés dans les néoblastes de clinopyroxène présentent des teneurs modérées en  $\text{SiO}_2$  et des compositions variant des basaltes alcalins aux tholéiites quartziques (Schiano et al., 1998). Leur composition est la suivante : 51-55 pds%  $\text{SiO}_2$ , 14-17 pds%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10-15 pds%  $\text{CaO}$ ,  $\leq 0.5$  pds%  $\text{TiO}_2$ , 10-13 pds%  $\text{MgO}$ , 3-6 pds%  $\text{FeO}$ ,  $\leq 4$  pds%  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\leq 1$  pds%  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\leq 500$  ppm Cl.

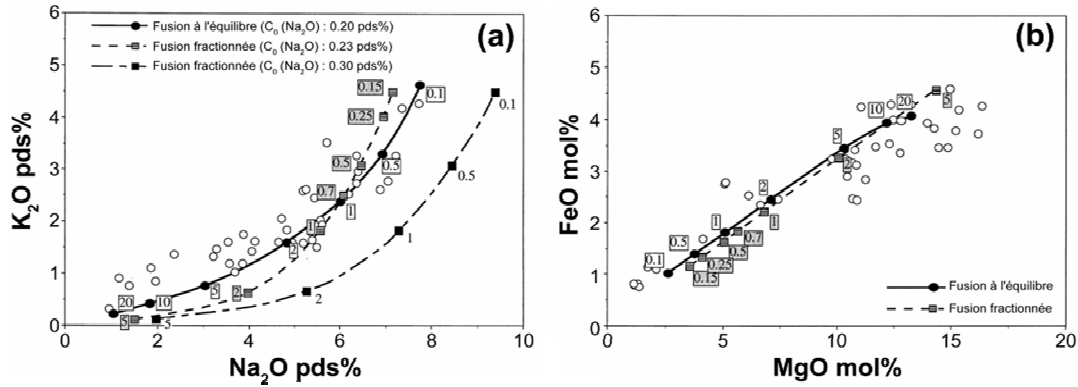
**Tableau 5.** Compositions représentatives en éléments majeurs (pds%) des inclusions vitreuses (IV) piégées dans les porphyroclastes d'olivines (OH) du xénolithe mantellique CLG1. Les compositions données sont des moyennes de deux analyses. na : non analysé.

	IV	OH	IV	OH	IV	OH	IV	OH
<b>SiO<sub>2</sub></b>	64.17	41.21	63.00	40.97	62.79	40.52	59.95	41.23
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.79	0.00	0.16	0.01	0.16	0.02	0.45	0.00
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	20.89	0.01	19.88	0.02	19.70	0.03	21.39	0.05
<b>FeO</b>	1.11	10.17	1.10	9.37	1.44	9.45	0.98	9.81
<b>MnO</b>	0.01	0.12	0.01	0.15	0.02	0.10	0.04	0.13
<b>MgO</b>	0.15	48.65	0.46	49.41	0.54	49.30	0.26	48.12
<b>CaO</b>	2.35	0.18	4.32	0.15	4.72	0.10	3.19	0.07
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	6.40	na	7.13	na	7.32	na	6.39	na
<b>K<sub>2</sub>O</b>	4.68	na	3.77	na	3.12	na	6.60	na
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.00	na	0.10	na	0.14	na	0.68	na
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	na	0.05	na	0.03	na	0.07	na	0.02
<b>NiO</b>	na	0.32	na	0.31	na	0.29	na	0.31
<b>Total</b>	<i>100.55</i>	<i>100.71</i>	<i>99.92</i>	<i>100.39</i>	<i>99.94</i>	<i>99.88</i>	<i>99.94</i>	<i>99.74</i>
<b>Mg#</b>		0.90		0.90		0.90		0.90

### 3.1.3.3. Origine des liquides piégés

Les modélisations des variations de composition des inclusions de CLG1 ont montré que l'ensemble de ces inclusions appartient à une série cogénétique de magmas formés par fusion fractionnée d'une lherzolite à spinelle (Figure 35, Schiano et al., 1998). Notamment, les liquides siliceux piégés dans les porphyroclastes d'olivine représentent les magmas mantelliques parentaux générés lors des premiers degrés de fusion des péridotites mantelliques :  $F \approx 0.2\%$ . Des degrés de fusion plus élevés ( $F \approx 5\%$ ) sont nécessaires pour produire les liquides basaltiques piégés dans les clinopyroxènes recristallisés.

Plusieurs auteurs ont suggéré que les magmas riches en silice piégés dans les olivines mantelliques pourraient représenter des agents métasomatiques du manteau (Schiano et Clocchiatti, 1994 ; Draper et Green, 1999 ; Pin et al., 2001). Néanmoins, Maumus et al. (2004) ont montré lors d'expériences visant à caractériser la distribution des liquides siliceux dans un agrégat dunitique et tester leur capacité à imprégner les roches mantelliques adjacentes, que ces liquides ne peuvent ni former de réseau interconnecté à l'échelle du grain, ni infiltrer leur roche hôte. Ces résultats indiquent ainsi que les magmas siliceux ont une mobilité réduite dans le manteau supérieur et par conséquent, jouent un rôle mineur lors des processus mantelliques et la genèse des magmas.



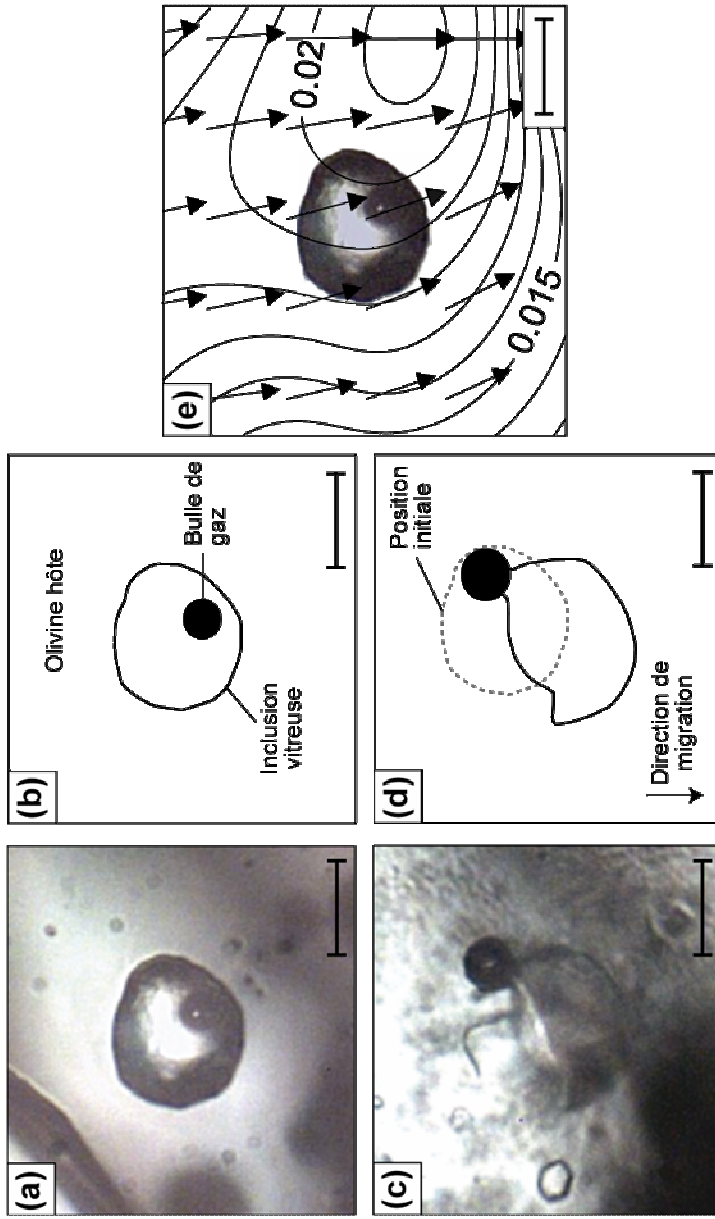
**Figure 35.** Concentrations en  $K_2O$  pds% vs  $Na_2O$  pds% (a) et  $MgO$  mol% vs  $FeO$  mol% (b) pour l'ensemble des verres réhomogénéisés piégés dans les minéraux de CLG1 (cercle vides), avec différents modèles (courbes) illustrant les compositions des magmas produits par fusion fractionnée et à l'équilibre d'une lherzolite à spinelle. Pour chaque courbe, le taux de fusion est indiqué (en % de liquide). Pour les courbes de fusion fractionnée, les liquides reportés sont les liquides instantanés et non les liquides moyens intégrés sur l'ensemble du processus de fusion. Les courbes ont été calculées à partir des modèles de fusion de Langmuir et Hanson (1980) et Langmuir et al. (1992). Le modèle reproduisant le mieux les compositions analysées est celui d'une fusion fractionnée d'une source péridotitique avec  $Na_2O = 0.20$  pds%, le modèle de fusion à l'équilibre impliquant des taux de fusion trop élevés pour une source péridotitique appauvrie. Figure modifiée d'après Schiano et al. (1998).

## 3.2. Résultats expérimentaux

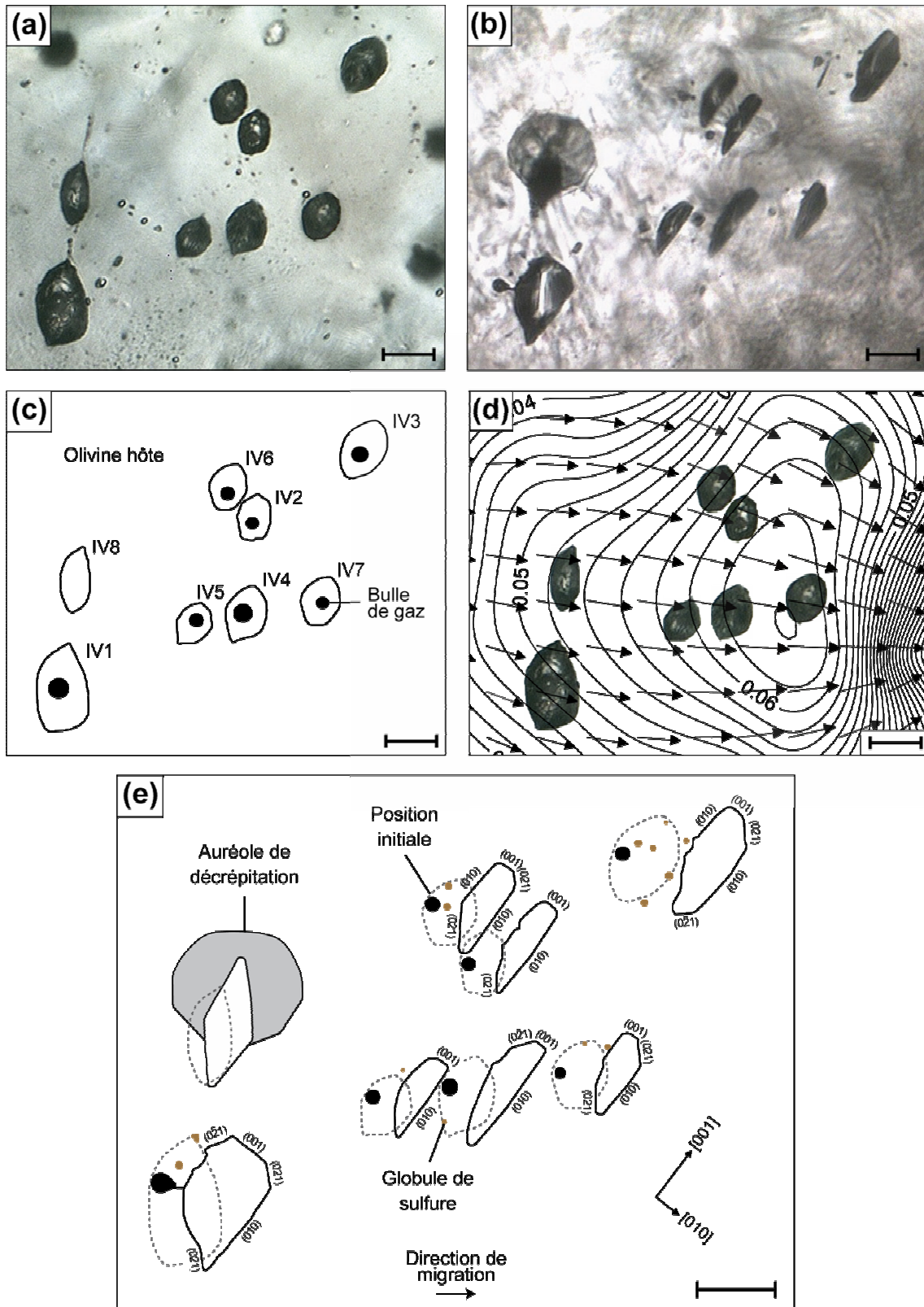
### 3.2.1. Présentation des expériences de migration

Les expériences de migration réalisées dans les porphyroclastes d'olivine de CLG1 sont présentées ci-après (Figures 36 à 40 et tableau 6). Les expériences ont toutes été effectuées dans la platine Vernadsky et sous atmosphère réductrice d'hélium.

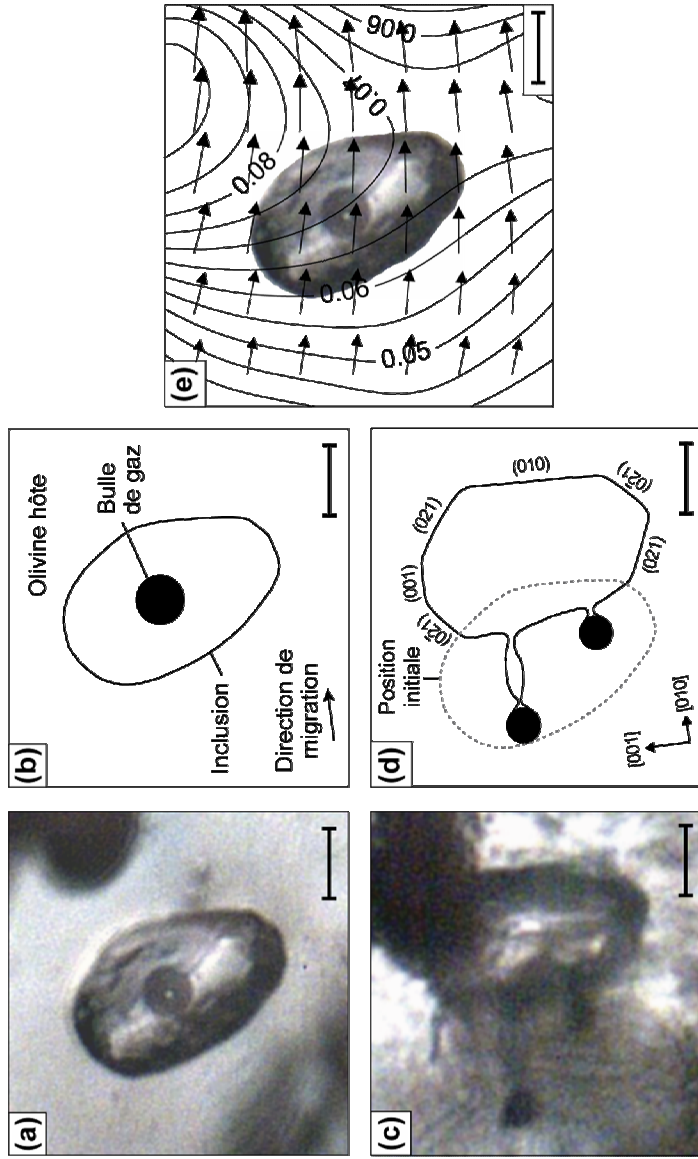
Brièvement, les inclusions magmatiques migrent en dissolvant et précipitant l'olivine hôte aux points chaud et froid de la cavité, respectivement, leur forme évolue, et la bulle de gaz qu'elles contiennent n'est pas entraînée dans la migration. Elle se sépare donc du liquide magmatique et donne naissance à une inclusion fluide isolée au sein du cristal hôte.



**Figure 36.** Présentation de l'expérience de migration MI. (a) et (b) Photographie en lumière transmise de l'inclusion avant migration et schéma explicatif correspondant. (c) et (d) Photographie en lumière transmise de l'inclusion après migration et schéma explicatif correspondant. (e) Carte des vecteurs gradients et des courbes de niveaux du gradient scalaire en  $^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  obtenue à partir des températures nominales de fusion des points d'or placés autour de l'inclusion. La barre d'échelle équivaut à  $30\ \mu\text{m}$ .

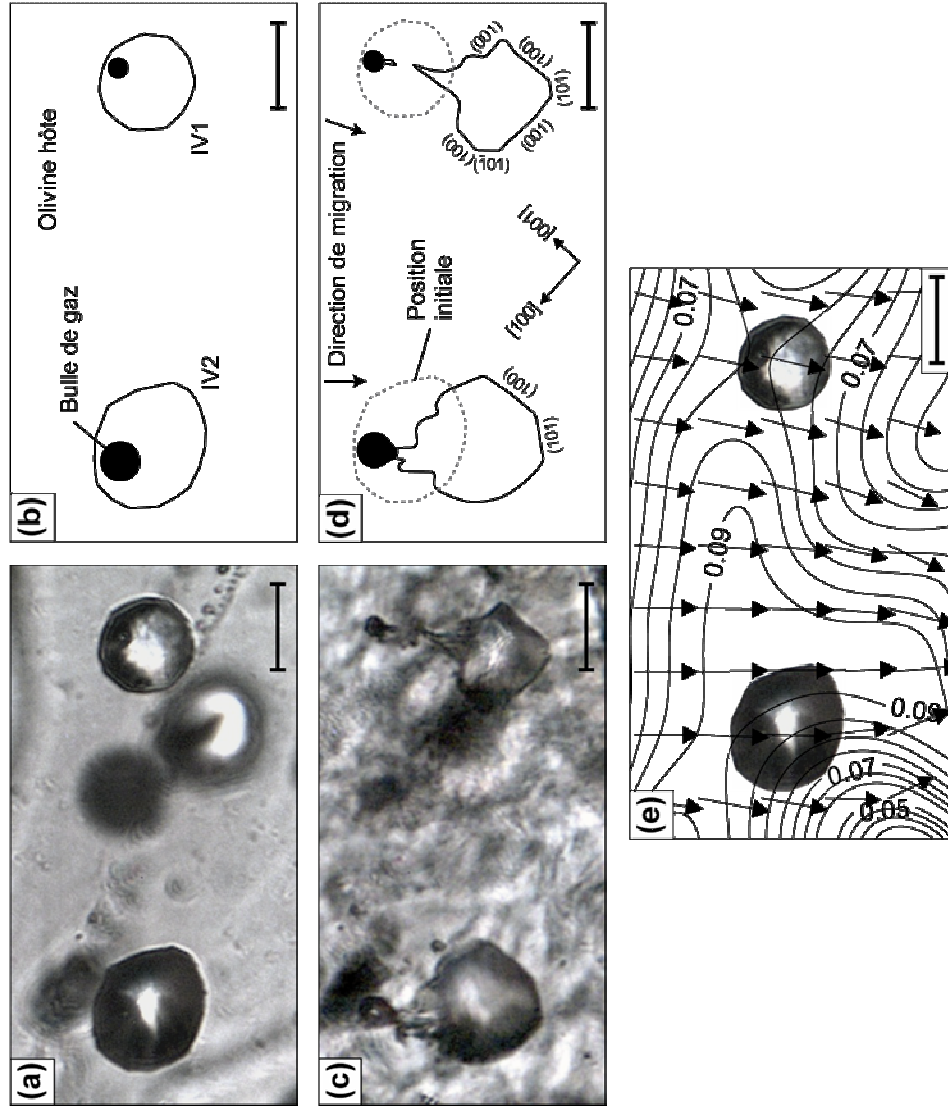


**Figure 37.** Présentation de l'expérience de migration M2. (a) et (b) Photographies en lumière transmise des inclusions avant et après migration. (c) Schéma illustrant les inclusions avant migration (d) Carte des vecteurs gradients et des courbes de niveaux du gradient scalaire en  $^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  obtenue à partir des températures nominales de fusion des points d'or placés autour de l'inclusion. (e) Schéma illustrant les inclusions après migration. Les axes cristallographiques et les indices de Miller de l'olivine (déterminés par EBSD) sont également reportés. La barre d'échelle équivaut à  $30\ \mu\text{m}$ .



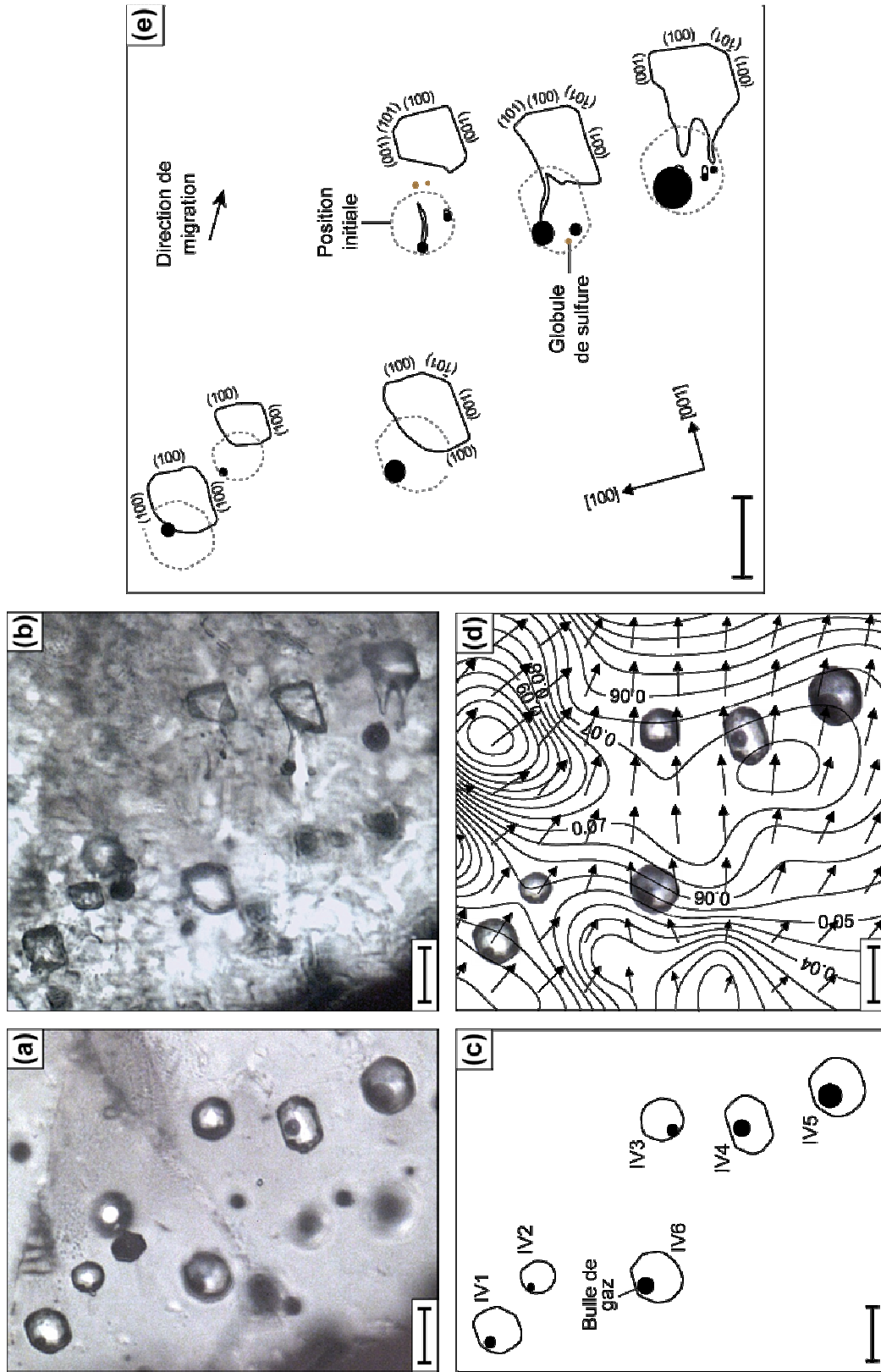
**Figure 38.** Présentation de l'expérience de migration M3. (a) et (b) Photographie en lumière transmise de l'inclusion avant migration et schéma explicatif correspondant. (c) et (d) Photographie en lumière transmise de l'inclusion après migration et schéma explicatif correspondant, où sont reportés les axes cristallographiques et les indices de Miller de l'olivine déterminés par EBSD. (e) Carte des vecteurs gradients et des courbes de niveaux du gradient scalaire en  $^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  obtenue à partir des températures nominales de fusion des points d'or placés autour de l'inclusion. La barre d'échelle équivaut à  $20\ \mu\text{m}$ .

### 3. Migration des liquides siliceux piégés dans les olivines mantelliennes



**Figure 39.** Présentation de l'expérience de migration M4. (a) et (b) Photographie en lumière transmise des inclusions avant migration et schéma explicatif correspondant. (c) et (d) Photographie en lumière transmise des inclusions après migration et schéma explicatif correspondant, où sont reportés les axes cristallographiques et les indices de Miller de l'olivine déterminés par EBSD. (e) Carte des vecteurs gradients et des courbes de niveaux du gradient scalaire en  $^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  obtenue à partir des températures nominales de fusion des points d'or placés autour des inclusions. La barre d'échelle équivaut à 40  $\mu\text{m}$ .





**Figure 40.** Présentation de l'expérience de migration M5. (a) et (b) Photographies en lumière transmise des inclusions avant et après migration. (c) Schéma illustrant les inclusions avant migration (d) Carte des vecteurs gradients et des courbes de niveaux du gradient scalaire en  $^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  obtenue à partir des températures nominales de fusion des points d'or placés autour des inclusions. (e) Schéma illustrant les inclusions après migration. Les axes cristallographiques et les indices de Miller de l'olivine (déterminés par EBSD) sont également reportés. La barre d'échelle équivaut à 30  $\mu\text{m}$ .

**Tableau 6.** Résumé des expériences de migration.  $T$  est la température moyenne (erreur maximum  $\delta = 5^\circ\text{C}$ ),  $\theta$  est le gradient thermique (avec son erreur),  $D$  est la durée d'expérience (connue sans incertitude),  $L$  est la longueur initiale de l'inclusion ( $\delta = 0.1 \mu\text{m}$ ),  $l$  est la largeur initiale de l'inclusion ( $\delta = 0.1 \mu\text{m}$ ),  $L_f$  est la longueur finale de l'inclusion, dans la direction de migration ( $\delta = 0.1 \mu\text{m}$ ), et  $V$  est la vitesse de migration (avec son erreur).

Expérience	Inclusion	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\theta$ ( $^\circ\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ )	$D$ (min)	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$L_f$ ( $\mu\text{m}$ )	$V$ ( $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ )
M1	IV	1205	$0.016 \pm 3 \cdot 10^{-5}$	4400	45.6	41.6	32.2	$0.052 \pm 3 \cdot 10^{-3}$
	IV1		$0.050 \pm 1 \cdot 10^{-3}$		47.6	29	31.5	$0.012 \pm 6 \cdot 10^{-5}$
	IV2		$0.060 \pm 8 \cdot 10^{-3}$		24.6	17.5	11.5	$0.012 \pm 9 \cdot 10^{-5}$
M2	IV3	1139	$0.041 \pm 1 \cdot 10^{-2}$	21701	33.5	23.2	20	$0.017 \pm 7 \cdot 10^{-4}$
	IV4		$0.079 \pm 1 \cdot 10^{-2}$		31.4	22.1	12.8	$0.011 \pm 3 \cdot 10^{-4}$
	IV5		$0.076 \pm 2 \cdot 10^{-2}$		24.7	17.8	11.9	$0.008 \pm 1 \cdot 10^{-4}$
	IV6		$0.050 \pm 2 \cdot 10^{-3}$		25.5	19.1	14.5	$0.010 \pm 2 \cdot 10^{-4}$
	IV7		$0.057 \pm 5 \cdot 10^{-3}$		26.1	19.3	12.8	$0.009 \pm 3 \cdot 10^{-4}$
M3	IV	1186	$0.077 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	12360	58.4	38	40.2	$0.045 \pm 2 \cdot 10^{-4}$
M4	IV1	1173	$0.076 \pm 5 \cdot 10^{-3}$	12330	37.2	37.2	35.2	$0.049 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
	IV2		$0.104 \pm 8 \cdot 10^{-3}$		41.6	51.4	40.1	$0.037 \pm 4 \cdot 10^{-4}$
M5	IV1	1168	$0.056 \pm 6 \cdot 10^{-3}$	13843	27.7	24.2	24.3	$0.016 \pm 4 \cdot 10^{-4}$
	IV2		$0.053 \pm 3 \cdot 10^{-3}$		18.6	17.7	18.2	$0.017 \pm 3 \cdot 10^{-4}$
	IV3		$0.056 \pm 1 \cdot 10^{-3}$		24.4	23.9	23.6	$0.039 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
	IV4		$0.064 \pm 4 \cdot 10^{-3}$		32.1	22.2	26.6	$0.040 \pm 7 \cdot 10^{-4}$
	IV5		$0.059 \pm 3 \cdot 10^{-3}$		32.6	30.9	28.6	$0.040 \pm 6 \cdot 10^{-4}$
	IV6		$0.066 \pm 6 \cdot 10^{-3}$		27.0	26.5	27.6	$0.022 \pm 4 \cdot 10^{-4}$

### 3.2.2. Extraction de la bulle de gaz à partir du liquide magmatique

Lors de la montée en température, précisément lorsque le verre de l'inclusion devient liquide, la bulle de gaz se déplace subitement en direction du point froid de l'inclusion et mouille le mur de la cavité presque instantanément (pour une explication théorique du mouvement de la bulle de gaz sous l'effet du gradient thermique, se référer à l'article présenté dans le chapitre 5). Puis, alors que l'inclusion magmatique migre en direction du point chaud de la zone de travail, la bulle s'ancre dans le cristal et se sépare progressivement du liquide.

Bien que la dimension verticale ne soit pas accessible lors de l'observation directe des migrations, il semble que la bulle de gaz conserve sa forme sphérique durant l'ensemble du processus de séparation. Lors du stade final d'extraction, le pincement du liquide magmatique à l'arrière de l'inclusion est insuffisant pour permettre la séparation totale entre le magma et la phase fluide. Aussi lorsque la migration se poursuit, le liquide magmatique à l'arrière de l'inclusion s'étire et forme un tube de connexion entre l'inclusion fluide et l'inclusion magmatique (Figure 40, IV4). Après un étirement suffisant, le tube se pince pour former soit une inclusion fluide si le pincement a lieu au contact magma-fluide (Figure 37), soit une inclusion mixte magma-fluide si le pincement se produit au centre du tube (Figure 40, IV3).

Une fois la séparation magma-fluide achevée, les inclusions magmatiques réajustent leur forme et le tube de connexion se résorbe progressivement (Figure 37).

Enfin, lors de la migration des inclusions IV-M3 (Figure 38) et IV3/4/5-M5 (Figure 40), une ou plusieurs bulles de gaz ont nucléés dans le liquide magmatique après ou pendant l'extraction de la bulle de gaz initiale. La nucléation de cette seconde génération de bulles, qui témoigne de la saturation du liquide en volatils est probablement due à une légère diminution de température en cours d'expérience. Une fois nucléées, les bulles de gaz se sont plaquées au point froid de l'inclusion et se sont à leur tour séparées du liquide magmatique.

### 3.2.3. Extraction de globules de sulfure à partir du liquide magmatique

Au cours de leur migration, l'ensemble des inclusions de l'expérience M2 et les inclusions IV3/4 de l'expérience M5 ont laissé derrière elles un ou plusieurs globules de sulfure (Figures 37 et 40). Contrairement à la séparation de la bulle de gaz, l'extraction des globules de sulfure s'effectue sans déformation de l'inclusion. Apparemment, un pincement efficace du liquide magmatique au stade final de l'extraction évite l'étirement de l'arrière des cavités.

### 3.2.4. Evolution morphologique des inclusions

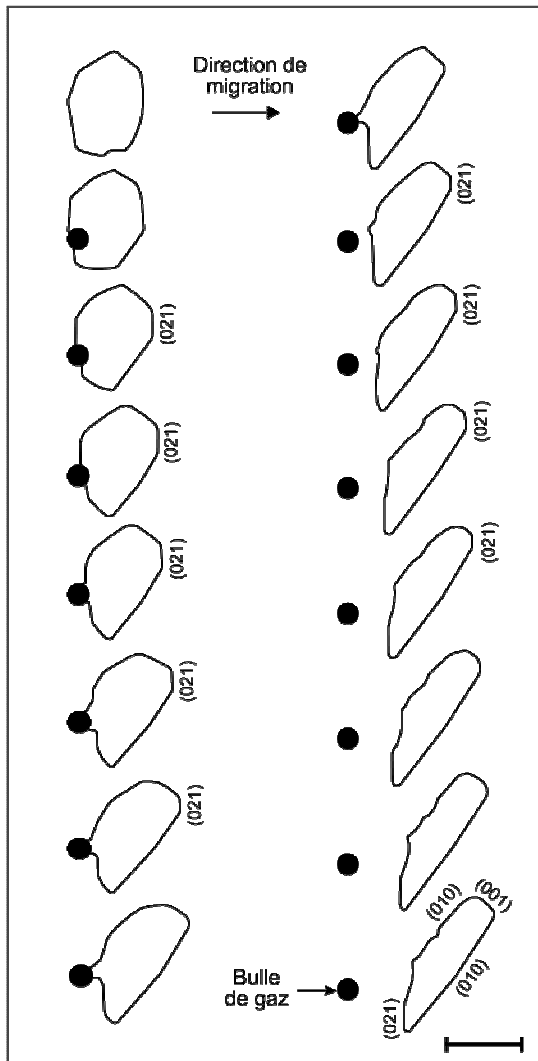
Alors que les inclusions migrent en direction du point chaud de la zone de travail, leur forme évolue vers une forme en cristal négatif reproduisant les faces cristallines de l'olivine hôte (Figures 36 à 40). Cette forme révèle que la migration n'est pas strictement parallèle au gradient thermique, mais qu'elle s'effectue le long d'une direction cristallographique précise (par exemple [010] pour l'inclusion IV-M3). Notamment, l'influence de la cristallographie est marquée par l'angle quasi systématique séparant la direction de migration et la direction du gradient thermique au niveau de l'inclusion ; jusqu'à 20° dans le cas de l'inclusion IV3-M2.

L'efficacité de l'évolution morphologique augmente avec la durée d'expérience  $D$ . Ainsi, après migration, l'inclusion IV-M1 ( $D = 4400$  min) possède une forme ovoïde proche de sa forme subsphérique initiale (Figure 36) alors que les inclusions de M2 ( $D = 21701$  min) sont presque entièrement délimitées par des faces cristalline (Figure 37). Néanmoins à la fin

de l'expérience M4, l'inclusion IV1 présente une évolution morphologique plus marquée que l'inclusion IV2 (Figure 39). Pour ces deux inclusions, l'avancée de l'évolution morphologique ne semble pas corrélée à leur taille, cette dernière étant similaire pour IV1 et IV2. On note cependant que l'inclusion IV2 est soumise à un gradient thermique plus important que l'inclusion IV1 (Tableau 6).

D'autre part, l'observation directe des migrations a permis de mettre en évidence l'apparition et la disparition successives de certaines faces délimitant les inclusions. Notamment, au cours de l'expérience M2, la face d'indices (021) est rapidement apparue (après environ 48 heures) à l'avant des inclusions étudiées. Dans le cas des inclusions IV1/3/6/7, cette face a subsisté jusqu'à la fin de l'expérience (Figure 37). Néanmoins pour les inclusions IV2/4/5, la face (021) a vu sa longueur décroître puis croître à nouveau, pour finalement disparaître en fin d'expérience (Figure 41).

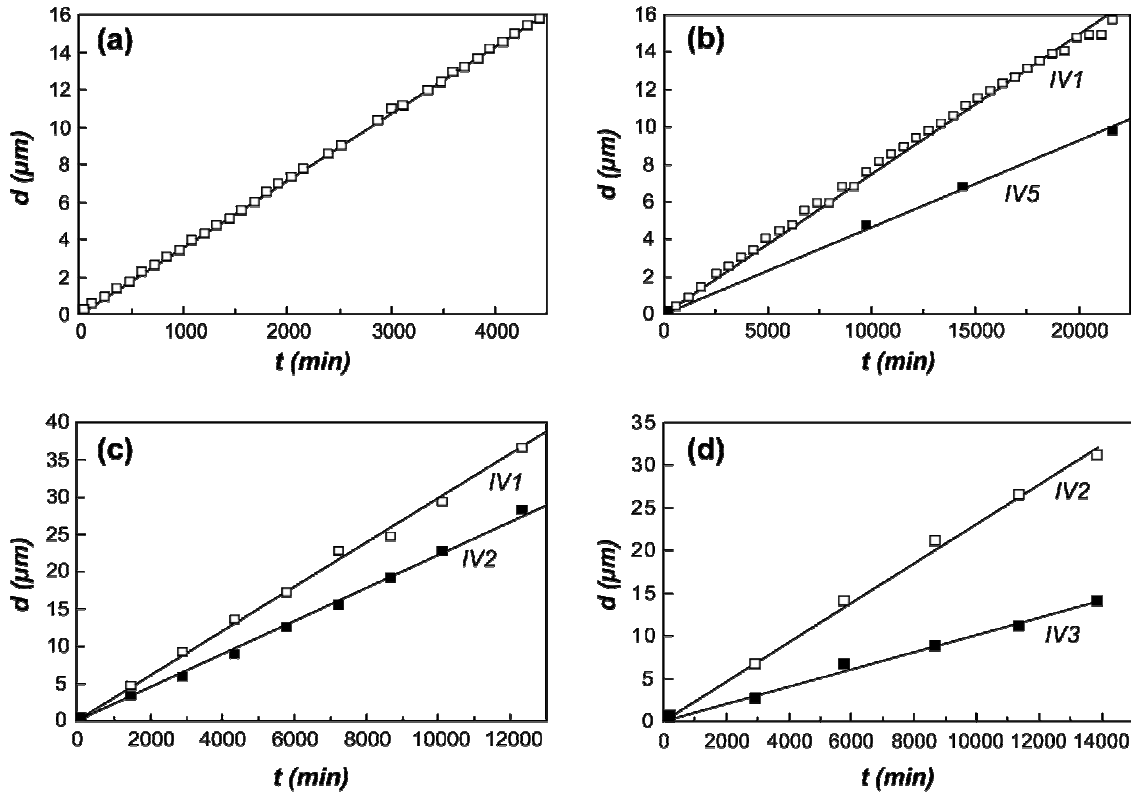
Enfin, la forme d'équilibre *s.s.* des cavités n'a jamais été atteinte lors des migrations réalisées puisque l'évolution morphologique des inclusions se poursuivait encore en fin d'expérience.



**Figure 41.** Evolution morphologique de l'inclusion IV2-M2 en cours de migration. La face (021) croît puis décroît à deux reprises, pour finalement disparaître en fin d'expérience. Un comportement identique a été observé pour la face (021) des inclusions IV4/5-M2. 24 heures séparent chaque image. La barre d'échelle équivaut à 20  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.5. Vitesse de migration

Pour l'ensemble des inclusions étudiées, la distance de migration est une fonction linéaire du temps (Figure 42). La vitesse de migration est donc constante au cours d'une expérience. Les taux de migration mesurés varient entre 0.008 et 0.052  $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$  pour des gradients thermiques et températures moyennes compris entre 0.016 et 0.104  $^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  et 1139 et 1205  $^{\circ}\text{C}$ , respectivement. A gradient équivalent, ces vitesses de migration sont de deux ordres de grandeur inférieures à celles mesurées par Schiano et al. (2006) pour les inclusions basaltiques piégées dans les olivines de La Sommata et du Piton de la Fournaise.

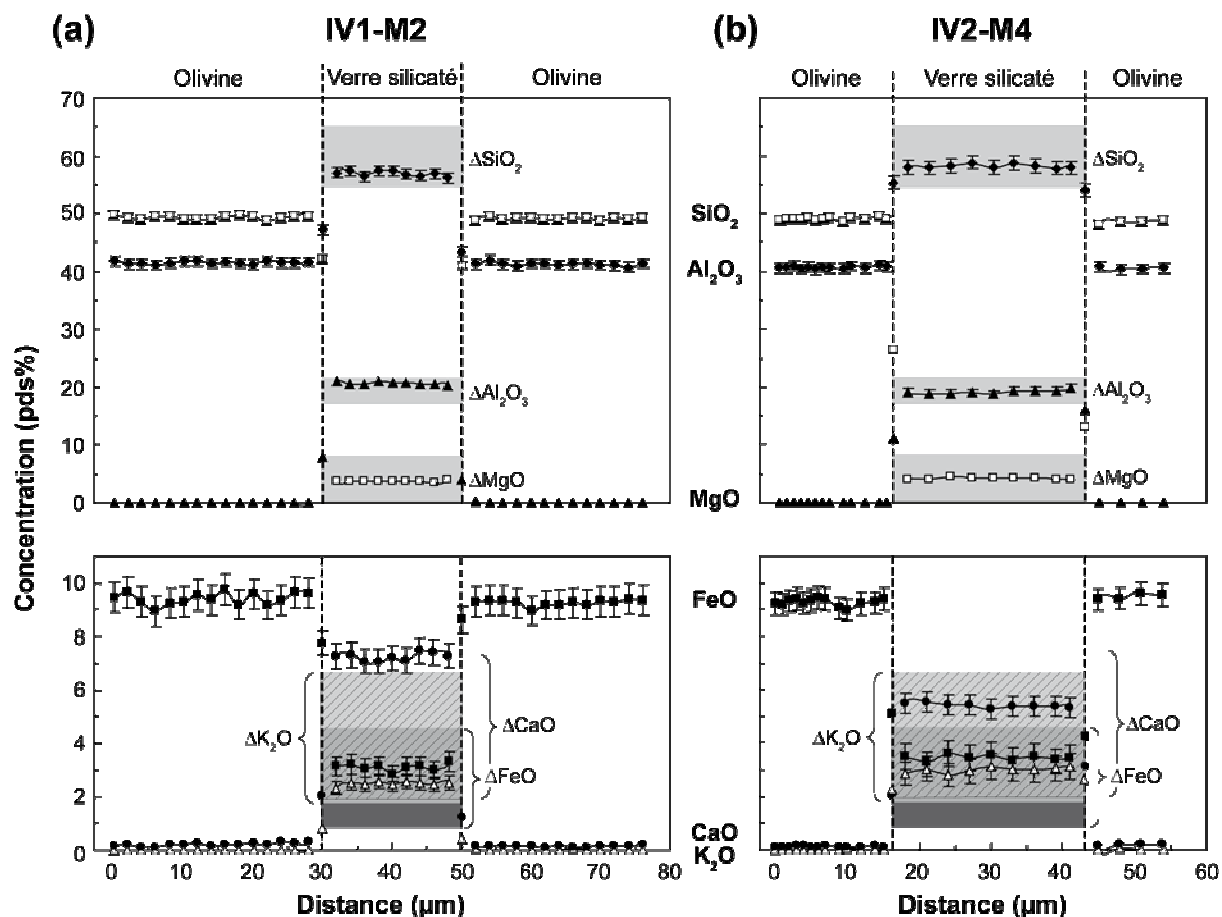


**Figure 42.** Distance de migration  $d$  en fonction du temps  $t$  pour les inclusions IV-M1 (a), IV1/5-M2 (b), IV1/2-M4 (c) et IV2/3-M5 (d), montrant que la vitesse de migration d'une inclusion placée dans des conditions expérimentales données est constante. L'erreur sur la mesure de distance est comprise dans le figuré.

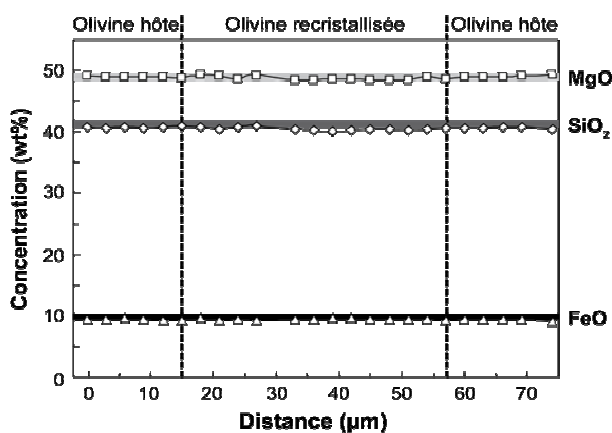
### 3.2.6. Composition des inclusions et des olivines hôtes après migration

Des profils de composition en éléments majeurs ont été réalisés à travers les inclusions IV1/2-M2, IV1/2-M4 et IV1-M5 trempés en fin d'expérience, parallèlement et perpendiculairement à la direction de migration (Figure 43). Les profils n'ont révélé aucune zonation chimique à l'échelle de l'inclusion. En effet, les verres sont homogènes et les olivines hôtes ont la même composition à l'avant, à l'arrière et sur les côtés de l'inclusion. L'olivine cristallisée à l'arrière des inclusions possède une composition identique à celle de l'olivine hôte à l'avant de l'inclusion (Figure 44). D'autre part, la composition des inclusions après migration est en accord avec la gamme de composition des inclusions non chauffées provenant du même échantillon (Tableau 7).

Signalons que les inclusions de M1 et M3 n'ont pu être analysées en fin d'expérience en raison de la fragmentation du cristal lors de la trempe dans le premier cas, et de la décrépitation de l'inclusion après qu'elle ait atteint la surface dans le second cas.



**Figure 43.** Profils de composition en éléments majeurs réalisés à travers les inclusions IV1-M2 (a) et IV2-M4 (b) trempées en fin d'expérience. Les profils ont été réalisés parallèlement à la direction de migration mais des profils similaires ont été obtenus dans les autres directions (perpendiculaire, notamment). La gamme de compositions des inclusions non chauffées piégées dans les porphyroclastes d'olivine de CLG1 est également reportée pour comparaison; les Δ ont été définis à partir des analyses effectuées dans cette étude et par Schiano et Clocchiatti (1994) et Schiano et al. (1998).



**Figure 44.** Profil de composition en éléments majeurs réalisé à l'arrière de l'inclusion IV2-M4 après migration, perpendiculairement à la direction de migration. La gamme de compositions en MgO (gris clair), SiO<sub>2</sub> (gris foncé) et FeO (noir) des olivines non chauffées provenant du même échantillon est représentée pour comparaison.

**Tableau 7.** Composition moyenne en éléments majeurs (pds%) des inclusions IV1/2-M2, IV1/2-M4 et IV1-M5 et de leurs olivines hôtes (OH) après migration. Le nombre d'analyses est indiqué entre parenthèses.

	M2			M4			M5	
	IV1 (30)	IV2 (7)	OH (105)	IV1 (17)	IV2 (21)	OH (117)	IV1 (17)	OH (24)
SiO <sub>2</sub>	56.74	56.36	40.87	56.81	58.23	40.57	59.90	41.00
TiO <sub>2</sub>	0.30	0.29	0.01	1.02	0.39	0.02	0.57	0.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.59	20.14	0.04	19.35	19.04	0.03	18.62	0.04
FeO	3.12	3.12	9.39	3.68	3.44	9.35	3.27	9.27
MnO	0.06	0.06	0.14	0.06	0.06	0.14	0.08	0.13
MgO	3.60	4.23	49.20	4.17	4.08	48.89	3.89	49.01
CaO	7.21	6.83	0.19	5.96	5.39	0.17	4.96	0.13
Na <sub>2</sub> O	5.32	4.84	0.01	5.29	5.32	0.01	5.28	0.01
K <sub>2</sub> O	2.44	2.41	0.01	2.58	3.01	0.01	2.53	0.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08	0.07	0.02	0.24	0.11	0.02	0.20	0.02
NiO	0.02	0.03	0.30	0.02	0.03	0.31	0.05	0.34
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	na	na	na	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Total	99.48	98.38	100.19	99.20	99.15	99.54	99.37	99.98
Mg#			0.90			0.90		0.90

### 3.3. Discussion

#### 3.3.1. Nucléation de globules de sulfure dans le liquide

Au cours de leur migration, certaines inclusions ont laissé derrière elles un ou plusieurs globules de sulfure (Figures 37 et 40). Or aucune des inclusions étudiées ne contenait de globules de sulfure avant la chauffe expérimentale. D'autre part, les études antérieures portant sur les inclusions du même échantillon n'ont jamais reporté la présence d'une phase riche en soufre dans ces liquides (Schiano et Clocchiatti, 1994 ; Schiano et al., 1998). Par conséquent, les globules de sulfure libérés durant les migrations ont nucléé dans le liquide en cours d'expérience.

La nucléation d'un globule de sulfure à partir d'un liquide silicaté traduit le fait que celui-ci est saturé en soufre. Récemment, Holzheid et Grove (2002) ont proposé un modèle permettant de calculer la limite de saturation en soufre pour un liquide silicaté anhydre (cas des liquides étudiés ici) en fonction de la température, de la pression et de la composition du liquide. L'expression proposée par les auteurs afin de calculer cette limite de saturation en soufre est la suivante :

$$\ln S = \alpha / T + \beta + \gamma (P / T) + \delta NBO / T + \ln a_{FeS}^{sulfure} \quad (32)$$

où  $S$  est la teneur en soufre du liquide à saturation (ppm),  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  sont des constantes (respectivement égales à -10129, 12.84, -0.060 et 0.793),  $T$  est la température (K),  $P$  est la



pression (bar),  $NBO/T$  mesure le degré de dépolymérisation du liquide (rapport entre les ions oxygènes liés à un seul cation tétraédrique et les cations en coordination tétraédrique), et  $a_{FeS}^{sulfure}$  est l'activité de FeS dans le sulfure.

La limite de saturation en soufre des liquides étudiés a été calculée à l'aide de l'équation (32) (Tableau 8). Notamment,  $T$  est la température de migration.  $P$  est la pression de piégeage des inclusions (0.9 GPa, Schiano et al., 1998) à laquelle est retranchée la perte de pression irréversible ( $\sim 20\%$ ) due à la déformation élastique des olivines hôtes lors de la décompression adiabatique naturelle de l'échantillon (c.f. section 1.3). Des analyses semi-quantitatives de certains des globules de sulfure au MEB ont montré que ces derniers sont proches de FeS stœchiométrique, d'où  $a_{FeS}^{sulfure} \approx 1$ . Enfin, le rapport  $NBO/T$  a été calculé à partir de l'expression suivante (Mysen, 1988) :

$$NBO/T = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^i nM_i^{n+} \quad (33)$$

où  $M_i^{n+}$  est la proportion atomique du cation formateur de réseau  $i$ , ayant une charge électrique  $n +$  et  $T$  est la proportion atomique des cations en coordination tétraédrique (Si et Al).

Dans les conditions de pression et température réalisées lors des migrations, la limite de saturation en soufre des liquides étudiés est du même ordre de grandeur que la teneur en soufre des verres non chauffés ( $\leq 350$  ppm, Schiano et Clocchiatti, 1998). Il est donc probable que la nucléation de globules de sulfure à l'intérieur de certaines inclusions en cours d'expérience soit due à une sursaturation en soufre du liquide piégé. Une explication alternative est que le liquide était proche de la saturation et les expériences se sont déroulées à une pression supérieure à la pression de piégeage ;  $\gamma$  étant négatif,  $\ln S$  est alors plus faible que lors du piégeage ( $T$  serait également supérieure à  $T_{piégeage}$  mais elle varie beaucoup moins vite que  $P$ ).

D'autre part, l'énergie d'activation nécessaire à la nucléation d'un globule de sulfure dans un liquide silicaté est de deux ordres de grandeur supérieure à celle nécessaire à la nucléation d'un minéral silicaté (Mungall et Su, 2005). Les énergies de surface sulfure-silicate sont élevées et les phases à fortes énergies interfaciales ont tendance à nucléer tardivement, c'est-à-dire pour des degrés de sursaturation élevés. Ainsi, l'absence de nucléation de globules

de sulfure dans certaines inclusions lors des migrations peut s'expliquer par une sous-saturation du liquide silicaté ou une sursaturation insuffisante.

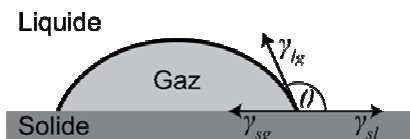
**Tableau 8.** Limite de saturation en soufre des liquides piégés dans les inclusions IV1/2-M2, IV1/2-M4 et IV1-M5, calculée à partir de l'équation (32).  $T$  est la température moyenne de migration,  $P$  est la pression à l'intérieur de la cavité, et  $NBO/T$  mesure le degré de dépolymérisation du liquide, calculé à partir de l'équation (33).

Inclusion	$T$ (K)	$P$ (bar)	$NBO/T$	$S$ (ppm)
IV1-M2	1412	7200	0,27	263
IV2-M2			0,28	265
IV1-M4	1446	7200	0,32	327
IV2-M4			0,28	317
IV1-M5	1441		0,26	304

### 3.3.2. Energies interfaciales aux parois de l'inclusion

Dans un système solide-liquide-gaz, l'aptitude d'une bulle de gaz à mouiller ou non le solide est définie par son angle de mouillage  $\theta$ , qui est calculé à partir des valeurs relatives des énergies interfaciales solide-gaz ( $\gamma_{sg}$ ), solide-liquide ( $\gamma_{sl}$ ) et liquide-gaz ( $\gamma_{lg}$ ) (Figure 45). A l'équilibre textural, la somme vectorielle des tensions interfaciales est nulle et on peut écrire (dans le plan parallèle à la face cristalline) :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (34)$$



**Figure 45.** Définition de l'angle de mouillage. Les énergies interfaciales agissant sur la ligne de jonction des trois phases (solide, liquide et gaz) définissent l'angle de mouillage  $\theta$ .

Si le second membre de l'équation (34) est inférieur à -1, le mouillage du gaz est total (un film de gaz s'interpose entre le solide et le liquide) ; s'il est supérieur à +1, le mouillage est inexistant (la bulle forme une sphère qui ne touche pas le solide). Lors des expériences de migration, la bulle de gaz mouille partiellement le cristal au point froid de l'inclusion ; le second membre de l'équation (34) est donc compris entre -1 et 1, ce qui permet d'écrire :

$$\gamma_{sl} - \gamma_{lg} < \gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \quad (35)$$

De même, dans le cas d'un globule de sulfure qui mouille le cristal après avoir nucléé dans une inclusion :

$$\gamma_{sl} - \gamma_{ls} < \gamma_{ss} < \gamma_{sl} + \gamma_{ls} \quad (36)$$

où  $\gamma_{ls}$  et  $\gamma_{ss}$  sont respectivement les énergies interfaciales liquide-sulfure et solide-sulfure. En conséquence, le cristal ne peut se former lorsqu'il est au contact du gaz ou du liquide sulfuré, alors qu'il croît lorsqu'il est au contact du liquide silicaté. C'est pourquoi les bulles de gaz et les globules de sulfure sont englobés dans le cristal et finissent pas former des inclusions fluides et des globules de sulfures isolés après une migration suffisante de l'inclusion qui les contient.

La résolution optique lors des expériences est insuffisante pour pouvoir étudier avec précision le passage d'un globule de sulfure à travers l'interface cristal-liquide. Néanmoins, l'observation in-situ semble indiquer que les globules de sulfure gardent une forme sphérique lors de la séparation, ce qui suggère que  $\gamma_{ls}$  et  $\gamma_{ss}$  sont grands comparés à  $\gamma_{sl}$ . Les bulles de gaz gardent également leur forme sphérique lors de la séparation, indiquant ainsi que  $\gamma_{lg}$  et  $\gamma_{sg}$  sont grands devant  $\gamma_{sl}$ . Nous avons vu précédemment que l'extraction d'un globule de sulfure s'effectue sans déformation de l'arrière de l'inclusion. En revanche, lors de l'extraction d'une bulle de gaz, le liquide magmatique à l'arrière de l'inclusion est étiré et forme un tube de connexion entre la future inclusion fluide et l'inclusion magmatique. Ces observations semblent indiquer que  $\gamma_{ls} > \gamma_{lg}$ . Il est donc possible d'écrire :

$$\gamma_{ls} + \gamma_{ss} > \gamma_{lg} + \gamma_{sg} > \gamma_{sl}. \quad (37)$$

### 3.3.3. Cinétique d'évolution morphologique

Au cours des expériences, les inclusions sont maintenues à une température moyenne élevée et soumises un gradient thermique supposé constant. Une inclusion liquide maintenue à une température élevée et uniforme évolue vers la forme d'équilibre du cristal hôte, c'est-à-dire la forme qui minimise son énergie interfaciale totale (McLean, 1973). Une inclusion soumise à une température élevée et un gradient thermique constant évolue également vers une forme stable mais cette dernière ne correspond pas nécessairement à la forme d'équilibre si la migration simultanée est relativement rapide (Garmashov et Gershanov, 2009).

Néanmoins, au même titre qu'un cristal qui développe une forme de croissance spécifique, l'évolution morphologique des inclusions au cours de la migration est gouvernée par des différences de potentiel chimique et limitée cinétiquement par les mêmes mécanismes (par exemple, la diffusion de surface, la diffusion volumique ou les cinétiques de croissance et dissolution) que l'évolution vers la forme d'équilibre. Par conséquent, les mêmes modélisations et les mêmes lois cinétiques s'appliquent dans les deux cas.

### 3.3.3.1. Temps d'équilibration

Dans le cas d'un mélange binaire de deux éléments maintenu à une température telle que l'un est liquide et l'autre est solide, Felberbaum et Mortensen (2006) ont estimé le temps nécessaire à une inclusion du liquide piégée dans le solide afin qu'elle atteigne sa forme d'équilibre en considérant que :

- les éléments ont une solubilité mutuelle limitée à l'état liquide, et négligeable à l'état solide,
- les vitesses de diffusion à travers le solide et le long de l'interface solide-liquide sont négligeables devant la vitesse de diffusion à travers le liquide,
- le mouvement de l'interface solide-liquide n'est soumis à aucune limitation cinétique.

Dans ces conditions, la forme d'équilibre est approximativement atteinte après un temps :

$$\Delta t = \frac{RT \cdot r^3}{8 \cdot D \cdot C_s^0 \cdot \gamma_{SL} \cdot \bar{V}_s \cdot \Omega_s} \quad (38)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température,  $r$  est le rayon de l'inclusion,  $D$  est le coefficient de diffusion volumique du solide dissous à travers le liquide,  $C_s^0$  est la concentration atomique du solide dissous dans le liquide,  $\gamma_{SL}$  est l'énergie interfaciale solide-liquide,  $\bar{V}_s$  est le volume molaire partiel du solide dissous dans le liquide et  $\Omega_s$  est le volume atomique du solide.

Soit  $X_s$  la fraction molaire du solide dissous,  $\bar{V}$  le volume molaire global et  $N$  le nombre d'Avogadro. Alors :

$$C_s^0 = \frac{X_s}{\bar{V}} \cdot N \quad \text{et} \quad \bar{V}_s \approx \bar{V}_s^0 = N \cdot \Omega_s, \quad (39)$$

où  $\bar{V}_s^0$  est le volume molaire du solide,

d'où par substitution dans l'équation (38) :

$$\Delta t = \frac{RT \cdot r^3 \cdot \bar{V}}{8 \cdot D \cdot X_s \cdot \gamma_{SL} \cdot (\bar{V}_s^0)^2} \quad (40)$$

A un ordre de grandeur près, on peut confondre  $\bar{V}_s^0$  et  $\bar{V}$ . L'expression (39) devient donc :

$$\Delta t = \frac{RT \cdot r^3}{8 \cdot D \cdot X_s \cdot \gamma_{SL} \cdot \bar{V}} \quad (41)$$

Appliquée aux inclusions magmatiques et à leurs olivines hôtes, l'équation (41) s'écrit alors :

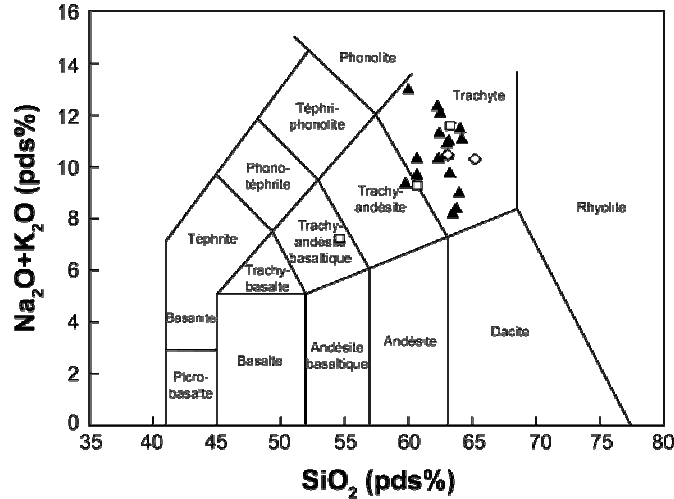
$$\Delta t = \frac{RT \cdot r^3}{8 \cdot D_{Si} \cdot X_{ol} \cdot \gamma_{ol-liq} \cdot \bar{V}_{ol}} \quad (42)$$

où  $T$  est la température de migration,  $D_{Si}$  est le coefficient de diffusion du silicium (le cation le plus lent donc limitant),  $X_{ol}$  est la fraction molaire d'olivine dissoute dans le liquide,  $\gamma_{ol-liq}$  est l'énergie interfaciale olivine-liquide et  $\bar{V}_{ol}$  est le volume molaire de l'olivine.

Dans le but d'estimer  $\Delta t$  pour les inclusions étudiées, nous avons considéré  $r = (\sqrt{L \cdot l}) / 2$ , avec  $L$  et  $l$  la longueur et la largeur initiales de l'inclusion, et  $\gamma_{SL} \approx 0.5 \text{ J.m}^{-2}$  à partir des énergies interfaciales et des angles de mouillages dans le système olivine-basalte (Laporte et Provost, 2000). Concernant le volume molaire de l'olivine, nous avons utilisé sa valeur à température ambiante, à savoir  $\bar{V}_{ol} = 4.37 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $X_{ol}$  a été calculé à partir des compositions du tableau 7 en considérant que le liquide piégé dans l'inclusion est un mélange binaire entre un liquide sans composant olivine (plus précisément sans MgO) et de l'olivine hôte dissoute. En d'autres termes, on considère que la modification de la composition chimique de l'inclusion lors de la migration résulte uniquement de la dissolution et recristallisation de l'olivine hôte à l'avant et à l'arrière de l'inclusion, respectivement (Schiano et al., 2006). La détermination du coefficient de diffusion du silicium s'est révélée plus complexe.

D'un point de vue compositionnel, les liquides siliceux piégés dans les olivines de CLG1 peuvent être assimilés à des liquides trachytiques (Figure 46). La diffusivité du silicium a été étudiée dans des liquides de composition basaltique, dacitique et rhyolitique

(Donaldson, 1975 ; Baker, 1992 ; Lesher et al, 1996) ainsi que dans des liquides de composition simplifiée (Kushiro, 1983 ; Baker, 1995 ; Poe et al., 1997), mais jamais dans des liquides de composition trachytique.



**Figure 46.** Diagramme TAS où sont représentés les liquides siliceux piégés dans les olivines du xénolithe CLG1. Les données proviennent de cette étude (triangles pleins), Schiano et Clocciatti (1994) (diamants vides) et Schiano et al. (1998) (carrés vides).

Le coefficient de diffusion du silicium  $D_{Si}$  dans les liquides siliceux a donc été estimé à partir de leur viscosité  $\eta$  via la relation de Eyring (Glasstone et al., 1941) :

$$D_{Si} = \frac{k_B T}{\lambda \eta} \quad (43)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température et  $\lambda$  est la longueur du "saut" effectué par l'espèce diffusante à chaque étape de diffusion.

La viscosité des liquides a été déterminée à partir du modèle de Giordano et al. (2008). La valeur de  $\lambda$  est quant à elle soumise à controverse. Certains auteurs proposent que la diffusion chimique dans les liquides silicatés s'effectue par "saut" d'ions individuels et assimilent donc  $\lambda$  au rayon de l'ion diffusant (Oishi et al., 1974 ; Shimizu et Kushiro, 1984). D'autres auteurs ont cependant montré que dans certains liquides silicatés, la relation de Eyring n'est satisfaite que pour des valeurs de  $\lambda$  supérieures aux rayons ioniques, suggérant ainsi que les éléments chimiques diffusent dans ces liquides sous forme d'unités polyatomiques plutôt que sous forme d'ions individuels (Liu et al., 1988 ; Baker, 1990, 1992, 1995 ; Lesher et al., 1996). Dans ces conditions, la valeur de  $\lambda$  correspond alors à la longueur des liaisons entre les différents ions formant l'unité polyatomique.

Afin d'estimer  $\lambda$  pour les liquides siliceux étudiés, la relation de Eyring a été satisfaite pour des liquides de composition proche dans lesquels le coefficient de diffusion du silicium a été mesuré, en supposant que la valeur de  $\lambda$  pour ces liquides est du même ordre de grandeur que celle des liquides étudiés. Notamment, une longueur  $\lambda$  moyenne a été calculée à partir des coefficients de diffusion mesurés entre 1300 et 1600°C à 1 GPa par Baker (1992) dans des liquides naturels anhydres de compositions rhyolitique et dacitique ;  $\lambda = 9.54 \times 10^{-10}$  m, soit environ trente-cinq fois le rayon ionique du silicium (Shannon, 1976).

Le temps d'équilibration morphologique  $\Delta t$  a été calculé pour les inclusions IV1/2-M2, IV1/2-M4 et IV1-M5 (Tableau 9). Les  $\Delta t$  calculés sont supérieurs aux temps de migration, justifiant ainsi l'observation d'une évolution morphologique continue jusqu'à la fin des expériences. Néanmoins, trois à quatre ordres de grandeur séparent les  $\Delta t$  calculés du temps d'expérience  $t_E$ , en contradiction avec l'évolution morphologique importante qu'ont subi les inclusions sur une échelle de temps réduite (1 à 3 semaines). De plus, les inclusions se déformaient encore en fin de migration mais il est probable que pour certaines, la forme acquise sur la durée d'expérience soit proche de la forme stable. En effet, la quasi-totalité des inclusions étaient entièrement délimitées par des faces cristallines en fin de migration.

**Tableau 9.** Temps d'équilibration morphologique  $\Delta t$  des inclusions IV1/2-M2, IV1/2-M4 et IV1-M5. La viscosité des liquides  $\eta$  a été calculée à l'aide du modèle de Giordano et al. (2008), le coefficient de diffusion du silicium  $D_{Si}$  à l'aide de la relation de Eyring, la fraction molaire d'olivine dissoute  $X_{ol}$  à partir des compositions du tableau 7, et  $\Delta t$  à l'aide de l'équation (42). Le temps d'expérience  $t_E$  est donné pour comparaison.

Inclusion	$\eta$ (Pa s)	$D_{Si}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$X_{ol}$	$\Delta t$ (années)	$t_E$ (années)	$\Delta t / t_E$
IV1-M2	4833	$4.2 \cdot 10^{-15}$	0.069	169.6	0.04	4106.9
IV2-M2	4132	$4.9 \cdot 10^{-15}$	0.082	21.2	0.04	514.6
IV1-M4	2578	$8.1 \cdot 10^{-15}$	0.080	78.3	0.02	3337.9
IV2-M4	3028	$6.9 \cdot 10^{-15}$	0.078	181.2	0.02	7722.2
IV1-M5	5017	$4.2 \cdot 10^{-15}$	0.074	55.5	0.03	2108.6

Le temps d'équilibration morphologique défini par Felberbaum et Mortensen (2006) est dicté par le coefficient de diffusion du solide dissous à travers le liquide, c'est-à-dire dans le cas des inclusions magmatiques par  $D_{Si}$  (Equation 38). On s'attend donc à ce que l'écart important entre les  $\Delta t$  calculés et les temps d'expérience soit dû à des valeurs de  $D_{Si}$  trop basses. Néanmoins, les  $D_{Si}$  calculés pour les liquides siliceux sont en accord avec les estimations faites pour des liquides de composition similaire. En effet, le modèle de Baker (1992) prédit pour la gamme de températures étudiées lors des migrations (1139-1205°C) des

$D_{Si}$  compris entre  $3.79 \times 10^{-16}$  et  $1.63 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans une dacite, et entre  $7.49 \times 10^{-16}$  et  $1.27 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans une rhyolite.

Au vu de la rapidité à laquelle la forme des inclusions a évolué lors des migrations, on peut envisager qu'après un temps proche de  $10 t_E$ , les inclusions auraient atteint leur forme stable. En considérant  $\Delta t/t_E = 10$ , l'équation (42) est satisfaite pour des valeurs de  $D_{Si}$  comprises entre  $8.8 \times 10^{-13}$  et  $5.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Tableau 10). Pour cette gamme de coefficients, la relation de Eyring ( $D = k_B T / \lambda \eta$ ) est quant à elle satisfaite pour des valeurs de  $\lambda$  et  $\eta$  comprises entre  $1.2 \times 10^{-12}$  et  $4.5 \times 10^{-12} \text{ m}$  et 4 et 24 Pa s respectivement, lorsqu'on fait varier  $\lambda$  et  $\eta$  séparément. Or les valeurs de  $\lambda$  ainsi déterminées sont pour la plupart largement inférieures au rayon ionique du silicium, ce qui est impossible. D'autre part, les viscosités obtenues ont été reproduites à l'aide du modèle de Giordano et al. (2008) en considérant que pour une température donnée, la viscosité ne dépend que de la teneur en  $\text{H}_2\text{O}$  des liquides. Les viscosités ont ainsi été reproduites pour des teneurs en eau comprises entre 4 et 8 pds%. Or de telles concentrations ne peuvent être envisagées au vue des analyses effectuées à la microsonde électronique (totaux compris entre 99 et 100%) et par spectroscopie Raman (limite de détection  $\text{H}_2\text{O} \ll 1 \text{ pds\%}$  non franchie).

Ainsi, soit l'estimation de  $\Delta t$  est correcte et la forme facettée acquise par chaque inclusion lors des migrations est encore relativement éloignée de la forme stable, soit l'analyse effectuée par Felberbaum et Mortensen (2006) n'est pas adaptée à des systèmes naturels complexes. Deux autres explications possibles sont que la relation de Eyring ne s'applique pas aux compositions de liquide étudiées ou que les viscosités calculées à partir du modèle de Giordano et al. (2008) sont surestimées. Signalons que les viscosités des liquides piégés dans les inclusions IV1/2-M2, IV1/2-M4 et IV1-M5 a également été calculée à l'aide du modèle de Hui et Zhang (2007). Les viscosités obtenues sont comprises entre 1.2 et  $2.6 \times 10^4 \text{ Pa s}$ , soit supérieures d'un facteur 5 à celles calculées à partir du modèle de Giordano et al. (2008).

**Tableau 10.** (A) Coefficients de diffusion du silicium  $D_{Si}$  satisfaisant l'équation (42) pour  $\Delta t = 10 t_E$ . (B) Longueur du saut de diffusion  $\lambda$  et viscosité  $\eta$  satisfaisant l'équation (43) pour les  $D_{Si}$  calculés en A. (C) Concentration en eau satisfaisant les viscosités définies en B, calculées à partir du modèle de Giordano et al. (2008).  $R_{Si}$  est le rayon ionique du silicium.

Inclusion	A	B		C	
	$D_{Si} (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$\lambda (\text{m})$	$R_{Si}/\lambda$	$\eta (\text{Pa s})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{pds\%})$
IV1-M2	$1.7 \cdot 10^{-12}$	$2.3 \cdot 10^{-12}$	11.2	12	6.1
IV2-M2	$2.5 \cdot 10^{-12}$	$1.9 \cdot 10^{-12}$	14	8	6.7
IV1-M4	$2.7 \cdot 10^{-12}$	$2.9 \cdot 10^{-12}$	9.1	8	6.2
IV2-M4	$5.3 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$	21	4	8.3
IV1-M5	$8.8 \cdot 10^{-13}$	$4.5 \cdot 10^{-12}$	5.7	24	4.6



### 3.3.3.2. Modèle d'évolution vers la forme d'équilibre

Des expériences de croissance cristalline réalisées à partir de germes cristallins de forme sphérique ont montré que des faces planes apparaissent lors de la croissance (par exemple, Thomas et al., 1949). Certaines faces disparaissent (faces virtuelles) alors que d'autres croissent (faces réelles), aboutissant éventuellement à une forme stable entièrement facettée proche de la forme d'équilibre. Plusieurs études théoriques ont montré que le caractère réel ou virtuel d'une face dépend de sa vitesse de croissance (mesurée perpendiculairement à la face) et de l'angle entre sa normale et celles des faces adjacentes (Kozlovskii, 1957 ; Szurgot et Prywer, 1991 ; Prywer, 1995, 1996). Notamment, Szurgot et Prywer (1991) ont défini dans le cas de la projection d'un cristal en deux dimensions perpendiculairement sa face dominante, une vitesse de croissance critique au dessus de laquelle une face disparaît. L'expression de cette vitesse critique est :

$$R_i^{crit} = \frac{R_{i+1} \sin \alpha_{i-1,i} + R_{i-1} \sin \alpha_{i,i+1}}{\sin (\alpha_{i-1,i} + \alpha_{i,i+1})} \quad (44)$$

avec

$$i = 1, \dots, N \quad (45)$$

où  $R_i$  est la vitesse de croissance de la face  $i$ ,  $\alpha_{i,j}$  est l'angle entre les normales des faces  $i$  et  $j$ , et  $N$  est le nombre de faces formant le périmètre de la face dominante (ces faces étant supposées perpendiculaires à la face dominante).

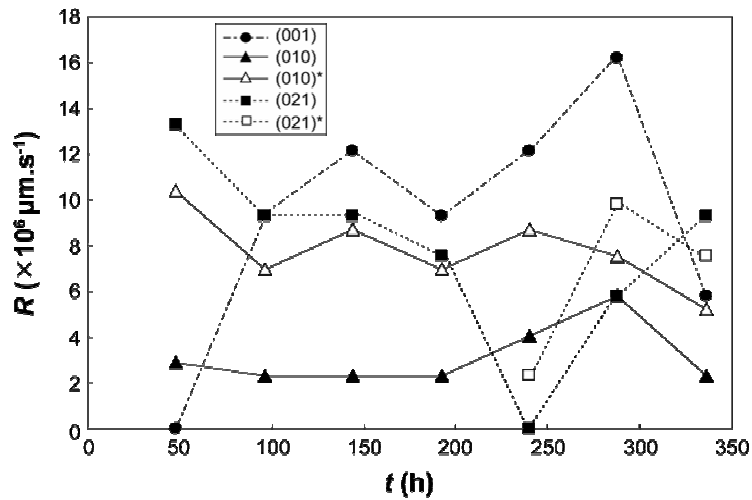
Les vitesses de croissance des faces réelles et virtuelles délimitant l'inclusion IV2-M2 (Figures 37 et 41) en cours d'expérience sont reportées dans le tableau 11 et sont représentées en fonction du temps en figure 47. Tout d'abord, les vitesses relatives des faces de même indice illustrent l'évolution morphologique subie par l'inclusion. En effet, les faces d'indice (010) et (021) progressent plus rapidement à l'arrière qu'elles ne régressent à l'avant de l'inclusion, traduisant ainsi l'aplatissement de cette dernière dans la direction de migration. De plus, la face (001) présente la vitesse de dissolution la plus élevée sur les  $\frac{3}{4}$  du temps d'expérience, en accord avec l'allongement important que subit l'inclusion le long de la direction [001].

D'autre part, les faces de même indice montrent une variation de vitesse similaire en fonction du temps. On note également la présence de deux pics de croissance, à 144 et 288 h.

Cependant, les pics n'affectent pas les faces uniformément ; seules les faces (001) à l'avant et (010) à l'arrière sont affectées par le pic à 144 h, alors que le pic à 288 h affecte les faces (010) et (001) à l'avant, et la face (021) à l'arrière. Il est probable que les pics de croissance soient dus à des pics dans la valeur du gradient thermique, eux-mêmes induits par des pics de température en cours d'expérience. En effet, les températures varient en moyenne de  $\pm 5^\circ\text{C}$  en cours d'expérience et les calibrations des platines ont montré que l'intensité des gradients thermiques varie rapidement avec la température (c.f. chapitre 2).

**Tableau 11.** Vitesse de croissance ou dissolution  $R_i$  des faces délimitant l'inclusion IV2-M2 en cours d'expérience.  $t$  est le temps,  $\alpha_{i,j}$  est l'angle entre les normales des faces  $i$  et  $j$ , et  $R_i^{crit}$  est la vitesse critique de croissance de la face  $i$ , calculée à l'aide de l'équation (44).  $i = (001)$ ,  $(021)$  et  $(010)$ . Les faces marquées d'un astérisque sont situées à l'arrière de l'inclusion.

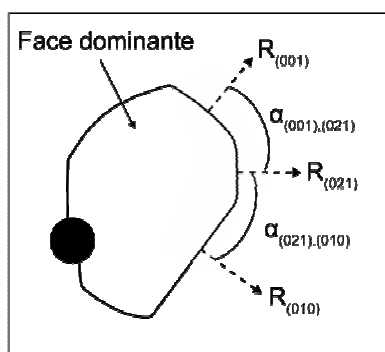
$t$ (h)	$R_{(001)}$ ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$R_{(021)}$ ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$R_{(010)}$ ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$R_{(021)^*}$ ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$R_{(010)^*}$ ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\alpha_{(001),(021)}$ ( $^\circ$ )	$\alpha_{(021),(010)}$ ( $^\circ$ )	$R_{(021)}^{crit}$ ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Comportement de la face (021) à $t$
48	0	$1.33\cdot 10^{-5}$	$2.89\cdot 10^{-6}$	-	$1.04\cdot 10^{-5}$	50	37	$2.22\cdot 10^{-6}$	rétrécissement
96	$9.26\cdot 10^{-6}$	$9.26\cdot 10^{-6}$	$2.31\cdot 10^{-6}$	-	$6.94\cdot 10^{-6}$	54	37	$7.45\cdot 10^{-6}$	rétrécissement
144	$1.22\cdot 10^{-5}$	$9.26\cdot 10^{-6}$	$1.74\cdot 10^{-6}$	-	$8.68\cdot 10^{-6}$	52	34	$8.64\cdot 10^{-6}$	rétrécissement
192	$9.26\cdot 10^{-6}$	$7.52\cdot 10^{-6}$	$2.31\cdot 10^{-6}$	-	$6.94\cdot 10^{-6}$	49	32	$6.74\cdot 10^{-6}$	rétrécissement
240	$1.22\cdot 10^{-5}$	0	$4.05\cdot 10^{-6}$	$2.31\cdot 10^{-6}$	$8.68\cdot 10^{-6}$	54	32	$9.74\cdot 10^{-6}$	élargissement
288	$1.62\cdot 10^{-5}$	$5.79\cdot 10^{-6}$	$5.79\cdot 10^{-6}$	$9.84\cdot 10^{-6}$	$7.52\cdot 10^{-6}$	58	28	$1.25\cdot 10^{-5}$	élargissement
336	$5.79\cdot 10^{-6}$	$9.26\cdot 10^{-6}$	$1.74\cdot 10^{-6}$	$7.52\cdot 10^{-6}$	$5.21\cdot 10^{-6}$	55	35	$5.22\cdot 10^{-6}$	rétrécissement



**Figure 47.** Vitesses de croissance ou dissolution  $R$  des faces réelles et virtuelles délimitant l'inclusion IV2-M2 en fonction du temps d'expérience  $t$ . Les faces marquées d'une étoile sont situées à l'arrière de l'inclusion.

D'autre part, la condition critique (44) a été calculée pour la face (021) ayant crû puis décré à deux reprises à l'avant de l'inclusion IV2-M2 (Tableau 11). Pour ce faire, nous avons considéré la face parallèle au plan d'observation comme la face dominante de la forme en

cristal négatif prise par l'inclusion (Figure 48). En effet, l'observation des inclusions de M2 au microscope optique après migration a révélé que la face parallèle au plan d'observation consiste effectivement en une seule face et non plusieurs faces inclinées. D'autre part, la dimension verticale n'est pas accessible au microscope mais considérer cette face comme la (une des) face dominante de la forme d'équilibre semble justifié en admettant que i) les inclusions étaient subsphériques avant migration et ii) la surface des faces perpendiculaires au plan d'observation est inférieure à celle de la face parallèle à ce même plan étant donné leurs longueurs inférieures. Il faut enfin noter que la condition limite (44) a été étendue à un cristal en trois dimensions délimité par des faces rectangulaires (Prywer, 1995) et de forme arbitraire (Prywer, 1996). Néanmoins ces modèles n'ont pu être utilisés ici, pointant ainsi les limites de l'observation en deux dimensions des migrations.



**Figure 48.** Schéma illustrant l'inclusion IV2-M2 en début de migration et les paramètres du modèle de Szurgot et Prywer (1991) nécessaires au calcul de la vitesse critique de dissolution de la face (021). Conformément au modèle, l'inclusion est projetée en deux dimensions selon la face dominante, supposée ici être parallèle au plan d'observation.

Appliquée à la face (021) de l'inclusion IV2-M2, l'équation (44) devient donc :

$$R_{(021)}^{crit} = \frac{R_{(010)} \sin \alpha_{(001),(021)} + R_{(001)} \sin \alpha_{(021),(010)}}{\sin (\alpha_{(001),(021)} + \alpha_{(021),(010)})}. \quad (46)$$

Les phases de croissance et de décroissance de la face (021) prédites par le modèle de Szurgot et Prywer (1991) correspondent aux phases de croissance et de décroissance observées en cours d'expérience (Tableau 11 et figure 41). Ainsi, l'apparition et la disparition successives de la face (021) à l'avant de l'inclusion IV2 semble bien résulter des variations de vitesse de dissolution de la face en question et des faces adjacentes. La qualité des photographies prises au cours de l'expérience M2 ne nous a pas permis de mesurer les vitesses des faces délimitant les inclusions IV3 et IV5. Néanmoins, il est probable que la disparition de la face (021) de l'avant de ces deux inclusions soit également due à des variations de vitesse de dissolution des faces.

### 3.3.4. Cinétique de la migration

#### 3.3.4.1. Processus de migration

Les résultats expérimentaux indiquent clairement que la migration des inclusions siliceuses à travers les cristaux d'olivine mantellique s'effectue par étapes couplées de dissolution du minéral hôte à l'avant de l'inclusion et de cristallisation à l'arrière. En effet, les autres mécanismes envisageables tels que le fluage de l'olivine hôte où la diffusion de surface sont exclus en raison de leur inaptitude à maintenir une forme facettée.

D'autre part, la forme en cristal négatif prise par les inclusions en cours de migration suggère que la dissolution et la croissance de l'olivine hôte sont contrôlées par les cinétiques d'interface. En effet, une migration contrôlée par la diffusion interviendrait parallèlement au gradient thermique quelle que soit l'orientation du cristal hôte, alors qu'elle s'effectue le long d'une direction cristallographique du minéral hôte (Figures 36 à 40). De plus, l'absence de variations de concentration perceptibles à l'intérieur des verres illustre l'efficacité du transport des composants chimiques dans le liquide (Figure 43).

Un critère supplémentaire permettant d'affirmer que la vitesse de migration est contrôlée par les cinétiques d'interface est de comparer les vitesses de migration  $V$  mesurées aux vitesses  $V_D$  attendues en cas de contrôle par la diffusion :  $V_D = (D_{Si} \bar{C} \Delta S^0 \theta) / RT$  (Equation 18, chapitre 1). On s'attend alors à trouver  $V \ll V_D$ .

L'enthalpie de fusion de la forstérite pure est  $\Delta H_{Fo}^0 \approx 142 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à son point de fusion  $T_{m1} = 2174 \text{ K}$  (Richet et al., 1993) ; celle de la fayalite pure est  $\Delta H_{Fa}^0 \approx 89.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à son point de fusion congruente métastable  $T_{m2} = 1490 \text{ K}$  (Stebbins et Carmichael, 1984). Soit  $\Delta S_{Fo}^0 = \Delta H_{Fo}^0 / T_{m1}$  et  $\Delta S_{Fa}^0 = \Delta H_{Fa}^0 / T_{m2}$ . En considérant  $\Delta S_{Fo90}^0 = 0.90 \Delta S_{Fo}^0 + 0.10 \Delta S_{Fa}^0$  et en extrayant les autres données nécessaires des tableaux 6 et 9,  $V_D$  a été calculé pour les inclusions IV1/2-M2, IV1/2-M4 et IV1-M5 ( $V_{DI}$  dans le tableau 12). Les valeurs obtenues sont de deux à trois ordres de grandeur inférieures aux vitesses mesurées, en contradiction avec un contrôle de la migration par les cinétiques d'interface ( $V_K \approx V \ll V_D$ ) mais également en contradiction avec un contrôle par la diffusion ( $V_D \approx V \ll V_K$ ).

**Tableau 12.** Vitesse de migration  $V_D$  en cas de contrôle par la diffusion pour les inclusions IV1/2-M2, IV1/2-M4 et IV1-M5, calculée à partir de l'équation (18).  $V_{D1}$  et  $V_{D2}$  ont été obtenus à partir des coefficients de diffusion des tableaux 9 et 10, respectivement. La vitesse de migration  $V$  mesurée est donnée pour comparaison.

Inclusion	$V_{D1}$ (nm.s <sup>-1</sup> )	$V_{D2}$ (nm.s <sup>-1</sup> )	$V$ (nm.s <sup>-1</sup> )
IV1-M2	$8.1 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
IV2-M2	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$6.9 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
IV1-M4	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$8.9 \cdot 10^{-2}$	$4.9 \cdot 10^{-2}$
IV2-M4	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-1}$	$3.7 \cdot 10^{-2}$
IV1-M5	$9.3 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$

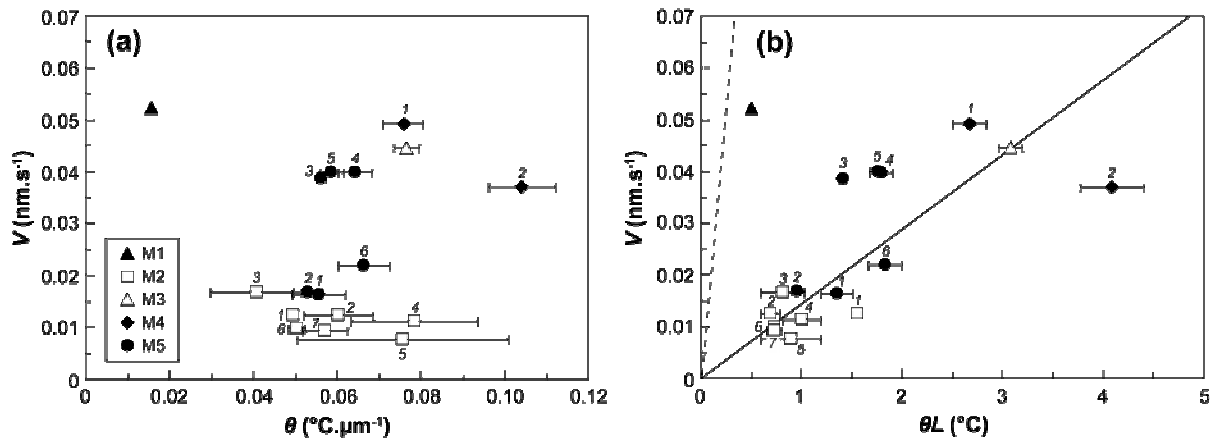
La connaissance des gradients en cours d'expérience est approximative (c.f. chapitre 2). En effet, les calibrations de la platine Vernadsky ont montré que l'intensité des gradients augmente avec la température. Notamment, l'augmentation maximale enregistrée entre la température de fusion de l'argent et celle de l'or, soit un intervalle de température d'environ 100°C, est d'un facteur 3 (c.f. annexe 2). Lors des expériences, les gradients ont été mesurés à l'aide de points d'or. Sachant qu'environ 100°C séparent les températures de migration  $T_m$  de la température de fusion de l'or  $T_{or}$ , il est certain que les gradients à  $T_m$  sont supérieurs à ceux mesurés à  $T_{or}$ . L'écart entre les gradients mesurés et les gradients effectifs est donc potentiellement une source d'erreur dans le calcul de  $V_D$ . Néanmoins, il est peu probable au vue des calibrations que l'erreur sur la valeur du gradient justifie les deux à trois ordres de grandeur séparant les valeurs de  $V$  et de  $V_D$ .

L'ordre de grandeur de  $V_D$  est dicté par celui de  $D_{Si}$  et une nouvelle fois, les  $D_{Si}$  calculés à l'aide la relation de Eyring semblent être trop bas pour satisfaire les données expérimentales (c.f. section 3.3.3.1). D'autre part, les valeurs  $V_D$  ont été recalculées en considérant les  $D_{Si}$  du tableau 10, c'est-à-dire les  $D_{Si}$  attendus afin d'obtenir un temps d'évolution morphologique en accord avec les observations expérimentales. Les valeurs de  $V_D$  ainsi obtenues ( $V_{D2}$  dans le tableau 12) sont supérieures aux vitesses  $V$  mesurées, en accord avec l'hypothèse d'un contrôle de la migration par les cinétiques d'interface.

Ainsi, deux estimations semblent indiquer que les valeurs de  $D_{Si}$  calculées par la relation de Eyring sont sous-estimées d'au moins deux voire trois ordres de grandeur. Or nous avons également montré que revoir les  $D_{Si}$  à la hausse implique des sauts de diffusion irréalistes et/ou des teneurs en eau dans les verres incompatibles avec les analyses compositionnelles, suggérant ainsi que les coefficients de diffusion calculés sont exacts. Ainsi, soit la relation de Eyring est sensiblement inexacte pour les liquides étudiés, soit les modèles de viscosité ne s'appliquent pas à leurs compositions.

## 3.3.4.2. Quantification de la loi de croissance et dissolution

Schiano et al. (2006) ont montré que dans le cas d'un contrôle de la migration par la diffusion, la vitesse de migration  $V$  est proportionnelle au gradient thermique  $\theta$  (Equation 18, chapitre 1), alors qu'elle est proportionnelle au produit  $\theta L$  du gradient thermique par la longueur de l'inclusion lors d'un contrôle par les cinétiques d'interface (Equation 25, chapitre 1). Pour les inclusions étudiées,  $V$  semble proportionnelle au produit  $\theta L$  plutôt qu'à  $\theta$  (Figure 49), une indication supplémentaire que la diffusion chimique n'est pas le processus limitant la migration.



**Figure 49.** Vitesse de migration  $V$  mesurée en fonction du gradient thermique  $\theta$  (a) et du produit  $\theta L$  du gradient thermique par la longueur de l'inclusion (b) pour les inclusions siliceuses piégées dans les olivines mantelliennes des Comores.  $V$  n'est pas une fonction de  $\theta$  uniquement, comme un contrôle par la diffusion le demanderait. La droite de régression en (b) supporte la loi cinétique linéaire  $V = k\theta L$ , avec  $k = 0.015 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ . La droite en pointillés illustre la loi cinétique obtenue par Schiano et al. (2006) pour les inclusions basaltiques piégées dans les olivines de La Sommata et du Piton de la Fournaise :  $V = k\theta L$ , avec  $k = 0.5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ . L'erreur sur la mesure des vitesses est inférieure à la taille des symboles. Les barres d'erreur affichées pour le produit  $\theta L$  sont des estimations minimales car elles traduisent l'erreur sur  $\theta$  à la température de fusion de l'or (l'erreur sur  $L$  est négligeable) et ne prennent pas en compte l'augmentation (non mesurable) des gradients entre la température de fusion des points d'or et la température de migration.

D'autre part, la loi reliant  $V$  à  $\theta L$  nous renseigne sur la nature du mécanisme dominant à l'interface :  $V$  est proportionnel à  $\theta L$ ,  $(\theta L)^2$ , ou  $\exp(-b/\theta L)$  (avec  $b$  constante), selon que la croissance et la dissolution s'effectuent par croissance continue, croissance spirale, ou nucléation de surface, respectivement (Schiano et al., 2006). La figure 49 suggère une loi de type  $V = k\theta L$ , c'est-à-dire un processus d'attachement et détachement continu à

l'interface, avec  $k \approx 0.015 \text{ nm.s}^{-1}.\text{°C}^{-1}$  pour la gamme de  $\theta L$  de 0 à 4°C étudiée. Ainsi, la même loi cinétique linéaire de croissance et dissolution s'applique à différents cristaux d'olivine placés dans des conditions expérimentales différentes. Cette loi est identique à celle définie par Schiano et al. (2006) dans le cas de la migration d'inclusions basaltiques dans les olivines de La Sommata et du Piton de la Fournaise, mais avec une valeur de  $k$  environ trente fois inférieure. En effet, pour les liquides basaltiques,  $k \approx 0.5 \text{ nm.s}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ . Il semble donc que la constante  $k$  dépend de la composition du liquide piégé.

Au vue de la faible corrélation des données dans le graphique  $V$  vs.  $\theta L$  (Figure 49), il est clair que la valeur de  $k$  déterminée pour les liquides siliceux n'est qu'une approximation. L'inclusion IV-M1 semble même plutôt obéir à la loi définie pour les inclusions basaltiques qu'à celle définie pour les liquides siliceux, remettant ainsi en cause la dépendance de  $k$  vis-à-vis de la composition du liquide. Néanmoins, la dispersion des données s'explique aisément lorsqu'on considère l'erreur associée à la valeur de  $\theta$ , l'erreur sur  $V$  et  $L$  étant négligeable. En effet, les calibrations ont montré que le gradient est sous-estimé lors des expériences. En supposant que la droite de régression est valable, la valeur de  $\theta$  doit être augmentée d'un facteur 1.5 à 3 pour les inclusions IV1-M4 et IV3/4/5-M5 et d'un facteur 7 pour l'inclusion IV-M1 afin que ces inclusions obéissent à la loi définie. Or ces facteurs correctifs sont cohérents avec l'augmentation des gradients mesurée lors des calibrations pour une augmentation de température équivalente ( $\approx 100\text{°C}$ ). Le facteur plus important pour l'inclusion IV-M1 se justifie par un écart supérieur entre la température de mesure des gradients et la température de migration comparé aux autres inclusions. D'autre part, les calibrations ont montré que l'intensité des gradients n'augmente pas de manière uniforme avec la température. C'est pourquoi la correction à appliquer à  $\theta$  n'est pas nécessairement identique pour l'ensemble des inclusions d'une expérience, comme c'est le cas pour les inclusions de M5. Néanmoins, les calibrations ont montré que l'augmentation des gradients avec la température est systématique. Il est donc très probable que l'ensemble des produits  $\theta L$  soit sous-estimés, donc que la valeur de  $k$  soit surestimée. N'ayant aucun moyen d'évaluer précisément la dérive des données due à l'erreur sur  $\theta$ , nous considérerons dans la suite de la discussion que la valeur de  $k$  déterminée est approximativement correcte.

### 3.3.4.3. Effet de la composition du liquide sur la vitesse de migration

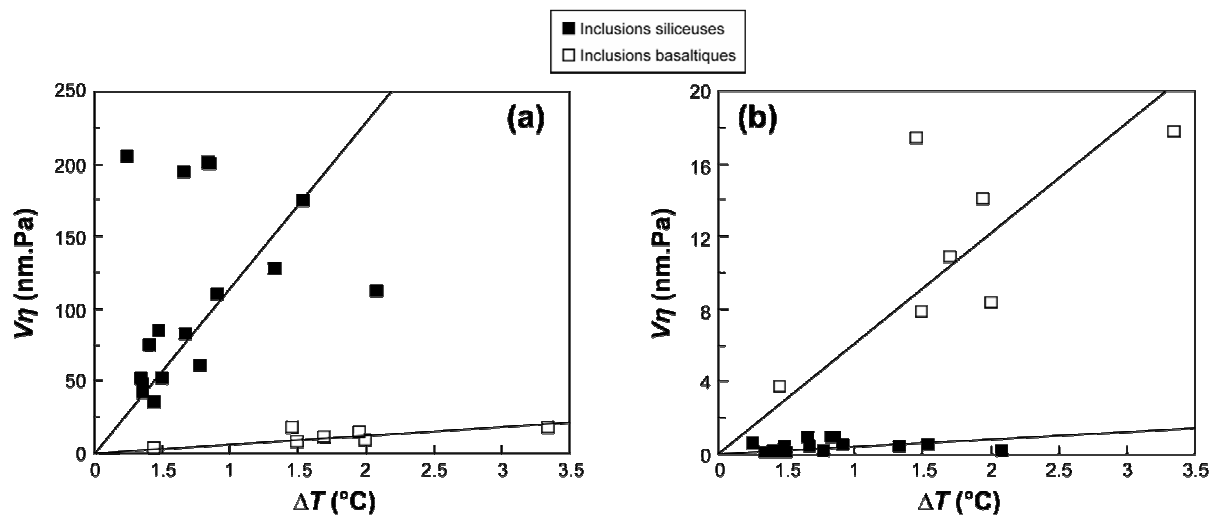
Le fait que la constante cinétique  $k$  caractérisant les liquides siliceux soit au moins trente fois inférieure à celle qui caractérise les liquides basaltiques suggère qu'un autre paramètre que  $\theta$  (et  $L$ ), lié à la composition du liquide piégé, contrôle la vitesse de migration des inclusions. Dans le cas de la croissance d'un cristal à partir d'un liquide silicaté contrôlée par les cinétiques d'interface, Baronnet (1984) a montré que la vitesse de croissance  $U$  du cristal est directement liée à la viscosité  $\eta$  du liquide. Notamment, dans le cas d'un mécanisme de croissance continue à l'interface,  $U$  est proportionnel au degré de sur-refroidissement  $\Delta T$  et inversement proportionnel à  $\eta$  (c.f. article de synthèse présenté dans le chapitre 4).

Afin d'évaluer la validité de la relation liant  $U$  à  $\eta$  dans le cas des migrations, le produit  $V\eta$  a été représenté en fonction de  $\Delta T$  pour les inclusions basaltiques et siliceuses (Figure 50). En effet,  $V$  est une mesure directe de  $U$  et dans le cas des migrations,  $\Delta T = \theta L/2$ . La viscosité des liquides basaltiques étudiés par Schiano et al. (2006) a été calculée à partir du modèle de Giordano et al. (2008) (Tableau 13). Pour les inclusions siliceuses dont la composition n'a pas été analysée, nous avons considéré que leur viscosité est égale à la moyenne des viscosités des inclusions contenues dans le même plan. Les liquides basaltiques et siliceux forment deux lignées distinctes dans le graphique  $V\eta$  vs  $\Delta T$  (Figure 50a). D'autre part, le remplacement de  $V$  par  $V\eta$ , au lieu de rapprocher les deux droites, les font se croiser. Cette surcompensation suggère à nouveau que les viscosités calculées pour les inclusions siliceuses à partir du modèle de Giordano et al. (2008) sont surestimées. Le produit  $V\eta$  a donc été recalculé à l'aide des viscosités du tableau 10 puis représenté en fonction de  $\Delta T$  (Figure 50b). Néanmoins, l'écart entre les deux droites de régression est toujours présent (mais il n'est plus surcompensé). Le taux de croissance et dissolution de l'olivine lors des migrations ne semble donc avoir aucun lien direct avec la viscosité du liquide piégé.

**Tableau 13.** Viscosité  $\eta$  et coefficient de diffusion du silicium  $D_{Si}$  pour les inclusions basaltiques de La Sommata (Som) et du Piton de la Fournaise (PdF) étudiées par Schiano et al. (2006).  $\eta$  a été calculée à l'aide du modèle de Giordano et al. (2008) et  $D_{Si}$  à l'aide de la relation de Eyring.  $T$  est la température moyenne de migration.

Inclusion	$T$ (°C)	$\eta$ (Pa s)	$D_{Si}$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
Som1	1155	6	$4.9 \cdot 10^{-12}$
Som2	1175	4	$6.4 \cdot 10^{-12}$
Som3	1140	7	$4.1 \cdot 10^{-12}$
Som5	1134	7	$3.7 \cdot 10^{-12}$
Som6	1170	5	$6.0 \cdot 10^{-12}$
PdF1	1190	13	$2.1 \cdot 10^{-12}$
PdF2	1196	12	$2.3 \cdot 10^{-12}$





**Figure 50.** Produit de la vitesse de migration  $V$  par la viscosité  $\eta$  du liquide piégé en fonction du degré de sur-refroidissement  $\Delta T (= \theta L/2)$  pour les inclusions siliceuses des Comores (cette étude) et les inclusions basaltiques de La Sommata et du Piton de la Fournaise (Schiano et al., 2006). Le produit  $V\eta$  a été calculé à partir des viscosités du tableau 9 (a) et du tableau 10 (b).

Dans le cas de la dissolution de cristaux de quartz dans des liquides de composition simplifiée des systèmes CMAS et CAS, Shaw (2004, 2006) a montré que la viscosité du liquide contrôle la vitesse et le mécanisme de dissolution via son effet sur le coefficient de diffusion chimique. En effet, l'auteur suggère que dans les liquides de faible viscosité (où la diffusion chimique est rapide), la dissolution est rapide et contrôlée par les cinétiques d'interface. En revanche, lorsque la viscosité augmente, le coefficient de diffusion chimique diminue et c'est à alors cette dernière qui contrôle la dissolution. Le coefficient de diffusion du silicium  $D_{Si}$  (cation limitant) dans les liquides basaltiques de La Sommata et du Piton de La Fournaise a été calculé à l'aide de la relation de Eyring (Tableau 13), selon la méthode décrite en section 3.3.3.1. Notamment,  $\lambda$  ( $7.18 \times 10^{-10}$  m) a été calculé à partir des  $D_{Si}$  mesurés par Donaldson (1975) dans des basaltes. La gamme de températures de migration des inclusions basaltiques et siliceuses étant similaire (1140-1200°C), la valeur de  $D_{Si}$  dans ces liquides est globalement fixée par celle de la viscosité, c'est-à-dire par la composition du liquide.

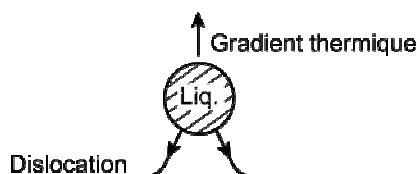
Les  $D_{Si}$  des liquides siliceux sont de trois ordres de grandeur inférieurs aux  $D_{Si}$  des liquides basaltiques. On peut donc envisager que pour ces liquides très visqueux, le processus de migration ne soit plus contrôlé par les cinétiques d'interface mais par la diffusion, expliquant ainsi les faibles vitesses de migration mesurées. Le calcul de  $V_D$  ne permet pas de trancher entre les deux processus. Néanmoins, la forme d'équilibre prise par les inclusions au

cours de la migration, l'absence de gradients de composition à l'intérieur des verres et la dépendance de  $V$  vis-à-vis de  $L$  suggèrent clairement que la vitesse de migration des liquides siliceux est contrôlée par les cinétiques d'interface.

#### 3.3.4.4. Effet des dislocations sur la vitesse de migration

Dans le cas de la migration thermique d'inclusions de Pb liquide dans un alliage Al-Pb solide, McLean et Loveday (1974) ont montré que les plus grosses inclusions ( $> 0.8 \mu\text{m}$ ) migrent à une vitesse indépendante de leur taille, en accord avec un contrôle de la migration par la diffusion. Cependant, les inclusions de taille inférieure à  $0.8 \mu\text{m}$  migrent plus lentement et les inclusions de taille inférieure à  $0.1 \mu\text{m}$  ne migrent pas, impliquant a priori une inhibition de la migration d'origine interfaciale. De même, dans une série de travaux sur la migration thermique d'inclusions de saumures dans des cristaux de KCl, Anthony et Cline (1971) et Cline et Anthony (1972) ont montré que les inclusions migrent à une vitesse proportionnelle à leur longueur (contrôle par les cinétiques d'interface), mais qu'en dessous d'une certaine taille ( $\sim 10\text{-}15 \mu\text{m}$ ), les inclusions ne se déplacent pas.

Doherty et Strutt (1976) ont suggéré que l'immobilité des inclusions de petites tailles est due à une ligne de tension générée par les dislocations intersectant les inclusions. Une inclusion à l'état liquide est supposée attirer les dislocations qui l'entourent en raison de l'énergie de déformation libérée lors de l'intersection d'une dislocation avec une région dont le module de cisaillement est nul. Dans le cas d'une inclusion intersectée par une seule dislocation et soumise à un gradient thermique, les auteurs ont montré qu'après un déplacement d'environ un à deux fois le rayon de l'inclusion, la dislocation exerce à l'arrière de la cavité une tension de sens contraire à la force motrice de la migration ( $\sim$  le gradient thermique) (Figure 51). Selon Doherty et Strutt (1976), cette tension est à l'origine de la diminution de la vitesse de migration avec la taille des inclusions.



**Figure 51.** Schéma illustrant l'inhibition de la migration d'une inclusion liquide soumise à un gradient thermique par une dislocation. Figure modifiée d'après Doherty et Strutt (1976).

Ce modèle prédit également le rayon minimum pour la migration  $r_m$  en assimilant la tension exercée par la dislocation à la force motrice de migration. En considérant un gradient  $\theta$  dans le liquide et une inclusion de diamètre  $2r_m$ , le sur-refroidissement à l'arrière de l'inclusion immobile est :

$$\Delta T = \theta r_m. \quad (47)$$

La force motrice de migration par unité d'aire  $f_A$  (c'est-à-dire le changement d'énergie libre par unité de volume  $\Delta F_v$ ) est alors :

$$f_A = \Delta F_v = \Delta S_v \theta r_m \quad (48)$$

où  $\Delta S_v$  est l'entropie de fusion par unité de volume.

La force par unité d'aire exercée par la dislocation sur l'inclusion est approximativement :

$$f_D = \frac{Gb^2}{\pi r_m^2} \quad (49)$$

où  $G$  est le module de cisaillement du cristal et  $b$  le vecteur de Burger. La combinaison des équations (48) et (49) donne le rayon minimum pour la migration :

$$r_m = \left( \frac{Gb^2}{\pi \Delta S_v \theta} \right)^{1/3}. \quad (50)$$

Il est possible que la tension exercée par les dislocations à l'arrière des inclusions explique les faibles vitesses de migration mesurées pour les inclusions siliceuses. En effet, pour une inclusion de taille importante, la force de tension exercée par une dislocation est négligeable devant la force motrice de migration et la vitesse de migration est alors contrôlée par la diffusion chimique ou la cinétique à l'interface. Or les inclusions siliceuses utilisées pour les expériences de migration sont en moyenne trois fois plus petites que les inclusions basaltiques utilisées par Schiano et al. (2006). Il est donc probable que l'effet retardateur d'une dislocation soit plus important sur une inclusion mantellique en raison de sa petite taille.

Dans le but d'estimer  $r_m$  pour une inclusion magmatique piégée dans un cristal d'olivine (Equation 50), nous avons considéré le gradient thermique moyen lors des expériences de migration effectuées par Schiano et al. (2006) et dans cette étude :  $\theta = 5 \times 10^4$  K.m<sup>-1</sup>. Concernant le module de cisaillement, nous avons utilisé sa valeur à 1150°C (température moyenne de migration), à savoir  $G = 63 \times 10^{10}$  N.m<sup>-2</sup> (Isaak, 1992).  $\Delta S_v$  a été calculé à partir de l'entropie molaire de fusion déterminée précédemment :  $1.48 \times 10^6$  J.m<sup>-3</sup>.K<sup>-1</sup>

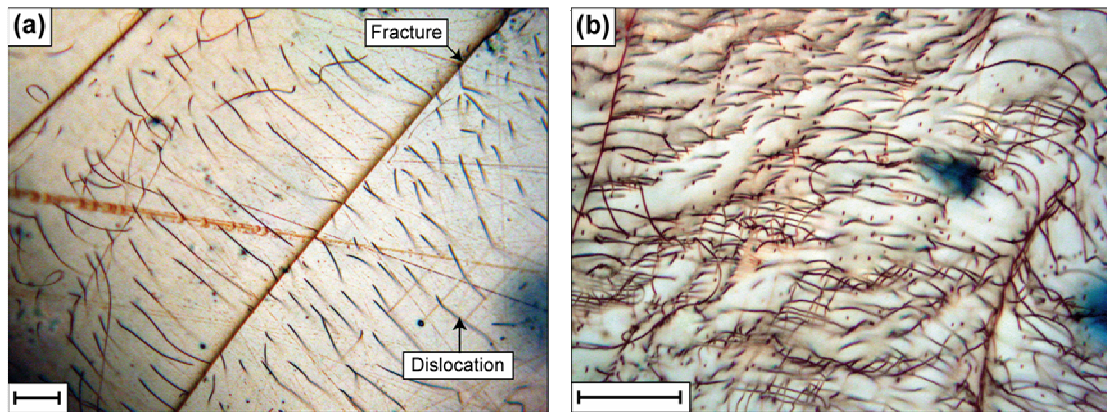
( $\Delta S_V = \Delta S_{Fo_{90}}^0 / V_m$ , avec  $V_m$  le volume molaire de l'olivine :  $4.37 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Enfin, pour  $b$ , nous avons considéré la longueur de la maille élémentaire de l'olivine dans les trois directions cristallographiques a, b et c, soit respectivement 4.78, 10.25 et  $6.3 \times 10^{-10} \text{ m}$ .

Les valeurs de  $r_m$  obtenues sont comprises entre 0.9 et 1.4  $\mu\text{m}$ . La migration d'inclusions magmatiques de taille micrométrique n'ayant jamais été étudiée, il est difficile d'estimer la validité des valeurs calculées. Néanmoins, il est probable que ces valeurs soient sous-estimées. En effet, Doherty et Strutt (1976) ont élaboré leur modèle pour une inclusion intersectée par une seule dislocation. Il est difficile d'estimer le nombre de dislocations nécessaires à l'inhibition de la migration d'une inclusion de taille donnée. Il est cependant prévisible que la vitesse de migration d'une inclusion diminue et donc que la valeur de  $r_m$  augmente avec le nombre de dislocations.

La procédure de décoration des dislocations par oxydation décrite par Kohlstedt et al. (1976) a été appliquée à plusieurs cristaux d'olivines de La Sommata et du xénolithe CLG1. Notamment, les cristaux ont été chauffés durant 55 minutes à  $900^\circ\text{C}$ , à l'air. Après décoration, les dislocations ont été comptées sur des photographies de la surface des cristaux couvrant des superficies comprises entre  $330 \times 250$  et  $130 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Les densités de dislocations estimées pour les olivines mantelliennes des Comores (de  $7 \times 10^{10}$  à  $10^{11} \text{ m}^{-2}$ ) sont de un à deux ordres de grandeur supérieures à celles estimées pour les olivines de La Sommata (de 3 à  $9 \times 10^9 \text{ m}^{-2}$ ) (Figure 52). Contrairement aux cristaux de La Sommata, les cristaux des Comores sont très fréquemment subdivisés en sous-grains séparés par des murs de dislocations. Le comptage des dislocations au niveau des sous-joints de grain étant impossible du fait de leur multitude, nous avons privilégié les surfaces exemptes de sous-joints pour le comptage. Les densités de dislocations mesurées pour les olivines des Comores sont donc sous-estimées.

Ainsi, l'effet des dislocations sur les inclusions semble être un modèle susceptible d'expliquer les faibles vitesses de migration des inclusions siliceuses pour deux raisons. D'une part, les inclusions d'origine mantellique ont des tailles inférieures à celles des inclusions d'origine volcanique : la tension exercée par une dislocation à l'arrière d'une inclusion mantellique sera donc supérieure. D'autre part, le nombre élevé de dislocations dans les olivines mantelliennes comparé aux olivines volcaniques suggère qu'une inclusion de taille donnée sera soumise à une tension supérieure dans un cristal d'origine mantellique. Cependant, selon Doherty et Strutt (1976), la tension exercée par une dislocation n'affecte que l'interface située à l'arrière de l'inclusion. L'interface située à l'avant n'étant soumise à aucune

tension, on s'attend donc à observer une élongation des inclusions dans la direction de migration. Or on observe plutôt un aplatissement des cavités en cours d'expérience (migration M2, figure 37). Par conséquent, s'il y a effectivement un effet des dislocations sur la vitesse de migration des inclusions, il ne permet pas à lui seul d'expliquer les faibles vitesses de migration des inclusions mantelliques.



**Figure 52.** Photographies en lumière transmise de la surface de cristaux d'olivine provenant de La Sommata (a) et du xénolithe mantellique CLG1 (b) après décoration des dislocations par oxydation à haute température. La densité de dislocation est 10 à 100 fois supérieure dans les olivines mantelliques des Comores. La barre d'échelle équivaut à 25  $\mu\text{m}$ .

## 4. Synthèse sur les cinétiques de croissance et dissolution de l'olivine dans les liquides silicatés

---

Dans la continuité de nos travaux sur la migration des liquides siliceux dans les olivines mantelliques, ce cinquième chapitre est dédié à la compréhension que l'on a, à l'heure actuelle, des cinétiques de croissance et dissolution de l'olivine dans les liquides silicatés. Le chapitre est présenté sous la forme d'un article de synthèse en cours de soumission.

### 4.1. Résumé de l'article *Olivine growth and dissolution kinetics in silicate melts: new experimental data and review*

L'article inséré ci-après dresse un bilan des résultats théoriques, analytiques et expérimentaux publiés sur les cinétiques de croissance et dissolution de l'olivine dans les liquides silicatés naturels et synthétiques. Il présente également de nouveaux résultats sur la croissance et la dissolution de l'olivine dans des liquides siliceux, obtenus à partir d'expériences de migration transcristalline d'inclusions magmatiques. Après une évaluation de la validité des résultats publiés, l'ensemble des données sont étudiées en fonction du sur-refroidissement et de la surchauffe afin d'appréhender les taux de croissance et dissolution de l'olivine, déterminer la nature du processus limitant la croissance/dissolution et enfin identifier les facteurs contrôlant la croissance et la dissolution.

Malgré un manque de données évident, l'approche expérimentale semble être la méthode la plus fiable afin d'aborder les phénomènes de croissance et de dissolution de l'olivine. Les résultats publiés sont en accord avec les prédictions théoriques dans le cas où la croissance et la dissolution sont contrôlées par les cinétiques d'interface. Les taux de croissance et de dissolution contrôlés par la diffusion chimique sont en revanche difficiles à

interpréter quand la convection est présente dans le liquide au cours des expériences. L'effet de la pression et de la viscosité sur le taux de croissance et dissolution est encore incertain. La base de données disponible suggère que la nature du processus limitant la croissance et la dissolution est déterminée par des effets combinés de la température, la composition du liquide et le déséquilibre thermique. Enfin, cette étude confirme que la migration transcristalline d'inclusions magmatiques fournit une approche expérimentale efficace afin d'appréhender les cinétiques de croissance et dissolution dans des conditions de faible déséquilibre, similaires à celles qui prévalent fréquemment dans la nature.

## **4.2. Article (en cours de soumission)**

## **Olivine growth and dissolution kinetics in silicate melts: new experimental data and review**

Yann Sonzogni, Ariel Provost, Pierre Schiano

*Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont Université, BP 10448, Université Blaise Pascal, CNRS, IRD, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand Cedex, France*

### **Abstract**

This paper presents an overview of published theoretical, analytical, and experimental results on the growth and dissolution kinetics of olivine in synthetic and natural silicate melts. We also present new data on olivine growth and dissolution in silica-rich melt, obtained from melt migration experiments. The whole dataset is evaluated and discussed as a function of undercooling and overheating to address olivine growth and dissolution rates, the nature of the rate-controlling process, and factors controlling growth and dissolution.

Despite the paucity of data, the experimental approach appears to be the most reliable method to tackle the question of olivine growth and dissolution. Results fit theoretical predictions quite properly in the case of interface-controlled growth and dissolution. Diffusive growth and dissolution data are more difficult to interpret when convection is present in the melt during experiments. The effect of pressure and melt viscosity on olivine growth and dissolution rates is still unclear. Data suggest that the rate-controlling mechanism depends on the combined effect of temperature, melt composition, and thermal disequilibrium. Finally, this study shows that melt migration experiments are a convenient way to quantify crystal growth and dissolution kinetics in the low disequilibrium conditions that often prevail in nature.

**Keywords :** *Olivine, Crystal growth and dissolution, Interface kinetics, Chemical diffusion*



## 1. Introduction

Deciphering the kinetics of crystal growth and dissolution in silicate melts is essential in igneous petrology. In particular, knowledge of how crystals dissolve in a melt is essential for understanding fundamental magmatic processes such as the partial melting of mantle and crustal rocks and magma mixing and contamination. On the other hand, the modelling of magma chamber evolution and the interpretation of eruption dynamics, lava flow rheology, and textural and chemical features of igneous rocks requires comprehension of crystal nucleation and growth. A considerable amount of theoretical and experimental studies have been carried out on crystal growth and dissolution phenomena. For reviews of the theoretical background of crystal growth, much of which can also be applied to crystal dissolution, see Kirkpatrick (1975, 1981), Dowty (1980), and Baronnet (1984). In the last three decades, much has been learned on crystal growth and dissolution by studying reaction kinetics in the laboratory. Issues of interest include growth and dissolution rates, the nature of the rate-controlling process, and factors controlling nucleation, growth and dissolution.

Olivine is a primary phase in a large variety of igneous processes. It is commonly the first phase crystallizing in a magma chamber and is therefore widespread in mafic and ultramafic magmas. Its prevalence in the earth's oceanic crust and mantle also makes olivine an important source of contamination of magmas once they have left their source region. While olivine dissolution in silicate melts has been studied extensively (Kutolin and Agafonov, 1978; Scarfe et al., 1980; Kuo, 1982; Donaldson 1985, 1990; Kuo and Kirkpatrick, 1985*a*; Thornber and Huebner, 1985; Brearley and Scarfe, 1986; Zhang et al., 1989; Chen and Zhang, 2008), growth data are rather sparse (Kirkpatrick and Kuo, 1981; Donaldson, 1975; Armienti et al., 1991; Zieg and Lofgren, 2006). Almost all dissolution data were produced experimentally, using the classical approach which consists in letting a crystal dissolve in an overheated melt. Growth data were obtained experimentally (i.e., by letting a melt crystallise), from compositional gradients measured around natural crystals, and by crystal size distribution (CSD) measurements in natural samples. Recently, several authors showed that melt inclusions trapped in crystals provide an original experimental tool to approach the kinetics of crystal growth and dissolution (Jambon et al., 1992; Schiano et al., 2006). Notably, Jambon et al. (1992) used plagioclase-hosted melt inclusions as a crystallization environment to acquire olivine growth rates. Schiano et al. (2006) extracted a kinetic law for olivine

growth and dissolution from the thermal migration of olivine-hosted melt inclusions through their host.

Various chemical and physical parameters controlling or potentially controlling olivine growth and dissolution have been investigated in previous studies, mainly temperature, pressure, and crystal and melt compositions. Related parameters are convection features, cation diffusivities in the melt, liquidus phase relationships, and melt viscosity. Study after study, a significant database on olivine growth and dissolution kinetics has thus been built; however, systematic comparisons of available data are few (Kuo and Kirkpatrick 1985*b*; Brearley and Scarfe, 1986; Edwards and Russell, 1994, 1996).

The purposes of this paper are 1) to report further data on the growth and dissolution of olivine in SiO<sub>2</sub>-rich melts, and 2) to review, evaluate, and compare the published results for olivine growth and dissolution in both natural and synthetic liquids. First, crystal growth and dissolution theory is reviewed. We then summarize the different analytical and experimental methods used by previous authors to get growth and dissolution data, and the results associated with each method. Our data obtained from the transcrystalline migration of siliceous inclusions trapped in olivines from mantle xenoliths are also submitted. Finally, we evaluate the consistency of the whole database and explore the results as a function of overheating and undercooling.

## **2. Theoretical background**

Crystal growth and dissolution being governed by the same processes, we discuss only the growth case. Three processes concur in the growth of a crystal from a melt: 1) interface reaction, the attachment of atoms at the crystal/melt interface, 2) chemical diffusion, the transport of atoms to and from the interface, and 3) thermal diffusion, the removal of the latent heat of crystallization away from the interface. Because these processes act in series, the rate-limiting process is the slowest. Unless the crystal grows from a melt with the very same composition, heat flow may be dismissed as thermal diffusivities of silicate melts ( $10^{-7}$  to  $10^{-6}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) are several orders of magnitude larger than diffusion coefficients ( $10^{-19}$  to  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>). Thus, growth is governed by either material transport or reaction at the crystal/melt interface.

### 2.1. Interface- vs. diffusion-controlled growth

During growth atoms are attached onto the crystal surface from the melt and melt composition at the interface is modified. Then compositional gradients develop in the melt and diffusive mass transport occurs. We first consider the growth of a stoichiometric crystal that crystallizes from a complex melt (Figure 1). Growth rate and interface melt composition are governed on one hand by the Noyes-Nernst equation (i.e., the matter conservation equation at the interface):

$$V (C_S - C_0) = D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (1)$$

where  $V$  is the crystal growth rate,  $D$  the diffusion coefficient of the slowest species in the melt,  $C_S$  the concentration in the crystal ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),  $C_0$  the concentration in the bulk melt,  $(\partial C / \partial x)$  the concentration gradient, and  $x$  the distance in the melt away from the growing interface, and on the other hand by interface kinetics:

$$V = f(\Delta\mu) \quad (2)$$

with

$$\Delta\mu = \mu_M(T, P, C_0) - \mu_S^0(T, P) \quad (3)$$

where  $\Delta\mu$  is the driving force for growth ( $= 0$  when  $C_0 \approx C_{eq}$ ),  $\mu_M$  the chemical potential of the melt component with the same stoichiometry as the growing crystal,  $\mu_S^0$  the molar free enthalpy of the growing crystal,  $T$  the temperature,  $P$  the pressure, and function  $f$  depends on the dominant interface mechanism (see following section). Equations (1) and (2) thus depend on  $V$  and  $C_0$  with:

$$C_{eq} < C_0 < C_\infty \quad (4)$$

where  $C_{eq}$  is the equilibrium concentration (of the slowest species) in the interface melt at the growth temperature, and  $C_\infty$  the concentration in the bulk melt (i.e., far from the interface).

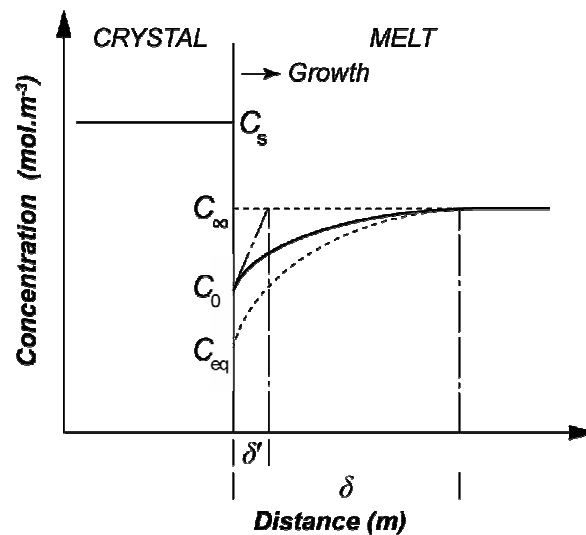
Two end-member cases appear. If diffusion in the melt is sufficiently efficient, compositional gradients in the melt are almost suppressed (i.e.,  $C_0 \approx C_\infty$ ). Then, the rate-limiting process is interface reactions and  $V = V_K$  with:

$$V_K = f(C_S - C_\infty) \quad (5)$$

If interface reactions are more efficient than diffusion the driving force  $\Delta\mu$  is almost suppressed (i.e.,  $C_0 \approx C_{eq}$ ), and concentration gradients build up in the melt around the crystal. In this case, diffusion becomes the rate-controlling process. A boundary layer of thickness  $\delta$  forms at the interface and  $V = V_D$  with:

$$V_D = \frac{D}{C_S - C_{eq}} \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (6)$$

If the crystal is a solid solution, there are as many equations (1) as chemical components in the melt but the same end-member cases apply.



**Figure 1.** Sketch showing the concentration profile for an compatible chemical species in front of an advancing interface during growth of a crystal. For interface-controlled growth, the interface melt concentration  $C_0$  remains near the bulk concentration  $C_\infty$ , while for diffusion-controlled growth,  $C_0$  approaches the equilibrium concentration at the growth temperature  $C_{eq}$ . Also shown the thickness of the boundary layer  $\delta$  and effective boundary layer  $\delta'$ .  $C_s$ : crystal concentration.

Interfacial processes are expected to be rate controlling at small undercooling (for example, during congruent crystallization) because the growth rate is small and diffusion can take pace with growth. With increasing undercooling, the growth rate increases and crystal growth becomes diffusion controlled. This occurs when a crystal grows from a melt that is different from its own composition, under conditions of large disequilibrium. Nevertheless, no sharp transition between interface and diffusion controlled growth with increasing undercooling can be drawn.

## 2.2. Interface-controlled growth

The rate of growth is the difference between the flux of atoms impinging and leaving the crystal/melt interface and can be expressed as (e.g., Kirkpatrick, 1981):

$$V = \varphi a_0 v \exp(-\Delta G_a / RT) [1 - \exp(-\Delta G_c / RT)] \quad (7)$$

where  $\varphi$  is the fraction of sites available for attachment of atoms,  $a_0$  is the spacing between subsequent layers of the crystal,  $\Delta G_a$  and  $v$  are the activation energy for attachment and vibrational frequency of the activated atoms,  $\Delta G_c$  is the free-energy difference between crystal and melt,  $R$  is the gas constant, and  $T$  is the interface temperature. For crystal dissolution  $\Delta G_c$  is negative and the dissolution rate is  $-V$ . In equation (7)  $T$  and  $\Delta G_c$  are those of the melt in the immediate vicinity of the interface. The specificity of interface-controlled growth is that this melt is the same as the bulk melt.

Three main kinds of interface-controlled growth are distinguished depending on the structure of the crystal/melt interface and the nature of the growth mechanism: continuous growth, surface nucleation, and spiral growth (for reviews on crystal growth mechanisms, see Kirkpatrick 1981; Baronnet 1984; Lasaga 1998). These three mechanisms acting in parallel, the dominant one is the most rapid. Continuous growth involves a rough interface and dominates when the atoms can attach onto the crystal at essentially any site. Surface nucleation is one type of layer growth. It results in flat interfaces limited by steps where the atoms can attach to the growing surface. The generation of a new layer requires the nucleation of a growth island on top of the former surface and its lateral spreading over the surface as atoms attach to its edge. Spiral growth is the second type of layer growth. It is related to the emergence on the growing surface of a screw dislocation, which creates a winding of the same growth step around the dislocation core on the surface, forming a spiral step.

The growth mechanism can be identified by expressing the product of the growth rate (7) by the viscosity of the melt. Introducing a constant equivalent to a coefficient diffusion  $D$ :

$$D \approx a_0^2 v \exp(-\Delta G_a / RT) \quad (8)$$

and assuming that  $D$  can be written from the Stokes-Einstein relationship as:

$$D = kT / 3\pi a_0 \eta \quad (9)$$

where  $k$  is the Boltzmann's constant and  $\eta$  is the viscosity of the melt, equation (7) can be written as:

$$V = \frac{\varphi k T}{3 \pi a_0^2 \eta} [(1 - \exp(-\Delta G_c / RT))] \quad (10)$$

At the liquidus temperature  $T_L$ , we have:

$$\Delta H_c = T_L \Delta S_c \quad (11)$$

with  $\Delta H_c$  and  $\Delta S_c$ , the latent heat and entropy of crystallisation, respectively.

Assuming that  $\Delta H_c$  and  $\Delta S_c$  vary little with  $T$  in a moderate undercooling range, then:

$$\Delta G_c = \Delta H_c \Delta T / T_L \quad (12)$$

where  $\Delta T = T_L - T$  is the undercooling. For many materials:

$$\Delta H_c \Delta T / T_L \ll RT \quad (13)$$

at small  $\Delta T$ , and equation (10) can be expressed as:

$$V \approx \varphi (k / 3 \pi a_0^2 \eta) \Delta H_c \Delta T / RT_L \quad (14)$$

For growth by a continuous mechanism,  $\varphi$  is independent of  $\Delta T$  and roughly equal to unity (Frenkel, 1932). Therefore, equation (14) can be written:

$$V \eta = K_c \Delta T \quad (15)$$

where  $K_c$  is a constant.

In the case where growth is controlled by surface nucleation, the reduced growth rate is (Uhlmann, 1971):

$$V \eta = K_{sn} \exp(-B / T \Delta T) \quad (16)$$

with  $K_{sn}$  and  $B$  constants.

In the screw dislocation model, the fraction of sites available for attachment of growth units is (Uhlmann, 1971):

$$\varphi = \Delta T / 2 \pi T_L \quad (17)$$

Substituting equation (17) in equation (14) gives:

$$V = (k / 6\pi^2 a_0^2 \eta) \Delta H_c (\Delta T)^2 / RT_L^2 \quad (18)$$

which can be written:

$$V\eta = K_d (\Delta T)^2 \quad (19)$$

with  $K_d$  a constant. It thus appears that the variation of  $V\eta$  as a function of  $\Delta T$  is indicative of the growth mechanism. For growth controlled by continuous and screw-dislocation mechanisms,  $V\eta$  is proportional to  $\Delta T$  (Equation 15) and  $(\Delta T)^2$  (Equation 19), respectively. For the surface nucleation model,  $\ln(V\eta)$  is linearly related to  $1/T\Delta T$  (Equation 16).

### 2.3. Diffusion-controlled growth

Under conditions of diffusion-controlled growth, concentration gradients set up in the melt, in front of the interface. From the Noyes-Nernst equation, the growth rate can be described as:

$$V (\vec{C}_s - \vec{C}_0) = [D] \left. \frac{\partial \vec{C}}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (20)$$

where  $[D]$  is the matrix of diffusion coefficients and  $\vec{C}$  a column matrix whose components are chemical species. For the sake of simplicity, we consider the bulk melt as a binary mixture of dissolved crystal and a melt "free of crystal component" (see discussion in Schiano et al., 2006). Then, equation (20) becomes:

$$V (C_s - C_0) = D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (21)$$

where  $C$  refers to the concentration of the crystal component. Because  $\delta$  is difficult to measure accurately from composition profiles, an effective boundary layer thickness  $\delta'$  is defined as (Figure 1):

$$\delta' = \frac{(C_\infty - C_0)}{\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}} \quad (22)$$

Combining equations (21) and (22) thus give:

$$V = \frac{D (C_{\infty} - C_0)}{\delta' (C_s - C_0)}. \quad (23)$$

Equation (23) shows that if the diffusivity and the concentration differences are fixed,  $V$  only depends on  $\delta'$ . Therefore, various rate-controlling processes in diffusion-controlled dissolution can be distinguished in terms of the effective boundary layer thickness.

Under pure volume diffusion growth, the boundary layer becomes thicker as diffusion proceeds. In this case, the diffusion equation for crystal growth can be written as:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + V(t) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (24a)$$

with the initial condition:

$$C|_{t=0} = C_{\infty}, \quad x > 0 \quad (24b)$$

boundary condition 1:

$$\text{at } x = \infty: \quad C|_{x=\infty} = C_{\infty}, \quad t > 0 \quad (24c)$$

boundary condition 2:

$$\text{at } x = 0: \quad D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} - V(C_s - C_0) = 0, \quad t > 0 \quad (24d)$$

where  $t$  is time. Note that equations (24) assume that the variation in composition is one-dimensional. It also ignores the effect of multicomponent diffusion and assumes a constant  $D$ .

The initial condition means that the melt is initially homogeneous. Boundary condition 1 states that the composition of the melt far away from the interface is unchanged over the duration of the growth process. Boundary condition 2 is the Noyes-Nernst equation (Equation 21).

In purely diffusion-controlled growth, we have (Crank, 1975):

$$V = \alpha \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (25)$$



with parameter  $\alpha$  a constant defined by:

$$\sqrt{\pi}\alpha e^{\alpha^2} \operatorname{erfc}(-\alpha) = (C_0 - C_\infty)/(C_0 - C_s) \quad (26)$$

Substituting equation (25) in equation (24a), the solution for melt composition is:

$$\frac{C - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \alpha\right) / \operatorname{erfc}(-\alpha) \quad (27)$$

From equations (25) and (27), it appears that growth cannot reach a steady state and that the decrease in growth rate is due to the progressive thickening of the boundary layer.

Steady-state growth can be reached when growth is affected by both diffusion and convection, because the chemical boundary layer is periodically replaced with fresh bulk melt, or attains a constant thickness. Two types of convection relevant to crystal growth can be distinguished: natural convection and forced convection. In natural convection, the interface melt separates from the interface when it has attained some critical thickness, and sinks or rises through the bulk melt due to their density difference. Forced convection refers to melt renewal, beyond a fluids dynamical boundary layer of constant thickness, as the crystal moves relative to the bulk melt. From equation (25), it appears that the growth rate depends on  $D^{1/2}$  in the case of purely diffusion controlled growth. Kuo and Kirkpatrick (1985a) showed that the dissolution rates are proportional to  $D^{3/4}$  for natural convection and on  $D^{2/3}$  for forced convection. This suggests that the rate-controlling process may be determined by looking at the relationship between dissolution rates and diffusion coefficients.

No satisfactory expression of growth rate is available for combined diffusion-interface controlled processes. Lasaga (1982) reported a significant progress toward a solution. A reaction-diffusion equation that treats interface and diffusion in the melt simultaneously was developed and numerically solved by Zhang et al. (1989) to ascertain the condition under which one or the other of the two processes controls the growth rate.

#### 2.4. Determination of the rate-controlling process from experimental data

The following is a basic guide for the interpretation of growth (or dissolution) experimental data. Interface-controlled growth is characterised by a constant growth rate and the virtual absence of composition gradients in the melt adjacent to the growing crystal. If

growth is limited by diffusion without convection, the growth rate should be inversely proportional to the square root of time and the concentration profiles extend into the melt according to the square root of run duration. For convective growth, the growth rate is time independent but gradients should exist at the crystal/melt interface. However, their thickness would be approximately constant with time.

### **3. Results**

In the last decades, numerous theoretical and/or experimental studies have been managed to obtain quantitative information on the kinetics of dissolution and crystallization of olivine in silicate melts. However, because of experimental difficulties, data are much less abundant for growth than for dissolution.

#### **3.1. Dissolution data**

Classical dissolution experiments consist in letting a crystal of known dimensions dissolve in a silicate melt maintained at superliquidus temperature for a known period of time (Kuo and Kirkpatrick, 1985*a*; Donaldson, 1985, 1990; Thornber and Huebner, 1985; Brearley and Scarfe, 1986; Zhang et al., 1989; Chen and Zhang, 2008). Experimental reagents are either synthetic or natural. Olivines are ground into spheres or cut into plates of known crystallographic orientation. In most cases, olivine crystals are randomly placed in the glass and the assemblage is heated up to the desired temperature. More stringent procedures were also tested (Kuo and Kirkpatrick, 1985*a*; Chen and Zhang, 2008). Both the dissolution rate and the rate-controlling process can be extracted from these experiments; the former is calculated from the change of crystal sizes with run duration. The latter is identified from the evolution of the dissolution rate with time and the composition of the crystal/melt interface (see section 2.4).

In the first studies, olivine dissolution was only achieved in simplified systems (e.g., Kuo and Kirkpatrick, 1985*a*) or in basalts (e.g., Donaldson, 1985, 1990; Thornber and Huebner, 1985), and at 1-atm. All authors found that the dissolution rate of olivine in such liquids is independent of crystallographic orientation and independent of time for a given

value of overheating ( $\Delta T = T - T_L$ ). They also showed that the dissolution rate increases rapidly with increasing temperature. In the 10-100 K overheating range, it appears that differences in olivine composition only induce small differences in the values of olivine resorption rates for crystals dissolving in the same melt composition at the same value of overheating (Donaldson 1985, 1990).

Despite the overall consistency of these results, dissolution rates obtained in liquids of similar composition at similar values of overheating vary significantly from one study to the other. Donaldson (1985) reported olivine dissolution rates of 3 and 7 nm.s<sup>-1</sup> in a tholeiitic basalt at 12 and 42 K overheating respectively, whereas rates measured by Thornber and Huebner (1985) in a lunar basalt range from 0.1 to 2 nm.s<sup>-1</sup> at overheating from 16 to 48 K. In addition, Thornber and Huebner (1985) reported consistently higher rates in the same but silica-enriched lunar basalt (52 wt% SiO<sub>2</sub>). Nevertheless, the dissolution rates they reported for both liquids are amongst the slowest of any rates reported in the literature for dissolution of olivine in a basaltic melt. Also note that resorption rates obtained for simplified systems are high compared to natural systems: Kuo and Kirkpatrick (1985a) reported rates from 62 to 266 nm.s<sup>-1</sup> at overheating from 8 to 44 K for dissolution of pure forsterite in an Al-free basalt synthesized in the system diopside-forsterite-silica.

The nature of the rate-limiting mechanism is open to speculation. Some workers have suggested that the dissolution rate is limited by steady-state transport conditions involving both diffusion and convection of melt components (Kuo and Kirkpatrick, 1985a; Donaldson, 1985, 1990). Other workers suggested that dissolution rate is limited by surface reactions (Thornber and Huebner, 1985).

The effect of pressure on the dissolution rate of natural olivine has been tested in natural alkali basalt at 5, 12 and 30 kbar (Brearley and Scarfe, 1986). At each pressure, dissolution rate is time-independent and a steady-state is achieved. The authors showed that at low pressure, where olivine is the liquidus phase of basalt, olivine has the slowest dissolution rate and pyroxenes dissolve at a faster rate. However, at 12 and 30 kbar, clinopyroxene is the liquidus phase and is less unstable than olivine, orthopyroxene and garnet. The authors then suggested that the ability of a mineral to dissolve at each pressure is governed by the liquidus phase relationships of the melt which themselves may be related to the structure of the melt.

All above experimental studies, with the exception of Thornber and Huebner (1985), have examined crystal dissolution while convection operated in the melt. However, as pointed

out by Zhang et al. (1989), the application of measured dissolution rate is limited to natural systems of similar convection regimes. Experiments of non-convective olivine dissolution were managed in natural andesite at pressure of 5 and 15 kbar (Zhang et al., 1989), and in natural basaltic melt at 0.47, 0.94, and 1.42 kbar (Chen and Zhang, 2008). The starting crystals were ground into cylinders to the exact diameter of the experimental charge so that they remained fixed and glass was placed above olivine to suppress convection, because the melt produced by olivine dissolution is denser than the initial melt. The authors showed that at specific overheating and pressure, the interface melt composition reaches a near-saturation composition in a few seconds. Hence, diffusion, not interface reaction, may be the rate-controlling step for non-convective olivine dissolution. Unlike previous studies, dissolution rates in these experiments decrease with time at given overheating and pressure. For given values of overheating and run duration, increasing pressure causes rates to increase. As an example, dissolution rates calculated from Chen and Zhang (2008) data at 30 K overheating and about 720 s run duration are 18 and 62 nm.s<sup>-1</sup> at 0.47 and 1.42 kbar, respectively. Although temperature and pressure clearly influence dissolution, Zhang et al. (1989) noted that the chemical difference between melt and the dissolving mineral may be the major factor that influences reaction rates.

To date, studies of olivine dissolution in silicate melts have mostly used basic melt. Yet Donaldson (1990) produced a few data that allow to assess the role of melt composition and viscosity. He confirmed that dissolution in low-viscosity basalt is time-independent and appears to be controlled by diffusion under conditions of compositional convection. However, in more viscous melt the behavior changes. The resorption rate of olivine in andesite is inversely proportional to the square root of time for short durations but in longer experiments the dissolution rate is constant indicating that an activation time is needed before convection can occur. Olivine dissolution depth in very viscous rhyolite is proportional to the square root of time for all run durations and therefore appears to be wholly controlled by diffusion.

### **3.2. Growth data**

The classical access to crystallization kinetics consists in letting a melt crystallize and after a specific time measuring the largest crystals that have nucleated at the onset of experiment. The melt is either cooled at constant cooling rate or temperature is dropped to

some constant value almost instantaneously. Such experimental procedure involves two severe limitations; first, growth measurements are only feasible at relatively large undercoolings, in a temperature range where nucleation operates significantly. Moreover growth experiments have always been run in synthetic melts, making application of measured growth to natural systems difficult.

Some kinetic data are available for quartz, plagioclase, alkali-feldspar and diopside (e.g., Kirkpatrick, 1974; Kirkpatrick et al., 1976; Fenn, 1977; Swanson, 1977; Tsuchiyama and Takahashi, 1983) but surprisingly few authors studied olivine. Furthermore, most olivine-growth experimental studies have been concerned with textural relations rather than nucleation and growth kinetics (e.g., Donaldson et al., 1975; Donaldson, 1976; Faure and Schiano, 2005). The only cooling experiments allowing olivine-growth rate calculations were managed in a synthetic diopside melt crystallizing forsterite first, using constant cooling rates of 10 to 300 K.hr<sup>-1</sup> (Kirkpatrick and Kuo, 1981). At each cooling rate, run duration varied so that several values of undercooling were investigated. The overall undercooling range was 140-239 K. As indicated by the authors, neither crystal sizes nor the number of crystals increased consistently enough to derive accurate nucleation and growth rates. The latter are of the order of 10<sup>2</sup> nm.s<sup>-1</sup> for the fastest cooling rates and 10 nm.s<sup>-1</sup> for the slowest. Very roughly, growth rates increase with increasing undercooling. However, the highest (514 nm.s<sup>-1</sup>) and lowest (12 nm.s<sup>-1</sup>) rates do not correspond to the highest and lowest values of undercooling. Based on forsterite morphology, the authors suggested that olivine grows by a layer spreading mechanism and that significant super-saturation at the interface is necessary to drive crystal growth.

Growth rates can also be approached from compositional gradients measured around naturally grown crystals (Bottinga et al., 1966; Donaldson, 1975), if the diffusion coefficients in the melt are known. Computed growth rates for magnesian olivines in an ocean tholeiite range from 2 to 6 nm.s<sup>-1</sup> at 1170°C (Donaldson, 1975). The crystals had grown at an unknown value of undercooling, but in view of the hopper shape of the crystals, the author suggested that undercooling was probably several tens of degrees. In addition, the dissolution rates measured in a natural tholeiitic basalt are of 3 and 7 nm.s<sup>-1</sup> at 12 and 52 K overheating, respectively (Donaldson, 1985). Thus, olivine growth and dissolution rates appear to be rather similar in magnitude. Although the computational approach is efficient in providing growth rates, such data are rather uncommon as they can be obtained only on naturally quenched systems and are not relevant for the more usual slow cooling environments.

A third approach to the study of crystallization kinetics has been to relate the textures of volcanic rocks to the nucleation and growth rates of the crystals that they contain. This empirical-statistical approach, the crystal size distribution (CSD) theory, was developed by Randolph and Larson (1971) and utilized in a geological context by Marsh (1988) and Cashman and Marsh (1988). Briefly, nucleation and growth rates are calculated from the crystal population density (i.e., number of crystals in a given size class per unit volume), itself computed from the textural analysis of bidimensional images of rocks in thin section. The growth rate is considered as constant, which should not be the case if growth is diffusion-controlled. The CSD approach can be applied to both natural and experimental samples. However for natural samples, the value of the undercooling at which growth occurred is unknown and the residence time of the crystal in the system (i.e., the mean growth time) which is needed for the rate calculations, must be estimated. Nevertheless, the major limitation of the CSD theory is that growth rates are determined for peculiar conditions. Then, the data are difficult to apply to different growth circumstances and a more general approach is desirable.

CSD-derived growth rate for olivine in four basaltic lavas from Lanzarote is about  $3 \text{ nm.s}^{-1}$  for an estimated undercooling of 30 K (Armienti et al., 1991). This growth rate is in agreement with the estimation of Donaldson (1975) in a similar liquid and at similar undercooling. The CSD theory applied to experiments involving subliquidus melting of an olivine-glass mixture followed by cooling at a constant rate of  $92 \text{ K.hr}^{-1}$  provided average growth rates of 0.6 and  $20 \text{ nm.s}^{-1}$  for small euhedral and large skeletal crystals, respectively (Zieg and Lofgren, 2006). The total range of undercooling investigated is from 35 to 374 K. Oddly enough, in this study, growth rates were uniform whatever the undercooling.

In the last decades, several authors used glass inclusions in crystals as crystallization environments (e.g., Barrabé and Deisha, 1956, 1957; Clocchiatti and Massare, 1985; Jambon et al., 1992). This approach is based on the observation that crystals can grow and melt reversibly in inclusions when temperature is varied. A great advantage of inclusions is that they are close to natural growth environments as both trapped melt and growing crystals are natural. Moreover, contrary to classical growth experiments, the change in melt composition results only from crystallization and not from reaction with crucible (Donaldson, 1979) or gas flow-induced volatilisation (Benhamou, 1978). Thanks to the transparency of the host mineral, inclusions can be observed directly under the microscope. Then by measuring the size variation of a specific crystal with time, one can obtain the instantaneous growth (or

dissolution) rate and its variation with time. This is quite different from blind growth experiments where: 1) only end products are considered; 2) assumptions about the interplay of nucleation and growth are required; and 3) a constant growth rate is assumed.

Olivine growth rates have been determined in basaltic glass inclusions trapped in plagioclase phenocrysts (Jambon et al., 1992). During the increase in temperature, the trapped glass devitrifies into a multitude of microcrystals. This happens at  $\sim 850^{\circ}\text{C}$ , just above the transition temperature of the glassy basalt. When increasing the temperature further, the inclusions start melting progressively. The goal is to keep a single crystal as a nucleus, as small as possible. Then, a specific undercooling is instantaneously applied. By observing the overgrowth of a crystal already present, nucleation is circumvented in these experiments. The other consequence is that growth rates are measured at undercooling as low as  $15^{\circ}\text{C}$ . The authors showed that rates depend on the crystallographic direction, vary with the growth process (planar or dendritic) and increase with increasing degree of undercooling. In the beginning of experiments, growth rates are constant with time but after some growth, the rates decrease. This was interpreted as resulting from decrease in the degree of supercooling as melt composition evolves, and not from control by diffusion. This was confirmed by the absence of compositional gradients around crystals. Measured growth rates range from  $0.08$  to  $660 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  at  $15$  to  $150 \text{ K}$  undercooling, respectively. These rates are of the same order of magnitude as rates computed from Donaldson (1975) and Armienti et al. (1991) at equivalent undercooling and liquid composition.

### **3.3. Transcrystalline melt migration data**

Melt inclusions subjected to an imposed thermal gradient provide a direct access to the host crystal growth/dissolution kinetics and allow to quantify the kinetic laws at very low under/overcoolings, i.e., from degrees to fractions of a degree (Schiano et al., 2006). Basaltic melt inclusions trapped in olivine crystals migrate at constant speeds and without chemical modification of the trapped melt or host crystal. The thermodynamic analysis of these experiments demonstrated that melt migration proceeds by progressive dissolution and recrystallization of the host mineral controlled by interface kinetics with no interference of chemical diffusion. Migration rates vary from  $0.3$  to  $3.2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  in a gradient range from  $0.03$  to  $0.06 \text{ K}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ . Given that no chemical modification was observed, inclusion volume is left

constant throughout migration, showing that dissolution and crystallization rate are equal. Furthermore, migration rates obtained for different inclusions with different experimental conditions support the kinetic law  $V=k\theta L$  (with  $V$  the migration rate,  $\theta$  the gradient,  $L$  the inclusion length and  $k$  a kinetic constant), which points to a continuous growth mechanism at the interface. For basaltic melt  $k \approx 0.5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Here, undercooling at the cold end of an inclusion (or overheating at hot front) is defined by  $\theta L/2$ . Growth and dissolution rates show a linear dependence on undercooling/overheating, ranging from 3.4 down to 0.5 K. Experimental results are easily applicable to the even weaker disequilibria that may apply in natural conditions, because at lower disequilibrium interface kinetics (not diffusion) are expected to be the rate-limiting process and continuous attachment and detachment is expected to be the growth mechanism.

Here, we report the results of migration experiments that we performed on olivine-hosted  $\text{SiO}_2$ -rich inclusions resulting from the near-solidus partial melting of fertile peridotite (e.g., Schiano et al., 1998). Migration process in such liquids is interface-controlled too, and obeys a similar kinetic law. However, growth/dissolution rates are considerably lower than in basaltic melt; they varied from 0.008 to 0.06  $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$  under gradients from 0.02 to 0.10  $\text{K}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ . It results that the kinetic constant is 0.015  $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , about 30 times lower than for olivine growth in basalt.

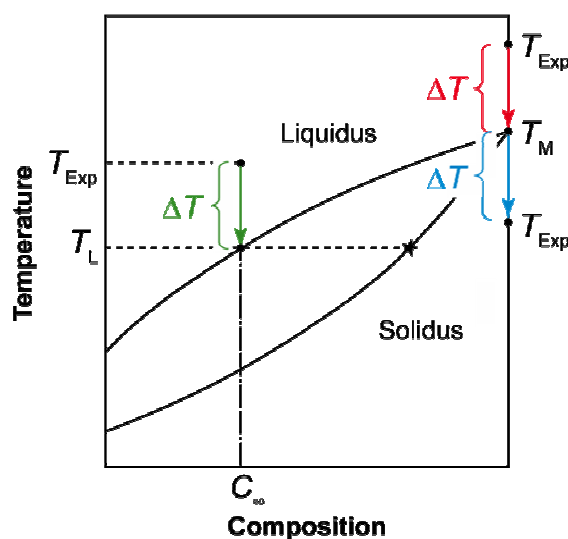
## 4. Discussion

### 4.1. Definition of overheating and undercooling

Departure from equilibrium in growth and dissolution experiments is measured by the overheating/undercooling  $\Delta T$  undergone by the melt. When the growing/dissolving crystal is a pure substance or an end member of a solid solution,  $\Delta T$  can be characterised unambiguously. Notably, the overheating is defined by  $\Delta T_{EM1} = T_{Exp} - T_M$  and the undercooling by  $\Delta T_{EM2} = T_M - T_{Exp}$ , where  $T_M$  is the melting point and  $T_{Exp}$  the experiment temperature (Figure 2). In cases involving solid solutions, the definition of  $\Delta T$  can be more or less problematic depending on the type of experiment. For growth experiments from a melt initially free of crystals, undercooling is easily defined by  $\Delta T_{SS1} = T_L - T_{Exp}$ , where  $T_L$  is the



liquidus temperature of the melt. However, in the case of growth experiments from a melt containing some crystals,  $\Delta T_{SS1}$  is suitable only if the crystals are in equilibrium with the crystallizing melt i.e., if the growing mineral is the liquidus phase and has the corresponding solidus composition. Indeed, one cannot quantify the disequilibrium of a system whose components cannot be in equilibrium. The same reasoning applies to dissolution experiments; the overheating  $\Delta T_{SS2} = T_{Exp} - T_L$  only applies if the dissolving crystal is the liquidus phase of the melt.



**Figure 2.** Definition of overheating and undercooling  $\Delta T$  during crystal growth and dissolution experiments illustrated in a binary system. In cases involving end-members,  $\Delta T$  is defined unambiguously whether it is a growth experiment (red) or a dissolution experiment (blue). For dissolution experiments involving solid-solutions (green), the undercooling can be quantified only if the dissolving crystal has the composition of the liquidus phase (star). For all other olivine compositions,  $\Delta T$  can not be defined properly.  $T_{Exp}$  is the experimental temperature,  $T_M$  is the melting temperature of the end member,  $T_L$  is the liquidus temperature, and  $C_\infty$  is the bulk melt composition.

Most olivine growth experiments have been performed in melts initially free from crystals (e.g., Kirkpatrick and Kuo, 1981). As an exception, Jambon et al. (1992) studied olivine growth rates from nuclei formed inside glass inclusions during prior heating (see section 3.2). These nuclei are thus in equilibrium with the trapped melt so the use of  $\Delta T_{SS1}$  is appropriate to describe the disequilibrium in these growth experiments. On the contrary, none of the dissolution experiments has been performed with olivine crystals in potential equilibrium with the investigated melt. In some studies, olivine was not the liquidus phase (Kirkpatrick, 1985a; Brearley and Scarfe, 1986; Chen and Zhang, 2008); in others it was but crystal composition was not that expected at the liquidus temperature (Donaldson, 1985;

Thornber and Huebner, 1986; Brearley and Scarfe, 1986; Chen and Zhang, 2008). Thus, the real disequilibrium can not be quantified unequivocally in these experiments. Nonetheless in the following discussion, we will use  $\Delta T_{SS2}$  as a common reference.

#### **4.2. Consistency of previous data**

The rate-controlling process which is invoked in each of the previous studies appears to be consistent with the experimental results and with theory. Most workers have suggested that olivine dissolution rate is limited by both diffusion and convection of melt components (Donaldson, 1985, 1990; Kuo and Kirkpatrick, 1985*a*; Brearley and Scarfe, 1986). This interpretation is coherent with 1) independence of dissolution rates on run duration and 2) the systematic occurrence of compositional profiles in the glass adjacent to the dissolving olivine, whose thickness is kept constant with time during isothermal experiments. Crystal dissolution experiments by Zhang et al. (1989) and Chen and Zhang (2008) showed that the interface melt reaches a near-saturation composition in a few minutes, that composition profiles propagate into the melt according to the square root of time, and that dissolution rate is inversely proportional to the square root of time. All this documents control by diffusion in the absence of convection. Other studies hypothesized that interface reactions are the rate-controlling step during olivine growth and dissolution (Thornber and Huebner, 1985; Jambon et al., 1992, Schiano et al., 2006; this study). Their interpretation is supported by the time-independence of the studied rate and the absence of compositional gradients in the interface melt. Thornber and Huebner (1985) observed chemical profiles in the melt immediately surrounding olivine crystals but their shape clearly indicates that they result from growth-related diffusion during quench. It may seem perplexing that growth and dissolution experiments performed at undercoolings/overheatings as high as 150-200 K (Thornber and Huebner, 1985; Jambon et al. 1992) be governed by interface kinetics. Indeed, it is a classical result of crystal growth theory that growth (or dissolution) rate control shifts from interface kinetics at lower disequilibrium to thermal and/or chemical diffusion at large bulk disequilibrium.

### 4.3. Interface-controlled growth and dissolution

All olivine growth and dissolution rates measured experimentally at 1-atm are compiled as a function of the absolute value of undercooling/overcooling in figure 3. The compositions of the melts used in experiments, ranging from basalt to rhyolite, are given in table 1. For the five datasets where interface reactions are invoked as the rate-controlling process,  $V$  appears to be proportional to a power of  $\Delta T$ . However the slope of the log-log linear regressions in figure 3 differs from one study to the other, suggesting that different growth mechanisms occur at the interface. Growth (and dissolution) rates obtained from migration experiments obey a first order kinetic law  $V = k\Delta T$  which supports continuous attachment and detachment at the interface (Schiano et al., 2006; this study). On the other hand, growth rates from Jambon et al. (1992) obey a 4<sup>th</sup> order power law and dissolution rates from Thornber and Huebner (1985) obey a 3<sup>rd</sup> order power law. The screw dislocation mechanism may be dismissed for these two datasets considering that  $V$  would then be roughly proportional to  $(\Delta T)^2$ . This suggests that growth and dissolution rates from Jambon et al. (1992) and Thornber and Huebner (1985) are governed by surface nucleation. Indeed, the two datasets show a linear anticorrelation between  $\ln(V\eta)$  and  $1/T\Delta T$ , in agreement with a surface nucleation mechanism at the interface (Figure 4a). Note that data from Thornber and Huebner (1985) may in fact be consistent with a control by screw dislocation, as suggested by the linear relationship in a plot of  $V\eta$  vs.  $(\Delta T)^2$  (Figure 4b).

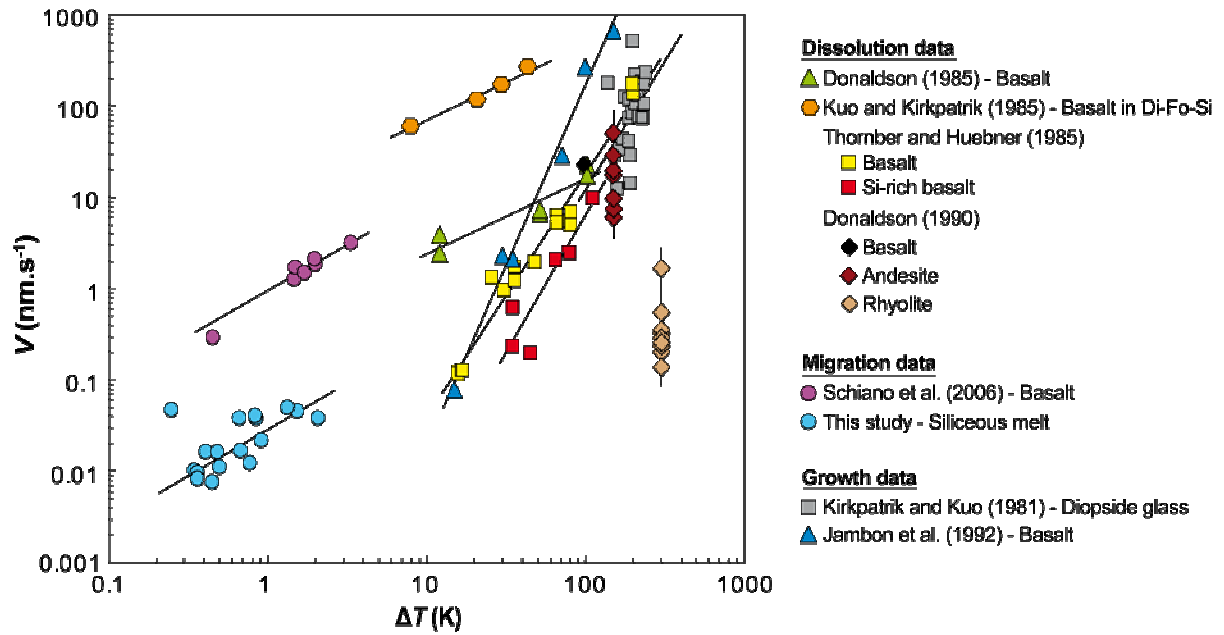


Figure 3. Diagram summarizing 1-atm experimental values of olivine growth and dissolution rates  $V$  vs. applied undercooling/overheating  $\Delta T$ . Migration data stand for both growth and dissolution.

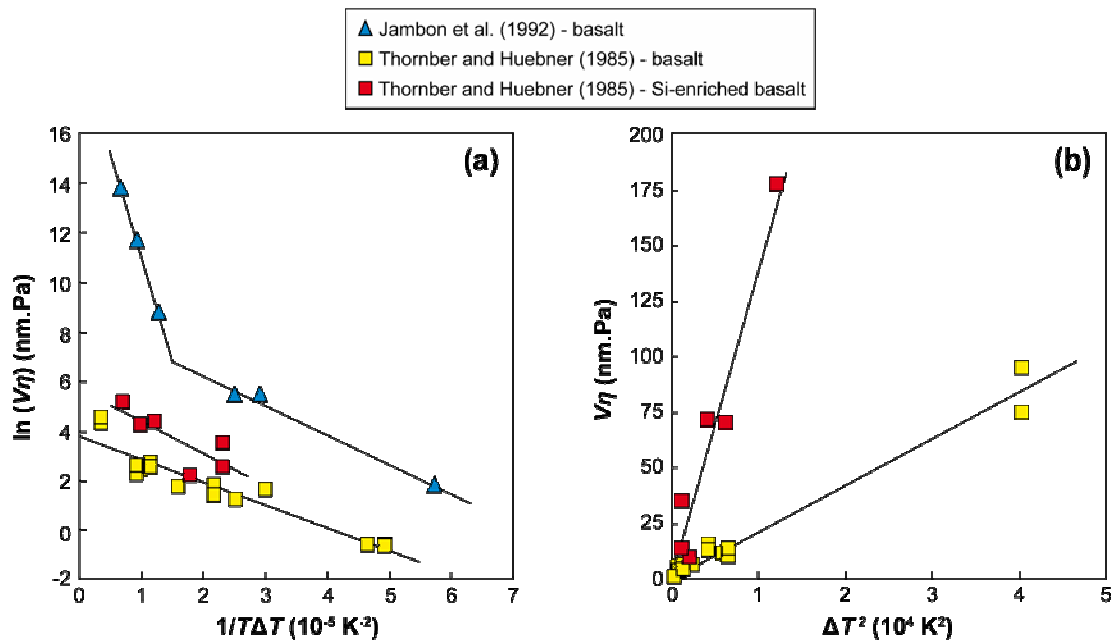


Figure 4. Diagrams showing  $\ln(V\eta)$  vs.  $1/(T\Delta T)$  for data from Jambon et al. (1992) and Thornber and Huebner (1985) (a) and  $V\eta$  vs.  $(\Delta T)^2$  for data from Thornber and Huebner (1985) (b). The two trends for data from Jambon et al. (1992) in plot (a) correspond to the two olivine growth morphologies obtained during experiments: high  $V\eta$  values correspond to the rapid growth of skeletal to dendritic olivines, whereas lower  $V\eta$  correspond to the slow growth of polyhedral olivines. Melts viscosities at each temperature were calculated with the model of Giordano et al. (2008) using the compositions of table 1.

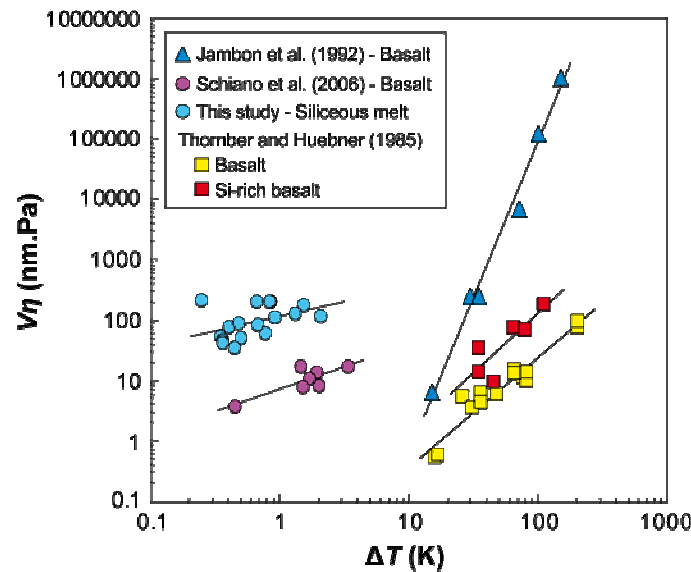
Table 1. Compositions of melts used in 1-atm mineral growth and dissolution experiments.

	Dissolution experiments						Growth experiments			Migration experiments		
	Donaldson (1985)	Kuo and Kirkpatrick (1985)	Thornber and Huebner (1985)	Donaldson (1990)	Kirkpatrick and Kuo (1981)	Jambon et al. (1992)	Schiano et al. (2006)	This study	Basalt	Basalt	Basalt	Basalt
<b>SiO<sub>2</sub></b>	51.91	58.52	45.09	52.32	55.46	49.3	45.78	62.49	45.78	47.80	47.80	62.49
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.16	-	2.86	2.55	-	1.4	0.59	0.38	0.59	2.43	2.43	0.38
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15.85	-	17.18	16.29	-	13.5	10.72	20.22	10.72	13.76	13.76	20.22
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>FeO</b>	8.27	-	9.44	8.38	-	10.4	8.73	1.22	8.73	10.93	10.93	1.22
<b>MnO</b>	0.15	-	0.02	0.01	-	-	0.18	0.03	0.18	0.16	0.16	0.03
<b>MgO</b>	7.01	23.5	10.67	9.09	18.59	8.2	10.16	0.48	10.16	8.68	8.68	0.48
<b>CaO</b>	8.66	17.92	12	9.59	25.92	12.4	14.17	4.54	14.17	10.48	10.48	4.54
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3.03	-	1.6	0.67	-	2.5	1.86	6.80	1.86	2.65	2.65	6.80
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.75	-	0.17	0.19	-	0.3	1.83	3.72	1.83	0.68	0.68	3.72
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.17	-	-	-	-	-	0.26	0.16	0.26	0.27	0.27	0.16
<b>H<sub>2</sub>O</b>	0.86	-	-	-	-	-	3.70	0.00	3.70	0.74	0.74	0.00
<b>Total</b>	99.53	99.94	99.03	99.09	99.97	98	97.98	100.03	97.98	98.58	98.58	100.03

With decreasing disequilibrium (i.e., undercooling/overheating) at the interface, the governing interface-kinetics mechanism shifts from two-dimensional island nucleation to screw dislocation to continuous growth (Tiller, 1991). The undercoolings/overheatings investigated during migration experiments (0.3-3.4 K) are one to three orders of magnitude lower than those investigated during growth and dissolution experiments by Jambon et al. (1992) (15-150 K) and Thornber and Huebner (1985) (16-201 K). This observation agrees with a shift from layer spreading mechanisms during high- $\Delta T$  experiments to a continuous growth mechanism in migration, low- $\Delta T$  experiments. However, that growth and dissolution experiments by Jambon et al. (1992) and Thornber and Huebner (1985) are not governed by the same interface mechanism is surprising. Indeed, both studies used melt of basaltic composition and investigated the same range of undercoolings/overheatings. This may imply that far from equilibrium, interface-controlled olivine growth and dissolution are not controlled by the same mechanism. Notably, if we consider the screw dislocation mechanism, it may be easier to make a crystal dissolving by creating dislocation etch pits rather than making a crystal growing by creating a winding around the core of a dislocation emerging onto the surface of the crystal.

Considering each group of studies separately, the measured rates appear to be inversely correlated with the viscosity of the melt in which growth and/or dissolution is investigated. Thornber and Huebner (1985) measured higher dissolution rates in a synthetic lunar basalt ( $\eta < 5$  Pa.s for the temperature range investigated) than in a Si-enriched composition of the same basalt ( $\eta$  from 9 to 57 Pa.s). Similarly, olivine growth (and dissolution) rates measured by Schiano et al. (2006) during the migration of basaltic inclusions ( $\eta$  from 5 to 13 Pa.s) are higher than those we measured during the migration of SiO<sub>2</sub>-rich inclusions ( $\eta$  from 2600 to 5000 Pa.s). Nevertheless, the influence of viscosity on growth and dissolution rates is unclear if studies are compared with each other. When extrapolated toward lower  $\Delta T$ , rates obtained from classical experiments are systematically lower than those obtained from migration experiments. However, in the investigated experimental conditions, the viscosity of the basalt and Si-enriched basalt used by Thornber and Huebner (1985) is lower than the viscosity of the basaltic and siliceous melts trapped in the studied inclusions, respectively. To decipher the role of viscosity on olivine growth and dissolution rates, the product of  $V\eta$  has been plotted as a function of  $\Delta T$  (Figure 5). In such a plot, the five datasets do not define a single straight line as would be expected if viscosity and  $\Delta T$  were the only parameters controlling growth and dissolution rates. Instead, the gaps

between the rates measured in basaltic and Si-rich compositions are overcompensated when viscosity is considered.



**Figure 5.** Product  $V\eta$  of growth/dissolution rate by melt viscosity as a function of applied undercooling/overheating  $\Delta T$  for interface-controlled rates measured experimentally at 1-atm.

#### 4.4. Diffusion-controlled growth and dissolution

As previously mentioned, two regimes of diffusion-controlled growth and dissolution have been defined by previous authors: the convective regime and the convection-free regime. In the convective regime, rates are constant with time and can thus be studied as a function of undercooling/overheating. Among the studied database, four studies reported convective growth or dissolution rates for olivine, either at 1-atm (Kirkpatrick and Kuo, 1981; Donaldson, 1985; Kuo and Kirkpatrick, 1985a) or at high pressure (Brearley and Scarfe, 1986). Data from Kirkpatrick and Kuo (1981) will not be discussed further as they correspond to growth of dendritic olivine crystals controlled by a complex interplay of interface reactions (at the top of the growing dendrite) and diffusion (between the dendrites). Moreover, the authors reported that neither crystal sizes nor the number of crystals increased consistently enough to calculate accurate growth rates.

Convective dissolution rates from Donaldson (1985) and Kuo and Kirkpatrick (1985a) increase as a power function of overheating (Figure 3). This result may seem perplexing in view of the general acceptance that the dependence of dissolution (and growth) kinetics on  $\Delta T$

advocates interfacial control. In addition, the slope of both log-log linear regressions is close to one like for the migration rates measured by us and Schiano et al. (2006). Data from Donaldson (1985) and Kuo and Kirkpatrick (1985a) agree with a control of olivine dissolution by diffusion and convection; olivine dissolution rate is time-independent and the interfacial melt shows concentration profiles whose thickness does not vary significantly with run duration. Moreover, the dependence of dissolution (and growth) kinetics on  $\Delta T$  agrees with a convective regime. Notably, if we consider the growth of a pure crystal and the melt as a binary mixture (see section 2.3), the liquidus temperature is defined as:

$$\mu_S^0(T_L) = \mu_M(T_L, C_\infty). \quad (28)$$

In the case of an ideal solution:

$$\mu_M(T_L, C_\infty) = \mu_M^0(T_L) + RT \ln(C_\infty \nu) \quad (29)$$

where  $\mu_M^0$  is chemical potential of the melted crystal and  $\nu$  the molar volume of the crystal, supposed independent of the composition.

The equilibrium at interfaces can be written as:

$$\mu_S^0(T_{Exp}) = \mu_M(T_{Exp}, C_0). \quad (30)$$

with

$$\mu_S^0(T_{Exp}) = \mu_S^0(T_L) + S_S^0 \Delta T \quad (31)$$

where  $S_S^0$  is the molar entropy of the crystal, and  $\Delta T = T_L - T_{Exp}$ .

In the case of an ideal solution:

$$\mu_M(T_{Exp}, C_0) = \mu_M^0(T_{Exp}) + RT \ln(C_0 \nu) \quad (32)$$

with

$$\mu_M^0(T_{Exp}) = \mu_M^0(T_L) + S_M^0 \Delta T \quad (33)$$

where  $S_M^0$  is the molar entropy of the crystal component in the melt.

Subtracting equations (28) and (30) thus give:

$$RT \ln \frac{C_\infty}{C_0} = (S_M^0 - S_S^0) \Delta T \quad (34)$$



Considering:

$$\ln \frac{C_\infty}{C_0} \approx \frac{C_\infty - C_0}{C_0} \quad \text{and} \quad (S_M^0 - S_S^0) = \frac{\Delta H}{T_M} \quad (35)$$

where  $\Delta H$  is the latent heat of crystallization, we obtain:

$$C_\infty - C_0 = \frac{C_0 \Delta H}{RT_{Exp} T_M} \Delta T. \quad (36)$$

Combining equations (23) and (36) finally give:

$$V = \left( \frac{D}{\delta} \right) \frac{C_0 \Delta H}{RT_{Exp} T_M (C_S - C_0)} \Delta T = \left( \frac{D}{\delta} \right) \frac{C_\infty}{C_S - C_\infty} \left( \frac{\Delta H}{RT_{Exp}} \right) \left( \frac{\Delta T}{T_M} \right). \quad (37)$$

The diffusion coefficient of silicon  $D_{Si}$  has been calculated in the melts used by Donaldson (1985) and Kuo and Kirkpatrick (1985a) using the Eyring equation (Glasstone et al., 1941):

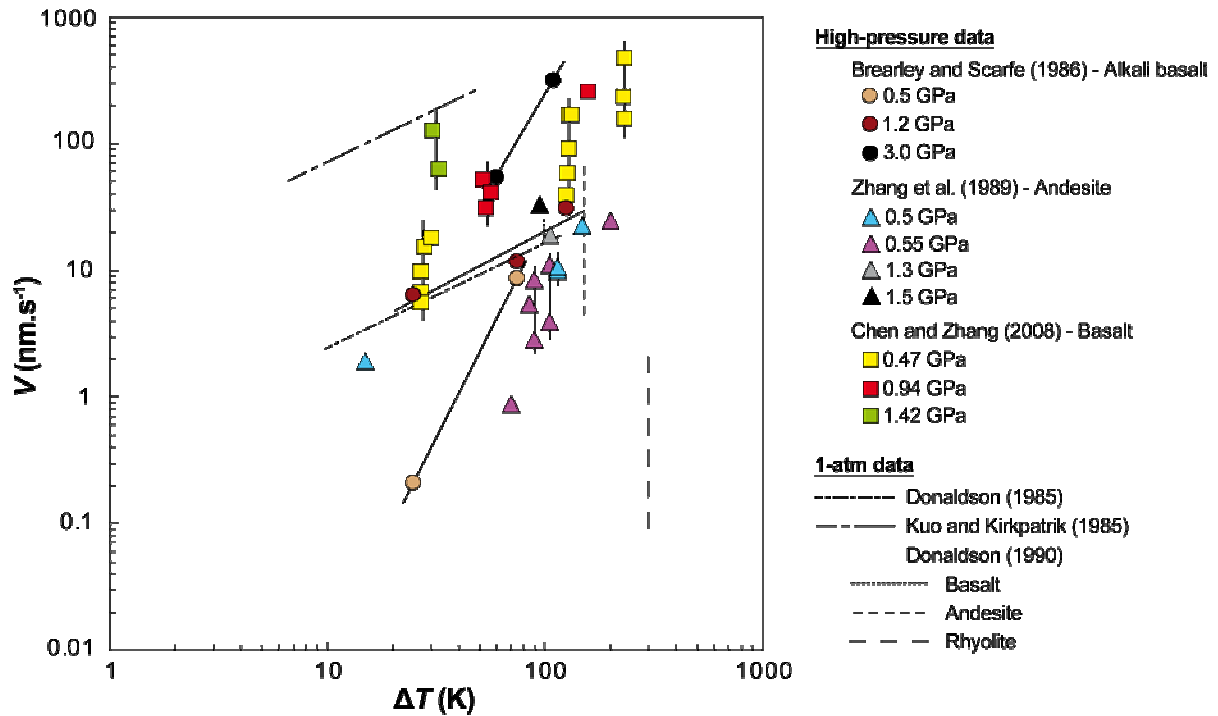
$$D_{Si} = \frac{k_B T}{\lambda \eta} \quad (38)$$

where  $k_B$  is Boltzmann's constant,  $T$  the temperature,  $\eta$  the viscosity, and  $\lambda$  the "jump" distance of the diffusive species. We estimated viscosities with the model of Giordano et al. (2008). In order to estimate  $\lambda$  for the studied melts, the Eyring equation is written for liquids of similar composition or Si content in which  $D_{Si}$  has been measured. Notably, the jump distance is estimated from  $D_{Si}$  calculated by Donaldson (1975) in a tholeiitic basalt at 1170 °C and 1-atm:  $\lambda_\beta = 9.82 \cdot 10^{-10}$  m. The  $D_{Si}$  values that we obtain for the basaltic melt used by Donaldson (1985) increase from  $1.22 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 1210 °C to  $3.83 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 1300 °C; those for the diopsidic melt used by Kuo and Kirkpatrick (1985a) increase from  $2.37 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 1393 °C to  $3.64 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  at 1429 °C. Then, the increase in Si diffusivities with experiment temperature could also contribute to the increase of olivine dissolution rates with  $\Delta T$ .

Although the increase in dissolution rates with increasing overheating is similar in both studies, it appears that the rates reported by Kuo and Kirkpatrick (1985a) are more than one order of magnitude greater than those reported by Donaldson (1985). A possible

explanation for this is that convection in experiments from the former authors was more efficient. In the temperature ranges investigated, viscosities calculated for melts used by Donaldson (1985) and Kuo and Kirkpatrick (1985a) vary from 6 to 17 Pa s and from 6 to 10 Pa s, respectively. It may seem curious to evoke a discrepancy in the vigor of convection between two liquids having the same viscosity. Nonetheless, it is clear that the experimental design used by Kuo and Kirkpatrick (1985a) (i.e., crystals freely suspended in a melt-filled crucible) is more suitable to create efficient convection in the charge than would do Donaldson's one (1985) (i.e., crystals surrounded by a drop of basalt maintained by capillarity on a wire loop).

The influence of pressure on olivine dissolution rate is not easy to evaluate with the available database. Rates measured at high pressure are presented as a function of overheating in figure 6. Melt compositions are given in table 2. It appears that convective dissolution rates measured by Brearley and Scarfe (1986) increase with overheating at given pressure, in agreement with equation (37), and with pressure (0.5, 1.2 and 3 GPa). Temperature of experiment also increases with pressure. Then, the increase of dissolution rates with pressure could only reflect the increase of diffusivities with increasing temperature. Notably, silicon diffusivities reported by Brearley and Scarfe (1986) increase from  $1.79 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  between 1250 and 1300 °C at 5 kbar, from  $3.79 \times 10^{-13}$  to  $3.13 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  between 1300 and 1400 °C at 12 kbar, and from  $4.47 \times 10^{-12}$  to  $1.78 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  between 1450 and 1500 °C at 30 kbar. On the other hand, rates increase with pressure but the 1.2 and 3 GPa experiments of Brearley and Scarfe (1986) have values intermediate between the  $10^5$  Pa experiments of Donaldson (1985) and Kuo and Kirkpatrick (1985a). This suggests that either pressure has a negligible effect on olivine dissolution rate, or this effect is hidden by that of temperature. However, convection must also be considered in the interpretation of experimental results. The experimental charges used by Brearley and Scarfe (1986) consist of olivines spheres placed between two layers of basalt powder incorporated in a capsule. This design which is close to the one used by Kuo and Kirkpatrick (1985a) is expected to involve efficient convection and thus more efficient dissolution than in the experiments from Donaldson (1985). Nevertheless, the rates measured by Brearley and Scarfe (1986) at 0.5 GPa are lower than those measured by Donaldson (1985) at 1-atm. Then, convective dissolution rates may decrease with increasing pressure.

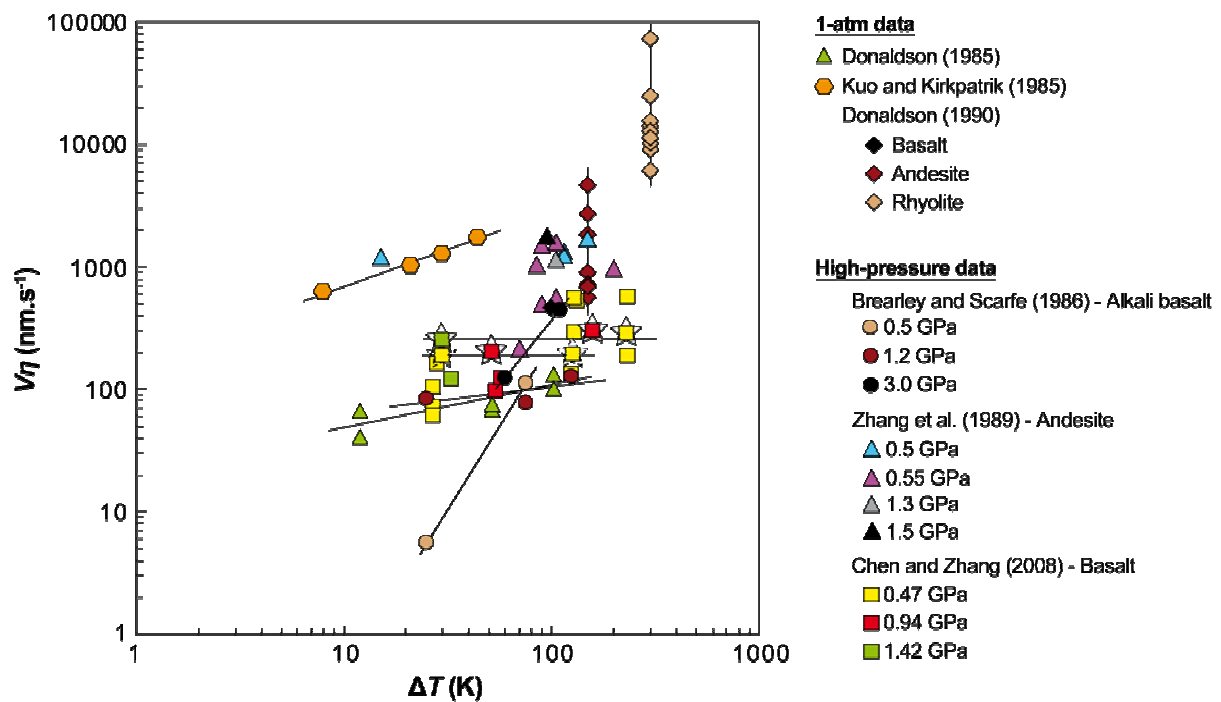


**Figure 6.** Diagram summarizing high-pressure experimental values of olivine dissolution rates  $V$  vs. the applied overheating  $\Delta T$ . Diffusive ( $\pm$  convective) dissolution rates measured at 1-atm are also reported for comparison.

**Table 2.** Compositions of melts used in high pressure dissolution experiments from Brearley and Scarfe (1986) (0.5-3 GPa), Zhang et al. (1989) (0.5-0.55 GPa) and Chen and Zhang (2008) (0.47-1.42 GPa).

	Brearley and Scarfe (1986)	Zhang et al. (1989)	Chen and Zhang (2008)
	Alkali basalt	Andesite	Basalt
SiO <sub>2</sub>	48.6	56.1	50.23
TiO <sub>2</sub>	2.20	1.18	1.94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.6	17.7	13.61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.13	-	-
FeO	8.53	7.03	12.06
MnO	0.16	0.13	0.22
MgO	6.30	3.93	7.05
CaO	9.85	7.51	10.75
Na <sub>2</sub> O	3.50	3.86	2.73
K <sub>2</sub> O	1.21	1.70	0.17
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.51	0.39	0.10
H <sub>2</sub> O	0.02	-	0.25-0.40
<b>Total</b>	<b>99.61</b>	<b>99.5</b>	<b>99.16</b>

The last surprising feature of Brearley and Scarfe's results (1986) is the different slopes of the regression lines defining the evolution of  $\log V$  vs.  $\log \Delta T$  at each pressure in figure 6. Only two rates have been measured at 0.5 and 3 GPa. The consistency of the regression lines is thus questionable. Nonetheless, it seems that dissolution rates increase faster with  $\Delta T$  at these pressures than they do at 1.2 GPa. In the above discussion we mentioned a possible connection between the increase of convective dissolution rates with  $\Delta T$  and increasing diffusivities. According to the Eyring equation (Equation 38), the dependence of dissolution rate on overheating is expected to vanish in a plot of  $V\eta$  vs.  $\Delta T$ . From figure 7, it appears that the 1-atm data from Donaldson (1985) and the 0.5 GPa data from Brearley and Scarfe (1986) flatten when viscosity is considered. However, viscosity (thus diffusivity) seems to have no significant effect on the relative dissolution rates from Brearley and Scarfe (compare figures 6 and 7).



**Figure 7.** Product  $V\eta$  of dissolution rate by melt viscosity  $\eta$  as a function of the applied overheating  $\Delta T$  for diffusive ( $\pm$  convective) rates measured experimentally at 1-atm and high pressure. Data from Chen and Zhang (2008) surrounded with stars correspond to 255 s (full stars) and 730 s (dotted stars) experiments.

Donaldson (1990) showed that when the melt composition changes from basalt to andesite to rhyolite olivine dissolution shifts from convective to diffusive-then-convective to purely diffusive (=convection free), respectively. Thus at a given overheating, the dissolution

rate is constant with time in basalt, it first decreases with time and then becomes constant in andesite and it continuously decreases in rhyolite (Figure 3). The early dissolution rates reported by Donaldson (1990) in andesite and rhyolite probably do not correspond to the initial dissolution rate. Indeed, "short duration" experiments are rather long (20 min in andesite, 150 min in rhyolite) and it is clear that shorter run durations would have provided higher initial dissolution rates. Nevertheless, it appears that the early dissolution rate in andesite ( $\sim 50 \text{ nm.s}^{-1}$ ) greatly exceeds that in basalt ( $\sim 20 \text{ nm.s}^{-1}$ ). This is expected because of the higher  $\Delta T$  and higher compositional disequilibrium between melt and crystals during dissolution experiments in andesite. However, early dissolution rate in rhyolite is extremely slow compared with that in andesite, despite a much larger  $\Delta T$  and a much higher compositional disequilibrium. In addition, early dissolution rates reported for the three liquids positively correlate in a plot of  $V\eta$  vs.  $\Delta T$  (Figure 7) as would be expected for interface-controlled dissolution. Then, the first dissolution steps during Donaldson's experiments (1975) may not be limited exclusively by transport in the melt but by a combination of transport and interface-detachment kinetics.

Convection-free dissolution has only been studied at high pressure (Zhang et al., 1989; Chen and Zhang, 2008) which unfortunately prevents direct comparison with convective dissolution data acquired at 1-atm by previous authors. As expected for purely diffusive dissolution, melting rates decrease with time at given superheating and pressure (Figure 6). This is well constrained by data from Chen and Zhang (2008) but less clear from Zhang et al.'s data (1989) owing to the lack of repeated isothermal, isobaric experiments. Because dissolution rate decreases with time, its evolution with superheating on one hand, and with pressure on the other hand can only be assessed by comparing experiments of similar duration. The dissolution rate measured by Chen and Zhang (2008) after 730 s experiments at 0.47 GPa increases from 18 to 57  $\text{nm.s}^{-1}$  with increasing overheating from 30 to 127 K. Similarly, the dissolution rate measured after 730 s experiments at 30 K overheating increases from 18 to 62  $\text{nm.s}^{-1}$  with increasing pressure from 0.47 to 1.42 GPa. It thus appears that diffusive dissolution rates increase with both pressure and overheating. Experiment temperature increases concomitantly with pressure at a given overheating and with overheating at a given pressure. Experiments of similar duration (but different pressure and undercooling) produce a straight line with zero slope when plotted in a  $V\eta$  vs.  $\Delta T$  diagram (Figure 7), suggesting that the increase in dissolution rate with  $P$  and  $\Delta T$  only reflects the increase in diffusivities with increasing experiment temperature.

#### **4.5. What determines the rate-controlling process during crystal growth and dissolution?**

Interface kinetics and chemical diffusion are two processes acting in series during crystal growth or dissolution. The first growth (dissolution) steps are thus theoretically limited by interface kinetics; diffusion possibly becomes the rate-controlling step after a more or less long initiation period. Intuitively, diffusive growth and dissolution are expected in melts where cations diffusivities are low. Notably, Shaw (2000) proposed that once diffusivity reaches a critical value diffusion becomes efficient enough to keep pace with interface kinetics and is no longer the rate-controlling process. According to the studied database, the relationship between cation diffusivities and the rate-controlling process may be more subtle. Indeed, diffusivities increase with increasing melt temperature and decreasing viscosity. Following Shaw's reasoning, growth and dissolution in melts of similar compositions and temperatures should thus be controlled by the same mechanism. However, the data previously discussed indicate that both interface kinetics and chemical diffusion can control olivine growth and dissolution in basaltic melts. Then, the diffusion rate of components in the melt cannot alone account for the switch in dissolution mechanism.

On the other hand, our current understanding of growth and dissolution kinetics is based on a model where either interface kinetics or chemical diffusion is in control, with a rapid shift from one to the other. However, the switch in growth/dissolution mechanism may be progressive and there could be a range of melt compositions and temperature (hence diffusivities) for which interface reactions and diffusion provide the same rate. Dissolution data from Donaldson (1975) possibly document this transition state (see section 4.4).

Thermal convection, if vigorous enough to suppress the boundary layer at the crystal/melt interface, could shift the rate-controlling process from diffusion to interface kinetics. However, the existence of compositional gradients around crystals during convective dissolution experiments implies that if convection occurred it was never so efficient as to reach the crystal. It is expected to be also the rule in nature. In spite of this, compositional convection, (i.e., that induced by compositional variations in the melt) can generate a periodic switch in the dissolution mechanism. During the initiation period, dissolution mechanism is controlled by interface kinetics. Once the critical time is reached, diffusion becomes rate controlling. However, at some time after the onset of diffusion control, the boundary layer may become unstable and rise or sink off the interface to be replaced by fresh melt. At this

point dissolution is again controlled by interface kinetics. The cycle may induce changes of the rate of dissolution as the mechanism changes. However, this was never reported in experimental studies.

Migration rates of basaltic and siliceous olivine-hosted inclusions are limited by interface kinetics thanks to low disequilibrium, but also to the very short distance between chemical source and sink. Nevertheless, olivine growth and dissolution rates measured by Thornber and Huebner (1985) and Jambon et al. (1992) in melts of basaltic and Si-enriched basaltic compositions are also governed by interface kinetics despite much larger undercoolings/overheatings. Then, the dependence of the rate-controlling process on the degree of disequilibrium could be lower than crystal growth theory predicts.

## **5. Conclusion**

Definitely, the above discussions highlight the difficulties involved in comparing growth and dissolution data from different studies. Growth data obtained from analytical methods on natural samples are difficult to apply to different growth circumstances and a more general approach is desirable. Concerning the experimental approach, the internal consistency of published datasets is variable, impeding use of some results. The main obstacles are incomplete descriptions of experimental reagents and conditions, and especially the lack of repeated isothermal, isobaric experiments of different durations. Experimental studies should be more systematic and investigate separately each factor controlling the rate and mechanism of growth or dissolution. Datasets where both temperature, pressure, and melt composition vary are difficult to interpret. Finally, it is clear that the study of olivine growth and dissolution kinetics suffers from an important lack of data.

Despite these shortcomings, the present investigation of olivine growth and dissolution as a function of undercooling or overheating allowed to draw several conclusions. Olivine growth and dissolution are controlled either by interface reactions or by chemical diffusion and the available dataset suggests that the rate-controlling process may be determined by the combined effects of temperature, melt composition and thermal disequilibrium. On the other hand, owing to the progressive shift from one rate-controlling process to the other, a control of growth and dissolution by both mechanisms may be more common than previously thought. All measured growth/dissolution rates increase with increasing

undercooling/overheating. In the case of interface-controlled rates, the mechanism at the interface shifts from continuous growth at low disequilibrium to a layer spreading mechanism at high disequilibrium, in agreement with theory. The control of viscosity on interface-controlled rates is still unclear. The dependence of dissolution and growth kinetics on overheating and undercooling in the case of diffusive+convective regime has been modeled for the first time. The influence of pressure on convective rates is not easy to evaluate with the current database and may be hidden by that of temperature and convection. Convection-free dissolution rate seems to increase with increasing pressure and overheating, but this may only reflect the increase in diffusivities with increasing experiment temperature.

Finally, how far can the measured rates be applied to nature? Classical experiments enable crystal dissolution measurement at large overheating only. The dissolution rates extracted from these experiments are thus convenient for the study of high disequilibrium processes, such as the dissolution of single crystals and mantle and crustal xenoliths during magma mixing and contamination. They cannot be used to describe more fundamental processes, such as a partial melting and magma chamber crystallization. Melt migration experiments appear to be an alternative to the study of these low disequilibrium processes.

## Funding

This study was sponsored by the Institut National des Sciences de l'Univers (program SEDIT 2007) and the Agence Nationale de la Recherche (grant no. ANR-07-BLAN-0130-01).

## References

- Armienti P., Innocenti F., Pareschi M.T., Pompilio M., Rocchi S. (1991) Crystal population density in not stationary volcanic systems: estimate of olivine growth rate in basalts of Lanzarote (Canary Islands), *Mineralogy and Petrology* 44, 191-196
- Barrabé L., Deicha G. (1956) Expériences de fusion et de cristallisation magmatique sur des reliquats vitreux des quartz dihexaédriques de La Guadeloupe, *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie* 80, 450-483
- Barrabé L., Deicha G. (1957) Réanimation des magmas et interprétation de quelques particularités de leurs éléments de première consolidation, *Bulletin de la Société Géologique de France* 7, 159-169



- Baronnet A. (1984) Growth kinetics of the silicates: a review of basic concepts, *Fortschr. Miner.* 62, 187-232
- Benhamou G. (1978) Comparisons of capsules and wire hooks for the experimental fusion of basalts, *NERC series D*, 11, 120-121
- Bottinga Y., Kudo A., Weill D. (1966) Some observations on oscillatory zoning and crystallization of magmatic plagioclase, *American Mineralogist* 51, 792-806
- Brearley M., Scarfe CM (1986) Dissolution rates of upper mantle minerals in an alkali basalt at high pressure: an experimental study and implications of ultramafic xenolith survival, *Journal of Petrology* 27, 1157-1182
- Cashman K.V., Marsh B.D. (1988) Crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization. II. Makaopuhi lava lake, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 99, 292-305
- Chen Y., Zhang Y. (2008) Olivine dissolution in basaltic melt, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 72, 4756-4777
- Clocchiatti R., Massare D. (1985) Experimental crystal growth in glass inclusions: the possibilities and limits of the method, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 89, 193-204
- Crank J (1975) *The mathematics of diffusion*, Oxford University Press, Oxford, 414 pp
- Donaldson C.H. (1975) Calculated diffusion coefficients and the growth rate of olivine in a basalt magma, *Lithos* 8, 163-174
- Donaldson C.H. (1976) An experimental investigation of olivine morphology, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 57, 187-213
- Donaldson C.H. (1979) Composition changes in basalt melt contained in a wire loop of Pt<sub>80</sub>-Rh<sub>20</sub>: effects of temperature, time and oxygen fugacity, *Mineralogical Magazine* 43, 115-119
- Donaldson C.H. (1985) The rates of dissolution of olivine, plagioclase, and quartz in a basalt melt, *Mineralogical Magazine* 49, 683-693
- Donaldson C.H. (1990) Forsterite dissolution in superheated basaltic, andesitic and rhyolitic melts, *Mineralogical Magazine* 54, 67-74
- Donaldson C.H., Usselman T.M., Williams R.J., Lofgren G.E. (1975) Experimental modelling of the cooling history of Apollo 12 olivine basalts, *Proceedings of the Lunar Science Conference* 6<sup>th</sup>, 843-870
- Dowty E. (1980) Crystal growth and nucleation theory and the numerical simulation of igneous crystallization, In: Hargraves R.B. (eds), *Physics of magmatic processes*, Princeton University Press, New Jersey, 419-486
- Edwards B.R., Russel J.K. (1994) Compilation and evaluation of experimental dissolution rates of silicate minerals in natural silicate melts with comparison to thermodynamic models, Abstract, *Transactions of the American Geophysical Union* 75, 704-705
- Edwards B.R., Russel J.K. (1996) A review and analysis of silicate mineral dissolution experiments in natural silicate melts, *Chemical Geology* 130, 233-245
- Faure F., Schiano P. (2005) Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation, *Earth and Planetary Science Letters* 236, 3-4, 882-898
- Fenn P.M. (1977) The nucleation and growth of alkali feldspars from hydrous melts, *Canadian Mineralogist* 15, 135-161
- Frenkel J. (1932) Note on the relation between the speed of crystallization and viscosity, *Physik Zhurn Sovjettunion* 1, 498-500
- Giordano D., Russell J.K., Dingwell D.B. (2008) Viscosity of magmatic liquids: A model. *Earth and Planetary Science Letters* 271, 123-134

- Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H. (1941) The theory of rate processes. In: Kinetics of Chemical reactions, Viscosity, Diffusion and Electrochemical Phenomena, Mc Graw Hill, New York, 641 pp
- Jambon A., Lussiez P., Clocchiatti R., Weisz J., Hernandez J. (1992) Olivine growth rates in a tholeiitic basalt: an experimental study of melt inclusions in plagioclase, *Chemical Geology* 96, 277-287
- Kirkpatrick R.J. (1974) The kinetics of crystal growth in the system  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6$ , *American Journal of Science* 273, 215-242
- Kirkpatrick R.J. (1975) Crystal growth from the melt: a review, *American Mineralogist* 60, 798-814
- Kirkpatrick R.J. (1981) Kinetics of crystallization of igneous rocks, In: Lasaga A.C., Kirkpatrick R.J. (eds), Reviews of Mineralogy 8, Washington DC, Mineralogical Society of America, 321-389
- Kirkpatrick R.J., Kuo L.C. (1981) Crystal growth in incongruently-melting compositions: programmed cooling experiments with diopside, *American Mineralogy* 66, 223-241
- Kirkpatrick R.J., Robinson G.R., Hayes J.F. (1976) Kinetics of crystal growth from silicate melts: anorthite and diopside, *Journal of Geophysical Research* 81, 5715-5720
- Kuo L.C. (1982) Kinetics of crystal dissolution in the system diopside-forsterite-silica, unpublished, Ph.D. Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana-Champaign, III, 124 pp
- Kuo L.C., Kirkpatrick R.J. (1985a) Kinetics of crystal dissolution in the system diopside-forsterite-silica, *American Journal of Science* 285, 51-90
- Kuo L.C., Kirkpatrick R.J. (1985b) Dissolution of mafic minerals and its implications for the ascent velocities of peridotite-bearing basaltic magmas, *Journal of Geology* 93, 691-700
- Kutolin V.A., Agafonov L.V. (1978) Composition of the upper mantle in light of the relative stability of ultrabasic nodules, *Geoliya i Geofizika* 19, 3-13
- Lasaga A.C. (1982) Toward a master equation in crystal growth, *American Journal of Science* 282, 1264-1288
- Lasaga A.C. (1998) Reaction kinetics in geosciences, Princeton University Press, Princeton, 811 pp
- Marsh B.D. (1988) Crystal size distributions (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization I. Theory, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 99, 277-291
- Randolph A.D., Larson M.A. (1971) Theory of particulate processes, Academic Press, New York, 251 pp
- Scarfe C.M., Takahashi E., Yoder H.S. (1980) Rates of dissolution of upper mantle minerals in an alkali-olivine basalt melt at high pressures, *Carnegie Institute Washington Yearbook* 79, 290-296
- Schiano P., Bourdon B., Clocchiatti R., Massare D., Varela M.E., Bottinga Y. (1998) Low-degree partial melting trends recorded in upper mantle minerals, *Earth and Planetary Science Letters* 160, 537-550
- Schiano P., Provost A., Clocchiatti R., Faure F. (2006) Transcrystalline melt migration and Earth's mantle, *Science* 314, 970-974
- Shaw C.S.J. (2000) The effects of experiment geometry on the mechanism and rate of dissolution of quartz in basanite at 0.5 GPa and 1350°C, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 139, 509-525
- Swanson S.E. (1977) Relation of nucleation and crystallization rate to the development of granitic textures, *American Mineralogist* 62, 966-978
- Thornber C.R., Huebner J.S. (1985) Dissolution of olivine in basaltic liquids: experimental observations and applications, *American Mineralogist* 70, 934-945

- Tiller W.A. (1991) The science of crystallization: microscopic interfacial phenomena, Cambridge University Press, Cambridge, UK
- Tsuchiyama A., Takahashi E. (1983) Melting kinetics of a plagioclase feldspar, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 84, 345-354
- Uhlmann D.R. (1971) Crystal growth in glass forming systems-a review, In: Hench L.L., Freiman S.W. (eds), Advances in nucleation and crystallization in glasses, American Ceramic Society Special Publication, 91-115
- Zhang Y., Walker D., Lesher C.E., (1989) Diffusive crystal dissolution, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 102, 492-513
- Zieg M.J., Lofgren G.E. (2006) An experimental investigation of texture evolution during continuous cooling, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 154, 74-88

## 5. Migration dans le pyroxène, le quartz et le plagioclase, et migration intercristalline

---

Le phénomène de migration nous a permis de quantifier les cinétiques de croissance et de dissolution de l'olivine dans des conditions de déséquilibre appropriées à de nombreux systèmes naturels. Dans ce chapitre, nous testons la validité de cette approche en étudiant le comportement des inclusions dans trois autres minéraux fondamentaux des roches ignées, à savoir le clinopyroxène, le quartz et le plagioclase. Les résultats de l'étude de la migration dans le clinopyroxène sont présentés dans une première partie, sous forme d'un article publié dans *Contributions to Mineralogy and Petrology* (Sonzogni et al., 2010). Après une description détaillée du phénomène de migration, le mouvement de la bulle de gaz sous l'effet d'un gradient thermique est modélisé et les cinétiques de migration et d'évolution morphologique des inclusions sont discutées. Suite à cette étude, les limites du concept seront abordées à travers l'étude de la migration dans le quartz et le plagioclase. Enfin, ce chapitre présente les résultats d'une expérience de migration intercristalline, réalisée afin de tester le processus de migration comme mécanisme potentiel de ségrégation et percolation des magmas mantelliques parentaux générés lors des premiers degrés de fusion des péridotites mantelliques. Cette expérience nous a également permis d'acquérir des données semi-quantitatives sur le phénomène de migration dans l'orthopyroxène.

### 5.1. Le clinopyroxène

#### 5.1.1. Résumé de l'article *Transcristalline melt migration in clinopyroxene*

L'article inséré ci-après s'intéresse à l'évolution des inclusions vitreuses piégées dans les phénocristaux de clinopyroxène de La Sommata (Ile de Vulcano, Arc Eolien) lorsqu'elles sont soumises à une température élevée et un gradient thermique. L'objectif de cette étude

était d'améliorer la compréhension du processus de migration transcristalline et d'acquérir des données quantitatives sur les cinétiques de croissance et de dissolution du clinopyroxène à faible déséquilibre.

Chaque inclusion liquide placée dans un champ de température non uniforme subit une rééquilibration chimique et texturale transitoire et commence simultanément à migrer à travers le clinopyroxène hôte. L'achèvement de l'évolution morphologique nécessite un temps caractéristique gouverné par la diffusion chimique dans le liquide. La rééquilibration chimique se manifeste par la formation d'un halo coloré qui délimite l'emplacement et la forme initiale de l'inclusion après qu'elle a migré. La migration n'est pas strictement parallèle au gradient thermique, mais s'effectue le long d'une direction cristallographique du minéral par un processus de dissolution du clinopyroxène hôte à l'avant de l'inclusion et de cristallisation à l'arrière. La vitesse de migration n'est pas limitée par la diffusion chimique mais par les mécanismes à l'interface cristal-liquide. Le taux de croissance et dissolution du clinopyroxène que nous obtenons est inférieur à celui de l'olivine dans des conditions similaires. Il obéit cependant à la même loi cinétique, qui peut être aisément transposée à des environnements de cristallisation ou de fusion naturels, similaires ou de plus faible déséquilibre. En début d'expérience, la bulle de gaz exsolvée dans le liquide silicaté se déplace très rapidement en direction du point froid de l'inclusion en réponse à des forces élastiques. Puis, alors que l'inclusion migre en direction du point chaud de la zone de travail, la bulle est progressivement englobée par le cristal précipitant à l'arrière de la cavité et forme finalement une inclusion fluide isolée au sein du cristal hôte.

Cette étude confirme que la migration transcristalline d'inclusions magmatiques est i) un outil expérimental puissant qui permet de quantifier les lois de croissance et dissolution cristalline dans des conditions proches de l'équilibre et ii) un mécanisme potentiel de génération d'inclusions fluides et de ségrégation magmatique à l'échelle du grain dans le manteau terrestre.

### **5.1.2. Article (publié dans *Contributions to Mineralogy and Petrology*)**

# Transcrystalline melt migration in clinopyroxene

Yann Sonzogni · Ariel Provost · Pierre Schiano

Received: 18 September 2009 / Accepted: 15 June 2010  
© Springer-Verlag 2010

**Abstract** Glass inclusions in clinopyroxene phenocrysts from La Sommata (Vulcano Island, Aeolian Arc) were reheated and submitted to a sustained thermal gradient. Each remelted inclusion undergoes a transient textural and chemical reequilibration and concomitantly begins to migrate along a crystallographic direction, at a small angle with the thermal gradient. The completion of morphological evolution requires a characteristic time that is governed by chemical diffusion. Chemical reequilibration results in the formation of a colored halo that delineates the former location and shape of the inclusion after it has migrated away. Transcrystalline migration proceeds by dissolution of the host clinopyroxene ahead and precipitation astern. Its rate is not limited by Fick's law, but by the crystal-melt interface kinetics. Clinopyroxene dissolution and growth are slower than for olivine in similar conditions but obey the same analytical law, which can be transposed to equally or more sluggish melting or crystallization events in nature. When a gas bubble is initially present, it responds to elastic forces by quickly shifting toward the cold end of the inclusion, where it soon becomes engulfed as an isolated fluid inclusion in the reprecipitated crystal. This study

confirms that transcrystalline melt migration, beside its possible implications for small-scale melt segregation and fluid-inclusion generation in the Earth's mantle, provides an experimental access to interfacial kinetic laws in near-equilibrium conditions.

**Keywords** Melt inclusions · Transcrystalline migration · Crystal growth · Crystal dissolution · Clinopyroxene

## Introduction

A wealth of petrological and geochemical information can be extracted from the minute droplets of melt that are preserved in minerals as glass inclusions (Roedder 1979). Most studies rely on the ability of melt inclusions to record the composition of magmas at a specific stage of their evolution (e.g., Schiano 2003 and references therein) and to retain high concentrations of volatile elements that normally escape by magma degassing (e.g., Anderson 1974; Wallace 1998). They so provide an increased resolution on the processes that create and modify mantle magmas, and direct information on the pre-eruptive volatile contents of magmatic systems. On the other hand, a few studies have used crystal-hosted melt inclusions as experimental crystallization environments for assessing the nucleation, growth and dissolution kinetics of minerals (Clocchiatti and Massare 1985; Jambon et al. 1992; Schiano et al. 2006). Thanks to their transparency, the host minerals can be observed continuously during experiments performed in a heating stage attached onto a petrographic microscope. In addition, as inclusions represent small volumes of a parental melt of the host phase, their use as an experimental environment facilitates the extrapolation of results to natural conditions, compared with classical experiments on model systems or

---

Communicated by T. L. Grove.

Y. Sonzogni · A. Provost (✉) · P. Schiano  
Laboratoire Magmas et Volcans,  
Clermont Université, BP 10448,  
Université Blaise Pascal, CNRS, IRD,  
5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand Cedex, France  
e-mail: a.provost@opgc.univ-bpclermont.fr  
URL: <http://www.obs.univ-bpclermont.fr/lmv/>

Y. Sonzogni  
e-mail: y.sonzogni@opgc.univ-bpclermont.fr

P. Schiano  
e-mail: p.schiano@opgc.univ-bpclermont.fr

natural crystals in synthetic melts (e.g., Lofgren 1980; Kirkpatrick 1981), where interpretation is often hampered by nucleation delay, diffusion and melt convection.

Schiano et al. (2006) showed that magmatic inclusions, remelted and subjected to an imposed thermal gradient, provide a direct access to the host crystal growth/dissolution kinetics and allow to quantify the kinetic laws at very low under/overcoolings (from degrees to fractions of a degree), i.e. in conditions appropriate to many natural systems. Basaltic melt inclusions in olivine crystals migrated through their host structure at constant rates and without chemical modification. The thermodynamic analysis of these experiments demonstrated that melt migration proceeds by progressive dissolution and recrystallization controlled by interface kinetics with no interference of chemical diffusion. It also allowed extrapolating the experimental results to the lower thermal gradients that apply in natural conditions. This revealed that transcrystalline melt migration is relevant to the Earth mantle at geological timescales, allowing for the grain-scale segregation and percolation of early mantle melts at very small degrees of melting.

In this contribution, we test the validity of this approach by investigating the behavior of melt inclusions in clinopyroxene. We acquire qualitative understanding and quantitative data on clinopyroxene growth and dissolution kinetics at low disequilibrium, confirming that transcrystalline melt migration is both an efficient experimental tool and possibly an important phenomenon in nature.

## Experimental and analytical procedures

### Starting material

The clinopyroxene grains used in this study were collected from the pyroclastic units of La Sommata, a scoria cone emplaced inside the Piano Caldera of Vulcano Island (Aeolian Arc) ca. 50 ky ago. Volcanic products from La Sommata show evidence of mixing between basaltic and more evolved shoshonitic magmas (Gioncada et al. 1998). The basaltic and shoshonitic parageneses comprise diopside and salitic clinopyroxene, respectively. Here, the starting crystals were  $\text{En}_{46-47}\text{Fs}_{5-7}$  diopsides (Table 1), selected to contain one or several inclusions randomly distributed throughout the crystal or outlining the crystal-growth zones. Such distribution is typical of primary inclusions formed during the growth of their host phases and is not controlled by healed fractures. The inclusions, 10–200  $\mu\text{m}$  in diameter, have mostly sub-spherical to oblong shapes, though some display negative-crystal faceted shapes subordinate to their host mineral crystallography. They generally comprise only glass and a contraction bubble containing  $\text{CO}_2$ , as verified by laser-Raman analyses. The bubble/inclusion volume ratio is nearly constant among a given group of inclusions and close to, or slightly less than 0.1 on average. This observation, together with the systematic dissolution of the gas bubble into the melt at high temperatures, is a clear indication that bubbles were nucleated during

**Table 1** Representative compositions of unheated melt inclusions and host clinopyroxenes from La Sommata (Vulcano Island, Aeolian Arc)

	Clinopyroxene 1			Clinopyroxene 2			Clinopyroxene 3		
	Host	Incl. 1	Incl. 2	Host	Incl. 1	Incl. 2	Host	Incl. 1	Incl. 2
SiO <sub>2</sub>	53.49	46.30	46.89	53.70	46.14	47.16	53.48	46.60	46.63
TiO <sub>2</sub>	0.24	0.86	0.99	0.21	0.88	0.84	0.19	0.73	0.79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.71	11.27	11.80	1.61	11.94	11.96	1.49	12.53	12.15
FeO	3.90	11.63	11.69	4.06	11.31	11.17	3.31	9.20	8.96
MnO	0.11	0.29	0.25	0.13	0.26	0.26	0.10	0.24	0.24
MgO	16.73	7.94	7.71	16.77	7.10	7.23	17.06	7.92	7.95
CaO	24.37	12.41	12.45	24.18	11.78	11.21	23.98	12.76	12.85
Na <sub>2</sub> O	0.17	2.12	1.94	0.16	2.09	2.19	0.16	2.32	2.17
K <sub>2</sub> O	0.00	1.39	1.28	0.00	1.79	2.00	0.01	2.20	2.09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	0.26	0.24	–	0.25	0.21	–	0.31	0.31
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	–	0.00	0.03	–	–	0.75	–	–
NiO	–	–	0.00	–	–	–	–	–	–
Total	101.07	94.47	95.24	100.85	93.55	94.23	100.53	94.81	94.14
Wo	48.0			47.6			47.6		
En	45.9			45.9			47.1		
Fs	6.1			6.4			5.3		

Oxydes in wt%, end-members in mol% (Wo = CaSiO<sub>3</sub>, En = MgSiO<sub>3</sub>, Fs = FeSiO<sub>3</sub>)

cooling and do not result from heterogeneous trapping. Melt inclusions display basaltic compositions of the calc-alkaline to shoshonitic series (6.96–8.24 wt% MgO and 1.28–2.20 wt% K<sub>2</sub>O); i.e., they have slightly less primitive compositions (in terms of MgO content) than the previously studied CO<sub>2</sub>-oversaturated olivine-hosted melt inclusions from La Sommata (Gioncada et al. 1998; Schiano et al. 2004). To improve the observation of inclusions during the experiments, the crystals were polished on two opposite faces.

### Migration experiments

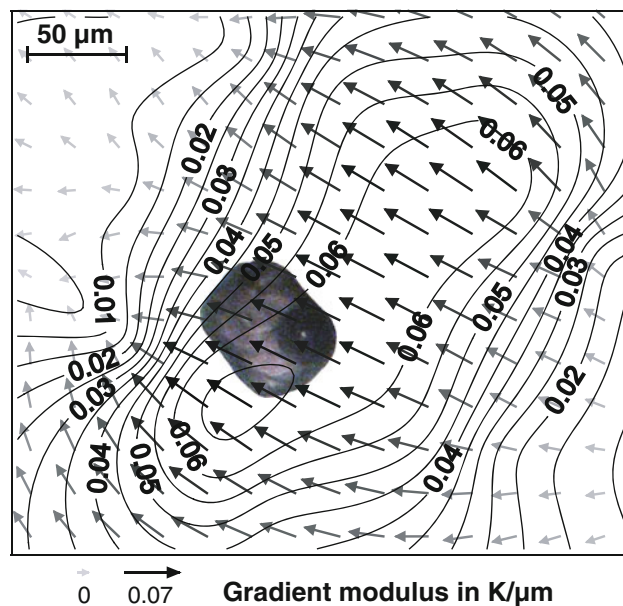
Experiments were performed at 1 atm using optical Vernadsky-type (Sobolev et al. 1980) and Leitz<sup>®</sup> 1350 heating stages. In order to increase the horizontal component of the thermal gradient relative to the vertical one in the working zone, and also to shorten experiment time, the 2-mm-diameter,  $\Omega$ -shaped Pt-alloy furnace of the Vernadsky stage was slightly widened, and a Pt sheet was plated against the internal wall of the 1-cm-diameter, cylindrical ceramic furnace of the Leitz stage.

To prevent oxidation of clinopyroxenes at high temperature, experiments were managed in a low- $f_{O_2}$  atmosphere: Ar + 2% H<sub>2</sub> in the Leitz stage and purified He in the Vernadsky stage. For the Vernadsky stage, oxygen fugacity was monitored in the outgoing gas flux with a zirconia probe, calibrated with Ar + 1% H<sub>2</sub> and calculated to remain at 10<sup>-10</sup>–10<sup>-9</sup> atm at 1,100°C (i.e., FMQ  $\pm$  0.5 log unit). Temperature was measured with an internal accuracy of 0.1°C, via Pt-Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub> thermocouples directly welded to the sample holder. The thermal gradient in the working zone was mapped by melting small pieces of gold disseminated onto the sapphire plate used as sample carrier (Fig. 1). The highest gradients obtained were 1.36 and 0.27 K/ $\mu$ m for the Vernadsky and Leitz stages, respectively. The thermal gradient was further checked on each run by melting several pieces of gold placed around the studied melt inclusion, directly onto the host clinopyroxene.

In each experiment, the selected crystal (with melt inclusions) was first heated at about 50 K/min up to 1,000–1,100°C, ca. 100 K below the temperature at which the inclusion content, CO<sub>2</sub> bubble + melt, would homogenize to a single phase (Schiano et al. 2004). Then, temperature was kept constant for 25–65 h. Photomicrographs were taken at regular intervals to monitor the morphological evolution and migration of the inclusions.

### Analytical techniques

At the end of experiments, the samples were quenched, mounted in epoxy and polished for analysis. Chemical



**Fig. 1** Thermal gradient inside the working zone of the modified, Vernadsky-type heating stage: map of gradient vectors and contour lines of gradient modulus around a clinopyroxene-hosted melt inclusion (I2, Table 2). Inclusion I2 migrated to the *left*, parallel to the *horizontal axis*

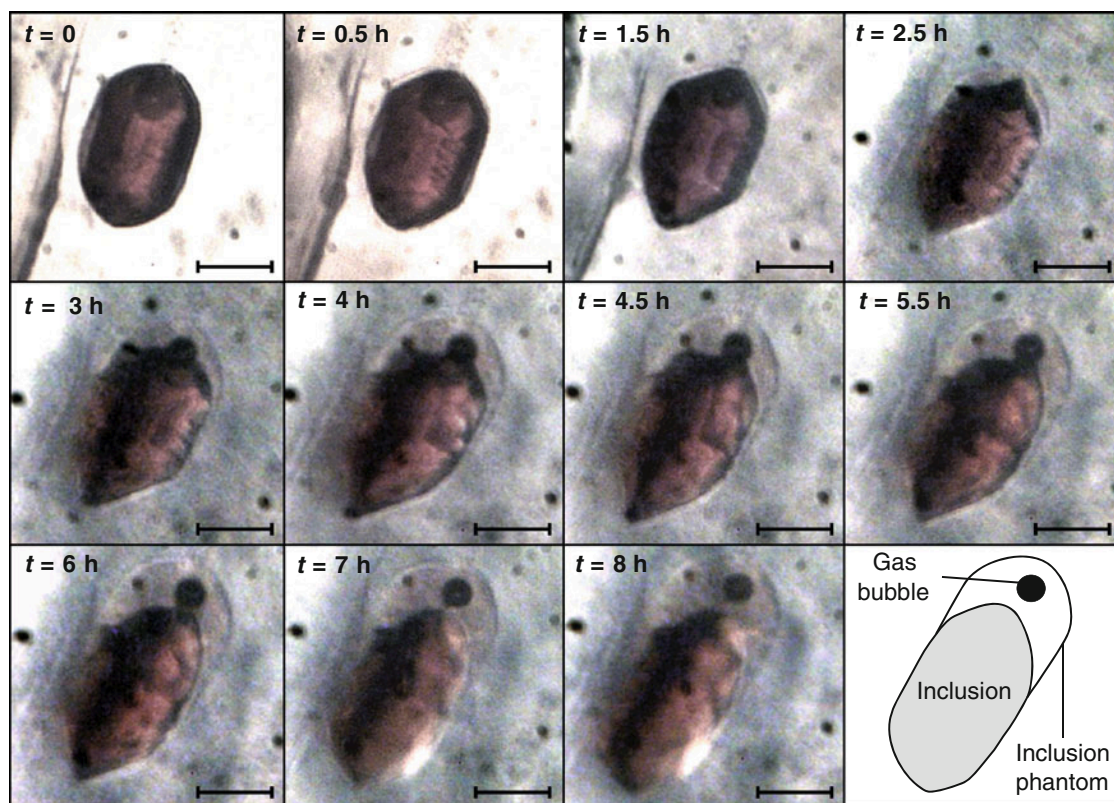
analyses were carried out at the LMV, Clermont-Ferrand, using a Cameca<sup>®</sup> SX100 electron microprobe with an accelerating voltage of 15 kV. A sample current of 15 nA and a focused beam were used for clinopyroxene, while 10 nA and a defocused, 5- $\mu$ m beam were used for glass to reduce Na loss (and this element was analyzed first). Acquisition time was 10 s for each element. Microprobe traverses parallel and perpendicular to the migration path were also performed across melt inclusions and their hosts, using a 2- $\mu$ m step.

The crystallographic orientation of inclusion hosts was measured using a JEOL<sup>®</sup> 6500 field-emission gun scanning electron microscope (FEG SEM) equipped with an electron backscattering diffraction (EBSD) system at the ENSMSE, Saint-Etienne. Indexation of the observed patterns of Kikuchi bands was performed through a comparison with diffraction predicted for the analyzed crystal using the HKL CHANNEL 5 software (Schmidt and Olesen 1989). Working conditions were 17 kV for acceleration voltage and 18 mm for working distance. The relative precision of crystal orientations measured from electron backscattering patterns is better than 1° (Krieger Lassen 1996).

### Experimental results

A few snapshots from a typical experiment are shown in Fig. 2. In short, the melt inclusion migrates by dissolving





**Fig. 2** Transmitted-light photomicrographs of a clinopyroxene-hosted, CO<sub>2</sub>-oversaturated melt inclusion subject to a thermal gradient (run I0, Table 2). The melt migrates toward the hot spot of the working zone (off the *bottom-left* corner of each image), leaving

behind the *gas bubble* and a *colored halo* that outlines the initial position and shape of the melt inclusion (the “inclusion phantom”). Scale bar is 40 μm

and precipitating clinopyroxene at the hot and cold fronts, its shape evolves, and the gas bubble gets left behind as a motionless, crystal-hosted fluid inclusion.

#### Transient motion and ultimate trapping of the gas bubble

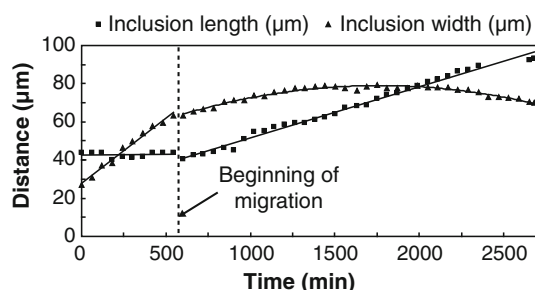
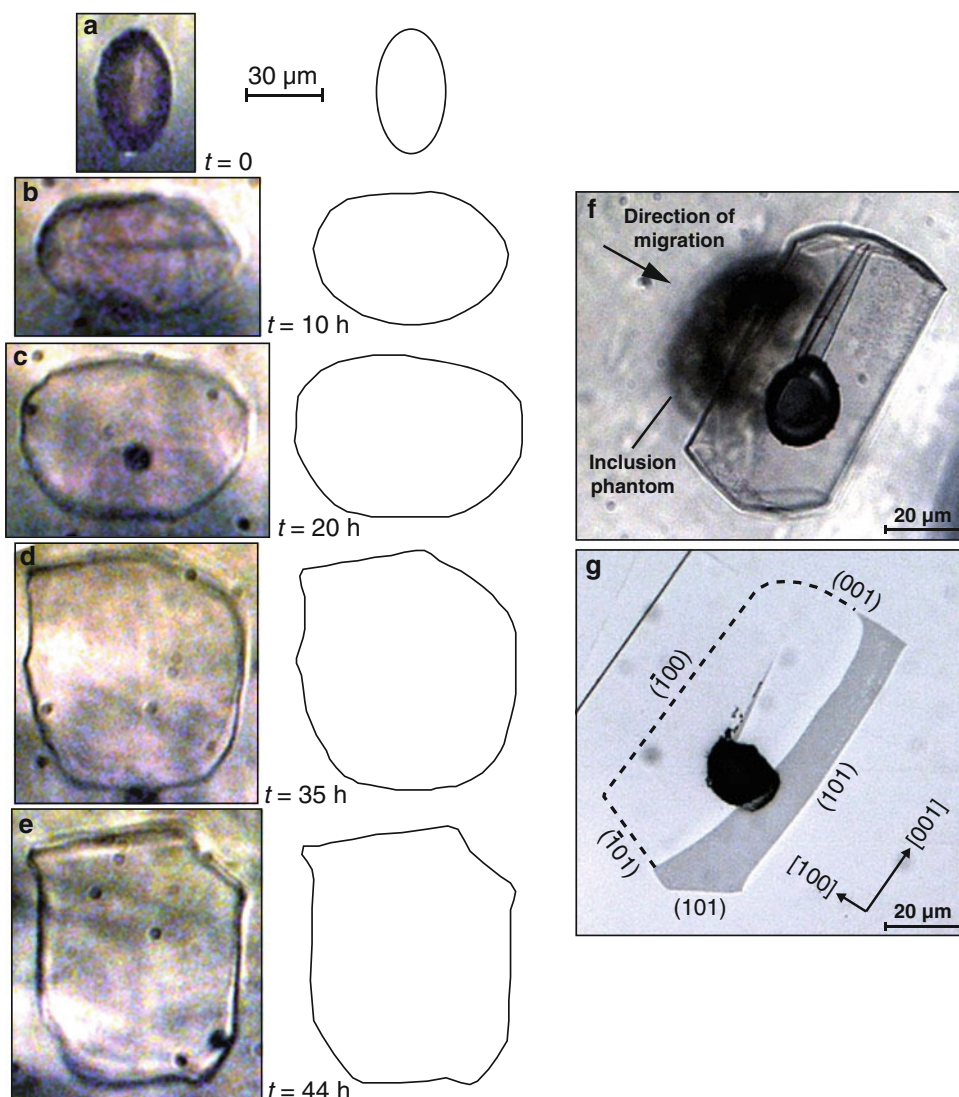
In the starting material, the gas bubble usually lies near the center of the inclusion planform. At some stage of the heating phase, when the inclusion glass converts into melt, the bubble suddenly moves toward the cold side, reaching the inclusion wall in a fraction of a second. In some experiments, it wets the wall almost instantaneously. In most cases, however, it remains for tens of minutes separated from the wall by a liquid film, which eventually breaks. As long as the film subsists the bubble is entrained by the migrating melt, as soon as it breaks the bubble stops and gets progressively engulfed by the precipitating solid while the melt inclusion shifts away. As far as can be judged from direct observation the bubble shape remains spherical during the whole process.

#### Morphological evolution of the liquid-filled cavity

While migrating continuously toward the hot side of its host crystal, the melt inclusion progressively changes from oblong or sub-spherical to faceted. The negative-crystal shape so acquired by the inclusion reveals that the migration is not strictly parallel to the thermal gradient but proceeds along a small-index crystallographic direction (e.g., the [100] direction in Fig. 3f, g).

A more complex evolution of the melt inclusion morphology was observed in three experimental runs (I1, I3 and I4P, Table 2). These inclusions enlarged and acquired a near-rectangular shape before migration started perceptibly (Fig. 3a–c), and their morphological evolution went on after migration had begun (Figs. 3d, e, 4). Other inclusions (e.g., IC, Table 2; Fig. 3f) also enlarged and lengthened, but concomitant with the migration. Assuming that the inclusions were initially sub-spherical (their thickness could not be monitored) and that their volume remained almost constant, such behavior indicates that the inclusions also flattened before or while they migrated. As illustrated in Fig. 3g, enlargement, elongation and (probably) flattening

**Fig. 3** Morphological evolution of clinopyroxene-hosted melt inclusions. **a–e** Transmitted-light snapshots of experimental run II (Table 2). The inclusion enlarges before migration starts (**a–c**). Enlargement and elongation continue during the consecutive migration (**d–e**). **f–g** Inclusion morphology at the end of experimental run IC (Table 2). **f** Transmitted-light photomicrograph; note the “inclusion phantom” that delineates the initial position and shape of the inclusion. **g** Reflected-light photomicrograph of the inclusion after quenching and polishing for exposure. Polishing has scraped the *right part* of the inclusion. Also shown are the crystallographic axes and Miller indices of the host clinopyroxene



**Fig. 4** Evolution of inclusion length and width during experimental run II (Table 2 and Fig. 3a–e). For almost 10 h, the inclusion did not migrate perceptibly, it enlarged instead (and probably flattened), while its length remained fairly constant. During the migration, the length of the inclusion increased regularly whereas its width passed through a maximum

proceeded under crystallographic control, with no conspicuous influence of the direction of the thermal gradient.

The evolution of inclusion shape was still under way at the end of all experiments except run IH (Table 2) where a

steady shape was obtained after 46 h, about half the run duration.

#### Migration rates

Melt migration was monitored through visual inspection and by shooting transmitted-light photomicrographs at regular intervals. After the experiments, minute crystalline imperfections and the gas bubble (once trapped by the crystal) served as a fixed reference frame to compare the photographs. Considering that the inclusion shape and size often changed significantly during the experiments (Figs. 3a–e, 4), the migration track had to be defined unambiguously. We chose to consider the front face of the inclusion in the last photograph (e.g., for run IC and Fig. 3f, the face later identified as (101), see Fig. 3g) and track back its previous positions in the preceding photographs (using tangents for the first, poorly faceted images). In all experiments, the front-face advance was a linear

**Table 2** Melt migration experiments in clinopyroxenes from la Sommata

Inclusion	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$L_f$ ( $\mu\text{m}$ )	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t_f$ (min)	$\theta$ (K/ $\mu\text{m}$ )	$V$ (nm/s)
I0	66.8	45.9	80.4	$1,215 \pm 13$	625	–	$1.20 \pm 0.03$
I1	43.7	27	93.3	$1,110 \pm 3$	2,680	–	$0.88 \pm 0.04$
I2	59	45.3	71.5	$1,137 \pm 5$	4,003	0.045	$0.121 \pm 0.001$
I3	43.8	43	105	$1,054 \pm 2$	1,500	0.55	$1.23 \pm 0.04$
I4P <sup>a</sup>	46.5	33.8	58.2	$993 \pm 2$	3,853	0.045	$0.121 \pm 0.002$
I4G <sup>a</sup>	61.1	51.2	89.6	$993 \pm 2$	3,853	0.085	$0.198 \pm 0.002$
I5	54.1	39	78.6	$1,184 \pm 2$	451	0.50	$0.65 \pm 0.01$
I6	63.1	46.8	61.9	$1,171 \pm 2$	1,273	0.34	$0.292 \pm 0.003$
IH <sup>b</sup>	32.9	42.5	68.8	$1,197 \pm 12$	4,841	0.057	–
IC <sup>b</sup>	57.9	84.3	136.3	$1,133 \pm 7$	5,548	0.06	–

$L$  and  $l$  are the initial length and width of the inclusion,  $L_f$  its final length,  $T$  the mean temperature,  $t_f$  the run duration,  $\theta$  the horizontal component of the thermal gradient, and  $V$  the migration rate

Maximum errors on  $L$ ,  $l$  and  $L_f$  are  $0.5 \mu\text{m}$

<sup>a</sup> I4P and I4G are separate inclusions in the same clinopyroxene crystal

<sup>b</sup>  $V$  was not determined for IH and IC because migration did not occur parallel with the observation plane, due to the large vertical component of the thermal gradient in these two experiments

function of time, either since the beginning of the experiment (Fig. 5a, b) or after the ripening transient described in the previous section (Fig. 5c, d). So the migration rate was constant for a given inclusion in given experimental conditions. We measured values from 0.12 to 1.23 nm/s for thermal gradients between 0.05 and 0.55 K/ $\mu\text{m}$  and mean temperatures of 993–1,184 $^{\circ}\text{C}$  (Table 2).

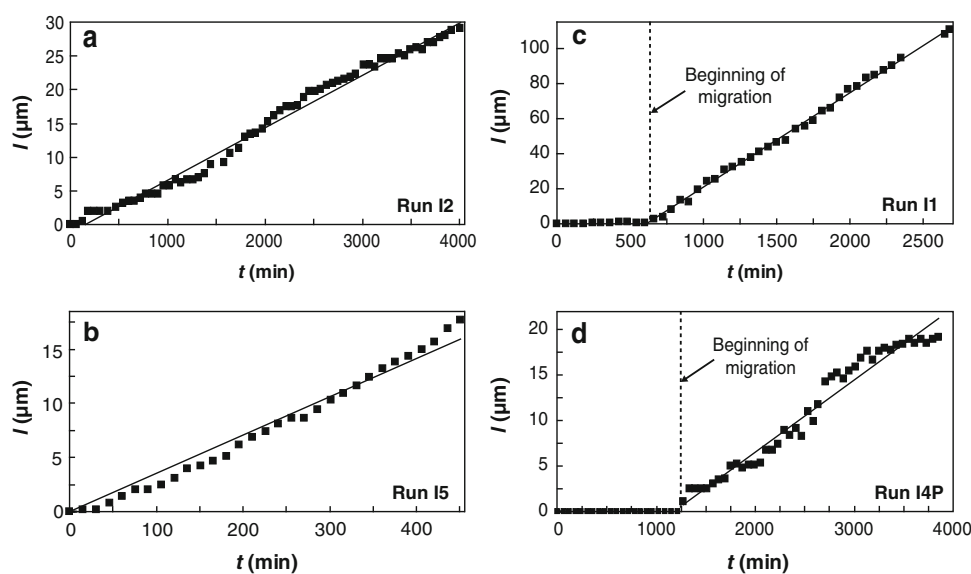
#### Melt-inclusion phantoms

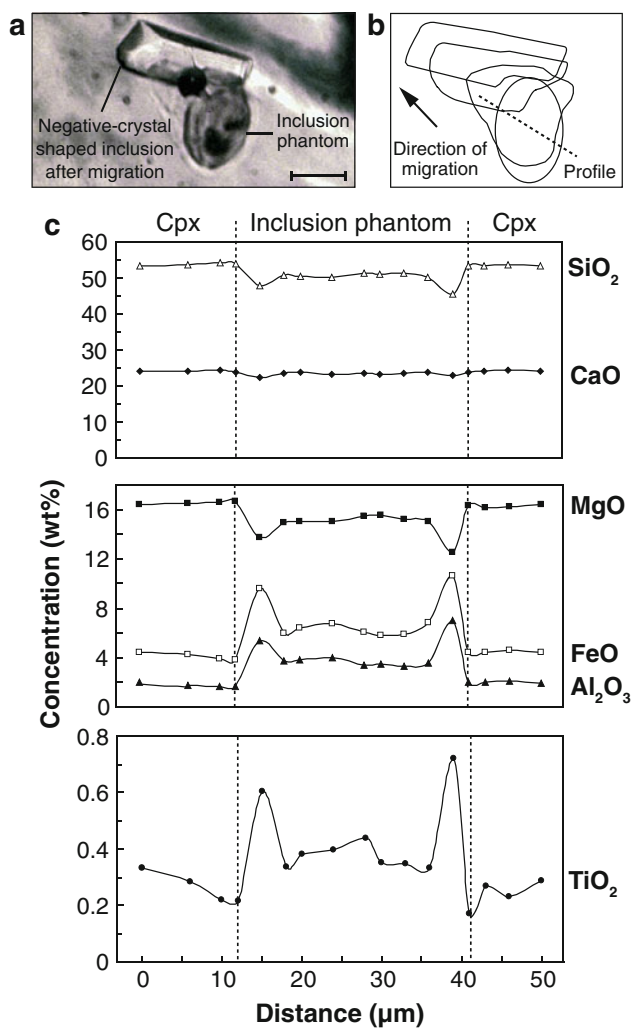
In transmitted light, the Sommata clinopyroxenes appear greenish or light-brown while their glass inclusions are brown and darker. In some experiments, the advancing liquid retained the same color but left a light trace behind (Fig. 2), in others it was significantly lighter and left a dark

trace (Figs. 3f, 6a). At the end of all experiments but one (run I2, Table 2), a discernible halo outlined the initial position and shape of the inclusion. At times this *inclusion phantom* was almost undistinguishable from the original glass inclusion whereas the true melt inclusion had clearly shifted away (Fig. 6a, b).

In one occasion, bubble motion and phantom formation interfered (run I1, Fig. 7). First, the bubble quickly rejoined the cold end of the inclusion after it was remelted, as usual. Then, the melt-pocket shape changed as already mentioned, the liquid outside the former contour appearing lighter. As in other experiments, the bubble was dragged by the migrating liquid, but in this case it followed the former contour of the inclusion. Finally, having reached the contour extremity (i.e., the former hot end of the inclusion), it

**Fig. 5** Track length  $l$  of the melt-inclusion advancing front (measured perpendicularly to its ultimate position) as a function of time  $t$  for runs I2 (a), I5 (b), I1 (c) and I4P (d), a quantitative representation of melt migration. Migration rate (Table 2) is the slope of the linear fit to the  $l$  versus  $t$  curve, discarding the migration-less ripening transient when appropriate (c–d)



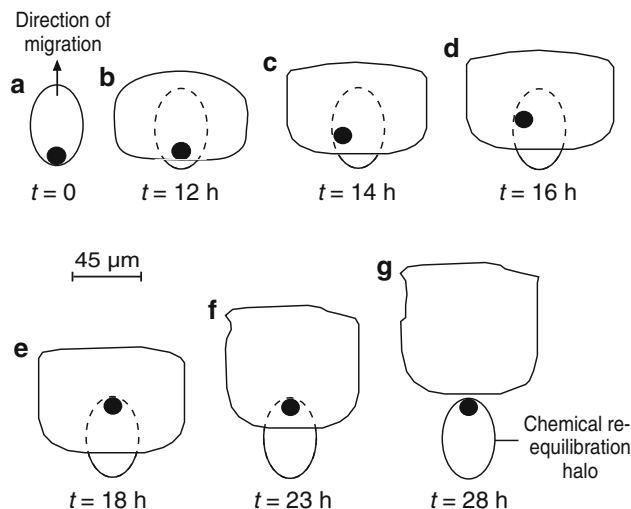


**Fig. 6** **a** Transmitted-light photomicrograph of a melt inclusion and its phantom after migration (run IH, Table 2). Scale bar is 30 μm. **b** Morphological evolution of the inclusion during migration. **c** Compositional profiles through the inclusion phantom; other elements were analyzed (Na, K, Mn, Cr, Ni) but the detection limit was too large to obtain meaningful profiles

stopped. As the liquid kept migrating, the bubble was trapped and became a crystal-hosted, fluid inclusion located within the inclusion phantom.

Compositional evolution

Compositional profiles through melt inclusions quenched at the end of runs I2, I3, I4P and I4G (Table 2) have been obtained along directions parallel and perpendicular to the migration path. As shown in Fig. 8, no chemical zoning is discernible at the inclusion scale (glass is homogeneous and its host has the same composition at front, back and sides), the profiles could at most allow for a short-distance (1–2 μm) zoning at the glass-crystal interface with the same in–out trend whatever the direction. The glass



**Fig. 7** Relative positions of migrating melt inclusion, shifting gas bubble and developing inclusion phantom during run I1 (Table 2). Sketch drawn from the photomicrographs

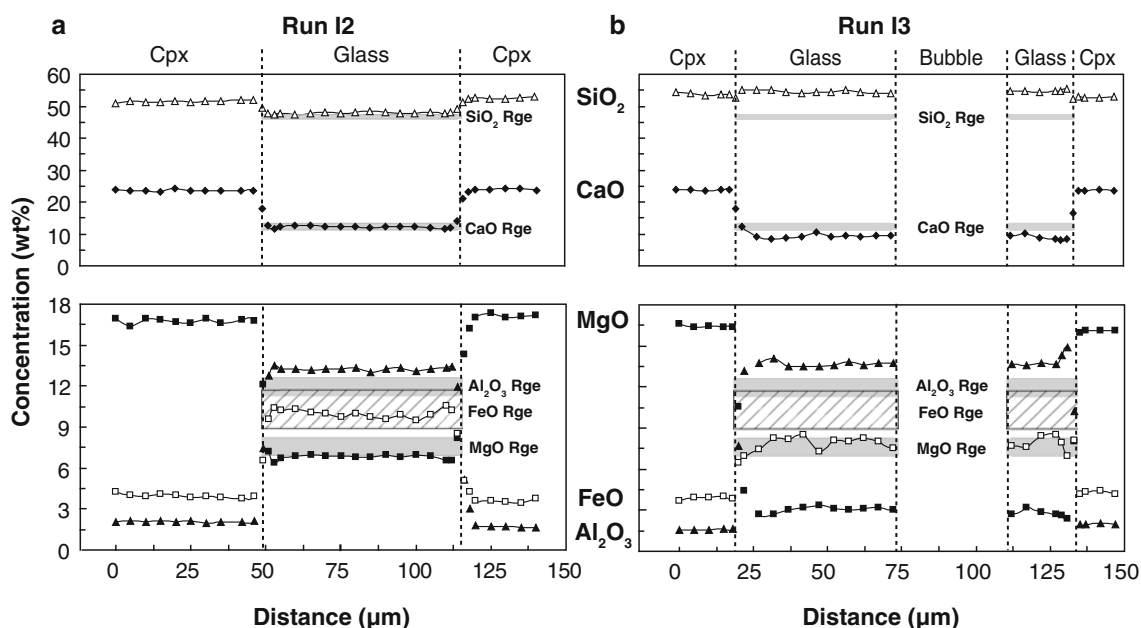
composition of run I2 (where no inclusion phantom had been observed) is consistent with the composition range of unheated melt inclusions from the same samples, whereas the other glasses are slightly enriched in SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>O and depleted in FeO, MgO, MnO and CaO (Table 3).

Compositional traverses were also performed through the inclusion phantom formed during run IH (Fig. 6c). This is bona fide clinopyroxene but with a lower Mg# than the host diopside (En<sub>42</sub>Fs<sub>11</sub> compared to En<sub>45</sub>Fs<sub>7</sub>), and it also displays higher Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> and slightly lower SiO<sub>2</sub> contents. The phantom also shows a ~10-μm-wide rim with a more salitic composition (En<sub>37</sub>Fs<sub>16</sub>). Apart from inclusion phantoms, the clinopyroxene crystallized at the back of inclusions recovers the same original host composition as is measured at front.

Discussion

Bubble motion in a thermal gradient

Bubble shift toward the cold end of the inclusion soon after glass has melted, which was observed systematically, is basically due to the higher thermal expansibility of gas compared to melt (gas takes less room at the cold end so pressure inside the cavity, hence elastic energy too, is slightly reduced). The precise 3D inventory of forces within gas and liquid is hard to make out, but the virtual-work theorem, just like for bubble buoyancy in a gravitational field, allows us to estimate the force resultant acting on the bubble pseudoparticle as  $\vec{F}_e = -\vec{\nabla}E$  where  $E$  is the potential energy of the whole system. Neglecting the potential-energy change in the liquid and assuming that the



**Fig. 8** Compositional profiles through the quenched melt inclusions of runs I2 (a) and I3 (b) (Tables 2–3). These were obtained parallel to the migration path but the profiles obtained in other directions

(including perpendicular) were similar. Also shown for comparison is the composition range of unheated clinopyroxene-hosted glass inclusions from the same samples

**Table 3** Mean chemical compositions ( $c$ , in wt%) and associated standard deviations ( $\sigma$ ) of inclusions I2, I3, I4P and I4G, and of their host clinopyroxenes (Cpx<sup>I2</sup>, Cpx<sup>I3</sup> and Cpx<sup>I4</sup>), at the end of migration experiments (Table 2)

	Cpx <sup>I2</sup> ( $N = 28$ )		Cpx <sup>I3</sup> ( $N = 16$ )		Cpx <sup>I4</sup> ( $N = 13$ )		I2 ( $N = 25$ )		I3 ( $N = 19$ )		I4P ( $N = 3$ )		I4G ( $N = 2$ )	
	$c$	$\sigma$	$c$	$\sigma$	$c$	$\sigma$	$c$	$\sigma$	$c$	$\sigma$	$c$	$\sigma$	$c$	$\sigma$
SiO <sub>2</sub>	51.89	0.68	53.35	0.75	54.09	0.49	47.85	0.47	54.56	0.58	53.38	2.45	50.53	0.39
TiO <sub>2</sub>	0.26	0.06	0.23	0.11	0.18	0.03	0.75	0.05	0.96	0.11	0.59	0.09	0.71	0.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.95	0.68	1.75	0.64	1.31	0.10	13.23	0.31	13.70	0.42	15.55	2.05	13.67	1.03
FeO	3.84	0.31	4.07	0.72	3.49	0.17	9.97	0.42	8.05	0.60	6.75	1.16	7.99	1.20
MnO	0.08	0.05	0.11	0.05	0.09	0.04	0.20	0.04	0.18	0.04	0.20	0.01	0.19	0.01
MgO	16.87	0.56	16.27	0.54	17.26	0.20	6.82	0.33	3.02	0.40	3.07	2.51	5.88	0.12
CaO	23.75	0.61	23.75	0.36	24.13	0.21	12.20	0.50	9.19	0.87	7.54	2.26	9.64	0.66
Na <sub>2</sub> O	0.20	0.12	0.15	0.02	0.15	0.01	2.93	0.15	1.97	0.16	2.32	0.48	1.79	0.95
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.77	0.15	0.25	0.07	0.17	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.05	0.01
K <sub>2</sub> O	0	–	0.02	0.01	0.02	0.02	2.76	0.1	2.79	0.18	3.40	0.20	3.09	0.69
Total	99.63	0.67	99.96	0.54	100.90	0.65	96.75	0.56	94.43	0.84	92.84	1.32	93.57	0.46
Wo	47.3		47.9		47.4									
En	46.7		45.6		47.2									
Fs	6.5		6.5		5.4									

$N$  is the number of analyses. Wo, En and Fs are the calculated proportions of pyroxene end-members CaSiO<sub>3</sub>, MgSiO<sub>3</sub> and FeSiO<sub>3</sub> (in mol%)

bubble gas is perfect,  $\vec{F}_e = -nR\vec{\nabla}T$  where  $n$  is the number of moles in the bubble,  $R$  the gas constant (8.314 J/mol) and  $T$  the temperature field. Balancing this force with viscous drag  $\vec{F}_d = -4\pi r \eta \vec{v}$  (Stokes' law variant for a mobile of negligible viscosity) gives the steady-state bubble velocity:

$$\vec{v} = -\frac{r^2 P}{3\eta T} \vec{\nabla} T \quad (1)$$

where  $r$  is the bubble radius,  $P$  the pressure and  $\eta$  the liquid viscosity. If the inclusion has diameter  $d$  (taken parallel to  $\vec{\nabla}T$ ) and the bubble initially lies near its center, the bubble travel time is  $t = (d - 2r)/2v$ . Taking  $r = 10 \mu\text{m}$ ,  $P = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $T = 1,400 \text{ K}$ ,  $\theta = \|\vec{\nabla}T\| = 0.3 \text{ K}/\mu\text{m}$ ,  $d = 50 \mu\text{m}$  and  $\eta \approx 28 \text{ Pa s}$  (the viscosity of a shoshonitic magma with 3.7 wt% H<sub>2</sub>O according to Vetere et al. 2007), we get  $v \approx 25 \mu\text{m/s}$  and  $t \approx 0.6 \text{ s}$ , i.e. a travel time luckily

consistent with observations considering the large uncertainty of viscosity calculations.

Bubble shift toward lower temperatures, here modeled for the first time, is familiar to all melt-inclusionists. Among the not-less-respectable community of material-processing engineers and fluid physicists, however, bubbles are known to shift toward *higher* temperatures by thermocapillarity (the temperature dependence of surface tension). Due to various economic stakes and theoretical challenges, hundreds of studies have been devoted to different aspects of this phenomenon in the last half-century (e.g., Subramanian et al. 2001), yet the pioneering analysis by Young et al. (1959) remains basically valid; the bubble pseudoparticle is subject to the Marangoni force  $\vec{F}_{Ma} = -2\pi r^2 \gamma'_{lg} \vec{\nabla} T$  where  $\gamma'_{lg}$ , the temperature derivative of surface tension, is for most liquids negative and of order  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  N m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. The elastic force  $\vec{F}_e$  is absent from all these studies because they apply to unsealed, nearly isobaric liquids while melt inclusions are sealed and almost isochoric. In silicate liquids,  $\gamma'_{lg}$  may have either sign (due to temperature-dependent structural modifications) and correlates with the average field strength of mono- and divalent cations (Walker and Mullins 1981); in basalts  $|\gamma'_{lg}| < 5 \cdot 10^{-5}$  N m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> (Khitarov et al. 1979; Walker and Mullins 1981), so  $|F_{Ma}/F_e| = 3\gamma'_{lg}T/2rP < 0.1$  in our experiments (but thermocapillarity could be significant for smaller bubbles). The elastic force  $\vec{F}_e$  may find application to the fining process (i.e., elimination of bubbles) in glass industry, if the mechanical confinement of molten glass batches proves feasible on economical grounds (possibly, for special glasses of high added value).

Naturally, our bubbles are also subject to Archimedes' buoyancy force  $\vec{F}_{Ar} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta\rho \vec{g}$  where  $\Delta\rho$  is the liquid–gas density contrast and  $\vec{g}$  the acceleration of gravity. Taking  $\Delta\rho = 2,700$  kg/m<sup>3</sup> and  $g = 9.8$  m/s<sup>2</sup>, we get  $\|\vec{F}_{Ar}\|/\|\vec{F}_e\| = \Delta\rho g T/\theta P \simeq 10^{-3}$  in our experiments: buoyancy has a negligible effect on bubble lateral movements unless the inclusion cavity roof has a very steep slope.

#### Gas versus melt wetting of the crystal wall

In the case of transcrystalline melt migration in olivine (Schiano et al. 2006 and later experiments at the LMV, Clermont-Ferrand), it was always observed that the gas bubble wets (partially) the crystal wall at the cold end of the inclusion, which ensures that  $\gamma_{sl} - \gamma_{lg} < \gamma_{sg} < \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$  ( $\gamma_{sl}$ ,  $\gamma_{lg}$ , and  $\gamma_{sg}$  being the specific energies of the solid–liquid, liquid–gas and solid–gas interfaces, respectively). As a consequence, the crystal cannot form where it faces gas while it keeps on growing where it faces liquid: the

bubble gets engulfed within the crystal and ends as a crystal-hosted fluid inclusion when the melt-inclusion rear end has migrated sufficiently. In the case of melt migration through clinopyroxene, a liquid film often separates the gas bubble from the crystal–melt cold front, and this film does not break before tens of minutes, if not hours. Observation conditions during experiments in the heating stage are not favorable enough to discern the formation and rupture of that film, but this probably means that the wetting angle (of the liquid)  $\theta = \cos^{-1}[(\gamma_{sg} - \gamma_{sl})/\gamma_{lg}]$  is very small, and so that  $\gamma_{sg} \simeq \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$ . This implies in passing that clinopyroxene is even worse than olivine as a substrate for heterogeneous nucleation of CO<sub>2</sub> bubbles in erupting basaltic magmas.

On the other hand, experiments with olivine have almost always shown a strange and misunderstood behavior of the bubble once engulfed: it soon deforms and takes a dumbbell shape with one bulge within the crystal, the other bulge in the melt, and a neck or connecting tube in between. At times the thin tube pinches off before all gas has been extracted from the melt inclusion and the bubble gas ends as a chaplet of separate fluid inclusions. No such peculiarity was observed in clinopyroxene (Fig. 2): once in direct contact with the crystal wall it stops moving, keeps spherical (as far as in situ observation can tell), and separates from the melt in a predictable time (at migration pace). Again, bubble crossing through the crystal–melt interface cannot be monitored optically with enough resolution, but its upheld, quasi spherical shape probably means that both  $\gamma_{lg}$  and  $\gamma_{sg}$  are large compared with  $\gamma_{sl}$ . Collating this observation with that of a small  $\theta$  we get that  $\gamma_{sl} \ll \gamma_{sg} \simeq \gamma_{lg}$ .

#### The kinetics of morphological evolution

During experiments, the melt inclusions submit to a sustained high mean temperature and to a sustained gradient. In a uniform temperature field, a liquid inclusion of moderate aspect ratio (less than  $\sim 8$  for an isotropic  $\gamma_{sl}$ , McLean 1973) will evolve toward the appropriate equilibrium (negative-) crystal shape (ECS), which minimizes the total interfacial energy. The kinetic law that describes such evolution depends on which transport mechanism is rate-limiting (e.g., viscous flow, surface diffusion, volume diffusion or melting/dissolution kinetics). In a constant but non-uniform temperature field, a liquid inclusion also evolves toward a steady-state shape though not necessarily toward the static ECS if the concomitant migration is sufficiently rapid (Garmashov and Gershanov 2009). Just as for a growing crystal that develops a specific growth shape, this comes from the fact that the growth/dissolution velocities of crystal faces are not proportional to their respective interfacial energies or do not result from the same undercooling/overheating. However, as far as morphological evolution is also

driven by differences in chemical potential and kinetically limited by the same mechanisms, the same modeling applies as to the ECS kinetics.

The kinetics of inclusion shape equilibration were first studied by McLean (1973) on Pb (+dissolved Al) melt inclusions embedded in nearly pure Al. To interpret his experimental results, he considered the inclusions as initially cylindrical with two hemispherical caps and assumed that Al transport was driven by differences in chemical potential (proportional to differences in  $\kappa\gamma_{\text{ls}}$  where  $\kappa$  is the mean curvature of the interface, e.g.  $\kappa = 2/r$  for a sphere of radius  $r$ ) and achieved by volume diffusion through the liquid. By a crude analysis (strictly valid only at the beginning of spheroidization) he obtained the evolution law  $L/L_0 = \exp(-t/\tau)$  where  $L$  is the inclusion length at time  $t$ , and  $\tau$  a constant. When interfacial energy is anisotropic  $\kappa\gamma_{\text{ls}}$  turns into an expression involving the derivatives of  $\gamma_{\text{ls}}$  relative to angles defining the interface orientation when this interface is curved (Herring 1951), and finally into  $2\gamma_{\text{sl}}/h$  when the interface is planar,  $h$  being its distance from the inclusion center. Considering that  $\gamma_{\text{sl}}$  is not anisotropic by more than tens of percent and differences in chemical potential, beyond different analytical expressions, are similarly dominated by differences in  $\gamma_{\text{ls}}/h$ , we assume that McLean's analysis applies to our experiments, at least for the first stages of shape equilibration. Adapted to our experiments, the time constant reads:

$$\tau = \left( \frac{1}{6\alpha} \right) \frac{RTd^3}{DC\bar{V}\gamma_{\text{sl}}} \quad (2)$$

where  $T$  is the working temperature,  $d$  the inclusion mean diameter,  $D$  the diffusivity of Si (the slowest cation),  $C$  the molar fraction of dissolved host (following Schiano et al. (Schiano et al. 2006, Table S2 in the Supporting Online Material) the inclusion melt is considered as a binary mixture of dissolved clinopyroxene and Mg-free liquid),  $\bar{V}$  its molar volume, and  $\alpha$  a dimensionless geometric constant of order unity. According to this modeling, the morphological evolution of inclusions should be hardly discernible for experiment durations  $t_f$  less than  $\sim \tau/10$ , and about complete for  $t_f > \sim 10\tau$  (however, the last stages of textural equilibration have not been considered and could obey a slower or faster law). In order to estimate  $\tau$ , we take  $T$  (in K) and  $d$  ( $= \sqrt{IL}$ ) from Table 2,  $\alpha = 0.33$  from the grain boundary grooving experiments of McLean (1973) and  $V = 66.16 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (Etzel et al. 2007), we infer  $\gamma_{\text{sl}} \simeq 0.5 \text{ J/m}^2$  from the interfacial energies and dihedral angles in Laporte and Provost (2000), we calculate  $D$  with Donaldson's model (1975) and  $C$  from the compositions in Table 3. For inclusions I2, I3, I4P and I4G (Table 2), we obtain  $t_f/\tau$  ratios between 0.6 and 7 (Table 4), well within the 0.1–10 interval and thus perfectly consistent with our

**Table 4** Time constant  $\tau$  for the morphological evolution of inclusions

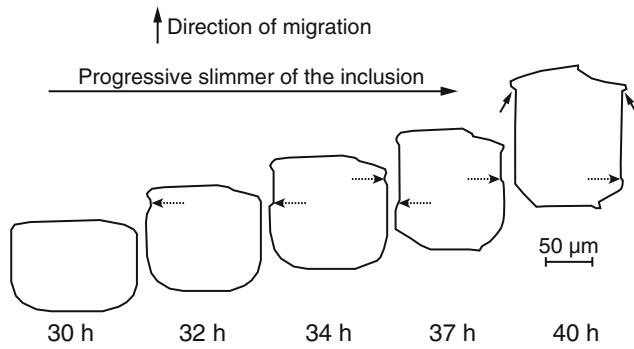
Inclusion	$C$	$D$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$\tau$ (Days)	$t_f$ (Days)	$t_f/\tau$
I2	0.417	$1.75 \cdot 10^{-9}$	0.4	2.8	7.0
I3	0.190	$0.50 \cdot 10^{-9}$	1.7	1.0	0.6
I4P	0.186	$0.25 \cdot 10^{-9}$	2.5	2.7	1.1
I4G	0.361	$0.25 \cdot 10^{-9}$	3.6	2.7	0.7
I0	ND	$3.20 \cdot 10^{-9}$	0.3–0.6	0.4	0.7–1.6
I1	ND	$1.00 \cdot 10^{-9}$	0.2–0.4	1.9	4.2–9.4
I5	ND	$2.30 \cdot 10^{-9}$	0.2–0.5	0.3	0.7–1.5
I6	ND	$2.00 \cdot 10^{-9}$	0.4–0.9	0.9	1.0–2.2
IH	ND	$2.80 \cdot 10^{-9}$	0.1–0.2	3.4	16–35
IC	ND	$1.50 \cdot 10^{-9}$	1.1–2.5	3.9	1.5–3.4

For I2, I3, I4P and I4G (Table 2), the molar fraction  $C$  of dissolved host was calculated from the compositions in Table 3, Si diffusivity  $D$  with Donaldson's model (Donaldson 1975) and  $\tau$  by Eq. 2

For the other inclusions (whose compositions were not measured), an interval of possible  $\tau$  values was estimated by postulating that  $C$  lies within the 0.19–0.42 interval defined by the former inclusions. Run duration  $t_f$  is given for comparison with  $\tau$

observation of an ongoing morphological evolution throughout the experiments. As the composition of the other inclusions was not measured, we tentatively assume that their  $C$  values lie within the interval defined by the former inclusions and so estimate an interval of possible  $\tau$  values (Table 4). The corresponding  $t_f/\tau$  intervals are inscribed within [0.1–10] with the notable exception of inclusion IH ( $16 \leq t_f/\tau \leq 35$ ), in agreement again with the observations since IH was the only inclusion seen to stop evolving and did so at about  $t_f/2$ . Our observations are at variance, however, with another crude analysis by Felberbaum and Mortensen (2006) who predict times of about  $\tau/24$  (their Eq. A.11) for almost complete equilibration. Part of the discrepancy may stem from the average distance between points of maximum difference in curvature, which Felberbaum and Mortensen (2006) oddly take as  $d/13.3$  (their Eq. A.4) when it should be greater than  $0.7d$  (between 0.5 and  $0.7L$  for a spheroidal inclusion of maximum diameter  $L$ ).

The lack of sharpness of microscopic images at high temperature hinders a better understanding of morphological evolution. The evolving shape is complex, as probably is the geometry of the temperature and composition fields. The dissolution/precipitation kinetics depend on interface orientation, and do not always derive from a classical microscopic mechanism (normal, screw-dislocation or surface-nucleation growth). For instance, it was observed for inclusion I1 (Table 2) that for some time at least its lateral faces grew by the propagation of macroscopic waves parallel to the face, through the growth of a tiny facet initially formed close to the dissolution front (Fig. 9),



**Fig. 9** Growth of the lateral faces of inclusion II (Table 2 and Fig. 7) by the formation and propagation of crystallization notches (horizontal arrows) during migration. The small advancing facets are marked by oblique arrows in the last frame. Sketch drawn from the photomicrographs

possibly in response to linear or planar crystal defects outcropping onto the crystal-melt interface. A complicated numerical modeling would be illusory at the present time, waiting for constraints from sharper observations. Despite these difficulties, semi-quantitative results like Eq. 2 may help understanding the morphological variety of melt inclusions in nature, where irregular, rounded and faceted shapes at times coexist in apparently similar crystals from the same outcrop.

The kinetics of melt migration

Like brine pockets in sea ice (Whitman 1926) and liquid alloy zones in solid metal (Pfann 1955), melt inclusions migrate through clinopyroxene crystals by dissolving their host at front and precipitating it at rear. Other conceivable mechanisms, like crystal creep or surface diffusion (Shewmon 1964), are easily dismissed by order-of-magnitude estimations or simply the observation of inclusion shapes (e.g., Fig. 9). The model of steady-state transcrystalline melt migration established by Schiano et al. (2006) equally applies to our experiments. The migration rate (melt-inclusion velocity)  $V$  satisfies two equations. The first is mass conservation at the hot and cold ends of the inclusion:

$$V = \frac{D\gamma}{1 - \bar{C}} \tag{3}$$

where  $\gamma$  is the chemical gradient in the melt inclusion ( $\gamma = dC/dx$ ,  $x$  being measured in the direction of migration with  $x = 0$  at the cold, rear end) and  $\bar{C} = C(\frac{1}{2}L)$ . The second is the kinetic law for dissolution/crystallization:

$$V = f(\Delta\mu) \tag{4}$$

where  $\Delta\mu$  is the driving force for dissolution and crystallization ( $\Delta\mu = \mu_s - \mu_l$  at the hot interface and  $\Delta\mu = \mu_l - \mu_s$  at the cold one, where  $\mu_s$  stands for the molar free

enthalpy of the host clinopyroxene and  $\mu_l$  for the chemical potential of the clinopyroxene component in the melt) and function  $f$  characterizes the interface kinetics. Assuming for simplicity that the clinopyroxene component and its Mg-free solvent mix ideally, standard thermodynamic manipulations give  $\Delta\mu = \Delta\mu_T - \Delta\mu_C (>0)$  with  $\Delta\mu_T = \frac{1}{2}\Delta S^0\theta L$  and  $\Delta\mu_C = \frac{1}{2}(RT/\bar{C})\gamma L$ , where  $\Delta S^0$  is the molar entropy of dissolution ( $S_{sol}^0$  being the molar entropy of host clinopyroxene and  $S_{liq}^0$  the partial molar entropy of dissolved clinopyroxene,  $\Delta S^0 = S_{liq}^0 - S_{sol}^0$ ), and  $\bar{T}$  the temperature at  $x = \frac{1}{2}L$ . In principle, equating the right-hand sides of Eqs. 3, 4 fixes  $\gamma$  then Eq. 3 fixes  $V$ . In practice, the three terms  $\Delta\mu$ ,  $\Delta\mu_T$  and  $\Delta\mu_C$  will seldom have all the same order of magnitude, either  $\Delta\mu \ll \Delta\mu_T \simeq \Delta\mu_C$  (diffusion control) and  $V \simeq V_D$  with:

$$V_D = \frac{\bar{C}}{1 - \bar{C}} \left( \frac{D\Delta S^0}{RT} \right) \theta, \tag{5}$$

or  $\Delta\mu \simeq \Delta\mu_T \gg \Delta\mu_C$  (interface-kinetics control) and  $V \simeq V_K$  with:

$$V_K = f(\Delta\mu_T). \tag{6}$$

In the latter case,  $V_K \ll V_D$  while the opposite holds for diffusion control.

The fusion enthalpy of diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) is  $\Delta H^0 \simeq 137.7$  kJ/mol at its congruent melting point  $T_m = 1,665$  K (Lange et al. 1991). Taking  $\Delta S^0 = \Delta H^0/T_m$  and the other necessary data from Tables 2, 4, Eq. 5 gives  $V_D$  values from 20 to 490 nm/s for inclusions I4P, I4G, I2 and I3. Eq. 5 being based on a molecular mixing model, we also considered more realistic models for the activity of dissolved clinopyroxene, and notably the two-lattice model of Nielsen and Dungan (1983). Eq. 5 is then replaced by more complicated expressions involving the actual compositions of melt inclusion and host (Table 3), yet whatever the precise mixing model we obtain  $V_D$  values between half and twice the values obtained with Eq. 5. These values are higher than the observed migration rates  $V$  (Table 2) by 2–3 orders of magnitude. These were thus controlled by interface kinetics in our experiments:  $V \simeq V_K$  (Eq. 6). This conclusion is also supported by the absence of a perceptible monotonous composition gradient in the quenched glass (Fig. 8) and by our observation that melt inclusions migrate along a low-index crystallographic direction, not exactly along the thermal gradient (Fig. 1). It strengthens the view of Schiano et al. (2006) that thermal migration of melt inclusions provides a direct approach of dissolution/crystallization kinetics, with no interference from nucleation delay, chemical diffusion, melt convection or statistical hypotheses that hamper the classical bulk crystal growth or dissolution experiments. It may seem strange that interface-kinetics control be invoked here when diffusion control



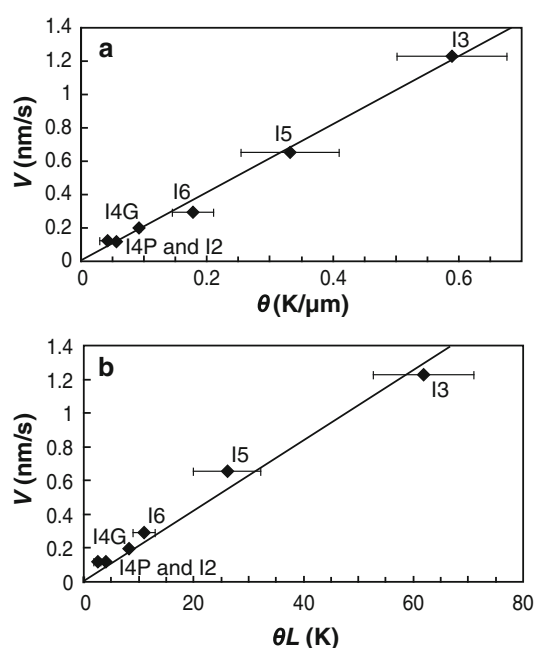
was deemed plausible for morphological evolution. There is no contradiction: both interface kinetics and Fick's law are called on to transport ions between two locations in the crystalline network, and they act in series (transport through an interface, then through the liquid, then through the other interface), so the slower mechanism imposes its pace. In the course of our experiments (and specially at their beginning), the chemical disequilibrium between interface orientations with different  $\gamma_{sl}/h$  ratios (specific surface energy over distance from the inclusion center to the tangent plane) was more serious than that between the hot and cold ends of the inclusion. For larger liquid-filled cavities (hence a smaller ratio of total interface energy to bulk liquid free energy) and larger thermal gradients (hence a greater  $\Delta\mu_T$ ), the reverse would hold (interface-kinetics control of morphological evolution and diffusion-controlled migration).

Many different mechanisms may be at work at a moving interface (Tiller 1991), but the more common are continuous detachment and attachment (*continuous growth*), the propagation or resorption of screw dislocations (*spiral growth*) and surface nucleation and spreading (*nucleation growth*). They are characterized by specific forms of function  $f$  in Eqs. 4, 6:  $f(u) = k_c u$ ,  $k_s u^2$  and  $k_n \exp(-a/u)$  respectively, where  $k_c$ ,  $k_s$ ,  $k_n$  and  $a$  are constants (e.g.,

Baronnet 1984). As we have shown that  $V \simeq V_K$  (Eq. 6 with  $\Delta\mu_T = \frac{1}{2}\Delta S^0\theta L$ ), the valid form is easily identified in a  $V$  vs.  $\theta L$  graph:  $V = k\theta L$  with  $k \simeq 0.03 \text{ nm s}^{-1}\text{K}^{-1}$  for the 0–60 K range of  $\theta L$  in our experiments (Fig. 10b). This is the same law as for melt migration through olivine, but with a lower  $k$  (in olivine  $k \simeq 0.5 \text{ nm s}^{-1}\text{K}^{-1}$ , Schiano et al. 2006), in accordance with the often-noted low reactivity of crystalline diopside. Note however that this does not unambiguously identify the dissolution/crystallization mechanism that prevails at the microscopic level, because several mechanisms lead to a linear  $f(u)$  (e.g., uniform face attachment, uniform ledge attachment and kink-only attachment, Tiller 1991).

### Crystal-melt equilibration

The last feature of our migration experiments that requires an explanation is the almost systematic formation of an inclusion phantom, i.e. a colored halo that delineates the former location of a melt inclusion after it has migrated away (Figs. 2, 3f and 6a). We have already noted that the phantom of inclusion IH (Table 2) is a clinopyroxene of roughly the same composition as its host but richer in Fe, Al and Ti (poorer in Mg and Si), with an even richer (poorer) rim (Fig. 6b, c). This is enough to explain the color contrast since Fe may be accompanied into the rim by other coloring elements like Mn and Cr. A parallel may be drawn between phantom and migrated-melt compositions, as the quenched inclusions I3, I4P and I4G (Table 2) have compositions significantly different from unheated melt inclusions (Table 3 and Fig. 8b). Unfortunately, due to polishing problems, it was not possible to analyze the phantom and the quenched melt for a same inclusion. Interestingly, inclusion I2 (Table 2), the only one without a conspicuous phantom, also differs by having a quenched composition consistent with the composition range of unheated melt inclusions (Table 3 and Fig. 8a). The origin of inclusion phantoms seems straightforward: reheated melt inclusions are not in chemical equilibrium with their host, so in the first migration steps they precipitate a clinopyroxene with a composition different from the dissolved host until the liquid acquires a reequilibrated, steady-state composition. Reequilibration would also take place in the absence of a thermal gradient, but through solid-diffusion exchange with the host instead of dissolution/reprecipitation and thus much more slowly. The phantom rim represents the first precipitated micrometers, and so the most differentiated relative to the host. That the rim delicately delineates the former location of the inclusion is related to its morphological evolution, especially its flattening: the roof and floor of the inclusion are not subject to melting, just part of the front (hot) wall is. Considering the morphological evolution and concomitant migration in



**Fig. 10** Migration rate  $V$  versus (a) thermal gradient  $\theta$  and (b) the product of  $\theta$  and inclusion length  $L$ . Both graphs are smooth due to a low variability of  $\theta/L$  in our experiments, and both are linear:  $V/\theta = 2.15 \pm 0.07 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$  and  $V/\theta L = 0.026 \pm 0.003 \text{ nm s}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $2\sigma$ ). Graph a is compatible with diffusion-controlled migration (Eq. 5) and graph b with interface-kinetics control (Eq. 6), but diffusion control was dismissed by a quantitative evaluation of Eq. 5 (see text)

three dimensions may also explain the peculiar journey of the gas bubble in run I1 (Fig. 7): the bubble is confined to the cavity roof and pushed forward by the crystallization front, which has not the same horizontal location at the roof as farther down where melt has extended in several horizontal directions (by morphological evolution). In fact, it becomes engulfed in the crystal already at stage *e* of Fig. 7; in planform it looks within the liquid until stage *g* but in reality the flattened melt inclusion lies farther down.

Why the melt is not in chemical equilibrium with its host initially is not clear. This may be due to the temperature, lower than the homogenization (entrapment?) temperature by about 100 K, or to the internal pressure, which does not reproduce the entrapment pressure because of the external atmospheric pressure and/or host creep (Zhang 1998). Such reequilibration of the melt was not observed in olivine (the phantom would not be so optically conspicuous, but chemical profiles through initial melt locations similar to those of Fig. 6c were realized and proved flat), but low-phosphorous halos around certain magmatic inclusions may possibly be ascribed to melt migration (Milman-Barris et al. 2008). Why inclusion I2 did not leave a phantom is not clear either, may-be it was simply entrapped later, at a lower pressure and/or temperature.

## Conclusions

Submitted to a high mean temperature and a sustained gradient, melt inclusions in clinopyroxene phenocrysts undergo a morphological evolution and simultaneously migrate through their host crystal. The shape change is driven by the initial chemical disequilibrium between crystal-melt interface parcels of differing orientations at inappropriate distances, and migration by the sustained chemical disequilibrium between the hot and cold ends of the inclusion. The completion of morphological evolution, a transient phenomenon, takes a characteristic time governed by chemical diffusion, in the conditions of our experiments. The thermal gradient, though much greater than in many magmatic environments in nature, induces a small chemical disequilibrium so that chemical diffusion is no longer an obstacle, and migration rate is limited by the dissolution and crystal-growth kinetics. After similar experiments in olivine crystals, this study confirms that thermal migration experiments give a direct access to crystal-melt interface kinetics, without a number of perturbing phenomena that hamper the interpretation of classical growth/dissolution experiments. The clinopyroxene-melt interface is less reactive than olivine-melt but obeys the same analytic law, which like for olivine may be transposed to the modeling of slow melting and crystallization events in natural magmatism. Apart from its experimental interest for material science, thermal

migration must also be considered as a potential mechanism for grain-scale melt segregation in the Earth's mantle, where thermal gradients are orders-of-magnitude smaller but allowed times orders-of-magnitude greater than in our experiments. If the entrapped liquid is not in chemical equilibrium with its host when migration begins, it perturbs the crystal composition at its initial location and acquires a steady-state composition that differs from that at entrapment time; in our experiments, this phenomenon lead to the formation of colored halos delineating the former location and shape of the melt inclusion after it had migrated away. The migrating liquid will similarly destroy any zonation patterns it may cross.

In melt inclusions with a gas bubble, the bubble shifts to the cold end. This movement is not due to competing gravity and thermocapillarity as applies to classical studies in liquids with a free surface (where bubbles shift toward higher temperatures), but to the release of elastic energy in an almost isochoric environment. Our modeling of this process is in quantitative agreement with the observed shifting velocities. An important consequence of this phenomenon is that migrating melt inclusions leave their bubbles behind, engulfed within the precipitated crystal. This opens the possibility that some of the naturally occurring fluid inclusions do not witness the entrapment of a free fluid phase but represent bubbles left over by migrating melt inclusions, which had got entrapped as a homogeneous liquid phase and undergone vesiculation after a change in ambient pressure or temperature.

Melt migration experiments deserve to be pursued with other minerals and other melt compositions, including possibly synthetic inclusions in order to vary these compositions at will. The direct observation of crystal-gas wetting angles, morphological evolution and melt migration in a heating stage under a petrographic microscope allows recording interesting small-scale phenomena which may be of some interest for understanding the processes that occur in the deep Earth. Better conditions of microscopic observation and a better monitoring of isotherms at a small scale will however be necessary for a thorough understanding of these phenomena.

**Acknowledgments** This study was sponsored by the *Institut National des Sciences de l'Univers* (program SEDIT 2007) and the *Agence Nationale de la Recherche* (grant no. ANR-07-BLAN-0130-01). We are grateful to Jérôme Bascou for the EBSD analyses, to Jean-Luc Devidal for his help at the electron microprobe, and to Yang Chen, Leonid Danyushevsky and an anonymous referee for constructive comments.

## References

- Anderson AT Jr (1974) Evidence for a picritic, volatile-rich magma beneath Mt Shasta, California. *J Petrol* 15:243–267

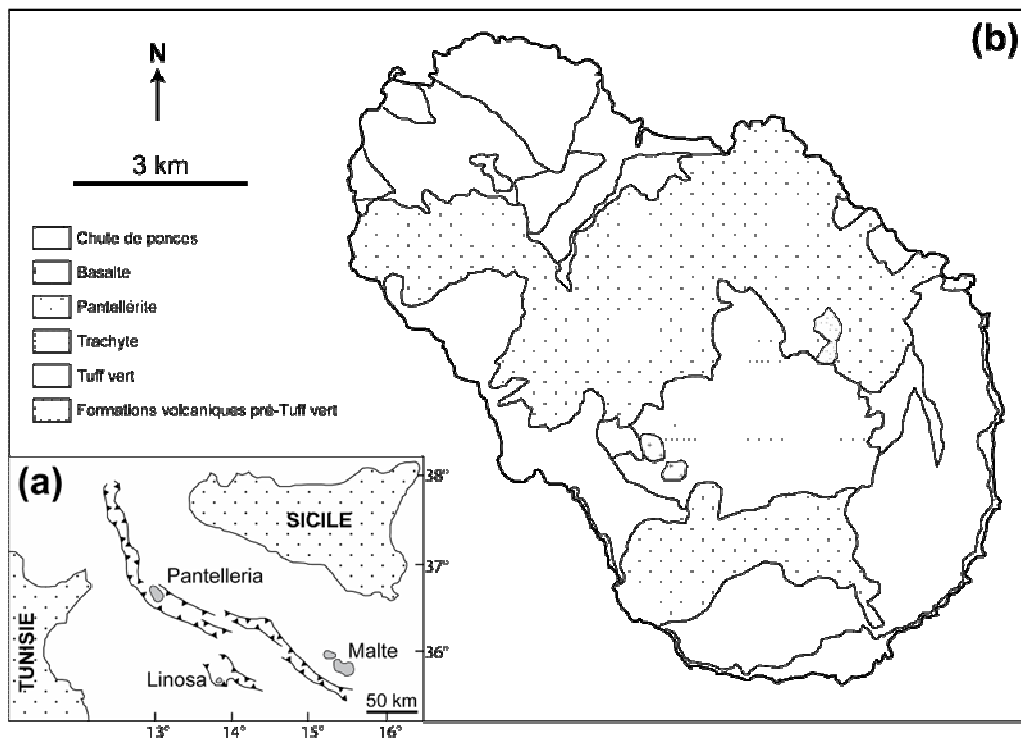
- Baronnet A (1984) Growth kinetics of the silicates: a review of basic concepts. *Fortschr Miner* 62:187–232
- Clocchiatti R, Massare D (1985) Experimental crystal growth in glass inclusion: the possibilities and limits of the method. *Contrib Mineral Petrol* 89:193–204
- Donaldson CH (1975) Calculated diffusion coefficients and the growth rate of olivine in a basalt magma. *Lithos* 8:163–174
- Etzel K, Benisek A, Dachs E, Cemič L (2007) Thermodynamic mixing behaviour of synthetic Ca-Tschermak-diopside pyroxene solid solutions: I. Volume and heat capacity of mixing. *Phys Chem Miner* 34:733–746
- Felberbaum L, Mortensen A (2006) Capillary shape equilibration of liquid inclusions embedded in a partly soluble solid. *Scripta Mater* 55:955–958
- Garmashov SI, Gershanov VY (2009) Velocity and cross-section shape of liquid cylindrical inclusions migrating normally to close-packed planes of a non-uniformly heated crystal under stationary thermal conditions. *J Cryst Growth* 311:413–419
- Gioncada A, Clocchiatti R, Sbrana A, Bottazzi P, Massare D, Ottolini L (1998) A study of melt inclusions at Vulcano (Aeolian Islands, Italy): insights on the primitive magmas and on the volcanic feeding system. *Bull Volc* 60:286–306
- Herring C (1951) Surface tension as a motivation for sintering. In: Kingston WE (ed) *Physics of powder metallurgy*. McGraw-Hill, New-York, pp 143–179
- Jambon A, Lussiez P, Clocchiatti R, Weisz J, Hernandez J (1992) Olivine growth rates in a tholeiitic basalt: an experimental study of melt inclusions in plagioclase. *Chem Geol* 96:277–287
- Khitarov NI, Lebedev EB, Dorfman AM, Bagdassarov NS (1979) Effects of temperature, pressure and volatiles on the surface tension of molten basalt. *Geochem Int* 16(5):78–86
- Kirkpatrick RJ (1981) Kinetics of crystallization of igneous rocks. In: Lasaga AC, Kirkpatrick RJ (eds) *Kinetics of geochemical processes*. Reviews of Mineralogical Society of America, vol 8, pp 321–398
- Krieger Lassen NC (1996) The relative precision of crystal orientations measured from electron backscattering patterns. *J Microsc* 181:72–81
- Lange RA, De Yoreo JJ, Navrotsky A (1991) Scanning calorimetric measurement of heat capacity during incongruent melting of diopside. *Am Mineral* 76:904–912
- Laporte D, Provost A (2000) The grain-scale distribution of silicate, carbonate and metallosulfide partial melts: a review of theory and experiments. In: Bagdassarov N, Laporte D, Thompson AB (eds) *Lectures on physics and chemistry of partially molten rocks*. Kluwer Academic Press, Dordrecht, pp 93–140
- Lofgren GE (1980) Experimental studies on the dynamic crystallization of silicate melts. In: Hargraves RB (ed) *Physics of magmatic processes*. Princeton University Press, Princeton, pp 487–551
- McLean M (1973) The kinetics of spheroidization of lead inclusions in aluminium. *Phil Mag* 27:1253–1266
- Milman-Barris MS, Beckett JR, Baker MB et al (2008) Zoning of phosphorus in igneous olivine. *Contrib Mineral Petrol* 155:739–765
- Nielsen RL, Dungan MA (1983) Low pressure mineral-melt equilibria in natural anhydrous mafic systems. *Contrib Mineral Petrol* 84:310–326
- Pfann WG (1955) Temperature gradient zone melting. *Trans AIME* 203:961–964
- Roedder E (1979) Origin and significance of magmatic inclusions. *Bull Mineral* 102:487–510
- Schiano P (2003) Primitive mantle magmas recorded as melt inclusions in igneous minerals. *Earth Sci Rev* 63:121–144
- Schiano P, Clocchiatti R, Ottolini L, Sbrana A (2004) The relationship between potassic, calc-alkaline and Na-alkaline magmatism in South Italy volcanoes: a melt inclusion approach. *Earth Planet Sci Lett* 220:121–137
- Schiano P, Provost A, Clocchiatti R, Faure F (2006) Transcrystalline melt migration and Earth's mantle. *Science* 314:970–974. Supporting Online Material is available at [www.sciencemag.org/cgi/content/full/314/5801/970/DC1](http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/314/5801/970/DC1)
- Schmidt NH, Olesen NO (1989) Computer-aided determination of crystal-lattice orientation from electron-channeling patterns in the SEM. *Can Miner* 27:15–22
- Shewmon PG (1964) The movement of small inclusions in solids by a temperature gradient. *Trans AIME* 230:1134–1137
- Sobolev AV, Barsukov VL, Nevzorov VN, Slutsky AB (1980) The formation conditions of the high-magnesian olivines from the monomineralic fraction of Luna 24 regolith. *11th Proc Lunar Planet Sci Conf* 105–116
- Subramanian RS, Balasubramanian R, Wozniak G (2001) Fluid mechanics of bubbles and drops. In: Monti R (ed) *Physics of fluids in microgravity*. Earth Space Institute Book Series, Taylor & Francis, pp 149–177
- Tiller WA (1991) *The science of crystallization: microscopic interfacial phenomena*. Cambridge University Press, Cambridge
- Vetere F, Behrens H, Misiti V, Ventura G, Holtz F, De Rosa R, Deubener J (2007) The viscosity of shoshonitic melts (Vulcanello Peninsula, Aeolian Islands, Italy): insight on the magma ascent in dikes. *Chem Geol* 245:89–102
- Walker D, Mullins O Jr (1981) Surface tension of natural silicate melts from 1200°–1500°C and implications for melt structure. *Contrib Mineral Petrol* 76:455–462
- Wallace PJ (1998) Water partial melting in mantle plumes; interference from the dissolved H<sub>2</sub>O concentrations of Hawaiian basaltic magmas. *Geophys Res Lett* 25:3639–3642
- Whitman WG (1926) Elimination of salt from sea-water ice. *Am J Sci* 11(5):126–132
- Young NO, Goldstein JS, Block MJ (1959) The motion of bubbles in a vertical temperature gradient. *J Fluid Mech* 6:350–356
- Zhang Y (1998) Mechanical and phase equilibria in inclusion-host systems. *Earth Planet Sci Lett* 157:209–222

## 5.2. Le quartz

### 5.2.1. Echantillon de départ : l'ignimbrite hyperalcaline S124 de Pantelleria (Canal de Sicile, mer Méditerranée)

#### 5.2.1.1. Contexte géologique de l'île de Pantelleria

L'île de Pantelleria ( $\approx 83 \text{ km}^2$ ) est située dans le Canal de Sicile, entre la côte est tunisienne et la côte sud-ouest sicilienne (Figure 53). Le Canal de Sicile, de direction NW-SE, est une zone de rifting continental dont l'extension a débuté au Miocène supérieur lors de l'ouverture de la mer Tyrrhénienne. Le volcanisme associé a généré deux volcans ; les îles de Pantelleria et Linosa. Pantelleria, le plus gros des deux volcans, est situé dans l'axe du canal. L'île est principalement constituée de roches volcaniques incluant des coulées de laves et des dépôts pyroclastiques. Les produits de Pantelleria définissent une suite bimodale : les coulées mafiques (2%) sont des basaltes transitionnels et des hawaïtes datés à 118, 83 et 29 ka BP (Civetta et al., 1984), les coulées felsiques et les tuffs (98%) sont des trachytes métalumineux, pantelléritiques et comenditiques et des rhyolites péralkalines (pantellérite et comendite) datés de 384 à 4 ka BP (Civetta et al., 1998).



**Figure 53.** Schéma structural du Canal de Sicile (a) et carte géologique simplifiée de l'île de Pantelleria (b). Figure modifiée d'après Mahood et Baker (1986).

### 5.2.1.2. L'ignimbrite hyperalcaline S124

L'ignimbrite S124 est issue de la plus récente éruption plinienne de la Montagne Grande (44-37 ka). Elle renferme dans un verre quasi homogène des phénocristaux de quartz (0.1%), anorthose ( $Ab_{67,5}-Or_{32,5}$ , 6,6%), pyroxène (hédénbergite-aegyrine, 0.5%), et cossyrite (0.1%) (Benhamou et Clocchiatti, 1976).

Seuls les quartz ont été étudiés. Les cristaux sont presque exclusivement automorphes : ils se présentent sous la forme de deux pyramides accolées par une base hexagonale commune (dihéxaèdre). Certains individus sont aplatis selon l'axe d'ordre supérieur, d'autres présentent un développement préférentiel de certaines faces. Les cristaux sont incolores, transparents, limpides et d'aspect vitreux. Leur taille est millimétrique.

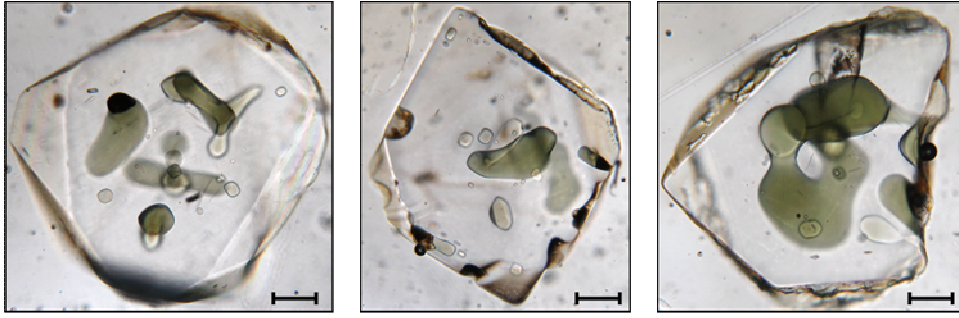
### 5.2.1.3. Les inclusions magmatiques piégées dans les quartz de S124

#### ▪ *Description pétrologique*

Deux types de cavités sont observables dans les quartz de S124 (Figure 54) : les plus grandes, dépassant parfois 300  $\mu\text{m}$ , sont xénomorphes. Leurs contours sont soit subsphériques soit digités et/ou lobés. Les inclusions plus petites (< 100  $\mu\text{m}$ ) sont sub-automorphes. Elles sont caractérisées par des contours convexes et isodiamétriques qui tendent vers un dihéxaèdre ou un prisme à parois bombées, le dihéxaèdre à faces planes étant la forme de « cristal-négatif parfait ». Des cavités arrondies ou prismatiques et allongées sont également rencontrées.

Les deux types d'inclusions sont d'origine primaire. Elles sont parfois reliées les unes aux autres par des canaux très fins. Les inclusions sont très abondantes ; dans certains cristaux, la quantité de verre présent peut occuper environ 1/5<sup>ème</sup> du volume du minéral hôte.

Le remplissage des inclusions est généralement monophasé (verre), parfois biphasé (verre + bulle de gaz) et très rarement triphasé (verre + bulle + minéraux fils). Le verre est de couleur verte.



**Figure 54.** Photographies en lumière transmise de cristaux de quartz de Pantelleria (Canal de Sicile, Italie) contenant de nombreuses inclusions magmatiques. Les plus grandes cavités sont xénomorphes, les plus petites sont subsphériques à sub-automorphes. Le contenu des inclusions est exclusivement vitreux. La barre d'échelle équivaut à 100 µm.

▪ **Composition chimique des liquides piégés**

Les inclusions vitreuses piégées dans les quartz de Pantelleria sont de composition pantelléritique (Tableau 14). Les pantellerites sont des rhyolites peralcalines à quartz normatif dont l'île de Pantelleria est la localité type. Elles sont caractérisées par un excès d'alcalins  $[(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3 \text{ molaire} \sim 2]$  et affichent des teneurs élevées en fer ( $FeO_{tot} \sim 8 \text{ pds\%}$ ), en éléments traces et en halogènes (Mahood et Stimac, 1990 ; Civetta et al., 1998). Notamment, les pantellerites présentent des teneurs en chlore parmi les plus élevées des roches ignées terrestres ;  $\sim 1 \text{ wt\%}$ . Enfin, leur teneur en eau a été estimée à environ 2.5 pds% (Métrich et al., 2006).

**Tableau 14.** Compositions représentatives en éléments majeurs (pds%) des inclusions vitreuses (IV) piégées dans les quartz de Pantelleria. Les compositions données sont des moyennes de trois analyses.  $(Na + K)/Al$  correspond au rapport molaire  $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3$ .

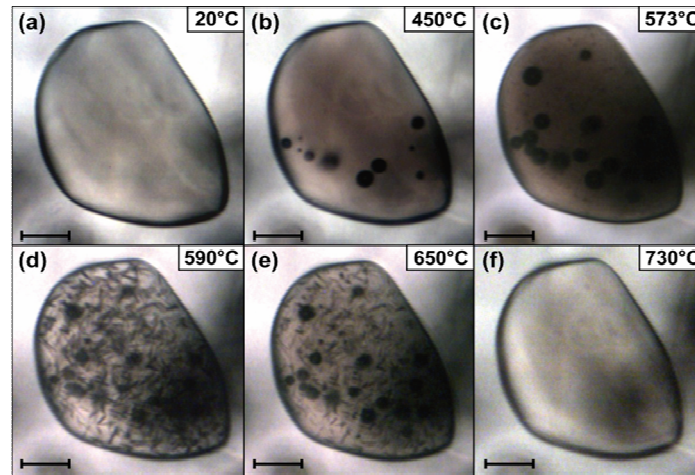
	IV1	IV2	IV3	IV4	IV5
<b>SiO<sub>2</sub></b>	69.30	69.63	68.91	69.37	69.40
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.33	0.32	0.35	0.39	0.31
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7.27	7.37	7.23	7.50	7.20
<b>FeO</b>	7.98	7.74	7.60	7.96	7.80
<b>MnO</b>	0.26	0.30	0.32	0.30	0.28
<b>MgO</b>	0.05	0.04	0.04	0.07	0.04
<b>CaO</b>	0.37	0.35	0.31	0.34	0.32
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	5.90	5.79	5.87	6.17	5.85
<b>K<sub>2</sub>O</b>	4.32	4.29	4.33	4.32	4.26
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
<b>Cl</b>	0.94	0.94	0.91	0.94	0.97
<b>F</b>	0.36	0.36	0.39	0.38	0.39
<b>Total</b>	97.09	97.13	96.26	97.79	96.81
<b>(Na + K)/Al</b>	2.03	1.92	1.98	1.98	1.98

## 5.2.2. Résultats expérimentaux

### 5.2.2.1. Evolution des inclusions à température croissante

Lors d'une augmentation de température, les inclusions vitreuses des quartz de Pantelleria montrent une évolution complexe (Figure 55). Le premier évènement est l'apparition d'un ou plusieurs vides de retrait à l'intérieur du liquide aux alentours de 450°C. La nucléation des bulles peut s'expliquer par la décompression que subit le remplissage de l'inclusion en réponse à la dilatation plus importante du quartz lors de la chauffe. En effet, le coefficient de dilatation thermique mesuré pour des obsidiennes naturelles entre 20 et 650°C à 1 atm est de  $5.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (Saucier, 1952). Celui du quartz entre 25 et 500°C est ~ 5 fois plus élevé ;  $24.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (Ackermann et Sorrell, 1974). D'autre part, l'exsolution de la phase gazeuse est également favorisée par la diminution de solubilité du gaz dans le verre en réponse à l'augmentation de température.

Le second évènement est l'assombrissement du verre à la température de transition  $\alpha \rightarrow \beta$  du quartz (573°C). L'assombrissement est provoqué par la libération brutale de très fines bulles de gaz due à la décompression subie par l'inclusion en réponse à l'augmentation de volume qui accompagne la transition  $\alpha \rightarrow \beta$ . Ce phénomène s'accompagne d'une nucléation de minéraux sombres et opaques aux alentours de 600°C. Cette nucléation, favorisée par la libération d'une partie de la phase gazeuse, concourt également à assombrir le verre des inclusions. Les cristaux nucléés croissent entre 600 et 650°C puis leur nombre et leur taille diminuent à partir de 650°C (température moyenne de la transition vitreuse des obsidiennes naturelles ; Saucier, 1962) ; le verre retrouve alors progressivement sa transparence d'origine. Enfin, l'homogénéisation complète des inclusions (disparition des derniers cristaux et des bulles de gaz) est atteinte aux alentours de 730°C.



**Figure 55.** Photographies en lumière transmise illustrant l'évolution à température croissante d'une inclusion vitreuse piégée dans un cristal de quartz de Pantelleria (inclusion IV3, tableau 15). (a) Aspect de l'inclusion avant la chauffe. Le contenu de la cavité est entièrement vitreux. (b) Apparition de plusieurs bulles. (c) Transition  $\alpha \rightarrow \beta$  du quartz. Assombrissement de l'inclusion causé par la libération brutale de très fines bulles de gaz. (d) Nucléation et croissance de germes cristallins. Diminution de la taille et du nombre des bulles de gaz. (e) Passage de la transition vitreuse. Diminution de la taille et du nombre de microlithes. (f) Homogénéisation de l'inclusion. Le liquide retrouve sa transparence d'origine. La barre d'échelle équivaut à 30  $\mu\text{m}$ .

### 5.2.2.2. Expériences de migration

Trois expériences de migration ont été réalisées dans les quartz de Pantelleria (Tableau 15). Elles ont été effectuées dans la platine Vernadsky et hormis pour l'inclusion IV3, sous atmosphère réductrice d'hélium purifié. Les inclusions IV1 et IV2 ont d'abord été homogénéisées puis lentement refroidies jusqu'à la température de nucléation d'une bulle de gaz. Pour l'inclusion IV3, l'expérience de migration a commencé à la température d'homogénéisation de la cavité (730°C), puis deux augmentations de température ont été appliquées en cours d'expérience ; une première de 10°C (effectuée sur un intervalle de 24 h) après 3 jours d'expérience et une seconde de 20°C (effectuée sur un intervalle de 48 h) après 8 jours d'expérience. L'intensité des gradients thermiques auxquels ont été soumises les inclusions n'a pu être déterminée pour ces expériences de basse température (c.f. section 2.2.3.5). En revanche, la direction des gradients est relativement bien connue. En effet, bien que la direction des gradients locaux varie légèrement avec la température, celle du gradient global à l'intérieur des fours est constante.



**Tableau 15.** Résumé des expériences de migration dans les quartz de Pantelleria.  $T$  est la température moyenne (erreur maximum  $\delta = 5^\circ\text{C}$ ),  $D$  est la durée d'expérience (connue sans incertitude),  $L$  est la longueur initiale de l'inclusion ( $\delta = 0.1 \mu\text{m}$ ),  $l$  est la largeur initiale de l'inclusion ( $\delta = 0.1 \mu\text{m}$ ).

Inclusion	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$D$ (min)	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	$l$ ( $\mu\text{m}$ )
IV1	722	240	85.2	72.2
IV2	731	2900	77.6	75.1
IV3	c.f. texte	34560	126.2	94.8

Le phénomène de migration transcristalline n'a jamais été observé dans le quartz, même après plus de trois semaines d'expérience (IV3, tableau 15). D'autre part, le processus de maturation morphologique attendu lors d'un séjour prolongé des inclusions à haute température n'a pas eu lieu. Un seul phénomène a été observé dans l'inclusion IV3 et les inclusions avoisinantes. Après 6 jours d'expérience (et sans variation apparente de la température), plusieurs bulles de gaz ont nucléé au point chaud de l'inclusion puis ont traversé le liquide en direction du point froid produisant ainsi un flot de bulles de gaz à l'intérieur de la cavité. Puis, alors que les bulles de gaz arrivées au point froid se sont dissoutes dans le liquide silicaté, d'autres bulles ont nucléé au point chaud et ont à leur tour migré. Ce phénomène continu a duré jusqu'à l'arrêt de l'expérience, soit 18 jours.

La plupart des bulles de gaz ont un diamètre de l'ordre du micromètre. Pour ces petites bulles, la migration débute immédiatement après la nucléation. Cependant, certaines bulles restent accrochées à la paroi chaude de l'inclusion et leur taille croît, preuve d'une nucléation hétérogène. Après un grossissement suffisant, elles se détachent de la paroi et migrent en direction du point froid. Les plus grosses bulles ainsi formées atteignent  $5 \mu\text{m}$  de diamètre. Certaines bulles grossissent en cours de migration, mais ce phénomène reste rare.

La vitesse des bulles de gaz est en moyenne de  $5 \mu\text{m.h}^{-1}$  et semble a priori indépendante de leur taille. Certaines inclusions sont freinées dans leur migration, voire même stoppées. Il est possible que le ralentissement ou l'arrêt de certaines bulles de gaz soit dû à la présence d'aspérités sur la paroi de l'inclusion.

### 5.2.3. Discussion

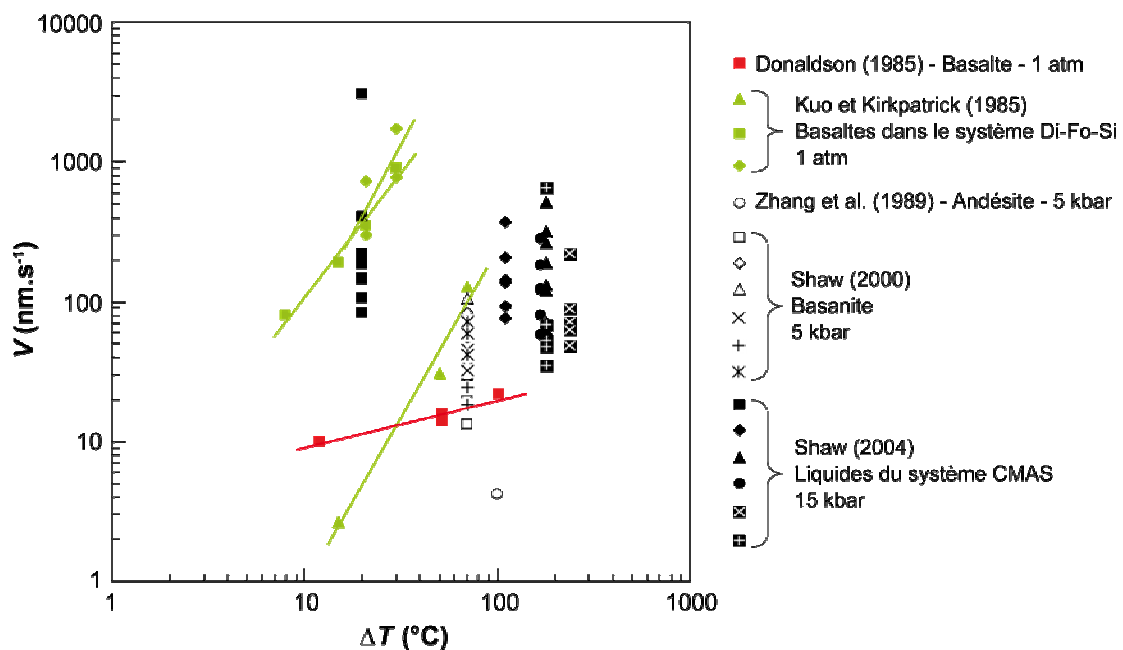
#### 5.2.3.1. Comparaison avec les études antérieures

L'immobilité des inclusions des quartz de Pantelleria lors des expériences de migration pourrait n'être qu'apparente. En effet, il est possible que la migration ait lieu mais que la lenteur du processus ne permette pas un déplacement perceptible des inclusions pour les durées d'expérience réalisées. Par ailleurs, les travaux de Clocchiatti (1975) consacrés à l'évolution à haute température des inclusions piégées dans les cristaux de quartz ont souligné la lenteur des processus d'évolution dans ce minéral. Notamment, l'auteur a reporté qu'une inclusion subsphérique d'une centaine de microns piégée dans un quartz des ponces de Guadeloupe acquiert une forme en cristal négatif après une cuisson de 6 semaines à 770°C. L'auteur a également suivi la cristallisation de minéraux fils à partir des liquides piégées dans des quartz volcaniques d'origines diverses. Il a montré qu'une cuisson de 6 mois à 500°C est nécessaire afin d'obtenir des cristaux de quartz d'une vingtaine de microns et quelques minéraux ferromagnésiens de dimension inférieure à 5 µm.

D'autre part, plusieurs études expérimentales portant sur les cinétiques de fusion d'assemblages comportant du quartz semblent indiquer que la dissolution du quartz et de ses polymorphes est un processus lent. Notamment, Hammouda et Pichavant (1999) ont montré lors d'expériences de fusion d'un assemblage à quartz + fluorophlogopite (1 atm, 1250-1350°C) que le quartz persiste dans les expériences les plus longues (jusqu'à 2 mois). De la même manière, Devineau et al. (2005) ont montré lors d'expériences de fusion de poudres granitiques à quartz, feldspath alcalin et muscovite (1 atm, 1175 °C) que le quartz est encore présent après 68 h d'expérience alors que 3 h suffisent à faire entièrement disparaître les autres minéraux.

Le taux de dissolution du quartz a été mesuré dans du basalte (Donaldson, 1985), de l'andésite (Zhang et al., 1989), de la basanite (Shaw, 2000), dans son propre liquide (Scherer et al., 1970) et dans des liquides des systèmes Di-Fo-Si (Kuo et Kirkpatrick, 1985a) et CMAS et CAS (Liang, 1999 ; Shaw, 2004, 2006) (Figure 56). La plupart des auteurs ont réalisé des expériences isothermes et/ou n'ont pas précisé la température de liquidus du liquide utilisé. L'évolution du taux de dissolution avec le degré de surchauffe est donc inaccessible, proscrivant ainsi une éventuelle comparaison des taux mesurés avec les résultats acquis dans cette étude. Seuls Donaldson (1985) et Kuo et Kirkpatrick (1985a) ont fait varier le degré de

surchauffe dans leurs expériences. Cependant, ces dernières ont été réalisées dans des liquides de compositions basaltiques. Les taux de dissolution du quartz y sont donc probablement plus élevés que dans le liquide rhyolitique étudié. D'autre part, les auteurs ont montré que la convection était présente dans leurs charges expérimentales. La convection accélère le processus de dissolution en remplaçant régulièrement le liquide à l'interface minéral-liquide (couche limite) par un liquide non contaminé. Les taux de dissolution mesurés par Donaldson (1985) et Kuo et Kirkpatrick (1985a) sont donc probablement surestimés comparés à ceux qu'on peut attendre lors d'expériences de migration où la convection est absente.



**Figure 56.** Graphique résumant les taux de dissolution du quartz  $V$  mesurés dans des liquides silicatés naturels et synthétiques en fonction du degré de sur-refroidissement  $\Delta T$  appliqué au liquide. Les différents symboles représentant les données de Kuo et Kirkpatrick (1985a) et Shaw (2004) correspondent à différentes compositions de liquide. Les différents symboles représentant les données de Shaw (2000) correspondent à différentes géométries expérimentales. Les taux de dissolution mesurés par Shaw (2000, 2006) décroissent dans le temps pour un même  $\Delta T$ , en accord avec un contrôle de la dissolution par la diffusion chimique dans le liquide. Les taux de dissolution mesurés par Donaldson (1985) et Kuo et Kirkpatrick (1985a) sont constants dans le temps pour un même  $\Delta T$ , en accord avec un contrôle de la dissolution par la diffusion chimique et la convection dans le liquide.

La croissance du quartz a été largement étudiée en solution aqueuse (par exemple, Tullis et Yund, 1982 ; Hosaka et Taki, 1981 ; Arnold et Gillou, 1983 ; Ague, 1995 ; Rumyantsev, 1998 ; Ihinger et Zink, 2000). En revanche, les études expérimentales dans les liquides silicatés fondus sont rares et ont été exclusivement réalisées dans des liquides

synthétiques, notamment de la silice pure (Ainslie et 1961 ; Wagstaff, 1969 ; Fratello et al., 1980 ; Devaud et al., 1991) et des liquides haplogranitiques et haplogranodioritiques (Mustart, 1972 ; Swanson et al., 1972 ; Swanson, 1977 ; Swanson et al., 1989 ; Naney et Swanson, 1980). Parmi celles-ci, Swanson (1977) a reporté les taux de croissance du quartz dans des liquides sous-saturés et sursaturés en eau du système  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-SiO}_2$  à 8 kbar et 400-900°C. Les taux mesurés varient entre  $0.1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  (haplogranodiorite + 6.5 pds%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta T = 375^\circ\text{C}$ ) et  $0.6 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  (haplogranodiorite + 3.5 pds%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta T = 300^\circ\text{C}$ ). L'auteur signale cependant que la fiabilité de ses résultats est discutable en raison des incertitudes importantes sur la détermination du temps d'initiation de la croissance lors des expériences, dues à l'incapacité de séparer les effets de la nucléation et de la croissance.

### 5.2.3.2. Les causes de l'absence de migration dans le quartz

Deux processus sont susceptibles de limiter la migration dans le quartz : les cinétiques d'interface et la diffusion chimique à travers le liquide. Une revue de la littérature nous indique que le comportement de fusion du quartz et de ses polymorphes (et probablement des autres tectosilicates) est contrôlé par les processus interfaciaux. Lors de leurs expériences de fusion, Hammouda et Pichavant (1999) et Devineau et al. (2005) ont montré que l'enrichissement en silice du liquide à l'interface avec le quartz augmente avec les temps d'expérience et que par conséquent, l'équilibre interfacial n'est jamais atteint. De même, Kuo et Kirkpatrick (1985a) et Shaw (2000, 2004) ne sont pas parvenus à faire correspondre la composition du liquide interfacial dans certaines de leurs expériences de dissolution de quartz avec la composition d'équilibre prédite par le diagramme de phase approprié.

Il est possible que la lenteur des processus interfaciaux à la surface du quartz soit due à sa structure cristallographique. En effet, la dissolution des silicates dans les liquides silicatés s'effectue par cassure des liaisons M-O, où M est un cation formateur de réseau, la liaison Si-O étant la plus énergétique. Dans le cas du diopside, formé de chaînes de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  parallèles entre lesquelles s'intercalent des atomes de calcium et de magnésium en sites octaédriques, les liaisons impliqués dans la structure sont : Si-O, 106 kcal/mol ; Mg-O, 37 kcal/mol ; et Ca-O, 32 kcal/mol (Kingery et al., 1976). A partir d'expériences de dissolution de cristaux de diopside dans leur propre liquide, Kuo et Kirkpatrick (1985a) ont montré que l'énergie d'activation pour la dissolution du diopside est très proche des deux dernières

valeurs. Leur résultats suggèrent donc que la dissolution du diopside est contrôlée par la cassure des liaisons Ca-O et Mg-O dans le cristal. En revanche, les liaisons Si-O ne sont apparemment pas cassées et probablement maintenues dans le liquide sous formes de chaînes, au moins au niveau de l'interface. Le réarrangement des chaînes de tétraèdres interviendrait alors loin de l'interface. Le même raisonnement s'applique dans le cas de la dissolution d'olivine. En effet, cette dernière est formée de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  libres liés par des cations Fe et/ou Mg. Lors de la dissolution, il est possible que seules les liaisons Fe-O et Mg-O soient brisées, libérant ainsi les tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  dans le liquide. Cependant, dans le cas du quartz, la dissolution ne peut se faire que par cassure de liaisons Si-O. L'absence de liaisons de faible énergie est donc susceptible de rendre les réactions interfaciales, et donc également la dissolution, particulièrement lentes.

Le second processus pouvant limiter la migration dans le quartz est la diffusion chimique. Le coefficient de diffusion du silicium  $D_{\text{Si}}$  dans les liquides pantelléritiques étudiés, calculé à 730°C (température moyenne des expériences) à partir du modèle de Baker (1992) est de  $6 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette valeur est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celles déterminées précédemment pour les liquides siliceux piégés dans les olivines des Comores ( $\sim 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et les liquides basaltiques piégés dans les olivines et les clinopyroxènes de La Sommata ( $\sim 10^{-9} - 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Les valeurs de  $D_{\text{Si}}$  calculées pour les liquides pantelléritiques sont probablement sous-estimées sachant que le modèle de Baker a été élaboré pour des rhyolites anhydres et que les pantellérites contiennent environ 2.5 pds% d'eau. Néanmoins, il est possible que pour ces liquides très visqueux ( $\eta \sim 5 \times 10^5 \text{ Pa s}$  à 730°C ; Giordano et al., 2008), le processus de migration ne soit plus contrôlé par les cinétiques d'interfaces mais par la diffusion chimique. Par ailleurs, Shaw (2004, 2006) a montré, pour des expériences de dissolution de cristaux de quartz dans des liquides du système CMAS, que le processus contrôlant la dissolution était directement lié à la viscosité du liquide. Notamment, la dissolution était contrôlée par la vitesse de réaction à l'interface dans le cas des liquides de faible viscosité ( $< 1.9 \text{ Pa s}$ ) et par la diffusion chimique dans le cas des liquides de plus forte viscosité.

La vitesse de migration dans le cas d'un contrôle par la diffusion  $V_D$  a été calculée pour les inclusions de Pantelleria à l'aide de l'équation (18) :  $V_D = (D_{\text{Si}} \bar{C} \Delta S^0 \theta) / RT$  (c.f. chapitre 1). L'enthalpie de fusion du quartz est  $\Delta H^0 \approx 9.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à son point de fusion  $T_f = 1700 \text{ K}$  (Richet et al., 1982). En considérant  $\Delta S^0 = \Delta H^0 / T_f$ ,  $\bar{T} = 730 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $D_{\text{Si}} = 6 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\theta =$

$0.05^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  et  $\bar{C} = 0.787$  (calculé à partir de la moyenne des compositions de 35 inclusions, en considérant que le liquide piégé est un mélange binaire entre un liquide sans  $\text{SiO}_2$  et du quartz), on obtient une valeur  $V_D$  de  $1.6 \times 10^{-7} \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Après trois semaines d'expérience, l'inclusion IV3 (Tableau 15) est donc supposée avoir migré de 0.3 nm. Il faut noter que ces distances de migration sont des valeurs maximales. En effet,  $V_D$  a été calculé avec la valeur du gradient thermique moyen obtenu lors des expériences de migration dans les olivines et les clinopyroxènes, c'est-à-dire à  $T \sim 1100^{\circ}\text{C}$ . Or les calibrations des fours ont montré que l'intensité des gradients diminue avec la température d'expérience.

Dans le cas d'un contrôle de la vitesse de migration  $V$  par la diffusion chimique, on s'attend à trouver  $V \approx V_D$ ; dans le cas d'un contrôle par les cinétiques d'interface, on attend  $V < V_D$ . Or les valeurs de  $V_D$  calculées ne permettent pas un déplacement susceptible d'être mesuré pour les durées d'expériences pratiquées. En effet, la résolution des photographies de la migration et la précision du logiciel utilisé pour mesurer les distances de migration sont de l'ordre du micromètre et non du nanomètre. Il est donc impossible à partir des expériences réalisées d'estimer le rapport  $V/V_D$ , donc d'identifier le processus limitant la migration.

Pour conclure, deux effets sont susceptibles d'expliquer l'absence de migration apparente dans les cristaux de quartz. Le premier est lié à la structure du minéral hôte (force des liaisons Si-O); le second est lié à la composition du liquide piégé ( $D_{\text{Si}}$  trop bas). A ces deux effets s'ajoute également la limitation cinétique induite par les faibles gradients thermiques lors des expériences. L'identification du processus contrôlant la migration nécessite d'estimer le rapport  $V/V_D$ , c'est-à-dire de réaliser une expérience pour laquelle la distance de migration en cas de contrôle par la diffusion est potentiellement mesurable. Or en considérant  $V_D \approx 10^{-7} \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  et en supposant qu'un déplacement d'un micromètre peut être mesuré, une telle expérience nécessiterait 192 années. D'autre part, un déplacement de  $1 \mu\text{m}$  en un mois d'expérience nécessiterait un gradient d'environ  $65^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ . Un tel gradient ne peut être atteint dans le four des platines.

### 5.2.3.3. Mouvement des bulles de gaz sous l'effet d'un gradient thermique

Nous avons montré précédemment que le mouvement d'une bulle de gaz dans une inclusion liquide sous l'effet d'un gradient thermique résulte de la force élastique  $\vec{F}_e$

s'exerçant sur la bulle (c.f. article en section 5.1). La vitesse de la bulle est alors définie par  $v = (r^2 P \theta) / 3 \eta T$ , où  $r$  est le rayon de la bulle,  $P$  la pression,  $\eta$  la viscosité,  $T$  la température et  $\theta$  le gradient thermique.

Dans le but d'estimer  $v$  pour les bulles de gaz ayant nucléé puis migré dans l'inclusion IV3, nous avons considéré  $P = 10^5$  Pa,  $T = 745$  °C (température moyenne d'expérience),  $\theta = 0.05$  °C. $\mu\text{m}^{-1}$ , et  $\eta \approx 3.5 \times 10^5$  Pa s (viscosité des liquides pantelléritiques à 745°C d'après le modèle de Giordano et al., 2008). Les vitesses obtenues pour des bulles de 1 et 5  $\mu\text{m}$  de diamètre sont de  $1.1 \times 10^{-1}$  et  $4.3 \times 10^{-3}$   $\mu\text{m.h}^{-1}$ , respectivement. Ces valeurs sont entre 50 et 1200 fois inférieures à la vitesse moyenne mesurée ( $\sim 5$   $\mu\text{m.h}^{-1}$ ). D'autre part, le modèle prédit une augmentation de la vitesse avec la taille des inclusions qui n'a pas été observée. En considérant  $v = 5$   $\mu\text{m.h}^{-1}$ , le modèle est satisfait pour  $r = 17$   $\mu\text{m}$ . Or l'incertitude sur la mesure des longueurs est inférieure au micron. L'écart entre les vitesses mesurées et les vitesses calculées ne peut donc s'expliquer par une mauvaise appréciation du diamètre des bulles.

Dans le modèle présenté ci-dessus, on suppose que le mouvement des bulles de gaz est généré par la différence d'expansibilité thermique entre le gaz et le liquide. En revanche, de nombreuses études ont montré qu'une bulle de gaz migre à travers un liquide en direction des hautes températures par thermocapillarité (par exemple, Young et al., 1959). La bulle est alors soumise à la force de Marangoni  $\vec{F}_{Ma}$  telle que  $|F_{Ma} / F_e| = 3 \gamma'_{lg} T / 2rP$ , avec  $\gamma'_{lg}$  la variation de la tension de surface liquide-gaz avec la température (c.f. article en section 5.1).  $|\gamma'_{lg}| = 4 \times 10^{-5}$  N.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour un liquide de composition rhyolitique (Hamada et al., 2010) ; dans les conditions de notre expérience, le rapport  $|F_{Ma} / F_e|$  pour des bulles mesurant 1 et 5  $\mu\text{m}$  de diamètre est donc égal à 1.22 et 0.24, respectivement. Ces résultats suggèrent que les bulles de tailles  $\leq 1$   $\mu\text{m}$  se sont déplacées par thermocapillarité et non sous l'effet d'une force élastique. Ceci est cependant en contradiction avec les observations expérimentales. En effet, l'ensemble des bulles ont migré du point chaud au point froid de l'inclusion, alors qu'en cas de thermocapillarité, les plus petites bulles auraient dû se déplacer des basses vers les hautes températures ( $\gamma'_{lg}$  étant négatif). Ainsi, ni les forces élastiques ni la thermocapillarité ne semblent appropriées pour décrire le mouvement des bulles observées dans l'inclusion IV3.

## 5.3. Le plagioclase

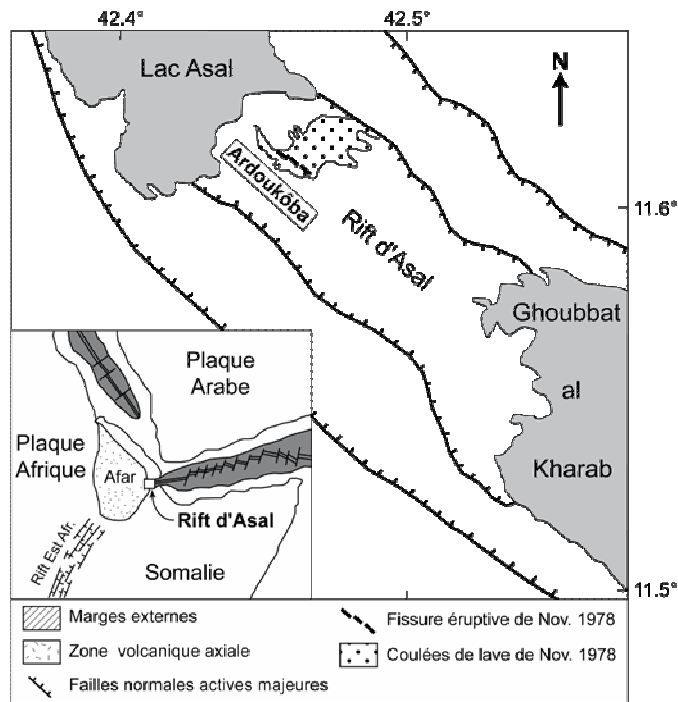
### 5.3.1. Echantillons de départ : bytownites d'Asal (République de Djibouti)

#### 5.3.1.1. Contexte géologique du rift d'Asal et origine des bytownites étudiées

Le Rift d'Asal (~ 12×10 km) se situe à l'Est de la dépression de l'Afar, au carrefour entre les rifts océaniques de la Mer Rouge et du Golfe d'Aden et le rift continental Est-Africain (Figure 57). D'un point de vue morphologique, ce rift est considéré comme l'équivalent émergé d'une ride océanique en formation (Stieljes et al., 1976 ; Arthaud et al., 1980). La zone est également caractérisée par la présence d'un point chaud situé sous la dépression de l'Afar. Bien qu'il existe des traces de volcanisme acide, la majorité des produits éruptifs sont des basaltes à affinité tholéïitique pauvres en potassium dont les compositions traduisent une interaction entre un manteau appauvri et le point chaud (Barrat et al., 1993 ; Scarsi et Craig, 1996). Seuls les basaltes les plus primitifs sont porphyriques et renferment dans une matrice essentiellement vitreuse des phénocristaux de bytownite ( $An_{83-86}$ , tableau 16) et plus rarement d'olivine ( $Fo_{86-76}$ ) et de clinopyroxène ( $Wo_{45}En_{47}Fs_8$ ) (Clocchiatti et Bizouard, 1979 ; Bizouard et al., 1980).

Les mégacristaux de bytownite étudiés ont été extraits d'une formation de hyaloclastites de la partie médiane du rift datée à environ 5000 ans (Echantillon HyAs) et d'une coulée de lave issue du volcan Ardoukôba (Figure 57), un cône de scories formé en novembre 1978 suite à une éruption fissurale au niveau de la zone centrale du rift (échantillon Ard78). Les phénocristaux sont automorphes. Ils ont des tailles comprises entre 3 et 5 cm et sont fréquemment recouverts d'une épaisse couche de verre qui dissimule leur morphologie.



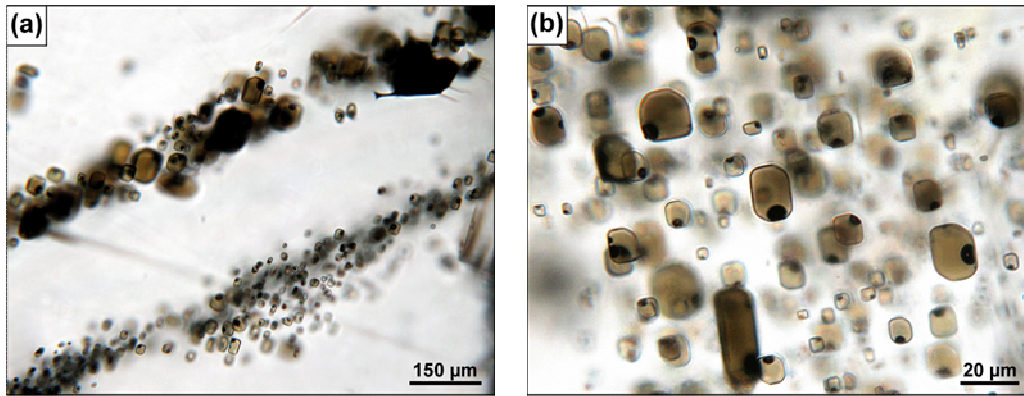


*Figure 57. Carte volcano-tectonique simplifiée du Rift d'Asal. Les coulées de laves de l'Ardoukôba de novembre 1978 sont représentées. Encart : carte général de la dépression de l'Afar. Figure modifiée de Vigier et al. (1999).*

### 5.3.1.2. Les inclusions magmatiques piégées dans les bytownites d'Asal

Les inclusions magmatiques sont très abondantes dans les plagioclases d'Asal. Elles sont exclusivement d'origine primaire. En bordure de cristal, elles soulignent les phases de croissance du plagioclase (Figure 58). Au centre, elles forment plutôt des amas. Leur taille moyenne est d'environ 20  $\mu\text{m}$  mais certaines excèdent 150  $\mu\text{m}$ , notamment dans l'échantillon HyAs. Les inclusions de l'échantillon Ard78 sont euhédriques ; celles de l'échantillon HyAs montrent une variation depuis des formes en cristal négatif parfait en bordure de cristal vers des formes plus arrondies au centre.

Les inclusions sont biphasées (verre + bulle de gaz) ou plus rarement monophasées (verre). Certaines inclusions sont dévitrifiées ou présentent une cristallisation de plagioclase hôte aux parois. La composition moyenne du verre des inclusions est celle d'un basalte à affinité tholéiitique (Tableau 16). La température de liquidus du magma piégé est de  $1180 \pm 20^\circ\text{C}$ . L'homogénéisation complète des inclusions ne peut être atteinte avant leur décrépitation (qui intervient aux alentours de  $1220^\circ\text{C}$ ), une bulle de gaz de dimension réduite persistant systématiquement au sein du liquide.



**Figure 58.** Photographies en lumière transmise d'inclusions magmatiques primaires piégées dans les plagioclases du Rift d'Asal (République de Djibouti). (a) Alignements d'inclusions soulignant les zones de croissance du minéral hôte en bordure du cristal (échantillon Ard78). (b) Amas d'inclusions au centre d'un cristal (échantillon HyAs). Les cavités sont sub-automorphes et contiennent du verre et une bulle de gaz.

**Tableau 16.** Composition moyenne en éléments majeurs (pds%) des inclusions vitreuses (IV) piégées dans les plagioclases d'Asal (Plg) des échantillons HyAs et Ard78. Le nombre d'analyses est donné entre parenthèses. An : fraction molaire d'anorthite ; na : non analysé.

	HyAs		Ard78	
	Plg (10)	IV (27)	Plg (10)	IV (23)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	47.12	49.66	47.25	49.16
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.04	1.71	na	1.53
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	33.04	13.50	32.59	12.75
<b>FeO</b>	0.51	10.34	0.52	11.58
<b>MnO</b>	0.01	0.17	0.01	0.18
<b>MgO</b>	0.18	7.97	0.18	7.64
<b>CaO</b>	17.43	12.20	17.08	11.86
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1.61	2.50	1.81	2.42
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.02	0.33	0.02	0.34
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.00	0.04	na	0.03
<b>Total</b>	99.96	98.42	99.46	97.49
<b>An</b>	0.86		0.84	

## 5.3.2. Résultats expérimentaux

### 5.3.2.1. Expériences de migration

Quatre expériences de migration ont été réalisées dans les plagioclases d'Asal (Tableau 17). Elles ont été effectuées dans la platine Vernadsky, sous atmosphère réductrice d'hélium purifié. Les gradients thermiques auxquels ont été soumises les inclusions sont faibles car les expériences ont été réalisées avant l'optimisation du four (c.f. section 2.2.2.3). Le processus de migration transcristalline n'a jamais été observé dans le plagioclase.

**Tableau 17.** Résumé des expériences de migration dans les plagioclases d'Asal.  $T$  est la température moyenne (erreur maximum  $\delta = 5^\circ\text{C}$ ),  $\theta$  est le gradient thermique (erreur inconnue),  $D$  est la durée d'expérience (connue sans incertitude),  $L$  est la longueur initiale de l'inclusion ( $\delta = 0.1 \mu\text{m}$ ),  $l$  est la largeur initiale de l'inclusion ( $\delta = 0.1 \mu\text{m}$ ).

Inclusion	Echantillon	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\theta$ ( $^\circ\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ )	$D$ (min)	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	$l$ ( $\mu\text{m}$ )
IV1	HyAs	1162	0.01	3923	120.1	90.8
IV2	HyAs	1178	0.01	6248	70.3	62.8
IV3	Ard78	1174	0.01	2810	42.3	37.7
IV4	Ard78	1150	0.05	1685	64.4	61.3

### 5.3.2.2. Expériences de cristallisation et dissolution aux parois des inclusions

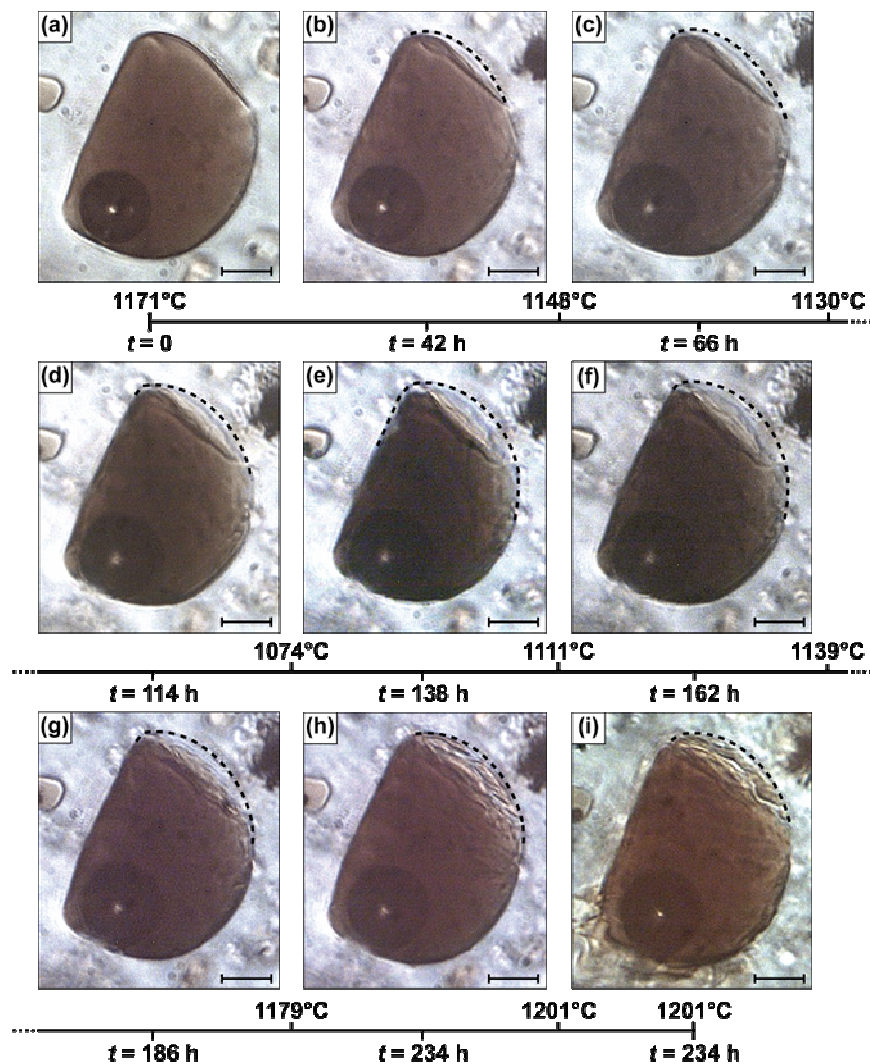
Les expériences de migration n'étant pas concluantes, plusieurs expériences de cristallisation du minéral hôte aux parois des inclusions ont été réalisées afin d'obtenir des taux de croissance et dissolution du plagioclase (Figure 59). Des expériences similaires ont été réalisées par Clocchiatti et Massare (1985) et Clocchiatti et al. (1978) avec les mêmes échantillons, mais pour des degrés de sur-refroidissements importants (jusqu'à  $175^\circ\text{C}$ ) et/ou avec une cristallisation concomitante de minéraux fils à l'intérieur de la cavité.

Lors d'une expérience, l'inclusion est d'abord chauffée rapidement ( $\sim 40^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) jusqu'à la température de fusion du calibrant ( $1064^\circ\text{C}$ ) puis lentement ( $\sim 15^\circ\text{C}$  toutes les 30 minutes) jusqu'à disparition totale des germes cristallins issus de la dévitrification ( $\sim 1180^\circ\text{C}$ ). A ce stade, la température est diminuée instantanément de 20 à  $40^\circ\text{C}$  toutes les 24 ou 48 h jusqu'à l'obtention d'une cristallisation suffisante aux parois puis ré-augmentée selon des paliers similaires jusqu'à fusion totale du plagioclase cristallisé.

Comme Clocchiatti et Massare (1985) et Clocchiatti et al. (1978) l'ont précédemment montré lors de leurs expériences, la cristallisation aux parois s'est révélée complexe, avec des fronts de cristallisation chaotiques. Ainsi, aucune mesure rigoureuse des taux de croissance et de dissolution du plagioclase n'a pu être faite. Les expériences réalisées nous ont cependant permis d'extraire quelques résultats semi-quantitatifs. Notamment, la croissance et la dissolution du plagioclase sont d'abord très rapides (de l'ordre du  $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) puis s'estompent dans l'heure qui suit l'application du sur-refroidissement ou de la surchauffe, de telle sorte qu'elles s'effectuent par à-coups et non en continu. Ce phénomène a été précédemment observé lors d'expériences de cristallisation d'olivine dans les inclusions d'échantillons de la même provenance (Jambon et al., 1992). Les auteurs ont suggéré que la diminution du taux de

croissance de l'olivine au cours de leurs expériences résultait de la diminution du degré de sur-refroidissement au fur et à mesure que la composition du liquide piégé évoluait.

Nous avons également constaté lors d'une expérience que le plagioclase cristallisé au cours des refroidissements successifs n'était pas complètement dissous au moment de la décrépitation de l'inclusion bien que la température soit  $\sim 30^\circ\text{C}$  supérieure à la température de début de cristallisation (Figure 59). Sachant que les intervalles de temps entre chaque sur-refroidissement ou surchauffe sont similaires, ceci suggère que la cinétique de dissolution du plagioclase est plus lente que la cinétique de croissance.



**Figure 59.** Photographies en lumière transmise illustrant la cristallisation (a à e) et la dissolution (f à i) expérimentales du minéral hôte aux parois d'une inclusion dans un plagioclase d'Asal (échantillon HyAs). Les températures et les temps d'expérience sont également reportés. Les sur-refroidissements et surchauffes sont appliqués instantanément après la prise de chaque photographie. La cristallisation n'a lieu que dans une zone restreinte de l'inclusion (en haut et à gauche de chaque photographie) et les fronts de cristallisation sont irréguliers. A noter également la dissolution incomplète du plagioclase cristallisé au moment de la décrépitation de l'inclusion (i) à une température supérieure à celle du début de cristallisation. Les pointillés soulignent le contour initial de l'inclusion. La barre d'échelle équivaut à  $50\ \mu\text{m}$ .

### 5.3.3. Discussion

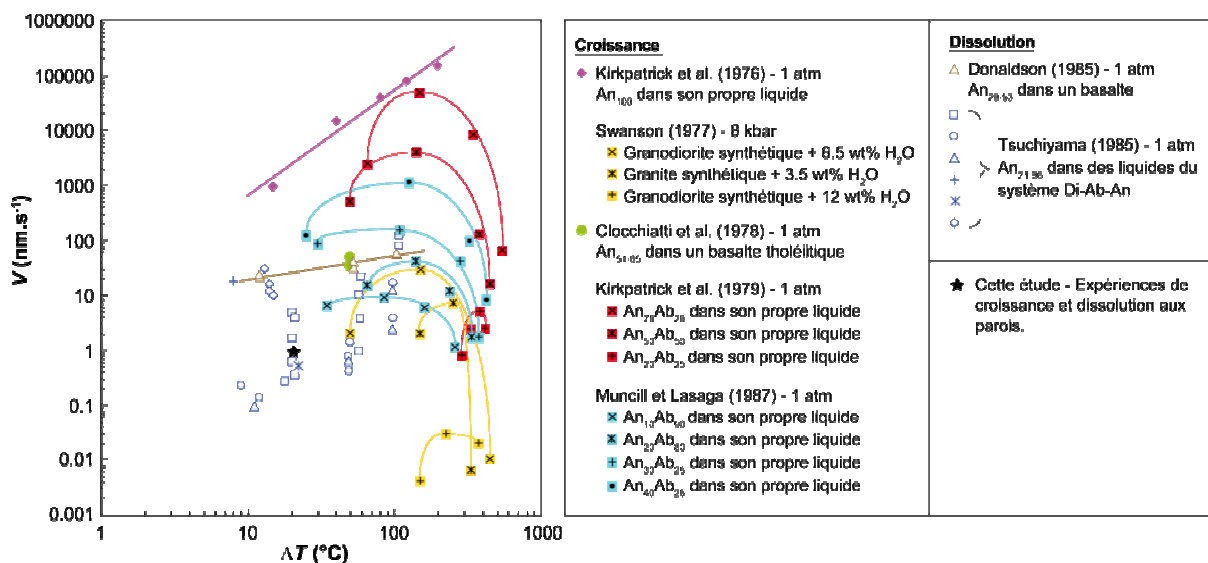
#### 5.3.3.1. Cinétiques de croissance et dissolution du plagioclase dans les liquides silicatés : résultats antérieurs

La croissance du plagioclase dans les liquides silicatés a été largement étudiée lors d'expériences dynamiques visant à reproduire les textures de cristallisation observées dans les roches terrestres (Lofgren, 1974, 1983) et extraterrestres (Donaldson et al. 1975 ; Walker et al., 1976 ; Lofgren, 1977 ; Lofgren et al., 1978 ; Nabelek et al., 1978 ; Walker et al., 1978). Les auteurs ont examiné l'influence de la température initiale du liquide, du taux de refroidissement et du nombre et de la taille des germes sur la chimie et la morphologie des minéraux cristallisés. Cependant, aucun taux de croissance n'a été reporté dans ces études. Les études portant sur la dissolution du plagioclase sont quant à elles nombreuses en milieu aqueux (par exemple, Casey et al., 1991 ; Welch et Ullman, 1993 ; Oxburgh et al., 1994 ; Stillings et al., 1996) mais rares en milieu silicaté (Donaldson, 1985 ; Tsuchiyama et Takahashi, 1983 ; Tsushiyama, 1985).

Le taux de croissance ou de dissolution du plagioclase a été essentiellement mesuré dans des liquides synthétiques simples, notamment dans son propre liquide (Kirkpatrick et al., 1976 ; Kirkpatrick et al., 1979 ; Tsuchiyama, 1985 ; Muncill et Lasaga, 1987) et dans des haplogranites et haplogranodiorites (Swanson, 1977) (Figure 60). D'autre part, les croissances expérimentales ont pour la plupart été réalisées à des degrés de sur-refroidissement très importants ( $\geq 100^\circ\text{C}$ ) en raison du retard à la nucléation. L'application des taux mesurés à des systèmes naturels s'avère donc difficile.

Quelques auteurs ont reporté des taux de croissance ou de dissolution dans des liquides basaltiques naturels (Kirkpatrick, 1977 ; Clocchiatti et al., 1978 ; Donaldson, 1985 ; Cashman et Marsh, 1988). Cependant, l'extrapolation des résultats obtenus aux conditions naturelles est également limitée. En effet, les taux de croissance reportés par Clocchiatti et al. (1978) sont issus d'expériences de cristallisation de plagioclase aux parois d'inclusions magmatiques, avec les problèmes énoncés en section 5.3.2.2. Les taux de dissolution mesurés par Donaldson (1985) augmentent linéairement avec le sur-refroidissement. En considérant que cette relation linéaire est extrapolable aux plus faibles valeurs de surchauffe, la vitesse de migration attendue pour l'inclusion IV4 ( $\Delta T = (\theta L)/2 = 1.5^\circ\text{C}$ , tableau 17) est d'une dizaine de nanomètres par seconde, soit une distance de migration de près d'un millimètre sur la durée

d'expérience pratiquée (1685 min). Or le processus de migration dans le plagioclase n'a jamais été observé pour les durées d'expériences étudiées, suggérant que les taux de croissance ou de dissolution mesurés lors d'expériences classiques ne peuvent pas être extrapolés aux faibles déséquilibres qui s'appliquent dans la nature. Néanmoins, Donaldson (1985) a montré que dans le cadre de ses expériences, le processus de dissolution était contrôlé par la diffusion chimique (et la convection) dans le liquide. On s'attend donc à obtenir une vitesse de migration inférieure dans le cas d'un contrôle par les cinétiques d'interfaces. Enfin, Kirkpatrick (1977) et Cashman et Marsh (1988) ont estimé les taux de croissance du plagioclase dans les lacs de lave du Kilauea (île d'Hawaii, Océan Pacifique) à partir des textures des roches volcaniques émises par le volcan (théorie CSD). Les taux calculés, qui varient entre  $5.4 \times 10^{-4}$  et  $1.1 \times 10^{-2}$  nm.s<sup>-1</sup> ne peuvent cependant pas être appliqués à d'autres conditions de croissance, la valeur du sur-refroidissement à laquelle cette dernière a eu lieu étant inconnue.



**Figure 60.** Graphique résumant les taux de croissance ou de dissolution du plagioclase  $V$  mesurés expérimentalement dans des liquides silicatés synthétiques et naturels en fonction de la valeur absolue  $\Delta T$  du sur-refroidissement ou de la surchauffe. Les différents symboles représentant les données de Tsuchiyama (1985) correspondent à différentes compositions de liquide.

### 5.3.3.2. Les causes de l'absence de migration dans le plagioclase

Comme nous l'avons précédemment suggéré pour le quartz, il est possible que la migration des inclusions dans les bytownites d'Asal se produise mais que la lenteur du processus ne permette pas un déplacement mesurable sur les durées d'expériences pratiquées.

Afin d'identifier le mécanisme limitant la migration dans le plagioclase, la vitesse de migration en cas de contrôle par la diffusion chimique  $V_D$  a été calculée pour les inclusions étudiées à l'aide de l'équation (18) :  $V_D = (D_{Si} \bar{C} \Delta S^0 \theta) / RT$  (c.f. chapitre 1). Les valeurs  $D_{Si}$  ont été calculées à l'aide la relation de Eyring selon la méthode décrite en section 3.3.3.1 ( $\lambda = 7.18 \times 10^{-10}$  m, calculé à partir des  $D_{Si}$  mesurés par Donaldson (1975) dans des basaltes), et  $\bar{C}$  a été estimé à partir des compositions du tableau 16 (en considérant que le liquide piégé est un mélange binaire entre un liquide sans  $Al_2O_3$  et du plagioclase). L'enthalpie de fusion de l'anorthite pure est  $\Delta H_{An}^0 \approx 133$  kJ.mol<sup>-1</sup> à son point de fusion  $T_{An} = 1830$  K (Richet et Bottinga, 1984b); celle de l'albite pure est  $\Delta H_{Ab}^0 \approx 64.3$  kJ.mol<sup>-1</sup> à son point de fusion  $T_{Ab} = 1373$  K (Richet et Bottinga, 1984a). Soit  $\Delta S_{An}^0 = \Delta H_{An}^0 / T_{An}$  et  $\Delta S_{Ab}^0 = \Delta H_{Ab}^0 / T_{Ab}$ . En considérant  $\Delta S_{An_{86}}^0 = 0.86 \Delta S_{An}^0 + 0.14 \Delta S_{Ab}^0$  et en extrayant les autres données nécessaires du tableau 17, on obtient des valeurs  $V_D$  comprises entre  $2 \times 10^{-2}$  et  $3.2 \times 10^{-2}$  nm.s<sup>-1</sup>, soit des distances de migration comprises entre 3 et 12  $\mu$ m sur les durées d'expériences étudiées (Tableau 18). Or de telles distances seraient mesurables. Ceci suggère donc que la vitesse de migration apparente des inclusions est inférieure à  $V_D$ , c'est-à-dire que le processus de migration dans le plagioclase n'est pas limité par la vitesse de diffusion chimique dans le liquide mais par les cinétiques d'interfaces.

**Tableau 18.** Vitesse de migration  $V_D$  et distance de migration  $D_D$  en cas de contrôle par la diffusion pour les inclusions IV1, IV2, IV3 et IV4, calculées à partir de l'équation 18. Le coefficient de diffusion du silicium  $D_{Si}$  a été calculé à l'aide la relation de Eyring et la fraction volumique d'olivine dissoute dans le liquide  $\bar{C}$  à partir des compositions du tableau 16.

Inclusion	Echantillon	$D_{Si}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\bar{C}$	$V_D$ (nm. s <sup>-1</sup> )	$D_D$ ( $\mu$ m)
IV1	HyAs	$9.2 \cdot 10^{-13}$	0.438	$2.3 \cdot 10^{-2}$	5.5
IV2	HyAs	$1.3 \cdot 10^{-12}$	0.438	$3.2 \cdot 10^{-2}$	11.8
IV3	Ard78	$8.2 \cdot 10^{-13}$	0.424	$2.0 \cdot 10^{-2}$	3.4
IV4	Ard78	$5.0 \cdot 10^{-13}$	0.424	$6.2 \cdot 10^{-2}$	6.2

Il est possible que la lenteur des processus interfaciaux à la surface du plagioclase soit due à son architecture cristallographique. En effet, le plagioclase est comme le quartz, formé par l'association de tétraèdres [SiO<sub>4</sub>] liés par tous leurs sommets. Les liaisons Si-O y sont donc nombreuses et la dissolution d'un cristal de plagioclase nécessite que ces liaisons très énergétiques soient cassées. Or dans le cas du plagioclase, 1/4 à 1/2 des atomes de silicium sont remplacés par des atomes d'aluminium, les atomes sodium et calcium étant substitués dans les lacunes du réseau afin de maintenir la neutralité électronique. Par conséquent, des liaisons de

faible énergie sont également impliquées dans la structure du minéral, notamment Al-O, Na-O et Ca-O. Ainsi, il est probable que les réactions interfaciales et donc le processus de migration soient plus rapides dans le plagioclase que dans le quartz. Les expériences réalisées ne nous ont pas permis de le vérifier.

## **5.4. Migration intercrystalline**

### **5.4.1. Echantillons : polycristaux du xénolithe mantellique CLG1 de La Grille (Grande Comore, Archipel des Comores, Océan Indien)**

Les polycristaux utilisés pour les expériences de migration intercrystalline ont été extraits du xénolithe mantellique CLG1 précédemment mis à profit lors de l'étude portant sur la migration des liquides siliceux dans l'olivine (c.f. chapitre 3). Une description pétrologique et chimique détaillée du xénolithe et des inclusions piégées dans les minéraux qui le composent est présentée en section 3.1.

Les critères requis pour la réalisation d'une expérience de migration intercrystalline étant drastiques (c.f. section 2.1.3), seuls trois polycristaux biphasés (olivine + pyroxène) ont été sélectionnés. Deux d'entre eux se sont brisés au niveau du joint de grain lors de leur préparation. Par conséquent, une seule expérience de migration intercrystalline a pu être réalisée.

### **5.4.2. Résultats expérimentaux**

#### **5.4.2.1. Présentation de l'expérience**

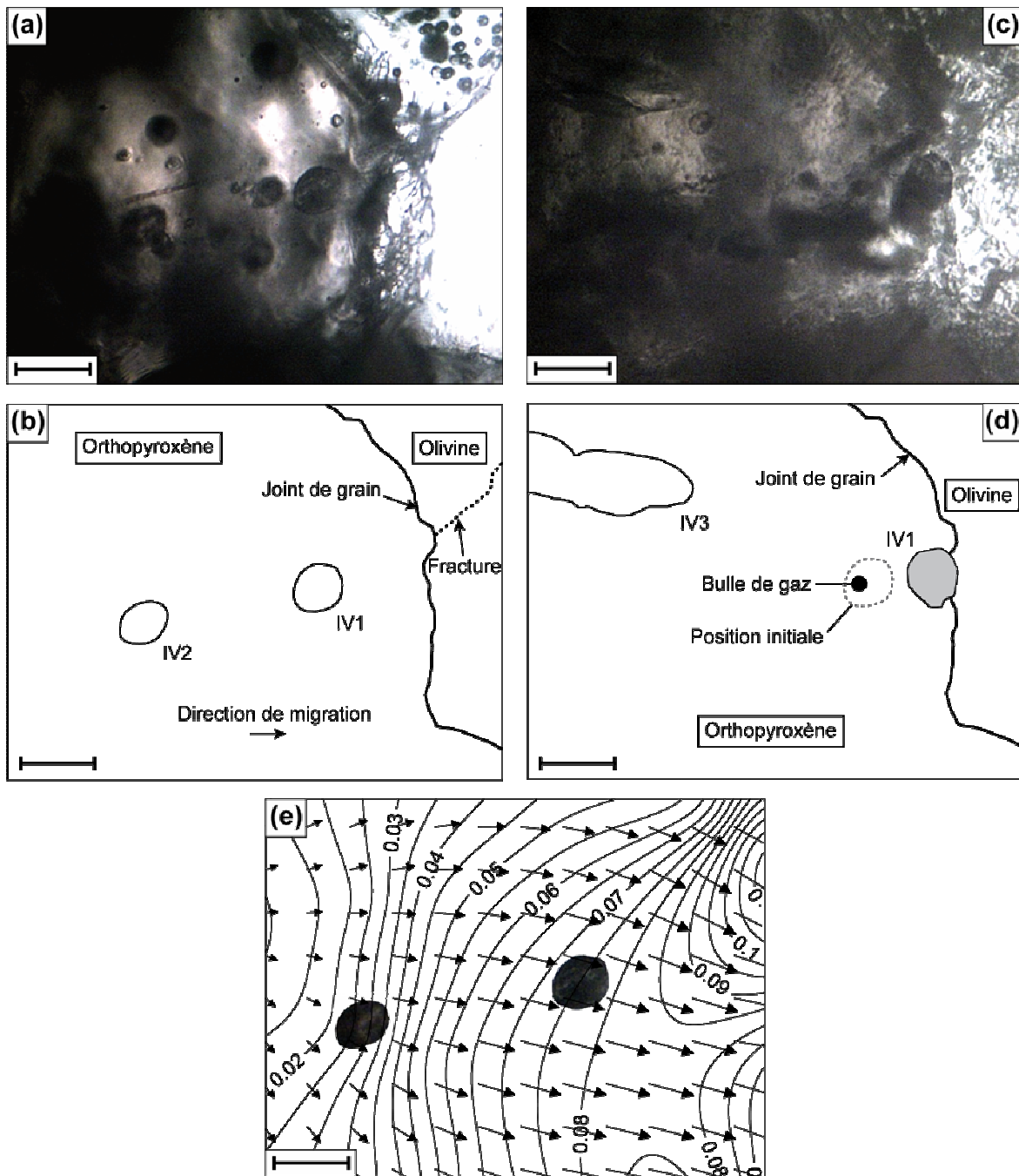
L'expérience de migration intercrystalline est présentée ci-dessous (Figure 61 et tableau 19). Elle a été réalisée dans la platine Vernadsky et sous atmosphère réductrice d'hélium. Le polycristal utilisé était constitué d'un grain d'orthopyroxène (Tableau 20) et d'un grain d'olivine. L'inclusion destinée à traverser le joint entre les deux grains était initialement située dans l'orthopyroxène.



La migration intercrystalline n'a pas eu lieu, l'inclusion ayant décrépité au contact du joint de grain. L'expérience réalisée nous a cependant permis d'obtenir des résultats préliminaires sur le processus de migration dans l'orthopyroxène. Outre l'inclusion destinée à traverser le joint de grain (IV1, figure 61), deux autres cavités ont été observées (Tableau 19). Néanmoins, les résultats reportés pour ces deux inclusions sont à considérer avec précaution en raison de mauvaises conditions d'observations (inclusions en profondeur, cristal d'orthopyroxène opaque, noircissement du polycristal en cours d'expérience).

**Tableau 19.** Résumé des migrations dans l'orthopyroxène.  $T$  est la température moyenne d'expérience,  $\theta$  est le gradient thermique,  $D$  est la durée d'expérience,  $L$  est la longueur initiale de l'inclusion,  $l$  est la largeur initiale de l'inclusion,  $L_f$  est la longueur finale de l'inclusion, dans la direction de migration, et  $V$  est la vitesse de migration.

Inclusion	$T$ (°C)	$\theta$ (°C. $\mu\text{m}^{-1}$ )	$D$ (min)	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$L_f$ ( $\mu\text{m}$ )	$V$ (nm.s $^{-1}$ )
IV1		$0.078 \pm 9 \cdot 10^{-4}$		$30.5 \pm 0.1$	$26 \pm 0.1$	$28.6 \pm 0.1$	$0.063 \pm 2 \cdot 10^{-3}$
IV2	$1202 \pm 5$	$\sim 0.04$	16849	$\sim 30$	$\sim 23$	$\sim 44$	$\sim 0.2$
IV3		$\sim 0.07$		-	-	$\sim 120$	$\sim 0.2$



**Figure 61.** Présentation de l'expérience de migration intercrystalline. (a) et (b) Photographie en lumière naturelle des inclusions IV1 et IV2 avant migration et schéma explicatif correspondant. L'inclusion IV3 n'était pas dans le champ d'observation en début d'expérience. (c) et (d) Photographie en lumière naturelle des inclusions IV1 et IV3 à  $t = 123$  h et schéma explicatif correspondant. L'inclusion IV1 a décrépité après avoir atteint le joint de grain. L'inclusion IV2 n'est plus visible. L'inclusion IV3 a décrépité en fin d'expérience. (e) Carte des vecteurs gradients et des courbes de niveaux du gradient scalaire en  $^{\circ}\text{C}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  obtenue à partir des températures nominales de fusion des points d'or placés autour des inclusions. La barre d'échelle équivaut à  $50\ \mu\text{m}$ .

#### 5.4.2.2. Migration dans l'orthopyroxène

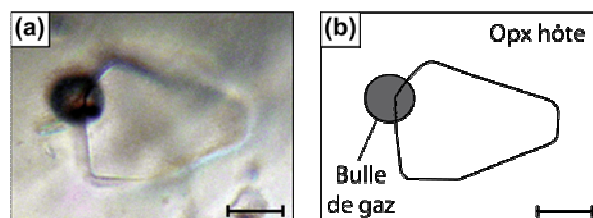
Le phénomène de migration dans l'orthopyroxène est identique à celui décrit précédemment dans l'olivine et le clinopyroxène. Les inclusions magmatiques migrent en direction du point chaud de la zone de travail par un processus de dissolution et précipitation du minéral hôte à l'avant et à l'arrière de la cavité, respectivement. Lorsqu'elles migrent, les inclusions subissent une évolution morphologique et la bulle de gaz qu'elles contiennent se sépare du liquide magmatique et génère une inclusion fluide isolée au sein du cristal hôte.

- *Extraction de la bulle de gaz*

En dépit des mauvaises conditions d'observation, il semble que la bulle de gaz conserve sa forme sphérique durant l'ensemble du processus de séparation (Figure 62). Comme dans le clinopyroxène, un pincement efficace du liquide magmatique à l'arrière de l'inclusion lors du stade final d'extraction permet une séparation rapide entre le magma et la phase fluide, sans déformation de l'arrière de l'inclusion.

- *Evolution morphologique des inclusions*

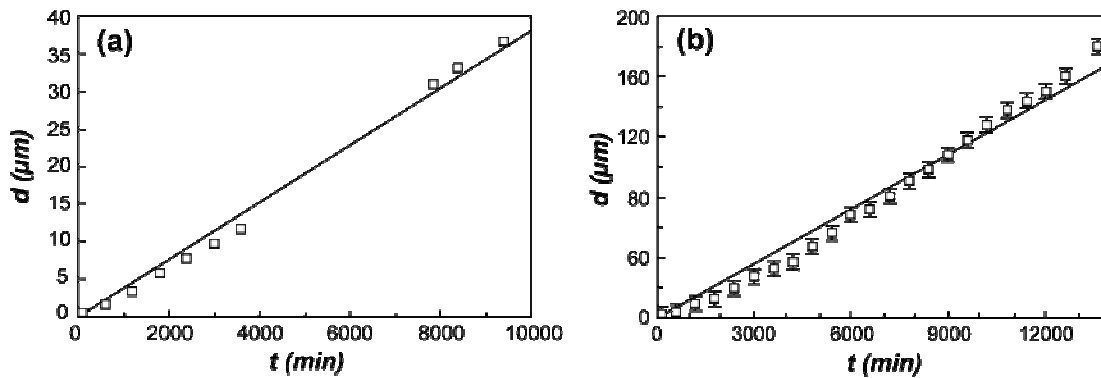
Alors que les inclusions migrent, leur morphologie évolue vers une forme en cristal négatif de l'orthopyroxène hôte (Figure 62), à l'exception de l'inclusion IV3 qui a subi un étirement très important et n'a jamais été délimitée par des faces cristallines (Figure 61).



**Figure 62.** Photographie en lumière transmise (a) et schéma correspondant (b) d'une inclusion dans l'orthopyroxène étudié (en dehors du champ d'observation lors de l'expérience) présentant une forme en cristal-négatif après migration. La barre d'échelle équivaut à 10  $\mu\text{m}$ .

### ▪ Vitesse de migration

Pour les trois inclusions étudiées, la distance de migration est une fonction linéaire du temps (Figure 63). La vitesse de migration est donc constante au cours d'une expérience. Les taux de migration mesurés varient entre  $0.06$  et  $0.2 \text{ nm.s}^{-1}$  pour des gradients thermiques compris entre  $0.04$  et  $0.08^\circ\text{C}.\mu\text{m}^{-1}$  et une température moyenne de  $1202^\circ\text{C}$ . A gradient et taille d'inclusion similaires, la vitesse de migration de l'inclusion IV1 est i) de deux ordres de grandeur inférieure à celles mesurées par Schiano et al. (2006) dans les olivines de La Sommata, ii) d'un ordre de grandeur inférieure à celles mesurées dans les clinopyroxènes de La Sommata et iii) du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les olivines du même échantillon. La comparaison avec l'inclusion IV2 ne peut être effectuée, la taille initiale de cette dernière étant inconnue.



**Figure 63.** Distance de migration  $d$  en fonction du temps  $t$  pour les inclusions IV1 (a) et IV2 (b), montrant que la vitesse de migration d'une inclusion placée dans des conditions expérimentales données est constante. Pour IV1, l'erreur sur la mesure de distance est comprise dans le figuré et la zone sans mesure correspond à un intervalle de temps pour lequel l'inclusion n'était plus visible.

### ▪ Composition des inclusions et du minéral hôte après migration

La composition en éléments majeurs de l'orthopyroxène et de l'inclusion IV3 trempés en fin d'expérience a été déterminée à la microsonde électronique (Tableau 20). La composition de l'orthopyroxène à distance de l'inclusion est en accord avec celle des orthopyroxènes non chauffés du même échantillon. En revanche, l'inclusion montre un enrichissement en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\leq 1 \text{ pds}\%$ ) et  $\text{CaO}$  ( $\leq 8 \text{ pds}\%$ ) et un appauvrissement en  $\text{FeO}$  ( $\leq 1 \text{ pds}\%$ ) et  $\text{MgO}$  ( $\leq 2 \text{ pds}\%$ ), comparée aux inclusions non chauffées. Elle semble également avoir subi une perte totale en  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ . Ceci suggère que l'inclusion a subi une

rééquilibrage chimique avec le minéral hôte lors de sa migration, sachant que ce phénomène a été précédemment observé dans le clinopyroxène (c.f. article présenté en section 5.1). Cependant, la validité des analyses effectuées est contestable, l'inclusion IV3 ayant décrépit en fin d'expérience après avoir atteint la surface du cristal hôte. Par ailleurs, aucun "fantôme" de l'inclusion n'a été observé à l'emplacement initial présumé de l'inclusion.

**Tableau 20.** (A) Composition moyenne en éléments majeurs (pds%) de l'inclusion vitreuse IV3 et de son orthopyroxène hôte (Opx) après migration. Le nombre d'analyses est indiqué entre parenthèses. (B) Compositions représentatives des inclusions vitreuses (IV<sub>1,2,3</sub>) non chauffées du même échantillon et de leurs orthopyroxènes hôtes (Opx) reportées par Schiano et al. (1998). na : non analysé.

	A		B					
	IV3 (2)	Opx (3)	IV <sub>1</sub>	Opx	IV <sub>2</sub>	Opx	IV <sub>3</sub>	Opx
SiO <sub>2</sub>	54.82	56.95	56.25	55.90	54.39	56.49	55.42	55.93
TiO <sub>2</sub>	0.60	0.02	0.60	0.10	0.96	0.05	0.67	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.76	2.12	15.91	2.66	15.15	2.12	15.48	2.73
FeO	4.02	5.64	4.70	5.93	5.26	6.10	5.30	5.57
MnO	0.09	0.15	na	na	na	na	na	na
MgO	8.68	32.37	9.17	33.00	10.45	32.83	9.58	33.10
CaO	13.44	2.13	5.75	1.91	6.56	2.04	7.94	1.78
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.15	4.71	0.12	4.89	0.10	4.06	0.12
K <sub>2</sub> O	0.00	0.04	2.06	0.00	1.60	0.00	1.43	0.01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	0.79	0.15	0.81	0.13	0.94	0.08	0.98
NiO	0.06	0.12	na	na	na	na	na	na
<b>Total</b>	<b>98.63</b>	<b>100.46</b>	<b>99.3</b>	<b>100.43</b>	<b>99.39</b>	<b>100.67</b>	<b>99.96</b>	<b>100.22</b>
<b>Mg#</b>		0.91		0.91		0.91		

### 5.4.3. Discussion

#### 5.4.3.1. Les causes de l'absence de migration intercrystalline

Il est probable que l'incapacité de l'inclusion IV1 à passer de l'orthopyroxène à l'olivine ait résulté de l'ouverture du joint de grain lors la décompression supportée par le xénolithe au cours de sa remontée ou lors de la préparation de l'échantillon. En effet, la décrépitation de l'inclusion au contact du joint de grain suggère qu'un espace vacant séparait les deux cristaux. Le phénomène de migration intercrystalline reste néanmoins envisageable dans le manteau terrestre sachant qu'à haute pression les cristaux sont parfaitement soudés et que le processus a déjà été observé expérimentalement (Cline et Anthony, 1971).

Cline et Anthony (1971) ont étudié la migration d'inclusions de saumure soumises à un gradient thermique à travers un joint de grain (plus précisément un joint de torsion) dans un bicristal synthétique de KCL. Ce dernier a été préparé à partir d'un monocristal clivé en deux

le long du plan (100). Les deux parties du cristal ont ensuite été tournées l'une par rapport à l'autre de 15° autour de la direction [100] normale au plan de clivage. Enfin, les deux cristaux ont été frittés l'un contre l'autre à haute pression afin d'obtenir un bicristal parfaitement soudé. Les auteurs ont montré qu'après la traversée du joint de grain par une inclusion, l'orientation cristallographique de la face se dissolvant à l'avant de la cavité change de celle du grain froid à celle du grain chaud du bicristal. En revanche, le cristal déposé à l'arrière de l'inclusion continue à adopter l'orientation du grain froid. Ainsi, au fur et à mesure que l'inclusion s'éloigne du joint de torsion, une colonne de cristal ayant l'orientation du grain froid se forme à l'arrière de l'inclusion alors qu'elle migre à travers le grain chaud, créant ainsi un joint de flexion entre l'inclusion et le joint de torsion du bicristal. La tension superficielle de ce joint de flexion exerce alors une force de sens contraire à la force motrice de la migration sur la cavité, la tirant et la faisant revenir vers le plan de torsion. Il existe ainsi un gradient thermique critique pour lequel il y a équilibre entre la force de rappel du joint de flexion et la force motrice de la migration, c'est-à-dire pour lequel l'inclusion est immobile.

En supposant qu'un joint de flexion se forme également à l'arrière d'une inclusion magmatique lorsqu'elle traverse un joint de grain séparant deux minéraux silicatés, il est possible que les gradients thermiques qui s'appliquent dans la nature ne soient pas suffisamment élevés pour permettre à l'inclusion de traverser la totalité du cristal chaud. Les résultats de Cline et Anthony (1997) remettent ainsi en question la potentialité du processus de migration en tant que mécanisme de ségrégation magmatique à l'échelle du grain. D'autre part, si les deux minéraux sont de nature différente, il se pose le problème du rééquilibrage de la composition du liquide après le passage du joint de grain. Il est néanmoins possible que le liquide soit quasiment à l'équilibre avec l'un et l'autre minéraux.

#### **5.4.3.2. Processus de migration dans l'orthopyroxène**

Les résultats expérimentaux indiquent que la migration des inclusions siliceuses à travers les cristaux d'orthopyroxène s'effectue par étapes couplées de dissolution et cristallisation du minéral hôte. En effet, les autres mécanismes envisageables (fluage de l'olivine hôte, diffusion de surface) sont exclus par l'observation de la morphologie des inclusions (Figure 62). Par ailleurs, la forme en cristal négatif suggère que la dissolution et croissance de l'orthopyroxène hôte sont limitées par les cinétiques d'interface. D'autre part, en

cas de contrôle par la diffusion chimique dans le liquide, la migration interviendrait parallèlement au gradient thermique quelle que soit l'orientation du cristal hôte, alors qu'elle s'effectue le long d'un axe cristallographique.

La vitesse de migration  $V_D$  en cas de contrôle par la diffusion chimique a été calculée pour l'inclusion IV3 à l'aide de l'équation (18) :  $V_D = (D_{Si} \bar{C} \Delta S^0 \theta) / RT$  (c.f. chapitre 1). La composition de l'inclusion IV3 étant ambiguë,  $V_D$  a également été estimée à partir de la composition des inclusions non chauffées déterminée par Schiano et al. (1998) (Tableau 20B). Les valeurs  $D_{Si}$  ont été calculées à l'aide la relation de Eyring selon la méthode décrite en section 3.3.3.1 ( $\lambda = 7.18 \times 10^{-10}$  m, calculé à partir des  $D_{Si}$  mesurés par Donaldson (1975) dans des liquides basaltiques), et  $\bar{C}$  a été estimé à partir des compositions du tableau 20 (en considérant que le liquide piégé est un mélange binaire entre un liquide sans  $Cr_2O_3$  et de l'orthopyroxène). L'enthalpie de fusion de l'enstatite pure est  $\Delta H^0 \approx 77.4$  kJ.mol<sup>-1</sup> à son point de fusion  $T_f = 1834$  K (Stebbins et al., 1984). En considérant  $\Delta S^0 = \Delta H^0 / T_f$ , et en extrayant les autres données nécessaires du tableau 19, on obtient des valeurs  $V_D$  comprises entre  $4.1 \times 10^{-3}$  et  $9.8 \times 10^{-5}$  nm.s<sup>-1</sup>, soit de deux à quatre ordres de grandeur inférieures à la vitesse de migration  $V$  mesurée (Tableau 21). Néanmoins, la pertinence des rapports  $V_D/V$  calculés est discutable au vue des incertitudes sur le calcul de  $D_{Si}$  pour les liquides étudiés (c.f. section 3.3.3.1) et sur la mesure du gradient thermique et de la vitesse de migration de l'inclusion IV3. D'autre part, l'identification du mécanisme limitant la migration nécessite également la réalisation de profils de composition à travers les inclusions afin de détecter la présence éventuelle de gradients de concentrations à l'intérieur des verres.

**Tableau 21.** Vitesse de migration  $V_D$  en cas de contrôle par la diffusion pour l'inclusion IV3, calculée à partir de l'équation 18. Pour IV3<sub>1,2,3</sub>, le calcul a été effectué à partir de la composition des inclusions non chauffées du même échantillon IV<sub>1,2,3</sub> déterminée par Schiano et al. (1998), respectivement. Le coefficient de diffusion du silicium  $D_{Si}$  a été calculé à l'aide de la relation de Eyring et la fraction volumique d'orthopyroxène dissous dans le liquide  $\bar{C}$  à partir des compositions du tableau 20. Le rapport  $V_D/V$ , où  $V$  est la vitesse de migration de l'inclusion IV3 est également donné.

Inclusion	$D_{Si}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\bar{C}$	$V_D$ (nm. s <sup>-1</sup> )	$V_D/V$
IV3	$2.0 \cdot 10^{-13}$	0.002	$9.8 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$
IV3 <sub>1</sub>	$1.3 \cdot 10^{-12}$	0.189	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$
IV3 <sub>2</sub>	$2.6 \cdot 10^{-13}$	0.142	$9.0 \cdot 10^{-3}$	$4.5 \cdot 10^{-2}$
IV3 <sub>3</sub>	$2.0 \cdot 10^{-13}$	0.083	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$

## 6. Les inclusions magmatiques piégées dans les cristaux d'olivine de la pallasite Brahin

---

### 6.1. Introduction

Les pallasites comptent parmi les météorites différenciées les plus énigmatiques. Elles sont d'un intérêt particulier car elles fournissent un échantillon unique de l'intérieur des corps parents du système solaire ainsi que des informations cruciales sur les processus de différenciation qui ont eu lieu à l'intérieur de ceux-ci. Les pallasites appartiennent à la famille des sidérolites (météorites métallo-pierreuses). Elles sont constituées, à 95 % et en proportions quasiment égales, de cristaux d'olivines et d'un alliage métallique Fe-Ni. Les pallasites sont actuellement séparées en trois groupes : le groupe principal, auquel Brahin appartient, le groupe Eagle Station et le groupe des pallasites à pyroxènes (par exemple, Clayton et al. 1976 ; Scott, 1977*a*). Ces groupes ont été définis à partir de différences dans l'abondance et la composition en éléments majeurs des phases non métalliques, la composition en éléments traces du métal et la composition isotopique en oxygène de la roche totale.

Il est généralement admis que les pallasites se sont formés par mélange d'olivines solides et de métal liquide à l'intérieur d'un ou plusieurs planétésimaux différenciés. En revanche, la position physique des pallasites dans leur(s) corps parent(s) fait l'objet de nombreuses controverses. La théorie la plus fréquemment proposée est que les pallasites ont échantillonné la transition manteau-noyau de leur corps parent (par exemple, Scott, 1977*b* ; Wasson et Choi, 2003). Il a néanmoins été suggéré qu'elles représentent des échantillons de la bordure de poches de métal isolées dans un manteau silicaté (Urey, 1956). Enfin, certains auteurs ont proposé que les pallasites se sont formées près de la surface de leur corps parent (Mittlefehldt, 1980 ; Davis et Olsen, 1991) ou à l'inverse, près de voire dans son noyau (Wahl, 1965 ; Buseck et Goldstein, 1968). L'origine des olivines et du métal est encore plus obscure. Buseck (1977) et Wood (1978*a*, 1978*b*) ont proposé que les olivines et le métal pallasitiques



ont cristallisé à partir d'un liquide de composition chondritique. En revanche, Scott (1977b) et Stolper (1977) ont suggéré qu'ils représentent le résidu de fusion d'un matériel chondritique.

Au delà de l'assemblage olivine-métal, la minéralogie des pallasites est relativement complexe. En effet, toutes les pallasites contiennent de la troïlite [FeS], de la schreibersite [(Fe,Ni)<sub>3</sub>P] et de la chromite [FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] et la plupart contiennent un ou plusieurs phosphates (stanfieldite [Ca<sub>4</sub>(Mg,Fe)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>], whitlockite [(Ca,Mg,Fe)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] et/ou farringtonite [Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]). De nombreux autres minéraux, notamment du pyroxène [(Fe,Mg)SiO<sub>3</sub>], de la pentlandite [(Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>], du rutile [TiO<sub>2</sub>], ou encore de la magnétite [Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>] ont également été reportés dans une ou plusieurs d'entre elles (Buseck, 1977). Par ailleurs, cinq pallasites renferment une olivine phosphorée, une phase extrêmement rare dans la nature et dont la présence sur Terre a uniquement été reportée dans quelques matériaux inhabituels (Buseck, 1977 ; Buseck et Clark, 1984 ; Goodrich, 1984 ; Agrell et al., 1998 ; Wasson et al., 1999 ; Tropper et al., 2004 ; Wang et al., 2006 ; Boesenberg et Hewins, 2010).

La composition chimique et la texture du métal et des olivines pallasitiques ont été largement étudiées afin d'accéder aux taux de refroidissements des pallasites, aux sous-classifications dans les groupes de pallasites, aux relations entre les pallasites et les autres classes de météorites, et enfin, à la déformation à l'intérieur des corps planétaires (par exemple, Buseck et Goldstein 1969 ; Klosterman et Buseck, 1973 ; Scott, 1977a). En revanche, depuis l'étude générale de Buseck (1977) concernant la minéralogie, la pétrologie et la géochimie des pallasites, peu d'auteurs se sont intéressés aux inclusions piégées dans les olivines de ces météorites (Kolomenskij et al., 1978 ; Sharygin et al., 2006 ; Stevens et al., 2010). Nous rappelons que les inclusions magmatiques primaires constituent des reliques de magmas parentaux et sont donc à ce titre, susceptibles de refléter l'environnement dans lequel les olivines pallasitiques se sont formées. Les inclusions magmatiques secondaires soulignent quant à elle la cicatrisation d'anciens plans de fractures formés lors d'épisodes de déformation cassante ; elles permettent donc potentiellement d'accéder à l'histoire post-formation des pallasites.

Ce chapitre présente une étude minéralogique, chimique et expérimentale des inclusions piégées dans les cristaux d'olivine de la pallasite Brahin. Certaines inclusions piégées dans les olivines de Brahin ont été succinctement décrites auparavant (Kolomenskij et al., 1978). Ici, nous décrivons l'ensemble des inclusions en détail et nous discutons plusieurs modèles pour leur formation et leur origine. Les résultats majeurs de cette étude sont résumés en fin de chapitre sous la forme d'un article en cours de soumission.

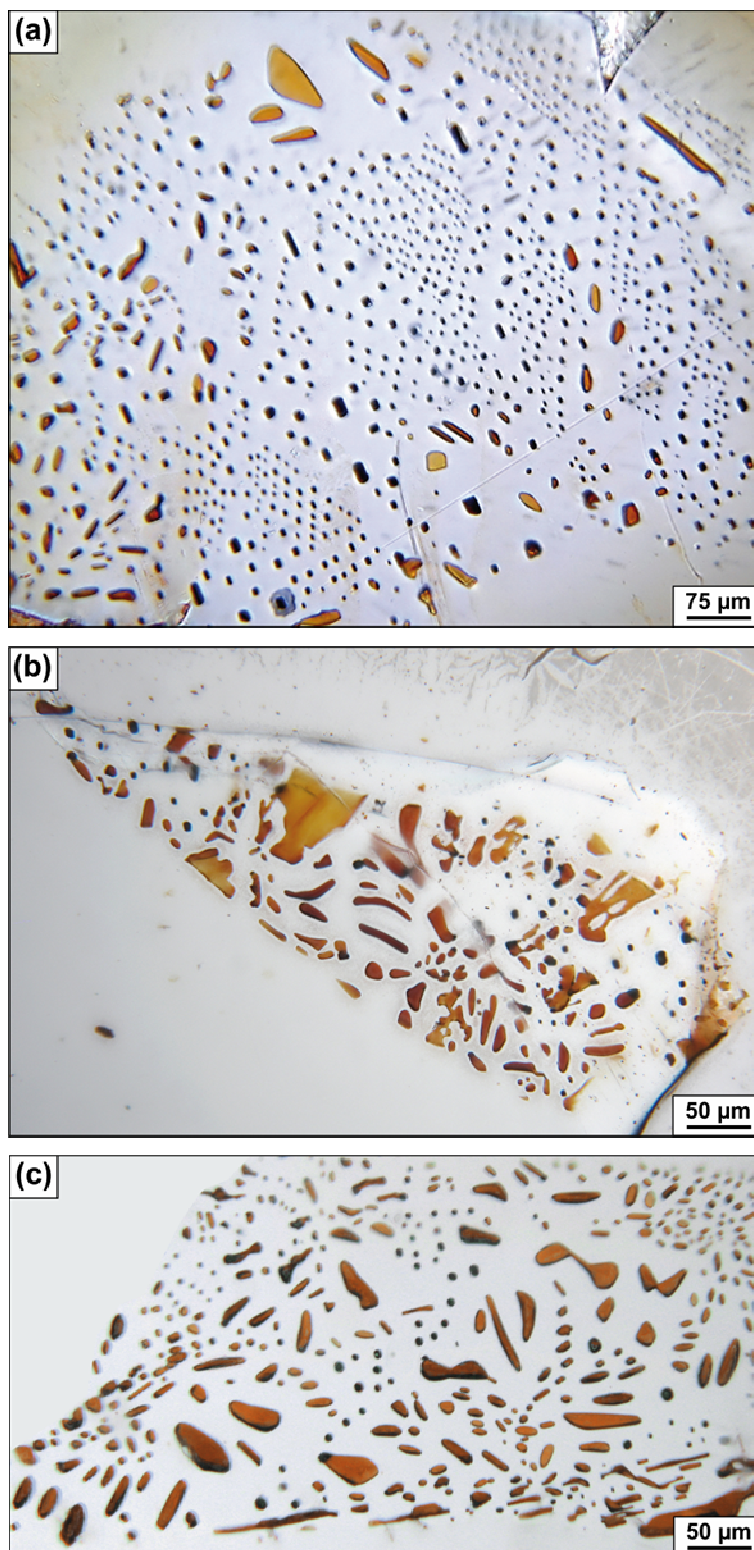
Une étude préliminaire des inclusions piégées dans les olivines de la pallasite Brenham a également été effectuée. Les résultats de cette étude sont présentés en annexe 3.

Deux familles d'inclusions ont été identifiées dans les cristaux d'olivine de la pallasite Brahin. Elles sont toutes deux relativement abondantes et coexistent fréquemment dans le même grain d'olivine.

## **6.2. Les inclusions coplanaires**

La première famille d'inclusions observée dans les cristaux d'olivine de la pallasite Brahin consiste en des plans d'inclusions transparentes et colorées et d'inclusions opaques (Figure 64). Ces plans présentent des caractéristiques morphologiques identiques à celles qui caractérisent les inclusions magmatiques secondaires piégées dans les fractures cicatrisées des xénocristaux d'olivine et des autres minéraux terrestres (c.f. annexe 1).

La totalité des cristaux d'olivine observés (neuf) contenaient au minimum un plan d'inclusions. Le nombre maximal de plans observé dans un cristal est trois.



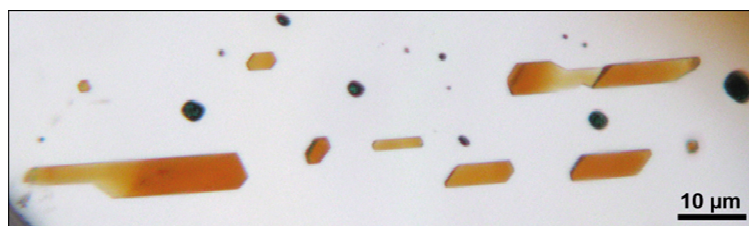
**Figure 64.** Photographies en lumière transmise de trois plans d'inclusions dans trois olivines de la pallasite Brahin. Les plans contiennent des inclusions transparentes et colorées et des inclusions opaques. A noter la distribution en chevrons des inclusions opaques du plan (a), une disposition fréquemment adoptée par les inclusions magmatiques secondaires piégées dans les fractures cicatrisées des xénocristaux terrestres.

### 6.2.1. Distribution et texture des inclusions

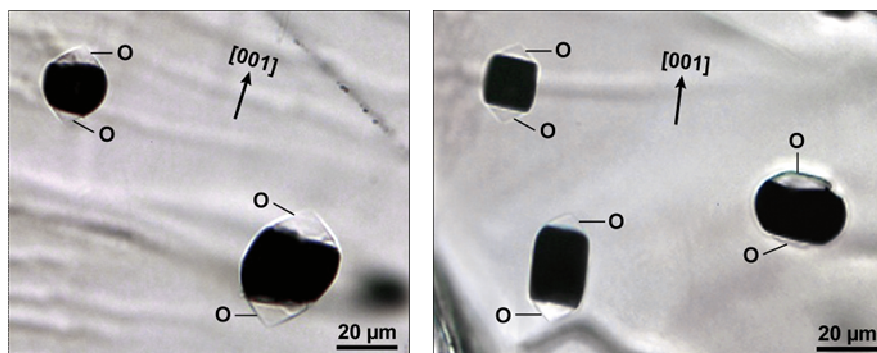
Les inclusions transparentes et opaques sont généralement bien séparées dans les plans (Figure 64a). Les inclusions mixtes sont plutôt rares et uniquement présentes à la limite entre les zones à inclusions transparentes et les zones à inclusions opaques.

Les inclusions transparentes, dont la proportion dans les plans varie de 10 à 100%, présentent une large gamme de tailles (entre 5 et 100  $\mu\text{m}$ ) et de formes (sphérique, allongée, facettée, digitée). Certaines semblent avoir été interrompues pendant un processus de séparation (Figure 65), rappelant le processus d'ovulation des inclusions magmatiques cylindriques piégées dans les fractures cicatrisées des xénocristaux terrestres (c.f. annexe 1).

Les inclusions opaques présentent des tailles inférieures à 50  $\mu\text{m}$ , avec une majorité (90%) comprise entre 5 et 10  $\mu\text{m}$  (Figure 64). La plupart (95%) montrent une forme équilibrée, consistant globalement en un rectangle à coins arrondis ; les autres sont subsphériques. Certaines sont entourées de deux appendices transparents et indiscernables de l'olivine hôte, mais clairement délimités de celle-ci par un fin liseré noir correspondant possiblement à un contraste d'indice de réfraction (Figure 66). Ces appendices, que nous appellerons par la suite "oreilles" en raison de leur ressemblance avec des oreilles de lutin, sont systématiquement distribués le long de la direction cristallographique [001] de l'olivine hôte. En raison de leur taille réduite, les oreilles ont uniquement été observées autour des inclusions de taille importante. Il est cependant possible que la majorité des inclusions opaques soient entourées d'une paire d'oreilles.



**Figure 65.** Photographie en lumière transmise d'un plan d'inclusions transparentes et colorées et d'inclusions opaques dans une olivine de la pallasite Brahin (différente des trois olivines de la figure 64). Les inclusions transparentes situées dans les coins supérieur droit et inférieur gauche de la photographie semblent avoir amorcé un processus de séparation dont le couple d'inclusions situé dans le coin inférieur droit est probablement la version aboutie.



**Figure 66.** Photographies en lumière transmise d'inclusions opaques entourées d'une paire d'oreilles (O) dans une olivine de la pallasite Brahin (différente des olivines des figures 64 et 65). L'axe cristallographique [001] de l'olivine hôte (déterminé par EBSD) est également reporté.

## 6.2.2. Composition et minéralogie des inclusions

### ▪ Inclusions transparentes et colorées

Vingt-six inclusions transparentes et colorées réparties dans six plans ont été analysées à la microsonde électronique et par EBSD. Ces analyses ont révélé que l'ensemble des inclusions transparentes sont des chromites monocristallines. La composition de ces chromites est uniforme au sein d'un plan et d'un plan à un autre :  $(\text{Fe}_{0.77-0.85}\text{Mg}_{0.16-0.21})\text{Cr}_{1.94-1.97}\text{O}_4$  (Tableau 22).

**Tableau 22.** Compositions représentatives des inclusions de chromite piégées dans les cristaux d'olivine de la pallasite Brahin. Les compositions données sont des moyennes de deux analyses.

	Plan 1						Plan 2			Plan 3
	<b>Composition chimique (pds%)</b>									
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.54	0.53	0.54	0.54	0.55	0.53	0.62	0.60	0.65	0.59
<b>FeO</b>	26.1	26.9	26.4	25.7	26.7	25.9	26.2	25.7	25.0	26.2
<b>MnO</b>	0.61	0.67	0.65	0.63	0.55	0.55	0.62	0.64	0.55	0.60
<b>MgO</b>	3.3	2.9	3.1	3.5	3.0	3.6	3.2	3.4	3.9	3.2
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	67.0	66.9	67.1	67.1	66.4	68.2	66.4	67.1	68.1	67.1
<b>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.15	0.20	0.24	0.21	0.20	0.25	0.27	0.31	0.32	0.26
<b>Total</b>	97.67	98.03	98.09	97.64	97.39	98.94	97.32	97.73	98.59	98.01

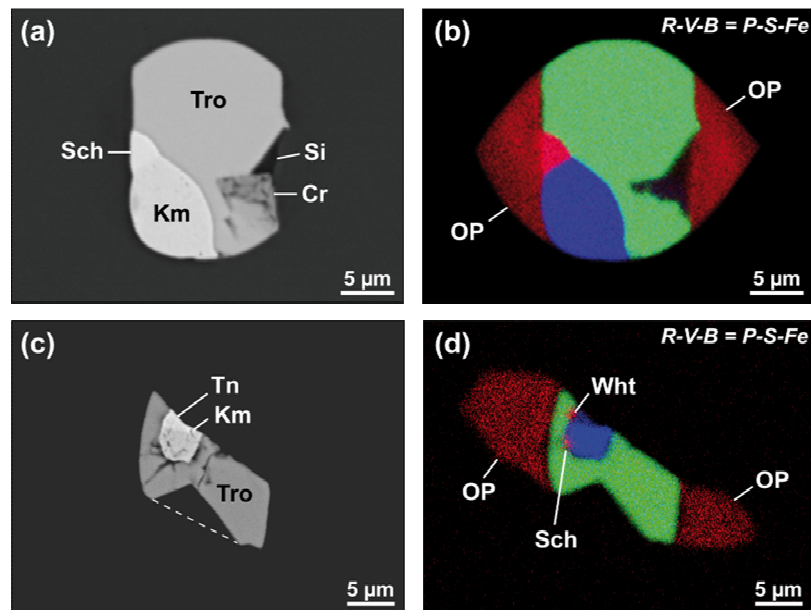
	<b>Proportions atomiques (O = 4)</b>									
<b>Al</b>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
<b>Fe</b>	0.81	0.83	0.82	0.79	0.83	0.79	0.82	0.79	0.76	0.81
<b>Mn</b>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
<b>Mg</b>	0.19	0.16	0.17	0.19	0.17	0.19	0.18	0.19	0.21	0.18
<b>Cr</b>	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.97	1.95	1.96	1.97	1.96
<b>V</b>	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
<b>Total cations</b>	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
<b>Mg+Fe+Mn</b>	1.01	1.02	1.01	1.01	1.02	1.00	1.01	1.00	0.99	1.01
<b>Mg/(Fe+Mg+Mn)</b>	0.18	0.16	0.17	0.19	0.16	0.19	0.18	0.19	0.21	0.18
<b>Al/(Cr+Al+V)</b>	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

Si, Ti, Ca et Ni ont également été analysés mais leur teneur est inférieure à la limite de détection. Les plans 1 et 3 correspondent aux plans b et c de la figure 64, respectivement.

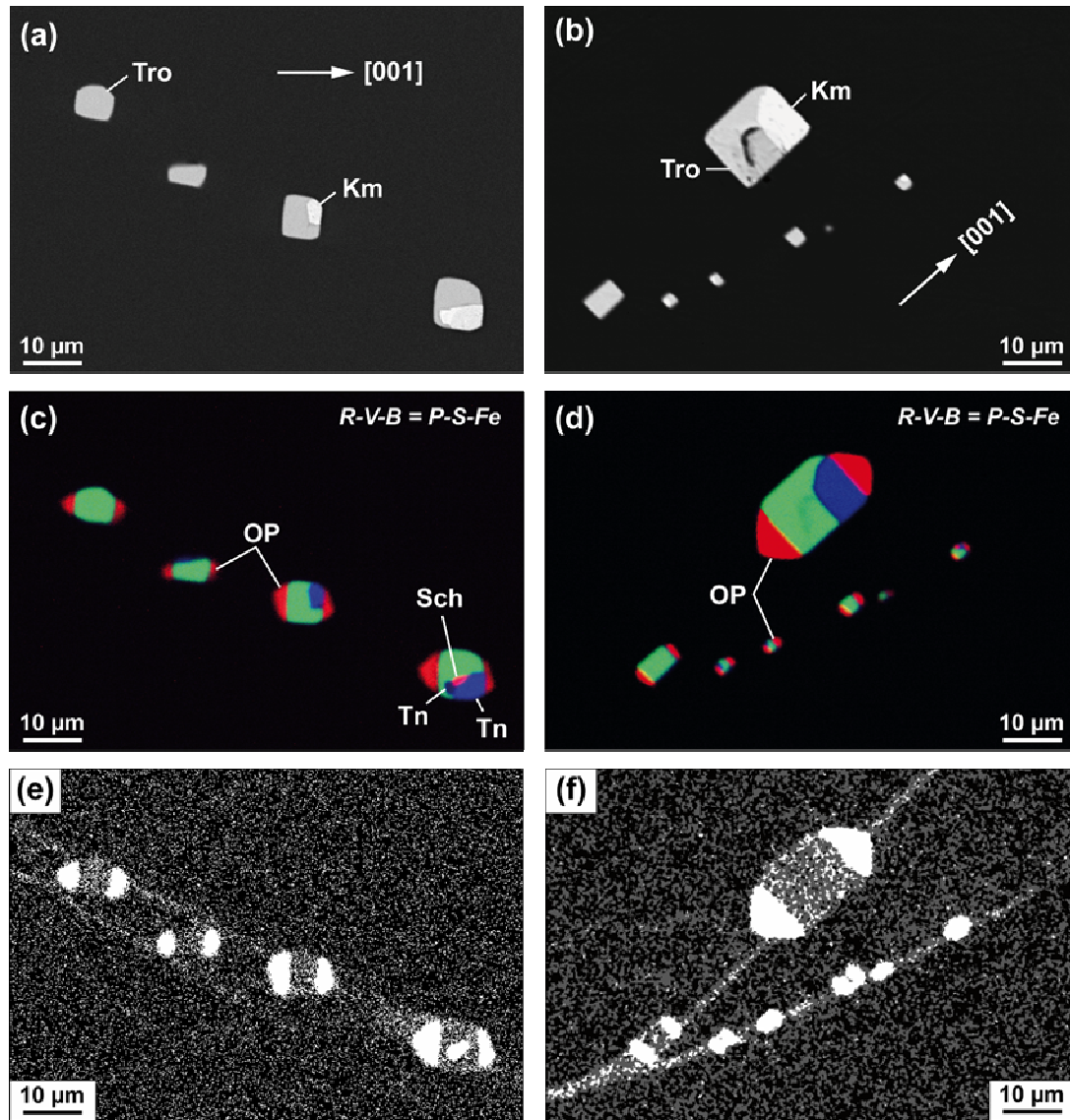
▪ **Inclusions opaques**

La composition modale typique des inclusions opaques est : 60-100% troïlite [FeS] + 0-40% kamacite [ $\alpha$ -(Fe,Ni)] et/ou taénite [ $\gamma$ -(Fe,Ni)] (Figures 67 et 68). Certaines inclusions contiennent également une ou plusieurs phases accessoires : whitlockite (ou merrillite) [(Ca,Mg,Fe)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], schreibersite [(Fe,Ni)<sub>3</sub>P], daubrésilite [FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>], chromite [FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] et silicium [Si]. Les oreilles sont des olivines phosphorées (que nous nommerons désormais OP).

Bien que le rapport volumique métal/sulfure soit variable d'une inclusion à l'autre, le rapport OP/(métal + sulfure) est similaire pour toutes les cavités. L'OP est en contact avec le métal, ou le sulfure, ou les deux. Le phosphore est présent uniquement quand l'OP est présente et systématiquement en contact avec le métal et le sulfure. Nous signalons enfin que la cicatrice des anciens plans de fracture, non visible en lumière transmise, est marquée par une olivine enrichie en phosphore comparée à l'olivine hôte (Figure 68e, f). Cet enrichissement semble néanmoins inférieur à celui des oreilles.



**Figure 67.** Images MEB en électrons rétro-diffusés de deux inclusions opaques piégées dans deux olivines de la pallasite Brahin (a et c) et cartographies élémentaires correspondantes (b et d). Une partie de la seconde inclusion (c, d) a été arrachée lors du polissage ; le contour initial de la cavité est marqué par une ligne en pointillés. Tro - Troïlite ; Tn - Taénite ; Km - Kamacite ; Cr - Chromite ; OP - Olivine phosphorée ; Sch - Schreibersite ; Wht - Whitlockite (merrillite) ; Si - Silicium.



**Figure 68.** (a) et (b) Images microsonde en électrons rétro-diffusés de deux sections de plans contenant des inclusions opaques dans deux olivines de la pallasite Brahin (différentes des olivines de la figure 67). L'axe cristallographique [001] de l'olivine hôte (déterminé par EBSD) est reporté. L'ombre au centre de la plus grosse inclusion du plan (b) correspond à une zone arrachée lors du polissage. (c) et (d) Cartographies élémentaires des plans (a) et (b), respectivement. (e) et (f) Cartographies du phosphore des plans (a) et (b), respectivement. Le contraste a été accentué afin de révéler la cicatrice des anciens plans de fracture. Les inclusions, orientées selon la direction [001] de l'olivine hôte, forment un angle constant (au maximum 30°) avec le plan de fracture cicatrisé. Tro - Troïlite ; Tn - Taénite ; Km - Kamacite ; OP - Olivine phosphorée ; Sch - Schreibersite.

Vingt-cinq inclusions opaques réparties dans dix plans ont été analysées à la microsonde électronique (Tableau 23). La composition des phases piégées est homogène au sein d'un plan et d'un plan à un autre. Notamment, la gamme de composition des troïlites est : 58.8-61.5 pds% Fe et 34.9-37.8 pds% S. Parmi les vingt-deux troïlites analysées, six contiennent du silicium (de 0.12 à 0.54 pds% Si ; par exemple, inclusions I1, plan 1 et I2, plan 4, tableau 23) et une contient du nickel (1.29 pds% Ni ; inclusion I3, plan 2, tableau 23). Il est

possible que le silicium et le nickel de ces troïlites proviennent d'une contamination par l'olivine hôte et/ou le métal adjacent. Néanmoins, les totaux d'éléments obtenus à la microsonde pour ces sept troïlites sont similaires à ceux obtenus pour les troïlites exemptes de silicium et nickel, en contradiction avec une l'hypothèse d'une contamination par l'olivine. D'autre part, la troïlite contenant du nickel présente une teneur en fer similaire à celles des troïlites dépourvues de nickel, en contradiction avec l'hypothèse d'une contamination par le métal adjacent.

La composition des kamacites est homogène (91.2-93.8 pds% Fe ; 4.0-4.6 pds% Ni) ; celle des taénites est plus variable (45.3-86.4 pds% Fe ; 9.5-50.3 pds% Ni). La totalité des kamacites et des taénites analysées contiennent de l'oxygène. Notamment, deux taénites en contiennent plus de 5 pds% (inclusions I1 et I2, plan 1, tableau 23). La validité de ces deux analyses est cependant discutable au vu des totaux d'éléments mesurés. En revanche, il est probable que les teneurs en oxygène analysées dans les autres taénites et kamacites soient significatives.

Enfin, deux phases accessoires piégées dans deux inclusions à métal-sulfure distinctes ont été caractérisées : une whitlockite (merrillite)  $[(Ca,Mg,Fe)_3(PO_4)_2]$  et une schreibersite  $[(Fe,Ni)_3P]$ . Les proportions atomiques de la whitlockite analysée, sur la base de huit atomes d'oxygènes, sont : Ca = 2.39, Fe = 0.34, Mg = 0.32 et P = 1.90. La composition chimique de la schreibersite analysée est : 38.7 pds% Fe, 38.8 pds% Ni, 22.2 pds% P, 0.13 pds% Cr et 0.10 pds% Mg.



**Tableau 23.** Compositions représentatives des inclusions à métal-sulfure piégées dans les cristaux d'olivine de la pallasite Brahin. Le nombre d'analyses est indiqué entre parenthèses. Km - Kamacite ; Tn - Taénite ; Tro - Troïlite ; ild - inférieur à la limite de détection ; Ni# = Ni/(Fe+Ni+Cr).

	Plan 1		Plan 2			Plan 3		Plan 4		Plan 5	
	I1	I2	I1	I2	I3	I1	I2	I1	I2	I	
<b>Métal</b>											
<b>Composition chimique (pds% d'atomes)</b>											
	Tn (1)	Tn (1)				Km (4)	Tn (2)	Km (2)	Tn (1)	Tn (1)	Km (1)
<b>Fe</b>	75.83	64.40				91.18	81.97	93.84	86.38	45.34	93.15
<b>Ni</b>	13.57	15.75				4.51	13.14	4.16	9.54	50.29	4.08
<b>O</b>	5.23	5.86				0.39	0.29	0.41	0.46	0.21	0.50
<b>Cr</b>	0.12	ild				ild	ild	ild	ild	ild	ild
<b>Total</b>	94.75	86.01				96.01	95.40	98.40	96.44	95.88	97.74
<b>Proportions atomiques</b>											
<b>Fe</b>	70,78	64,51				94,46	85,86	94,59	88,93	48,26	94,29
<b>Ni</b>	12,05	15,01				4,44	13,09	3,99	9,34	50,92	3,93
<b>O</b>	17,05	20,50				1,42	1,06	1,43	1,66	0,77	1,78
<b>Cr</b>	0,12	ild				ild	ild	ild	ild	ild	ild
<b>Ni#</b>	0,15	0,19				0,04	0,13	0,04	0,10	0,51	0,04
<b>Sulfure coexistant</b>											
<b>Composition chimique (pds% d'atomes)</b>											
	Tro (1)		Tro (3)	Tro (2)	Tro (2)	Tro (2)	Tro (2)	Tro (1)	Tro (1)	Tro (1)	
<b>Si</b>	0.26		ild	ild	ild	ild	ild	ild	0.54	ild	
<b>Fe</b>	59.45		61.46	61.37	58.82	60.66	61.22	60.75	60.39	61.43	
<b>Ni</b>	ild		ild	ild	1.29	ild	ild	ild	ild	ild	
<b>S</b>	35.20		37.55	37.57	37.26	37.46	36.55	37.17	36.48	36.97	
<b>P</b>	0.09		ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	
<b>Total</b>	95.19		99.11	98.96	97.41	98.15	97.82	98.04	97.42	98.45	
<b>Proportions atomiques</b>											
<b>Si</b>	0,43		ild	ild	ild	ild	ild	ild	0,86	ild	
<b>Fe</b>	48,88		48,4	48,4	47,04	48,17	48,99	48,34	48,33	48,79	
<b>Ni</b>	ild		ild	ild	0,98	ild	ild	ild	ild	ild	
<b>S</b>	50,41		51,51	51,61	51,9	51,81	50,95	51,52	50,86	51,15	
<b>P</b>	0,13		ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	
<b>Ni/(Fe+Ni)</b>					0,02						
<b>(Fe+Ni)/S</b>	0,97		0,94	0,94	0,93	0,93	0,96	0,94	0,95	0,95	

Les plans 1 et 2 correspondent aux plans des figures 64a et 65, respectivement.

Le plan 3 correspond au plan 2 du tableau 22.

Les inclusions I1 et I2, plan 4 correspondent aux inclusions situées dans les coins inférieur droit et supérieur gauche de la figure 68a,b,c, respectivement.

L'OP a été identifiée comme une olivine sur la base de sa structure et sa stœchiométrie. En effet, douze OP (cinq paires d'oreilles + deux) ont été analysées par EBSD et pour chacune d'entre elle, un unique cliché de diffraction a été produit. L'OP est donc une phase monocristalline et non un verre à stœchiométrie d'olivine. D'autre part, le cliché de diffraction des OP est identique à celui de l'olivine hôte environnante, excepté une légère contraction des bandes de Kikuchi lors du passage de l'olivine hôte vers l'OP. Ainsi, la majorité des clichés de diffraction des OP ont été indexés en tant que forstérite. Néanmoins, certains clichés ont été indexés en tant que chopinite  $[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{-II}]$ , le polymorphe de haute pression de la

farringtonite  $[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]$  dont la structure est identique à celle de l'olivine à l'exception d'une légère distorsion du réseau cristallin (Grew et al., 2007). Enfin, l'orientation cristallographique des OP est identique à celle de l'olivine hôte.

Les compositions en éléments majeurs des douze OP et de leurs olivines hôtes sont présentées dans le tableau 24. Les olivines hôtes sont homogènes ( $\text{Fo}_{88-89}$ ) et ne contiennent pas de phosphore. La teneur en forstérite des OP varie légèrement :  $\text{Fo}_{87}$  à  $\text{Fo}_{90}$ . Leurs proportions atomiques, sur la base de quatre atomes d'oxygène, sont :  $(\text{P} + \text{Si}) = 1.00-1.05$ ,  $(\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn} + \text{Ca}) = 1.72-1.93$  et  $(\Sigma \text{ cations}) = 2.74-2.97$ . La teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  des OP varie de 5.0 à 24.7 pds% et leur teneur en  $\text{SiO}_2$  diminue avec la teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$ . MgO et FeO sont légèrement appauvris dans les OP (de 1-2 pds% chacun) comparés à l'olivine hôte et l'appauvrissement est proportionnel à la concentration en  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Néanmoins, une paire d'OP est appauvrie en MgO (d'environ 2 pds%) et enrichie en FeO (d'environ 1 pds%) (OH3-OP1/2, tableau 24). Les OP (et les olivines hôtes) ne contiennent pas de calcium, exceptée une dont la concentration en CaO est de 12.5 pds% (OH7-OP, tableau 24). Cette dernière présente par ailleurs l'appauvrissement en MgO (de 13.4 pds %) et en FeO (de 4.6 pds%) et l'enrichissement en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (24.7 pds%) les plus élevés comparé aux olivines hôtes.

La concentration en  $\text{P}_2\text{O}_5$  diffère sensiblement entre les deux OP d'une paire (mais de moins de 2 pds%). Cependant, au vu de la taille réduite des OP ( $< 10 \mu\text{m}$ ) et en supposant que l'homogénéité chimique est atteinte au sein d'une inclusion (c.f. section 6.2.3), il est probable que la composition des deux OP entourant une inclusion soit identique et que la différence mesurée soit due à une contamination par l'olivine hôte. Nous considérerons donc par la suite que la composition des deux OP entourant une inclusion correspond à celle de l'OP affichant l'enrichissement en phosphore le plus important comparé à l'olivine hôte.

6. Les inclusions magnétiques piégées dans les cristaux d'olivine de la pallasite Brahin

**Tableau 24.** Compositions moyennes de douze olivines phosphorées (OP) piégées dans sept inclusions à métal-sulfure et de leurs olivines hôtes (OH). Le nombre d'analyses est indiqué entre parenthèses. ild - inférieur à la limite de détection ; na - non analysé.

	Composition chimique (pds%)																		
	OH1 (2)	OP1 (3)	OP2 (2)	OH2 (4)	OP1 (2)	OP2 (2)	OH3 (1)	OP1 (1)	OP2 (1)	OH4 (3)	OP (3)	OH5 (3)	OP1 (2)	OP2 (4)	OH6 (2)	OP1 (2)	OP2 (2)	OH7 (2)	OP (2)
SiO <sub>2</sub>	41.20	37.62	36.47	41.84	30.36	31.21	40.53	35.80	35.68	40.76	34.24	39.49	36.03	33.96	41.21	35.25	36.16	41.17	22.29
FeO	11.60	11.08	10.46	11.61	9.84	10.29	11.16	12.23	11.61	11.37	10.48	11.21	10.61	10.29	11.46	10.69	10.64	11.36	6.73
MnO	0.23	0.23	0.22	0.24	0.27	0.25	0.27	0.22	0.26	0.19	0.21	0.22	0.18	0.19	0.25	0.25	0.21	0.20	0.36
MgO	48.27	47.49	47.94	47.89	46.49	46.77	47.99	45.72	45.83	48.00	45.99	48.33	46.43	46.85	49.01	47.20	47.70	49.08	35.72
CaO	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	12.54
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	5.00	6.55	0.03	15.34	14.40	0.00	6.22	6.24	0.04	7.35	0.01	8.69	9.31	0.01	8.29	6.61	0.00	24.72
NiO	ild	ild	ild	ild	ild	0.08	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ild	0.12	ild	ild	ild	0.06	na	na	na	ild	0.10	na	0.14	0.16	ild	0.21	0.12	ild	ild
<b>Total</b>	<b>101.31</b>	<b>101.54</b>	<b>101.64</b>	<b>101.61</b>	<b>102.30</b>	<b>103.06</b>	<b>99.95</b>	<b>100.19</b>	<b>99.62</b>	<b>100.36</b>	<b>98.37</b>	<b>99.26</b>	<b>102.08</b>	<b>100.76</b>	<b>101.94</b>	<b>101.89</b>	<b>101.44</b>	<b>101.81</b>	<b>102.36</b>
Proportions atomiques (O = 4)																			
	OH1	OP1	OP2	OH2	OP1	OP2	OH3	OP1	OP2	OH4	OP	OH5	OP1	OP2	OH6	OP1	OP2	OH7	OP
Si	1.00	0.91	0.87	1.01	0.71	0.73	1.00	0.88	0.88	1.00	0.89	0.98	0.85	0.82	1.00	0.84	0.87	1.00	0.53
Fe	0.24	0.22	0.21	0.24	0.19	0.20	0.23	0.25	0.24	0.23	0.22	0.23	0.21	0.21	0.23	0.21	0.21	0.23	0.13
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
Mg	1.75	1.70	1.71	1.73	1.62	1.63	1.77	1.67	1.68	1.76	1.71	1.79	1.64	1.68	1.77	1.68	1.71	1.77	1.26
Ca	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	0.32
P	0.00	0.10	0.13	0.00	0.30	0.28	0.00	0.13	0.13	0.00	0.15	0.00	0.17	0.19	0.00	0.17	0.13	0.00	0.49
Ni	ild	ild	ild	ild	ild	0.00	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild
Cr	ild	0.00	ild	ild	ild	0.00	na	na	na	ild	0.00	na	0.00	0.00	ild	0.00	0.00	ild	ild
<b>Total cations</b>	<b>2.99</b>	<b>2.93</b>	<b>2.92</b>	<b>2.98</b>	<b>2.83</b>	<b>2.85</b>	<b>3.01</b>	<b>2.93</b>	<b>2.94</b>	<b>2.99</b>	<b>2.97</b>	<b>3.00</b>	<b>2.87</b>	<b>2.90</b>	<b>3.01</b>	<b>2.90</b>	<b>2.92</b>	<b>3.00</b>	<b>2.74</b>
P+Si	1.00	1.01	1.00	1.01	1.01	1.01	1.00	1.01	1.01	1.00	1.05	0.98	1.03	1.01	1.00	1.01	1.00	1.00	1.02
Mg+Fe+Mn+Ca	1.99	1.92	1.92	1.97	1.82	1.84	2.01	1.92	1.93	1.99	1.93	2.02	1.85	1.89	2.01	1.89	1.92	2.00	1.72
Mg+Fe+Mn+Ca+P/2	1.99	1.98	1.99	1.97	1.97	1.97	2.01	1.99	1.99	1.99	2.01	2.02	1.94	1.99	2.01	1.98	1.99	2.00	1.96
Mg#	0.88	0.88	0.89	0.88	0.89	0.89	0.88	0.87	0.88	0.88	0.89	0.88	0.89	0.89	0.88	0.89	0.89	0.89	0.90

Ti, Al et Na ont également été analysés mais leur teneur est inférieure à la limite de détection.

Les olivines OH1 à OH7 correspondent à sept olivines différentes. OH1 correspond à l'olivine dans laquelle le plan d'inclusions de la figure 65 a été observé ; OH2-OP1/2 correspond à l'inclusion présentée en figure 67a,b ; OH3-OP1/2 correspond à l'inclusion présentée en figure 67c,d ; OH4-OP correspond à l'inclusion située dans le coin inférieur droit de la figure 68a,c,e ; OH5-OP1/2 correspond à la plus grosse inclusion de la figure 68b,d,f.

### 6.2.3. Equilibre chimique des inclusions à métal-sulfure

Une question posée par les inclusions à métal-sulfure piégées dans les olivines de Brahin est celle de l'équilibre chimique au sein des cavités. En effet, les inclusions renferment parfois un nombre relativement élevé de phases (six au maximum). D'autre part, l'état d'oxydation de certains éléments chimiques varie d'une phase à l'autre. Notamment, le phosphore a un nombre d'oxydation égal à cinq dans l'OP et la whitlockite et un nombre d'oxydation négatif ou nul dans la schreibersite ; le fer a un nombre d'oxydation égal à deux dans la troïlite, l'OP, la chromite, la whitlockite et la daubréélite et un degré d'oxydation plus faible dans la schreibersite.

Olsen et Fredriksson (1966) ont montré que les phosphates, le phosphore, le métal et le sulfure des pallasites peuvent coexister en équilibre dans les conditions réductrices rencontrées dans ces météorites (~ deux unités  $\log_{10}fO_2$  sous le tampon IW entre 850 et 1150°C ; Holmes et Arculus, 1982). Ainsi, il est probable que l'OP et la schreibersite et la whitlockite présentes en tant que phases accessoires dans certaines inclusions métalliques soient en équilibre avec le métal et le sulfure. La présence de silicium dans une des inclusions (Figure 67a, b) est difficile à expliquer. Il est possible que Si résulte d'une exsolution à partir de la troïlite adjacente. En effet, six des vingt-deux troïlites analysées contiennent du silicium (Tableau 23).

L'équilibre chimique entre les OP et leurs olivines hôtes est incertain. L'équilibre textural des inclusions à métal-sulfure suggèrent que l'équilibre chimique est également atteint au sein des cavités. En revanche, le contact franc entre les OP et les olivines hôtes et la forme parfaite des OP suggèrent qu'aucune rééquilibration chimique n'a eu lieu entre les deux phases suite à la cristallisation des OP. Il est probable que ce déséquilibre apparent soit dû à la lenteur de la diffusion du phosphore dans l'olivine. En effet, la préservation de zonages en phosphore dans les olivines magmatiques et mantelliques suggère que la vitesse de diffusion du phosphore dans l'olivine est particulièrement petite à l'échelle des temps géologiques (Milman-Barris et al., 2008 ; Mallmann et al., 2009). D'autre part, des expériences de rééquilibration chimique de phénocristaux d'olivine de MORB ont montré que les zonages en phosphore à petite échelle persistent après 30 jours à 1300°C (Spandler et al., 2007). Ces résultats indiquent que le phosphore est l'élément dont le coefficient de diffusion dans l'olivine est le plus bas ( $< 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  comparé à  $\sim 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les cations divalents et les terres rares, Spandler et al., 2007).

### 6.3. Les inclusions isolées

La seconde famille d'inclusions observée dans les cristaux d'olivine de la pallasite Brahin consiste en des cavités isolées, dont la distribution et la texture rappellent celles des inclusions magmatiques primaires piégées dans les phénocristaux terrestres.

#### 6.3.1. Distribution et texture des inclusions

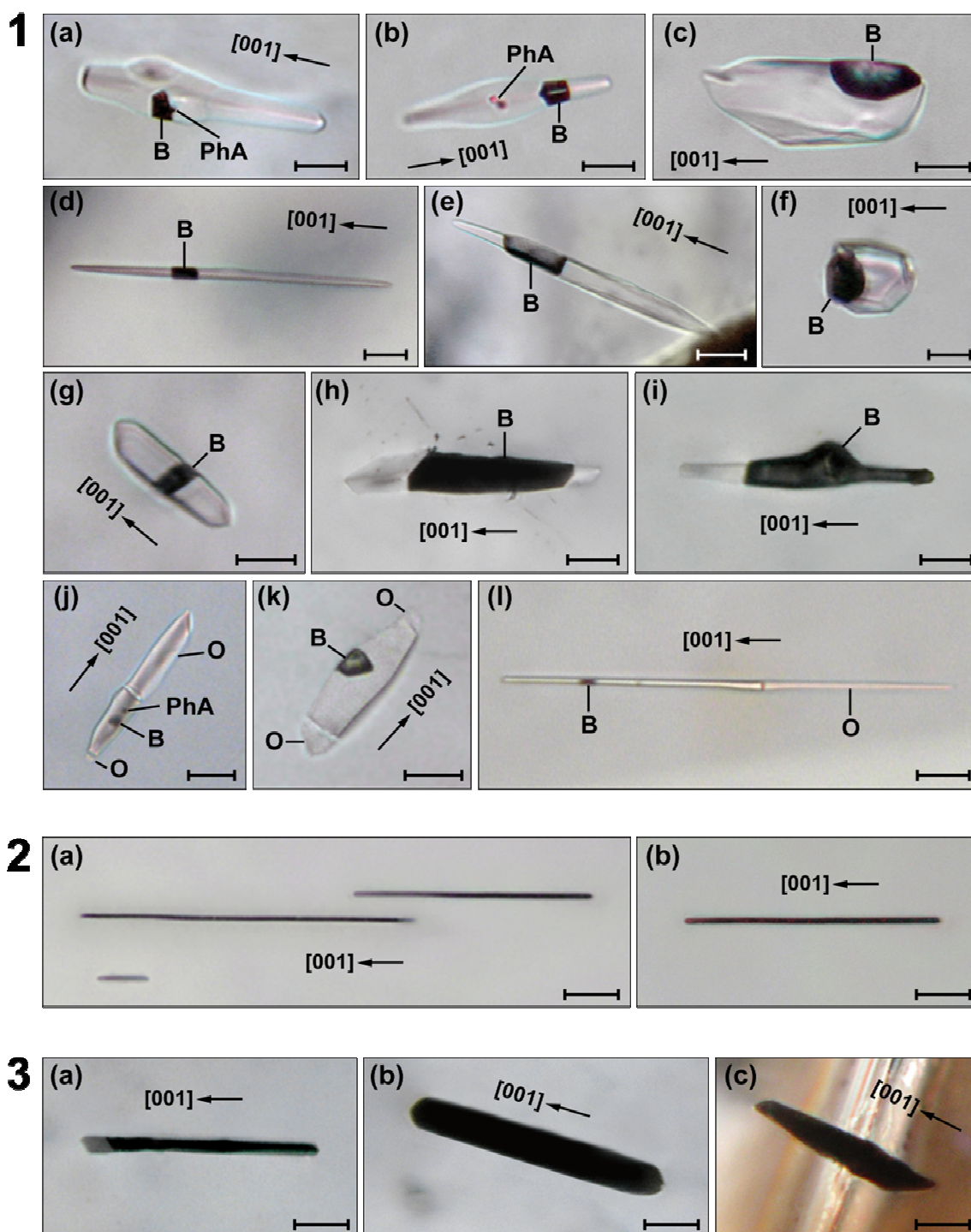
Les inclusions isolées sont relativement abondantes dans les cristaux étudiés : de l'ordre d'une centaine par grain. Elles sont pour la plupart de forme allongée à tubulaire (Figure 69), avec parfois un bombement au centre ou à une extrémité (Figure 69-1*a, b*) ; des inclusions plus trapues ont également été observées, mais elles sont rares (Figure 69-1*c, f*). La longueur et l'épaisseur des inclusions sont comprises entre 5 et 100  $\mu\text{m}$  et 1 et 10  $\mu\text{m}$ , respectivement. Par ailleurs, les cavités sont systématiquement allongées selon l'axe cristallographique [001] de l'olivine hôte. Enfin, la quasi-totalité des inclusions sont facettées.

Trois types d'inclusions isolées ont été identifiés, selon le contenu des cavités. Les trois types d'inclusions coexistent entre eux et avec les inclusions coplanaires. Le premier type regroupe environ 90% des inclusions isolées. Il consiste en des cavités transparentes, dont environ 95% renferment une ou plusieurs bulles de gaz (Figure 69-1). Certaines inclusions contiennent également des phases accessoires, sous forme de billes opaques (fréquemment en contact avec la bulle de gaz ; figure 69-1*a*) ou de cristaux transparents de tailles micrométriques (Figure 69-1*b*). Enfin, un tiers des inclusions transparentes comportent une ou deux zones dont la texture est similaire à celle des oreilles observées autour des inclusions à métal-sulfure (Figure 69-1*j, k, l*) et que par extension nous appellerons également "oreilles". Lorsqu'une inclusion contient deux oreilles, celles-ci montrent fréquemment des tailles différentes. Certaines oreilles occupent près de 50% du volume total de la cavité (Figure 69-1*j*).

Les bulles de gaz piégées dans les inclusions transparentes sont soit subsphériques, soit facettées. Leur volume est relativement variable. En effet, on observe une évolution (relativement discontinue) entre des inclusions sans bulle et des inclusions constituées à 90% de gaz dans lesquelles la phase transparente est confinée au centre ou aux extrémités de la

cavité (Figure 69-1*h, i*). Par ailleurs, environ 5% des inclusions isolées semblent être uniquement constituées de gaz ou vides (Figure 69-2). Ces inclusions apparemment gazeuses se présentent généralement sous la forme de longs tubules opaques atteignant parfois une centaine de microns et dont l'épaisseur est inférieure à 5  $\mu\text{m}$ . En section, elles apparaissent facettées, avec des contours rhomboïdes ou trapézoïdaux. Le lien génétique entre les inclusions transparentes et les tubules n'étant pas certain, nous avons considéré ces derniers comme un deuxième type d'inclusions isolées.

Le troisième type d'inclusions isolées consiste en des cavités dont le contenu est partiellement voire totalement opaque, mais non gazeux (Figure 69-3). Ces inclusions sont peu représentées ; environ 5% des inclusions isolées. Certaines sont intersectées par des fractures ouvertes dans l'olivine (Figure 69-3*c*) ; d'autres sont piégées dans des cristaux apparemment non fracturés (Figure 69-3*a, b*). D'autre part, lorsqu'un plan d'inclusions de chromite et d'inclusions à métal-sulfure intersecte (ou est intersecté par) des inclusions isolées, celles-ci sont systématiquement opaques (alors que les inclusions isolées alentour sont pour la plupart transparentes).



**Figure 69.** Photographies en lumière transmise d'inclusions isolées piégées dans les cristaux d'olivine de la pallasite Brahin. 1) Inclusions transparentes. Les inclusions c, d, e, f, et g étaient piégées dans la même olivine. 2) Tubules. 3) Inclusions opaques. Les inclusions b et c étaient piégées dans la même olivine. B - Bulle de gaz ; PhA - Phase accessoire ; O - Oreille. L'axe cristallographique [001] de l'olivine hôte (déterminé par EBSD) est également reporté. La barre d'échelle équivaut à 10  $\mu\text{m}$ . Voir texte pour explications.

### 6.3.2. Composition et minéralogie des inclusions

- *Inclusions transparentes*

Vingt inclusions transparentes dépourvues d'oreilles réparties dans six cristaux d'olivine ont été analysées à la microsonde électronique et par EBSD. Les analyses ont révélé que ces inclusions sont des stanfieldites  $[\text{Ca}_4(\text{Mg,Fe})_5(\text{PO}_4)_6]$  polycristallines. Leur composition est homogène au sein d'un cristal et d'un cristal à un autre. Notamment, leurs proportions atomiques, sur la base de vingt-quatre atomes d'oxygène, sont : Ca = 3.92-4.25, (Mg+Fe+Mn) = 4.43-4.90 et P = 5.95-6.15 (Tableau 25).

Trois bulles de gaz (Figure 69-1c, e, f) ont été analysées par spectroscopie Raman et infrarouge. Quelle que soit la méthode utilisée, les bulles apparaissent vides. Selon Kolomenskij et al. (1978), la composition moyenne des bulles de gaz piégées dans les inclusions de stanfieldite est la suivante : 48.3 vol% H<sub>2</sub> + hydrocarbures, 33.0 vol% CO<sub>2</sub> et 18.7 vol% H<sub>2</sub>. Il est possible que l'absence de signal lors de nos analyses soit due à une trop faible densité des gaz dans les bulles analysées.

Enfin, six billes opaques piégées dans six inclusions de stanfieldite distinctes (dont celle présentée en figure 70) ont été analysées semi-quantitativement au MEB ; cinq d'entre elles se sont révélées être des assemblages à métal-sulfure, l'une un cristal de daubréélite. Les cristaux transparents piégés dans certaines inclusions n'ont pu être analysés en raison de leur taille réduite.



**Tableau 25.** Compositions représentatives des inclusions de stanfieldite piégées dans les cristaux d'olivine (ol) de la pallasite Brahin. Les compositions données sont des moyennes de deux analyses. ild - inférieur à la limite de détection.

	ol1			ol2		ol3	
	I1	I2	I3	I1	I2	I1	I2
<b>Compositions chimiques (pds%)</b>							
<b>SiO<sub>2</sub></b>	ild	0.36	0.19	0.30	0.13	0.35	0.75
<b>FeO</b>	2.51	2.60	2.73	2.70	2.82	2.66	2.71
<b>MnO</b>	0.30	0.22	0.25	0.29	0.29	0.31	0.34
<b>MgO</b>	20.12	20.69	19.97	20.47	20.52	20.19	19.71
<b>CaO</b>	28.06	27.79	28.14	27.49	27.99	27.36	27.29
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	50.04	49.68	51.24	51.50	50.95	49.73	50.87
<b>Total</b>	101.03	101.33	102.51	102.74	102.69	100.60	101.67

	Proportions atomiques (O = 24)						
	ild	I1	I2	I3	I1	I2	I1
<b>Si</b>	ild	0.05	0.03	0.04	0.02	0.11	0.11
<b>Fe</b>	0.30	0.31	0.32	0.32	0.33	0.32	0.32
<b>Mn</b>	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
<b>Mg</b>	4.28	4.38	4.18	4.25	4.29	4.14	4.14
<b>Ca</b>	4.29	4.23	4.23	4.11	4.20	4.12	4.12
<b>P</b>	6.04	5.97	6.08	6.08	6.05	6.06	6.06
<b>Mg+Fe+Mn</b>	4.58	4.70	4.50	4.57	4.65	4.46	4.46
<b>Métal/P</b>	1.47	1.50	1.44	1.43	1.47	1.43	1.43

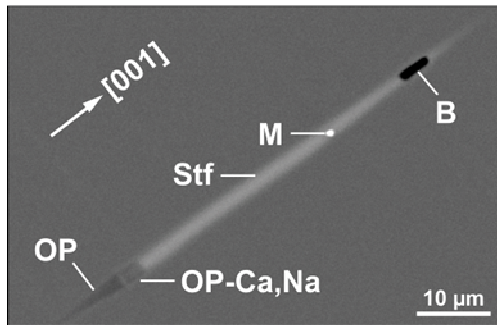
Ti, Al, Na, Cr et Ni ont également été analysés mais leur teneur est inférieure à la limite de détection.

L'inclusion I1-ol1 correspond à l'inclusion présentée en figure 71a.

Quatre inclusions transparentes entourées d'oreilles ont été analysées à la microsonde électronique (Tableau 26). La phase majoritaire est de la stanfieldite, dont la composition est similaire à celle des inclusions dépourvues d'oreilles. Notamment, les proportions atomiques des stanfieldites analysées, sur la base de vingt-quatre atomes d'oxygène, sont : Ca = 4.20-4.22, (Mg+Fe+Mn) = 4.73-5.01 et P = 5.85-6.00. Les oreilles sont des OP. Leur contenu en forstérite est relativement homogène : Fo<sub>90-93</sub>. Leur proportions atomiques, sur la base de quatre atomes d'oxygènes sont : (P + Si) = 0.99-1.02, (Mg + Fe + Mn + Ca) = 1.64-1.78 et ( $\Sigma$  cations) = 2.67-2.78. La teneur en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> des OP varie de 21.5 à 32.4 pds% ; elle est donc en moyenne supérieure à celle des OP entourant les inclusions à métal-sulfure. De même, l'appauvrissement en SiO<sub>2</sub> (de 17 à 26 pds%), MgO (de 3 à 11 pds%) et FeO (de 3 à 6 pds%) des OP entourant les stanfieldites est supérieure à celui des OP entourant les inclusions métalliques comparés à l'olivine hôte.

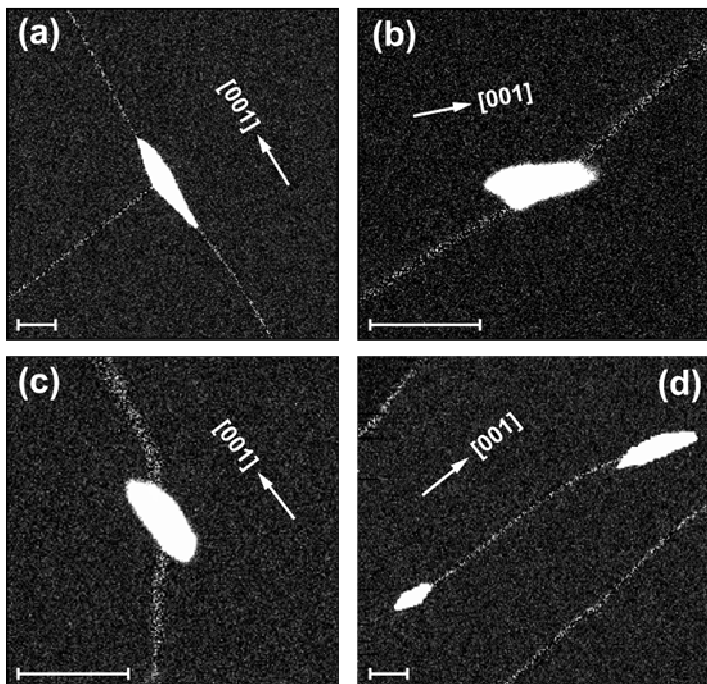
Dans une des oreilles analysées, deux OP de compositions distinctes ont pu être observées (Figure 70 et tableau 26, ol3-OP1/2). L'une (située à l'extrémité de l'inclusion) est exempte de calcium et de sodium ; l'autre (située entre la précédente OP et la stanfieldite)

affiche des teneurs en CaO et Na<sub>2</sub>O égales à 7.0 et 2.3 pds%, respectivement. Par ailleurs, cette OP présente l'appauvrissement en MgO et FeO les plus élevés comparés à l'olivine hôte.



**Figure 70.** Image MEB d'une inclusion de stanfieldite (ol3-OP1/2, tableau 26) dont l'oreille comprend deux olivines phosphorées de compositions distinctes. L'axe cristallographique [001] de l'olivine hôte (déterminé par EBSD) est également reporté. Stf - Stanfieldite ; OP - Olivine phosphorée ; OP-Ca,Na - Olivine phosphorée riche en calcium et en sodium ; M - Métal ; B - Bulle de gaz.

Enfin, des cartographies élémentaires effectuées autour de sept inclusions de stanfieldite, dont trois comporte de l'OP, ont révélé la présence de cicatrices traversant ou joignant les cavités et marquées par une olivine enrichie en phosphore ; l'enrichissement semble néanmoins inférieur à celui des oreilles (Figure 71). Ces cicatrices, invisibles en lumière transmise, sont possiblement les témoins d'anciens plans de fractures. Néanmoins, une des inclusions cartographiées ne semble être traversée par aucune cicatrice. D'autre part, certaines cicatrices ne traversent aucune inclusion dans la zone observée (environ 2500 µm<sup>2</sup>) (Figure 71d).



**Figure 71.** Cartographies microsonde du phosphore de cinq inclusions de stanfieldite. Le contraste a été accentué afin de révéler les cicatrices traversant (a, b, c) ou joignant (d) les cavités et qui sont potentiellement les témoins d'anciens plans de fracture. Les inclusions, orientées selon la direction [001] de l'olivine hôte, forment parfois un angle avec la cicatrice (b et c). A noter également pour la cartographie (d) que deux cicatrices ne traversent aucune inclusion (dans le champ d'observation et au-delà). La première inclusion (a) correspond à l'inclusion II-ol1 du tableau 25 ; la troisième (c) correspond à l'inclusion ol4-Stf-OP du tableau 26. Les inclusions présentées en (b) et (d) ne comporte pas d'olivine phosphorée. La barre d'échelle équivaut à 20 µm.

**Tableau 26.** Compositions moyennes de cinq olivines phosphorées (OP) entourant cinq inclusions de stanfieldite (Stf) et de leurs olivines hôtes (ol). Le nombre d'analyses est indiqué entre parenthèses. ild - inférieur à la limite de détection.

	Composition chimique (pds%)											
	ol1 (2)	Stf (2)	OP (2)	ol2 (2)	Stf (3)	OP (2)	ol3 (2)	OP1 (1)	OP2 (1)	ol4 (2)	Stf (2)	OP (1)
SiO <sub>2</sub>	40.94	0.17	16.68	40.72	0.52	21.54	40.36	23.86	14.03	41.24	0.39	18.82
FeO	11.54	2.68	7.54	11.14	2.48	8.35	11.38	8.42	5.11	11.38	2.59	7.53
MnO	0.18	0.31	0.17	0.18	0.33	0.21	0.22	0.21	0.33	0.21	0.29	0.17
MgO	47.71	20.48	44.08	48.39	21.51	44.45	48.53	45.44	37.40	47.58	20.64	43.94
CaO	ild	27.54	ild	ild	26.98	ild	ild	ild	7.06	ild	27.27	ild
Na <sub>2</sub> O	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	2.35	ild	ild	ild
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ild	ild	ild	ild	ild	0.11	ild	0.11	ild	ild	ild	0.15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ild	49.50	32.44	ild	47.47	25.68	ild	21.53	31.89	ild	49.07	29.15
<b>Total</b>	<b>100.38</b>	<b>100.69</b>	<b>100.92</b>	<b>100.44</b>	<b>99.29</b>	<b>100.34</b>	<b>100.49</b>	<b>99.57</b>	<b>98.16</b>	<b>100.40</b>	<b>100.27</b>	<b>99.76</b>

	Proportions atomiques (O = 4 pour ol et OP ; O = 24 pour Stf)											
	ol1	Stf	OP	ol2	Stf	OP	ol3	OP1	OP2	ol4	Stf	OP
Si	1.01	0.02	0.38	1.00	0.08	0.50	0.99	0.57	0.34	1.01	0.06	0.44
Fe	0.24	0.32	0.14	0.23	0.30	0.16	0.23	0.17	0.10	0.23	0.31	0.15
Mn	0.00	0.04	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00
Mg	1.75	4.37	1.51	1.77	4.67	1.55	1.78	1.61	1.35	1.74	4.42	1.53
Ca	ild	4.22	ild	ild	4.21	ild	ild	ild	0.18	ild	4.20	ild
Na	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	ild	0.11	ild	ild	ild
Cr	ild	ild	ild	ild	ild	0.00	ild	0.00	ild	ild	ild	0.00
P	ild	6.00	0.63	ild	5.85	0.51	ild	0.43	0.65	ild	5.97	0.58
<b>Total cations</b>	<b>2.99</b>	<b>2.67</b>	<b>2.67</b>	<b>3.00</b>	<b>6.00</b>	<b>2.73</b>	<b>3.01</b>	<b>2.78</b>	<b>2.74</b>	<b>2.99</b>	<b>5.97</b>	<b>2.70</b>
P+Si	1.01		1.01	1.00		1.01	0.99	1.00	0.99	1.01		1.02
Mg+Fe+Mn+Ca	1.99		1.65	2.00		1.72	2.02	1.78	1.64	1.98		1.68
Mg+Fe+Mn+Ca+(P+Na)/2	1.99		1.97	2.00		1.97	2.02	2.00	2.02	1.98		1.97
Mg#	0.88		0.91	0.89		0.90	0.88	0.91	0.93	0.88		0.91
Mg+Fe+Mn		4.73			5.01						4.77	
Métal/P		1.50			1.59						1.51	

Ti, Al, K et Ni ont également été analysés mais leur teneur est inférieure à la limite de détection.  
 Les olivines ol1 à ol4 correspondent à quatre olivines différentes. ol1-Stf-OP et ol2-Stf-OP correspondent aux inclusions présentées en figure 69-1,j et 69-1,k, respectivement ; ol3-OP1-OP2 correspond à l'inclusion présentée en figure 70 ; ol4-Stf-OP correspond à l'inclusion présentée en figure 71c.

▪ ***Tubules***

L'observation au MEB de douze tubules (en section) à montré que ceux-ci sont creux. En raison de leur taille réduite ( $< 2 \mu\text{m}$  de diamètre), les tubules n'ont pu être analysés par spectroscopie Raman ou infrarouge. La présence de gaz dans ces cavités ne peut donc être confirmée ou infirmée.

▪ ***Inclusions opaques***

Une seule inclusion opaque (intersectée par une fracture ouverte) a été analysée à la microsonde électronique. Il s'agit d'un phosphate riche en fer dont la composition est la suivante : 61.6 pds% FeO, 20.2 pds%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 1.1 pds% MgO, 0.58 pds%  $\text{SiO}_2$ , 0.30 pds%  $\text{Na}_2\text{O}$  et 0.14 pds% MnO. Cette analyse doit cependant être considérée comme une estimation imprécise de la composition du phosphate analysé au vue du total d'éléments mesurés : 83.9%.

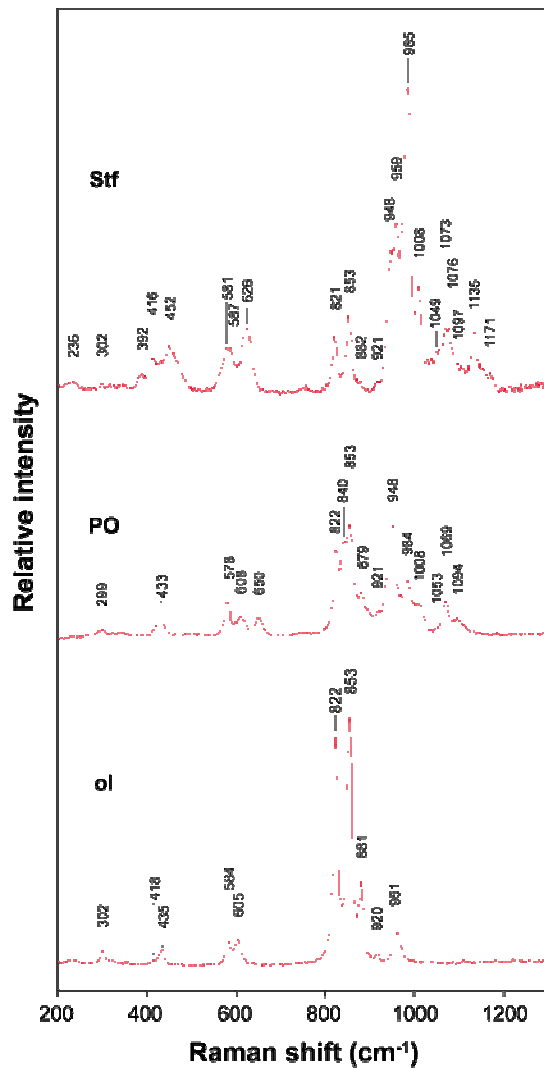
### **6.3.3. Spectroscopie Raman des inclusions de stanfieldite**

La figure 72 présente les spectres Raman d'une stanfieldite et d'une OP piégées dans la même inclusion (Figure 69-1j et tableau 26, ol1-stf-OP) ainsi que celui de leur olivine hôte. Le spectre des OP piégées dans les inclusions à métal-sulfure est similaire à celui de l'OP présenté en figure 72. Nous signalons enfin que les spectres de la stanfieldite et de l'OP n'ont jamais été caractérisés.

Le spectre de l'olivine hôte présente les pics caractéristiques attribués aux modes de vibration des liaisons Si-O dans la bande de fréquence  $379\text{-}961 \text{ cm}^{-1}$ . Notamment, cette bande contient les deux pics majeurs à  $822 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  et  $853 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant respectivement aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique des liaisons Si-O (Chopelas, 1991). Les pics de plus faible fréquence ( $< 379 \text{ cm}^{-1}$ ) correspondent aux modes de vibration externes : translation des cations en site octaédrique (cas de la bande à  $302 \text{ cm}^{-1}$  sur la figure 72) et rotation et translation des tétraèdres.

Contrairement à celui de l'olivine, le spectre de la stanfieldite présente de nombreux pics dans la bande 900-1200  $\text{cm}^{-1}$ . Paques-Ledent et Tarte (1974) ont caractérisé les spectres Raman de phosphates  $A^I B^{II} \text{PO}_4$  ( $A = \text{Li}$  ;  $B = \text{Mg, Ni, Co, Mn, Fe, Cd}$ ), dont la structure est similaire à celle de l'olivine. Les spectres obtenus par ces auteurs sont caractérisés par quinze pics dans la bande de fréquence 200-1100  $\text{cm}^{-1}$ , dont un pic majeur proche de 950  $\text{cm}^{-1}$ . Douze de ces pics sont présents dans le spectre de la stanfieldite obtenu ici (à  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$  près) : 236, 302, 416, 452, 581, 587, 626, 948, 985, 1008, 1073 et 1076  $\text{cm}^{-1}$ . En revanche, le pic de plus forte intensité de la stanfieldite est situé à 985  $\text{cm}^{-1}$ . Paques-Ledent et Tarte (1974) ont attribué les pics de faibles fréquences ( $< 379 \text{ cm}^{-1}$ ) aux modes de vibrations externes (translations et rotation des cations en site  $B^{II}$ ) ; l'ensemble des pics compris entre 305 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  ont été attribués aux modes de vibration des liaisons P-O. D'autre part, le spectre de la stanfieldite présente huit pics en commun avec le spectre de l'olivine ; trois pics de basse fréquence (302, 416 et 581  $\text{cm}^{-1}$ ) et cinq pics de haute fréquence (821, 853, 882, 921, 959  $\text{cm}^{-1}$ ). Les trois pics de basse fréquence ont été reportés dans le spectre des phosphates étudiés par Paques-Ledent et Tarte (1974). En revanche, les cinq pics de haute fréquence correspondent aux pics de plus forte intensité du spectre de l'olivine, suggérant ainsi une contribution de l'olivine hôte lors de l'acquisition du spectre de la stanfieldite. Ces pics sont néanmoins présents dans le spectre des six autres stanfieldites ayant été analysées ; ils pourraient donc être significatifs.

Le spectre de l'OP est une combinaison des spectres de l'olivine hôte et du phosphate. En effet, les pics présents dans la bande de fréquence 200-608  $\text{cm}^{-1}$  sont communs aux spectres de l'olivine et/ou de la stanfieldite. Les pics appartenant à la bande de fréquence 822-921  $\text{cm}^{-1}$  coïncident avec les modes de vibration des liaisons Si-O observés dans le spectre de l'olivine. Les pics présents dans la bande de fréquence 948-1094  $\text{cm}^{-1}$  concordent avec les modes de vibrations des liaisons P-O observés dans le spectre de la stanfieldite. Le pic à 961  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant le spectre de l'olivine hôte et les pics à 1135 et 1171  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant le spectre de la stanfieldite sont absents du spectre de l'OP, suggérant ainsi que ce dernier n'a pas été contaminé par le signal des deux phases adjacentes. Enfin, deux pics caractérisant le spectre de l'OP sont absents des spectres de l'olivine et de la stanfieldite : l'un se situe à 650  $\text{cm}^{-1}$ , l'autre à 840  $\text{cm}^{-1}$ . L'origine de ces pics est inconnue.



*Figure 72. Spectres Raman d'une stanfieldite (Stf) et d'une olivine phosphorée (OP) piégées dans la même inclusion et de leur olivine hôte (ol).*

#### 6.4. Comparaison des inclusions de Brahin avec la minéralogie de Brahin

Deux familles d'inclusions ont été identifiées dans les cristaux d'olivine de la pallasite Brahin. Sur la base de la forme et de la distribution des inclusions d'une part, et la présence d'inclusions multiphasées d'autre part, nous avons interprété ces deux familles d'inclusions comme des inclusions magmatiques. La première famille consiste en des inclusions secondaires marquant la cicatrisation d'anciens plans de fracture. Les plans contiennent des inclusions de chromite et des assemblages à métal, sulfure et OP ( $\pm$  des phases accessoires). La seconde famille correspond à des inclusions isolées dont 90% sont constituées de stanfieldite, d'une bulle de gaz et parfois d'OP ( $\pm$  phases accessoires). La texture et la distribution de ces inclusions rappelle celle des inclusions magmatiques primaires piégées dans les minéraux terrestres. En revanche, la présence quasi-systématique d'une cicatrice riche

en phosphore traversant les cavités suggèrent une origine secondaire pour ces inclusions. En effet, des cicatrices similaires marquent les anciens plans de fractures dans lesquels ont été piégées les inclusions secondaires. Par la suite, nous désignerons donc les inclusions isolées par "inclusions pseudo-primaires".

La quasi-totalité des phases piégées dans les inclusions secondaires et pseudo-primaires des cristaux d'olivine de Brahin sont exprimées dans la paragenèse de la pallasite. En effet, cette dernière est principalement constituée d'olivine (72.5 vol%) et de kamacite et taénite (23.7 vol%) ; les phases mineures principales sont la troïlite (1.7 vol%), la schreibersite (1.4 vol%) et la chromite (0.8 vol%) (Buseck, 1977). La daubréélite est une phase accessoire extrêmement rare dans les pallasites dont la présence n'a pas été reportée dans Brahin.

Cinq pallasites contiennent des cristaux d'olivine riche en phosphore : Brahin, Springwater, Rawlina, Zaisho et Brenham (Buseck, 1977 ; Buseck et Clarck, 1984 ; Wasson et al., 1999). Buseck (1977) a reporté la présence d'au moins deux cristaux d'OP dans les pallasites Brahin, Springwater et Rawlinna. Buseck et Clarck (1984) ont observé trois cristaux d'OP dans la pallasite Zaisho. Cependant, les auteurs ne précisent pas dans quel volume d'échantillon ces OP ont été identifiées. Le nombre de cristaux d'OP observés par Wasson et al. (1999) dans Brenham n'est pas précisé. En revanche, ces auteurs ont signalé que l'OP n'était présente que dans les zones où la chromite remplace le métal entre les olivines. Texturalement, les OP se présentent sous la forme de cristaux arqués plaqués contre les olivines dépourvues de phosphore. Leur épaisseur varie de 20 à 250  $\mu\text{m}$  et leur longueur peut atteindre un millimètre. Le contact entre les deux olivines est franc (fréquemment marqué par des fractures) et le passage d'un cristal à l'autre est caractérisé par un saut abrupt de la teneur en phosphore. Les cristaux d'OP sont fréquemment en contact avec de la kamacite et parfois avec de la troïlite ou un phosphate.

Dans la pallasite Brahin, l'olivine phosphorée se présente en section sous la forme d'un anneau double et discontinu plaqué autour de l'olivine sans phosphore. L'anneau interne (au contact de l'olivine) présente une épaisseur et une teneur en phosphore supérieures à celles de l'anneau externe. Des zonages en phosphore ont également été reportées dans un des cristaux d'OP de Springwater et Zaisho ainsi que dans plusieurs cristaux de Brenham.

Les phosphates sont, bien que mineurs, largement répandus dans les pallasites du groupe principal. En effet, une étude portant sur la reconnaissance des phosphates dans quarante et une pallasites a mis en évidence la présence d'au moins un phosphate dans trente et une d'entre elles (Buseck et Holdsworth, 1977). Trois phosphates principaux ont été reportés lors de cette étude. Ceux-ci sont, par ordre décroissant d'abondance : la whitlockite (merrillite)  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ , la stanfieldite  $[\text{Ca}_4(\text{Mg,Fe})_5(\text{PO}_4)_6]$  et la farringtonite  $[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]$ . La whitlockite et la stanfieldite coexistent fréquemment dans la même pallasite. La farringtonite a uniquement été reportée dans trois pallasites, qui sont également trois des cinq pallasites à contenir de l'OP : Rawlinna, Zaisho, et Springwater.

Parmi les trois phosphates cités ci-dessus, seule la stanfieldite a été signalée dans Brahin (Bondar et Perelygin, 2001). En revanche, Buseck et Holdsworth (1977) ont montré que six pallasites dont Brahin contiennent des phosphates riches en fer (non identifiés), lesquels présentent des compositions similaires à celle du phosphate analysé dans une des inclusions opaques (c.f. section 6.3.2). Ces phosphates se situent au contact entre l'olivine et la schreibersite et remplissent fréquemment les fractures de cette dernière. Les phosphates riches en fer de Brahin sont anhydres et présentent une composition relativement homogène : 49.6-54.2 pds% FeO, 36.5-40.2 pds%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 4.23-8.32 pds% MgO, 0.31-3.73 pds%  $\text{SiO}_2$  et 0-0.06 pds% MnO (deux cristaux analysés). Les phosphates des cinq autres pallasites affichent une composition plus variable ainsi qu'un déficit de masse systématique compris entre 12.3 et 24.5% attribué à la présence d'eau : 34.1-56.9 pds% FeO, 17.2-35.8 pds%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0.02-12.1 pds% CaO, 0.11-12.1 pds% NiO, 0.03-2.11 pds%  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.13-1.99 pds% MgO, 0.10-1.08 pds%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.06-0.77 pds%  $\text{SiO}_2$  et 0.05-0.31 pds% MnO (treize cristaux analysés). Buseck et Holdsworth (1977) ont interprété les phosphates riches en fer comme des phosphates de décomposition issus de l'altération terrestre de la schreibersite, avec une contribution occasionnelle de la chromite.

Il est probable que les inclusions isolées opaques piégées dans les cristaux d'olivine de Brahin correspondent à des inclusions de stanfieldite altérées. En effet, la plupart des inclusions opaques sont traversées par des fractures ouvertes dans les cristaux d'olivine (Figure 69-3c). De plus, certaines inclusions opaques contiennent une phase transparente qui est possiblement de la stanfieldite non altérée (Figure 69-3a). Enfin, le total d'éléments mesuré lors de l'analyse d'une des inclusions opaques (84%) suggère la présence d'eau dans le phosphate analysé.



La composition en éléments majeurs des phases piégées dans les inclusions de Brahin est similaire à la celle des minéraux de Brahin et des autres pallasites (Bunch et Kiel, 1971 ; Buseck, 1977 ; Bondar et Perelygin, 2001). En revanche, la concentration en phosphore des OP piégées dans les inclusions de Brahin est supérieure d'un facteur 2 à 10 à celle des cristaux d'OP décrits par Buseck (1977) et Buseck et Holdsworth (1977) (c.f. section 6.6). D'autre part, les inclusions secondaires de Brahin sont les uniques échantillons de métal météoritique contenant (peut-être) de l'oxygène (~ 0.5 pds%, tableau 23).

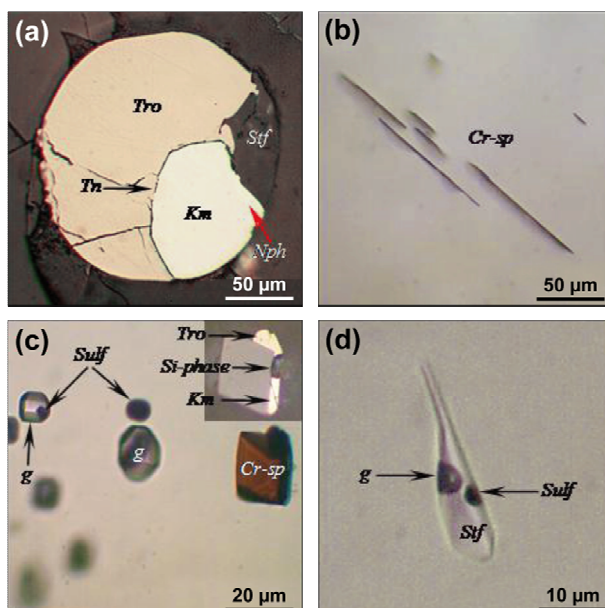
### **6.5. Comparaison des inclusions de Brahin avec l'ensemble des inclusions pallasitiques**

Buseck (1977) a montré lors d'une étude portant sur la minéralogie de quarante et une pallasites (dont Brahin) que la quasi-totalité des olivines pallasitiques renferment des inclusions. Notamment, l'auteur a identifié deux types d'inclusions. Le premier type correspond aux plans d'inclusions secondaires à métal-sulfure et chromite observées dans les cristaux d'olivine de Brahin. Néanmoins, Buseck (1977) a indiqué que les plans contenaient peu d'inclusions de chromite alors que ceux de Brahin en contiennent entre 10 et 100%. Le second type d'inclusions reporté par Buseck (1977) correspond à des groupes de longs tubules rectilignes parallèles en eux. Le diamètre des tubules est inférieur au micromètre mais leur longueur peut atteindre plus d'un millimètre. Certains cristaux contiennent des groupes de tubules orthogonaux entre eux, suggérant ainsi que les cavités sont orientées selon les directions cristallographiques de l'olivine hôte. Une étude des tubules piégés dans les olivines de la pallasite Fukang a montré que ceux-ci contiennent des intercroissances simplectiques de chromite, silice et diopside (Stevens et al., 2010). Enfin, Buseck (1977) n'a identifié aucune famille d'inclusions isolées.

Les inclusions tubulaires décrites par Buseck (1977) et Stevens et al. (2010) rappellent les tubules opaques observés dans les cristaux d'olivine de Brahin (Figure 69-2). Néanmoins, ces derniers semblent moins abondants et sont orientés selon une seule direction cristallographique de l'olivine hôte. D'autre part, leur taille est inférieure à 100  $\mu\text{m}$  et ils semblent creux. Buseck (1977) a suggéré que les tubules piégés dans les olivines pallasitiques résultent de chocs subis par les pallasites (ou leur(s) corps parent(s)). Stevens et al. (2010) ont en revanche interprété ces tubules comme des produits d'exsolution formés lors du

refroidissement des pallasites. Enfin, des cavités présentant des textures similaires ont également été décrites dans des olivines chondritiques et des plagioclases terrestres (Arrhenius et al., 1974 ; Gutmann, 1974). Elles ont été interprétées comme des accidents de croissance des cristaux hôtes.

Les cristaux d'olivine de la pallasite Omolon renferment des inclusions similaires à celles qui sont piégées dans les olivines de Brahin, mais leur distribution est sensiblement différente (Sharygin et al., 2006). En effet, les olivines d'Omolon contiennent de nombreux plans d'inclusions où coexistent des assemblages à métal-sulfure, des inclusions fluides et de chromite, et enfin des assemblages à stanfieldite et bulle de gaz contenant parfois des billes de métal et/ou sulfure (Figure 73). Les olivines renferment également des inclusions tubulaires isolées des plans, parallèles entre elles et contenant de la chromite. Les assemblages à métal-sulfure sont majoritaires dans les plans. Ils contiennent essentiellement de la troïlite et de la kamacite mais présentent parfois du phosphore de nickel [(Ni,Fe)<sub>3</sub>P], de la schreibersite, de la chromite et de la stanfieldite. Les principales phases accessoires sont la whitlockite (merrillite), l'eskolaïte [Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] et une phase riche en silicium et oxygène non identifiée (> 40 pds% Si+O). Les inclusions fluides contiennent un fluide de faible densité (non identifié) et renferment parfois une bille de métal-sulfure et/ou une phase transparente incolore (non identifiée). Certaines inclusions de chromite contiennent du métal et/ou du sulfure ainsi que la phase riche en silicium et oxygène. Selon Sharygin et al. (2006) les inclusions piégées dans les cristaux d'olivine d'Omolon se sont formées lors de pénétration de la météorite dans l'atmosphère et son impact ultérieur.



**Figure 73.** Photographies en lumière réfléchie (a) et en lumière transmise (b, c et d) des inclusions piégées dans les cristaux d'olivine de la pallasite Omolon. Tro - Troïlite ; Km - Kamacite ; Nph - Phosphore de nickel ; Stf - Stanfieldite ; Sulf - Assemblages à métal-sulfure ; Cr-sp - Chromite ; Si-phase - Phase riche en silicium et en oxygène (non identifiée) ; g - Gaz. Figure modifiée d'après Sharygin et al. (2006).

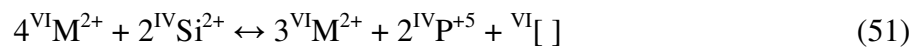
Les inclusions fluides et les inclusions tubulaires à chromite piégées dans les cristaux d'olivine d'Omolon n'ont pas été observées dans les olivines de Brahin étudiées. D'autre part, les inclusions de stanfieldite sont isolées des plans d'inclusions secondaires dans les olivines de Brahin alors qu'elles y semblent associées dans les olivines d'Omolon. Ceci renforce ainsi l'hypothèse d'une origine secondaire pour les inclusions isolées de Brahin.

## 6.6. Cristallochimie de l'olivine phosphorée

La teneur en  $P_2O_5$  des OP piégées dans les inclusions secondaires et pseudo-primaires des olivines de Brahin atteint 32.4 pds% (ol1-OP, tableau 26). Cette valeur dépasse toutes celles qui ont été mentionnées dans la littérature, pour les OP naturelles comme pour les OP synthétiques. En effet, les teneurs en  $P_2O_5$  mesurées dans les cristaux d'OP des pallasites Brahin, Springwater, Rawlinna, Zaisho et Brenham sont comprises entre 0.8 et 7.4 pds% (Buzeck, 1977 ; Buseck et Clark, 1984 ; Wasson et al. 1999). Des cristaux d'OP ont également été reportés par Wang et al. (1999) dans les assemblages opaques de la chondrite carbonée Ningqiang ; leur teneur en  $P_2O_5$  est inférieure à 3.9 pds%. En ce qui concerne les échantillons terrestres, Goodrich (1984) a identifié des cristaux d'OP dans les inclusions silicatées intergranulaires d'un alliage natif de fer et de carbone (Île Disko, Mer de Baffin, Groenland). Les teneurs maximales en  $P_2O_5$  mesurées par l'auteur sont de 2.6 pds%. Des olivines contenant jusqu'à 6.1 pds% de  $P_2O_5$  ont été décrites par Agrell et al. (1998) dans un dyke syénitique bréchifié et métasomatisé (Pine Canyon, Piute County, Utah, Etats-Unis). Les teneurs en phosphore maximales mesurées dans des cristaux naturels ont été reportées par Tropper et al. (2004) dans les olivines d'un gneiss métapélitique partiellement fondu (Vallée d'Ötz, Tyrol, Autriche) : 8.8 pds% de  $P_2O_5$ . Enfin, des cristaux d'OP contenant jusqu'à 27 pds% de  $P_2O_5$  ont été synthétisés par Boesenberg et Hewins (2010) lors d'expériences de cristallisation isotherme et dynamique à 1 atm de liquides silico-phosphatés (issus de la fusion de poudres  $(Mg,Fe)_2SiO_4 + FeP$  et  $(Mg,Fe)_2SiO_4 + Mg_2P_2O_7$ ). Par ailleurs, les auteurs avaient suggéré que 27 pds% de  $P_2O_5$  correspond à la quantité maximum de phosphore que l'olivine peut admettre.

### 6.6.1. Incorporation du phosphore dans l'olivine

Plusieurs mécanismes d'incorporation du phosphore dans l'olivine ont été proposés dans la littérature (pour une revue des différents mécanismes, se référer à Boesenberg et Hewins, 2010). Néanmoins, un seul d'entre eux a été mis en évidence à partir de la stoechiométrie des OP naturelles et synthétiques. Celui-ci correspond à une substitution du phosphore au silicium en site tétraédrique, associée à une lacune en site octaédrique afin de compenser l'excès de charge apporté par le phosphore, selon le schéma suivant :



où M correspond aux cations divalents, soit Mg et Fe. L'ensemble des OP piégées dans les inclusions de Brahin présentent une corrélation négative de pente -1 entre P et Si (Figure 74a), en accord avec une substitution du phosphore au silicium en site tétraédrique. D'autre part, la somme des cations divalents (calcium inclus) diminue significativement avec l'augmentation de la teneur en phosphore des olivines (Figure 74b). Notamment, la somme des cations divalents de l'OP présentant la teneur en phosphore la plus élevée (ol1-OP, tableau 26) est égale à 1.64 (cette somme étant égale à 2 pour une olivine dépourvue de phosphore). Ainsi, les OP piégés dans les inclusions de Brahin obéissent au schéma de substitution (51), en accord avec les études précédentes.

Les deux OP contenant du calcium (OH7-OP, tableau 24 ; ol3-OP2, tableau 26) obéissent au mécanisme de substitution (51) uniquement lorsque  $Ca^{2+}$  est pris en compte dans la somme des cations divalents. Il semble donc que la présence d'une proportion significative de lacunes octaédriques permette à  $Ca^{2+}$ , de taille plus importante que  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ , d'occuper une partie des sites octaédriques.

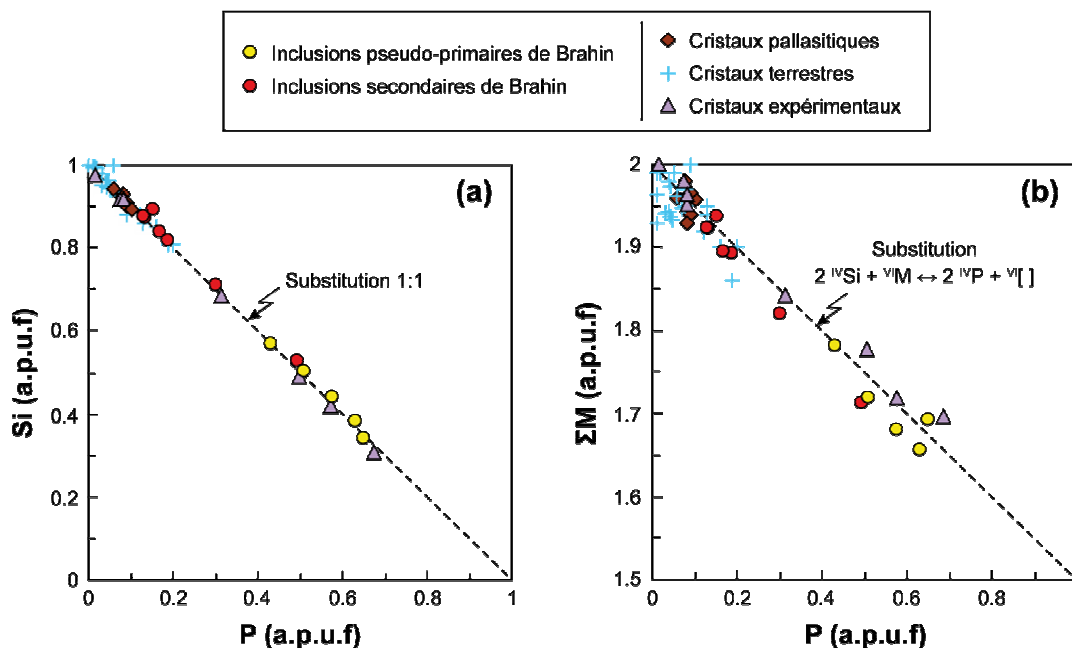
Bien que la teneur maximale en  $P_2O_5$  des OP piégées dans les inclusions de Brahin soit supérieure à celle des OP synthétisées par Boesenberg et Hewins (2010), le pourcentage maximal de remplacement de Si par P dans les OP de Brahin (66%) est inférieur à celui des OP synthétiques (69%) (Figure 74a). Or les OP de Brahin sont plus magnésiennes que celles obtenues par Boesenberg et Hewins (2010). Ainsi, pour un même rapport P/Si, le pourcentage pondéral de  $P_2O_5$  des OP de Brahin est supérieur à celui des OP synthétiques.

Enfin, l'une des deux OP les plus riches en phosphore contient également du sodium (notamment, 0.11 atomes de sodium pour 4 atomes d'oxygènes ; ol3-OP2, tableau 26). Pour

cette OP, la somme des cations  $Mg + Fe + Mn + Ca + Na + (P - Na)/2$  est proche de deux, ce qui suggère la substitution :



Il semble donc (comme évoqué ci-dessus pour le calcium) que le resserrement de la structure de l'olivine autour des lacunes permette l'introduction du cation  $Na^+$  en site octaédrique.



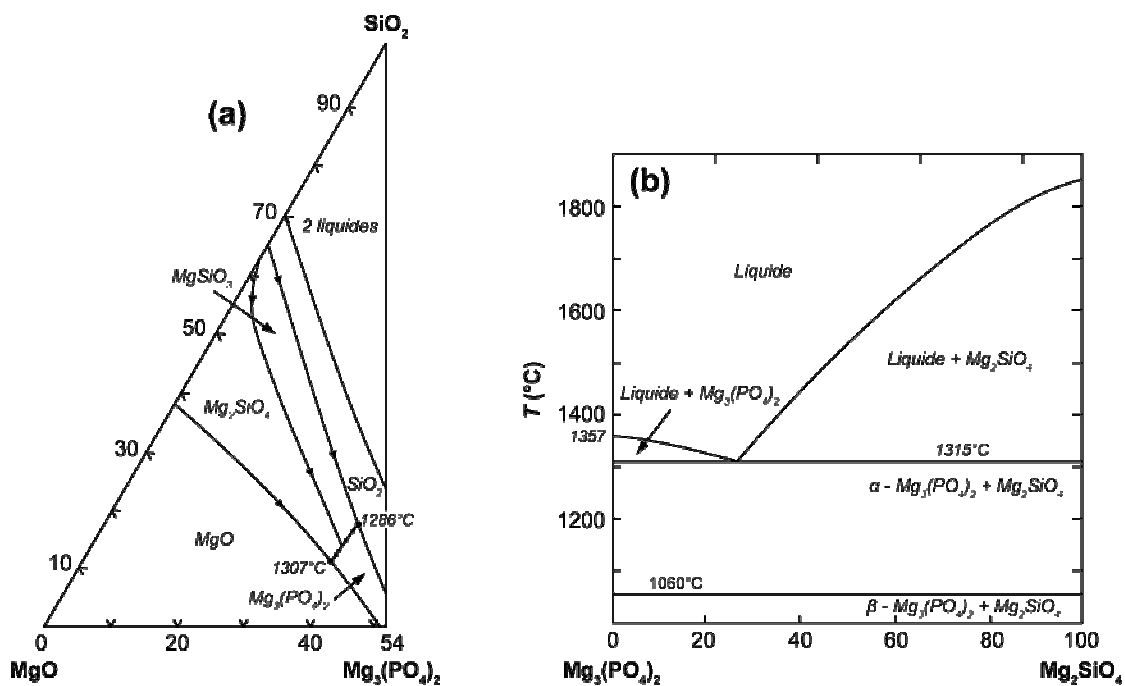
**Figure 74.** Graphiques illustrant les corrélations négatives entre (a) Si et P et (b) la somme des cations octaédriques ( $\Sigma M = Mg + Fe + Mn + Ca + Na/2$ ) et P pour les olivines phosphorées piégées dans les inclusions des olivines de Brahin, en atomes par unité de formule (a.p.u.f). Les cristaux d'olivine phosphorée pallasitiques, terrestres et expérimentaux (Buseck and Clark, 1984 ; Goodrich, 1984 ; Agrell et al., 1998 ; Tropper et al., 2004 ; Boesenberg et Hewins, 2010) sont également reportés pour comparaison.

### 6.6.2. Solubilité le long du joint $Mg_3(PO_4)_2$ -II - $Mg_2SiO_4$

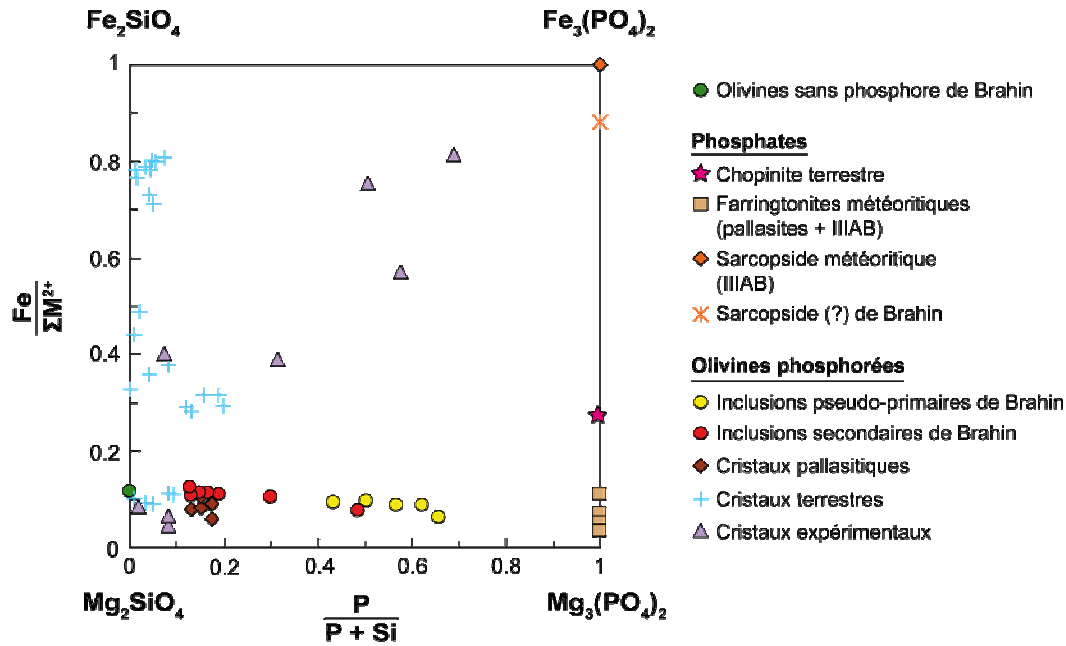
Les diagrammes de phase du système binaire  $Mg_3(PO_4)_2$ - $Mg_2SiO_4$  et du système ternaire  $MgO$ - $Mg_3(PO_4)_2$ - $SiO_2$  à 1 atm entre 1000 et 1900°C n'indiquent aucun domaine de solubilité entre la farringtonite et l'olivine (Figure 75, Wojciechowska et Berak, 1959). Les OP piégées dans les inclusions de Brahin suggèrent néanmoins qu'il existe une solution solide étendue entre les silicates et les phosphates, dont les deux pôles seraient la forstérite  $Mg_2SiO_4$  et la chopinite  $Mg_3(PO_4)_2$ -II, le polymorphe de haute pression de la farringtonite  $Mg_3(PO_4)_2$  (Figure 76). En effet, la stœchiométrie des OP montre une évolution continue (bien

qu'incomplète) entre des compositions  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  et  $(\text{Mg,Fe})_3(\text{PO}_4)_2$ , via la substitution (X). De plus, la légère contraction des clichés de diffraction EBSD lors du passage de l'olivine hôte à l'OP et l'indexation des certains clichés d'OP en tant que chopinite semble indiquer un passage progressif de la structure orthorhombique de l'olivine à la structure pseudo-orthorhombique de la chopinite.

Par ailleurs, Brunet (1995) a réalisé des expériences de fusion partielle d'assemblages à chopinite et forstérite. A  $1150^\circ\text{C}$  et 22 kbar, au-delà du solidus de la chopinite, l'auteur a obtenu un assemblage biphasé constitué de forstérite résiduelle et d'une OP isomorphe avec l'olivine (la chopinite ayant totalement disparu). Des expériences à partir d'un assemblage à farringtonite et forstérite à  $1400\text{-}1600^\circ\text{C}$  et 1 atm n'ont pas produit d'OP mais une phase intermédiaire dont la symétrie est celle du sarcopside  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  (monoclinique). Cette phase indique néanmoins une solubilité entre les pôles chopinite et forstérite à 1 atm.



**Figure 75.** Diagrammes de phase à 1 atm (a) du système ternaire  $\text{MgO-Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{-SiO}_2$  et (b) du système binaire  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$  illustrant les relations de phase entre la farringtonite et la forstérite. Il n'existe pas de diagrammes de phase pour les pôles riches en fer (sarcopside-fayalite). Figures modifiées d'après Wojciechowska et Berak (1959).



**Figure 76.** Compositions des phosphates de fer et de magnésium naturels et des olivines phosphorées naturelles et synthétiques représentées dans un diagramme à quatre pôles :  $Mg_2SiO_4$  (forstérite),  $Fe_2SiO_4$  (fayalite),  $Mg_3(PO_4)_2$  (farringtonite et chopinite),  $Fe_3(PO_4)_2$  (sarcopside). Les teneurs élevées en phosphore des olivines phosphorées piégées dans les inclusions de Brahin suggèrent l'existence d'une solution solide étendue entre la forstérite et la chopinite, deux phases de structure voisines. A noter également la légère diminution de la teneur en fer des OP avec l'augmentation de la teneur en phosphore. Source des données : Chopinite - Grew et al. (2007) ; Farringtonite - Fuchs et al. (1973), Bild (1974), Buseck et Holdsworth (1977) ; Sarcopside des pallasites et des météorites de fer IIIAB - Bild (1974) ; Sarcopside de Brahin - Buseck et Holdsworth (1977) ; Olivines phosphorées pallasitiques - Buseck (1977), Buseck et Clark (1984) ; Olivines phosphorées terrestres - Goodrich (1984), Agrell et al. (1998), Tropper et al. (2004) ; Olivines phosphorées expérimentales - Boesenberg et Hewins (2010).

### 6.6.3. Stabilité de l'olivine phosphorée : implication pour la pallasite Brahin

Une caractéristique commune des études portant sur l'OP est leur interprétation (ou déduction dans les cas des pallasites) selon laquelle cette dernière est une phase métastable. Notamment, Boesenberg et Hewins (2010) ont déterminé les chemins de cristallisation ayant conduit à la formation d'OP dans leurs expériences et en ont déduit que l'OP est une phase de trempe. De même, Brunet (1995) a montré que la phase intermédiaire produite lors de son expérience à 1400°C, 1 atm est métastable dans des conditions subsolidus. En effet, le mélange forstérite + phase intermédiaire porté à 1050°C, 1 atm s'est retransformé en forstérite + farringtonite. L'auteur a donc suggéré que l'OP produite à 1150°C, 22 kbar ne soit pas stable à 1050°C, 22 kbar, conditions dans lesquelles cette phase n'a par ailleurs pu être synthétisée.

La réalisation d'une trempe semble difficile à expliquer dans le contexte étudié ici, à savoir l'évolution d'un corps planétaire. Néanmoins, la persistance de l'OP dans les inclusions de la pallasite Brahin suggère que cette dernière ait été maintenue dans des conditions de basse température après la cristallisation de l'OP.

## 6.7. Miscibilité des phases et formation des inclusions

### 6.7.1. Homogénéisation expérimentale des inclusions

Deux expériences d'homogénéisation des inclusions de Brahin ont été réalisées ; l'une concernait les inclusions pseudo-primaires à stanfieldite, l'autre les inclusions à métal-sulfure et OP. Les expériences ont été effectuées dans la platine Vernadsky et sous atmosphère réductrice d'hélium. Au cours des expériences, la température a été augmentée à un taux de  $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $1000^{\circ}\text{C}$  puis à un taux de  $1.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à la température d'homogénéisation ou de décrépitation des cavités. Les échantillons ont été trempés en fin d'expérience.

Trois inclusions pseudo-primaires à stanfieldite piégées dans le même cristal d'olivine ont été chauffées. L'une d'entre elles était notamment l'inclusion présentée en figure 69-1a. Les trois cavités renfermaient une bulle de gaz. En revanche, aucune ne semblait contenir d'OP. A partir de  $1170^{\circ}\text{C}$ , les bulles de gaz se sont déplacées dans les cavités, indiquant ainsi le début de fusion du phosphate, et leur taille a commencé à décroître. L'homogénéisation des inclusions, c'est-à-dire la disparition de la bulle de gaz, a été atteinte pour deux inclusions aux alentours de  $1230^{\circ}\text{C}$ . En revanche, l'homogénéisation de la troisième inclusion n'a pas été obtenue, même à une température de  $1460^{\circ}\text{C}$ . La décrépitation de l'une des deux inclusions homogénéisées est survenue à  $1330^{\circ}\text{C}$ . Au cours de la trempe, la bulle de gaz est réapparue dans l'inclusion décrépitée (mais pas dans l'autre inclusion homogénéisée). Enfin, les trois inclusions ont conservé leur forme initiale jusqu'à la fin de l'expérience, ce qui suggère que l'olivine hôte n'avait pas cristallisé aux parois des inclusions lors de leur refroidissement naturel.

La composition en éléments majeurs des deux inclusions homogénéisées est reportée dans le tableau 27. Bien qu'une des deux cavités ait décrépité en cours d'expérience (Stf1,



tableau 27), la composition des liquides est similaire dans les deux inclusions. Par ailleurs, les liquides présentent une teneur en silicium relativement élevée : ~ 5 pds% SiO<sub>2</sub>. Les inclusions ne contenant (apparemment) pas d'OP avant la chauffe, il est probable que cet enrichissement en silicium résulte de la fusion de l'olivine hôte aux parois des inclusions. En effet, les inclusions analysées ont été surchauffées d'environ 230°C après leur homogénéisation. La composition des liquides a donc été recalculée en considérant que la totalité du silicium analysé provenait du cristal hôte (Tableau 27B). Cependant, les compositions recalculées montrent des teneurs en FeO et MgO respectivement supérieures (d'environ 12 pds%) et inférieures (d'environ 8 pds%) à celles des stanfieldites non chauffées. Ceci suggère un fractionnement du fer et du magnésium lors de la fusion de l'olivine hôte et/ou que les inclusions contenaient une ou plusieurs phases accessoires avant l'expérience (qui n'avaient pu être observées en raison de leur taille réduite).

**Tableau 27.** (A) Compositions moyennes de deux inclusions de stanfieldite (Stf) après homogénéisation par chauffage puis trempe. (B) Compositions recalculées en considérant que la totalité du silicium mesuré en A provient d'une contamination par l'olivine hôte. Stf1, qui correspond à l'inclusion présentée en figure 69-1a, a décrépité en cours d'expérience. Le nombre d'analyses est indiqué entre parenthèses. ild - inférieur à la limite de détection.

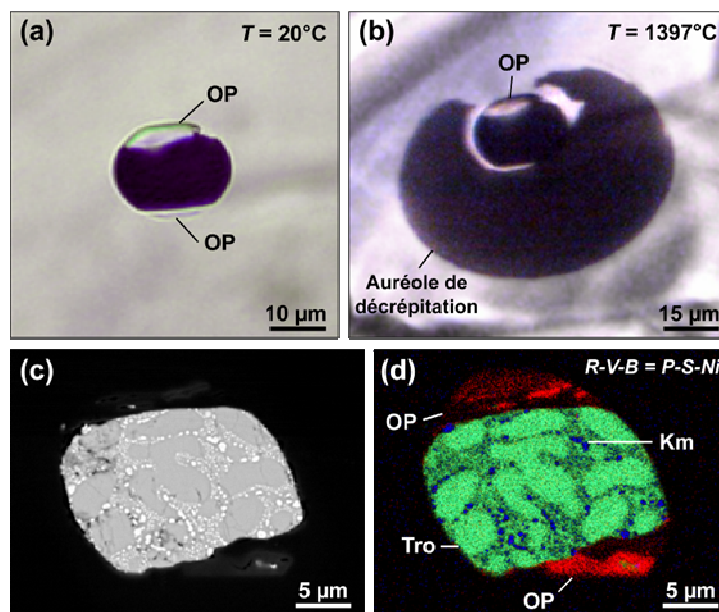
	A		B	
	Composition chimique (pds%)			
	Stf1 (3)	Stf2 (2)	Stf1	Stf2
SiO <sub>2</sub>	5.35	4.71	0.00	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	0.09	0.13	0.10
FeO	13.72	15.20	14.07	15.70
MnO	0.48	0.44	0.53	0.47
MgO	16.75	16.12	12.05	11.98
CaO	22.72	23.44	26.16	26.51
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	ild	0.14	ild
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	44.06	44.57	50.74	50.42
<b>Total</b>	<b>103.31</b>	<b>104.56</b>	<b>103.81</b>	<b>105.16</b>

	Proportions atomiques (O = 24)			
	Stf1	Stf2	Stf1	Stf2
Si	0.78	0.68	0.00	0.00
Al	0.02	0.01	0.02	0.02
Fe	1.67	1.84	1.70	1.89
Mn	0.00	0.05	0.06	0.06
Mg	3.62	3.47	2.60	2.57
Ca	3.53	3.62	4.05	4.09
Cr	0.01	ild	0.02	ild
P	5.41	5.45	6.21	6.14
<b>Mg+Fe+Mn</b>	<b>5.29</b>	<b>5.36</b>	<b>4.36</b>	<b>4.51</b>
<b>Métal/P</b>	<b>1.78</b>	<b>1.78</b>	<b>1.36</b>	<b>1.40</b>

Ti, Na et Ni ont également été analysés mais leur teneur est inférieure à la limite de détection.

Vingt-deux inclusions à métal-sulfure et OP piégées dans un même cristal d'olivine ont été chauffées jusqu'à une température de 1480°C. Cinq de ces inclusions sont notamment présentées en figure 66. L'observation de la texture du métal et du sulfure après la trempe suggère que les deux phases ont été homogénéisées lors de la chauffe (Figure 77). En revanche, l'homogénéisation du liquide métallo-sulfuré et du liquide silico-phosphaté cristallisant l'OP n'a jamais été observée avant la décrépitation des inclusions, qui a débuté à partir de 1390°C.

Deux OP trempées ont été analysée à la microsonde électronique. Néanmoins, la cavité qui les contenait ayant décrépité, aucune analyse convenable (avec un total d'oxydes égal à 100% et/ou sans contamination de l'olivine hôte, du métal et du sulfure) n'a pu être obtenue.



**Figure 77.** Homogénéisation expérimentale d'une inclusion à métal-sulfure et olivine phosphorée piégée dans un cristal d'olivine de la pallasite Brahin. (a) et (b) Photographies en lumière transmise de l'inclusion avant la chauffe (a) et après décrépitation à haute température (b). (c) et (d) Image MEB en électrons rétro-diffusés de l'inclusion trempée (c) et cartographie élémentaire correspondante (d). L'assemblage à métal-sulfure présente une texture de trempe caractéristique. La forme irrégulière des oreilles résulte de la décrépitation de la cavité. La distribution inégale du phosphore au sein de l'olivine phosphorée provient probablement d'une précipitation d'olivine et de farringtonite. Tro - Troilite ; Km - Kamacite ; OP - Olivine phosphorée.

Dans le but de tester le processus de migration transcristalline des inclusions à métal-sulfure dans les olivines de Brahin, cinq inclusions métalliques dépourvues d'OP réparties dans deux cristaux ont été chauffées. En négligeant le nickel (< 5 pds%), la composition des

inclusions se limite au système binaire Fe-FeS, avec un eutectique à 988°C (Kullerud et Yoder, 1959).

Les deux expériences ont été effectuées dans la platine Vernadsky et sous atmosphère réductrice d'hélium. Lors de la première expérience (M1, tableau 28), la température a été augmentée rapidement : environ 40°C toutes les deux minutes. Lors de la seconde expérience (M2, tableau 28), les inclusions ont d'abord été chauffées d'environ 30°C toutes les 5 minutes jusqu'à 600°C, puis d'environ 25°C toutes les 24 h jusqu'à la température finale. Quel que soit le protocole de chauffe, les inclusions ont systématiquement décrépité avant que la température eutectique du remplissage ne soit atteinte. Le processus de migration n'a donc pu être testé.

**Tableau 28.** Température  $T$  de décrépitation des inclusions à métal-sulfure lors des chauffes expérimentales (erreur maximum  $\delta = 5^\circ\text{C}$ ). La longueur et la largeur des inclusions, respectivement  $L$  et  $l$ , sont également données ( $\delta = 0.1 \mu\text{m}$ ).

Expérience	Inclusion	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )
M1	IV1	32.4	23.4	734
	IV2	59.8	40.5	615
M2	IV1	36.8	35.8	648
	IV2	54.4	38.5	607
	IV3	26.2	22.3	699

Il est possible que la décrépitation des inclusions lors de la chauffe soit due à la dilatation trop importante du remplissage des cavités comparée à celle de l'olivine hôte. En effet, le coefficient d'expansion thermique de la troïlite à 1 atm est de  $14.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  entre 100 et 300°C et de  $7.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  entre 300 et 600°C (Tenailleau et al., 2005), soit de 3 à 5 fois supérieur à celui d'un liquide basaltique ( $26.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à 750°C, Ryan et Sammis, 1981) et de 7 à 14 fois supérieur à celui de l'olivine ( $9.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre 30 et 900°C, Suzuki, 1975). Néanmoins, si les inclusions avaient été piégées à basse pression, l'homogénéisation aurait dû se produire lors de la chauffe (même en cas de dilatation importante du contenu des cavités). D'autre part, une contraction importante du contenu des inclusions lors du refroidissement naturel aurait engendré la formation d'une bulle de retrait dans les cavités et/ou un décollement du contenu des inclusions de la paroi des cavités. Or aucune bulle n'a été observée dans les inclusions à métal-sulfure. La décrépitation des cavités avant leur homogénéisation suggère ainsi que le piégeage des inclusions a eu lieu à haute pression. En effet, il est possible que les inclusions à métal-sulfure (et donc aussi les inclusions de

chromite) aient été piégées lorsque l'assemblage dunitique de la pallasite Brahin était encore enfoui à une certaine profondeur dans le corps parent de la météorite.

En ce qui concerne les inclusions métalliques à oreilles, il est possible que la surpression générée par la chauffe ait été partiellement accommodée par l'OP, empêchant ainsi la décrépitation des cavités avant l'homogénéisation du métal et du sulfure. L'homogénéisation totale du métal, du sulfure et de l'OP est néanmoins difficilement envisageable, même à haute pression (l'olivine étant insoluble dans le métal et le sulfure).

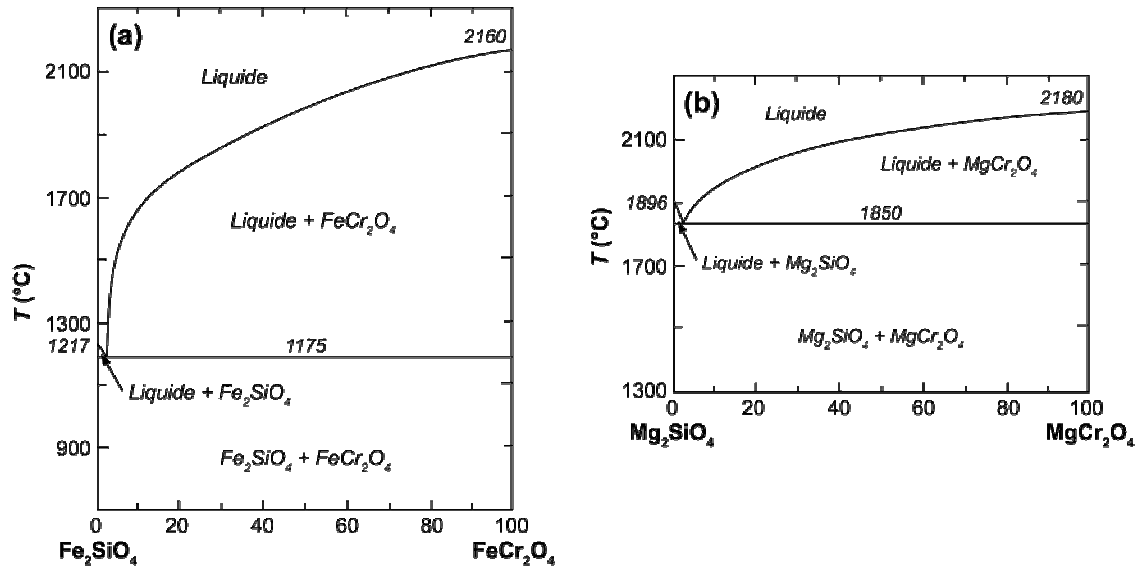
Enfin, la persistance de la bulle de gaz dans une des inclusions de stanfieldite chauffées suggère que le piégeage des inclusions isolées s'est également effectué à haute pression. La température d'homogénéisation obtenue pour les deux autres inclusions de stanfieldite (voire même la température de 1460°C à laquelle l'inclusion non homogénéisée à été chauffée) est donc une estimation minimale de la température de piégeage du liquide.

### 6.7.2. Formation des inclusions secondaires

#### ▪ *Modèle de formation numéro 1*

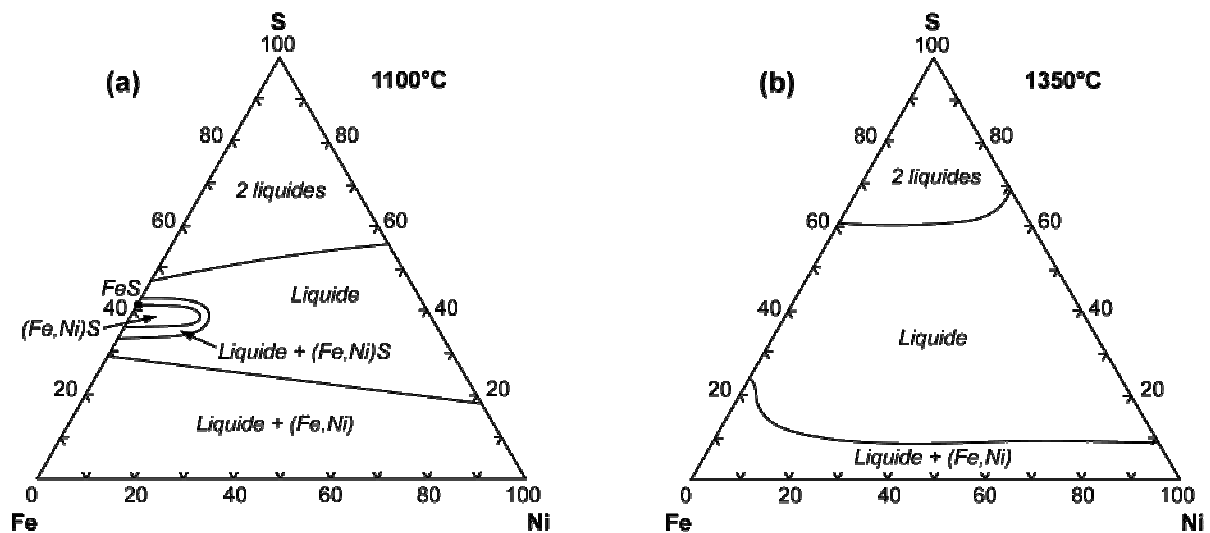
La minéralogie des inclusions secondaires piégées dans les olivines de Brahin reproduit la paragenèse de la pallasite (l'olivine n'est pas exprimée dans les cavités mais elle a permis la cicatrisation des plans de fracture). Un premier modèle pour la formation de ces inclusions consiste donc à considérer que les fractures ont été infiltrées par un (des) liquide(s) issu(s) de la fusion totale d'une portion de l'assemblage pallasitique.

La chromite est la phase piégée présentant le point de fusion le plus élevé : 2160°C pour le pôle  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (chromite *s.s.*), 2180°C pour le pôle  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  (picrochromite). Les diagrammes de phase des systèmes binaires  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  et  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  entre 500 et 2300°C à 1 atm montrent respectivement qu'à l'état liquide, la chromite est miscible avec la fayalite (Berezhnoi et Krivileva, 1985) et que la picrochromite est miscible avec la forstérite (Keith, 1954) (Figure 78). Le système  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  semble être le plus approprié pour caractériser les liquides étudiés. En effet, les olivines de Brahin sont très magnésiennes :  $\text{Fo}_{88-89}$ . Les chromites sont riches en fer :  $\text{Fe}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Cr}_2\text{O}_4$ . Néanmoins, l'écart entre la température de fusion du pôle  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  et celle du pôle  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  est uniquement de 20°C.



**Figure 78.** Diagrammes de phase à 1 atm des systèmes binaires (a)  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$  et (b)  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgCr}_2\text{O}_4$ . (a) Figure modifiée d'après Bereznoi et Krivileva (1985). (b) Section construite à partir du diagramme de phase du système ternaire  $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  d'après Keith (1954).

Les expériences d'homogénéisation des inclusions métalliques à oreilles réalisées dans cette étude ont montré que la kamacite, la taénite, et la troïlite sont miscibles en phase liquide (c.f. section 6.7.1), en accord avec les diagrammes de phase du système ternaire Fe-Ni-S entre 1100 et 1350°C à 1 atm (Figure 79). En revanche, le liquide silico-phosphaté à partir duquel l'OP a cristallisé n'est (apparemment) pas miscible avec l'assemblage à métal-sulfure fondu.

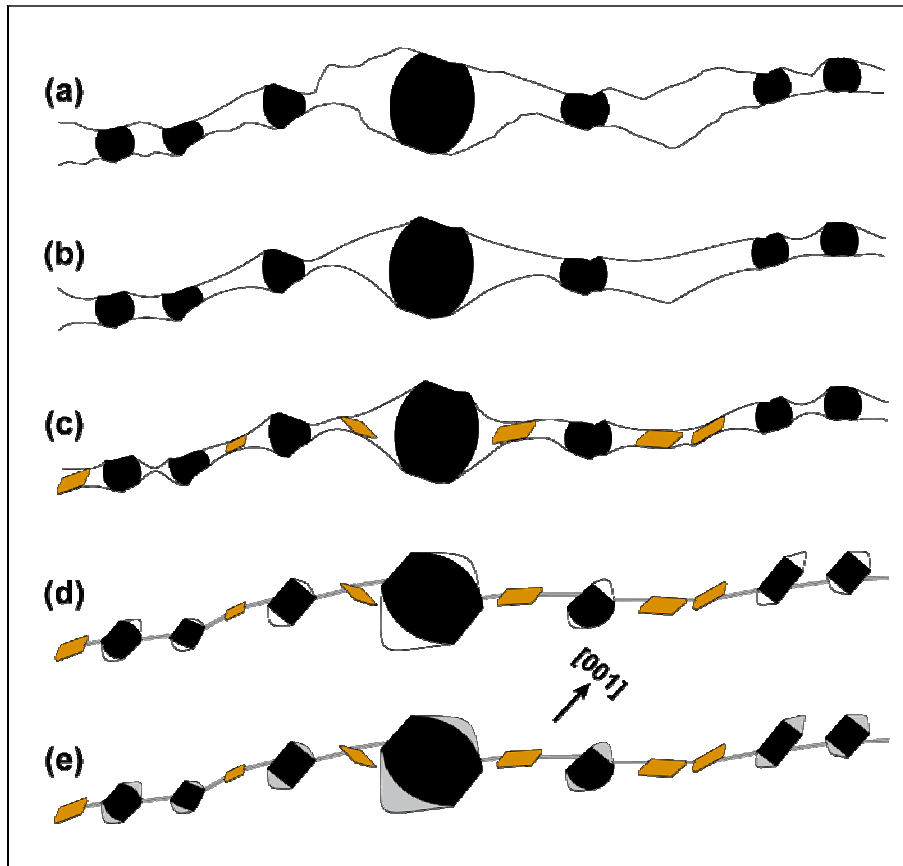


**Figure 79.** Diagrammes de phase du système ternaire Fe-Ni-S à (a) 1100°C et (b) 1300°C, 1 atm. Figures modifiées d'après (a) Kullerud (1963) et (b) Waldner et Pelton (2004).

Ainsi, dans l'hypothèse de la fusion totale d'une portion de la pallasite Brahin, au minimum deux liquides magmatiques immiscibles ont été impliqués dans la formation des inclusions secondaires : un liquide silicaté cristallisant de la chromite, de l'olivine sans phosphore et de l'OP, et un liquide métallo-sulfuré cristallisant de la kamacite, de la taénite et de la troïlite. La composition modale quasi constante des inclusions métalliques suggère que les fractures ont été remplies par une émulsion fine des deux liquides. D'autre part, la composition identique des deux OP entourant chacune des inclusions à métal-sulfure semble indiquer une homogénéité chimique à l'échelle de l'inclusion.

La pallasite Brahin contient très peu de chromite : 0.8 vol%. Ceci implique que le liquide silicaté était proche du pôle forstérite dans le système binaire forstérite - microchromite (Figure 78) et donc que la température de l'émulsion était supérieure à 1900°C. L'olivine est la première phase à cristalliser lors du refroidissement (Figure 80). Sa croissance entraîne progressivement la cicatrisation des fractures ainsi qu'un enrichissement du liquide silicaté en phosphore, cet élément étant très incompatible dans l'olivine ( $D_{ol/liq}^P = 0.1$ , Brunet et Chazot, 2001). La chromite commence à cristalliser à la température eutectique du système ( $\approx 1850^\circ\text{C}$ ), accentuant ainsi l'enrichissement en phosphore du liquide silicaté résiduel. Enfin, la cicatrisation des plans de fracture s'achève par la cristallisation d'OP à partir du liquide silicaté riche en phosphore, suivie par la cristallisation des assemblages à métal-sulfure à une température proche de 1000°C.

L'équilibrage textural des inclusions a probablement eu lieu avant la cristallisation de l'OP. En effet, le phosphore est très peu mobile dans l'olivine, ce qui implique que l'orientation des oreilles le long de la direction cristallographique [001] de l'olivine hôte s'est effectuée lorsque l'OP était encore à l'état liquide.



**Figure 80.** Formation des inclusions secondaires à partir d'un film mixte formé d'un liquide silicaté (blanc) et d'un liquide métallo-sulfuré (noir). (a) Infiltration d'une émulsion fine des deux liquides dans les fractures ( $T > 1900^{\circ}\text{C}$ ). (b) Début de cristallisation de l'olivine : cicatrisation des fractures et enrichissement du liquide silicaté en phosphore ( $T \sim 1900^{\circ}\text{C}$ ). (c) Début de cristallisation de la chromite (orange) : l'enrichissement du liquide silicaté en phosphore s'accroît ( $T \sim 1850^{\circ}\text{C}$ ). (d) Equilibrage textural selon l'axe cristallographique [001] de l'olivine hôte. (e) Cristallisation de l'olivine phosphorée (gris) à partir du liquide silicaté riche en phosphore, suivie de la cristallisation des assemblages à métal-sulfure ( $T \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ).

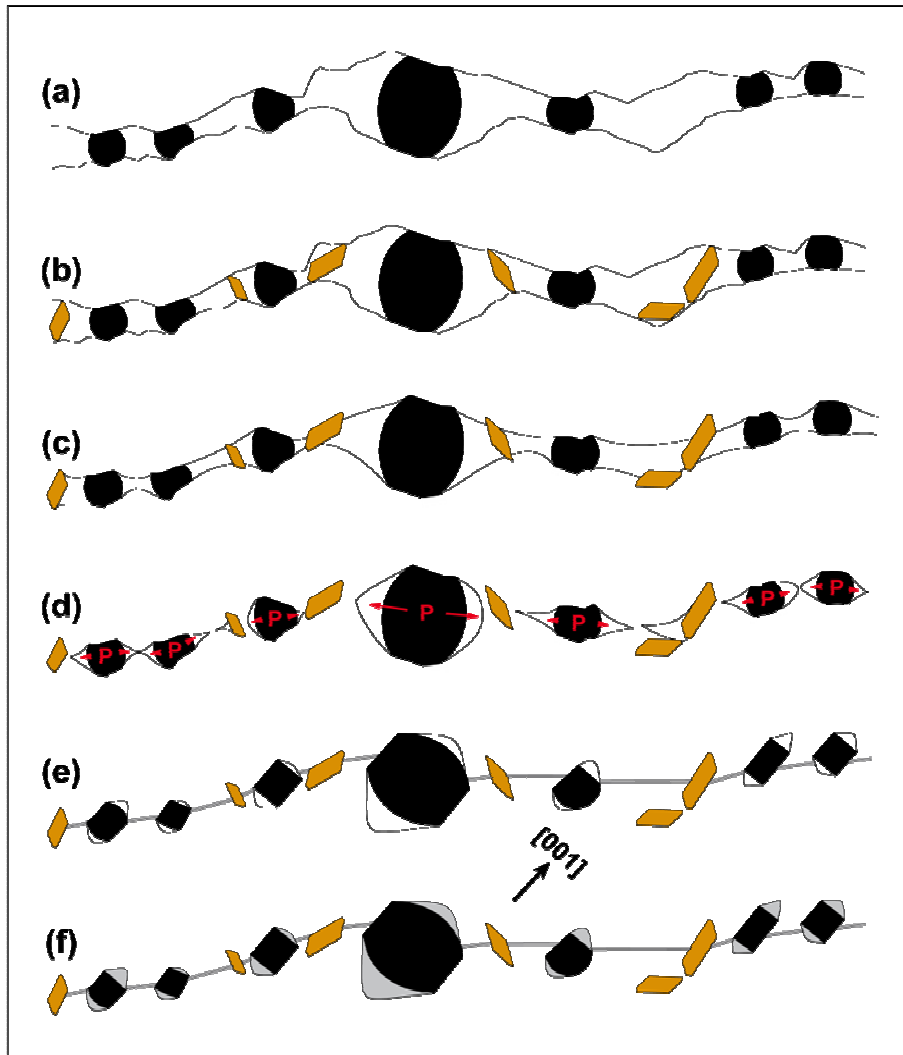
Bien que le modèle présenté ci-dessus permette de rendre compte de la formation des inclusions secondaires, il possède deux limitations majeures. D'une part, il n'explique pas pourquoi les OP ont uniquement été observées autour des assemblages à métal-sulfure. En effet, dans le cas d'une cristallisation des OP à partir d'un liquide dispersé dans le plan de fracture, on s'attend à observer des oreilles autour des inclusions de chromite ainsi que des inclusions exclusivement constituées d'OP. D'autre part, le liquide silicaté infiltré dans les fractures est supposé avoir cristallisé un volume d'olivine largement supérieur à celui de la chromite. Les plans d'inclusions contenant majoritairement de la chromite (parfois 100%, figure 64b, c), cela suggère donc qu'un volume très important d'olivine a cristallisé. Or la seule cicatrisation des fractures ne permet pas de rendre compte d'un tel volume.

▪ **Modèle de formation numéro 2**

Un second modèle (plus probable) pour la formation des inclusions secondaires consiste à considérer que les fractures ont été infiltrées par un liquide chromitique et un liquide métallo-sulfuré riche en phosphore ; la température élevée de l'émulsion ( $> 2100^{\circ}\text{C}$ ) entraînant la fusion partielle de l'olivine hôte aux parois des fractures. Dans ce modèle, la chromite est la première phase à cristalliser lors du refroidissement (Figure 81), en accord avec les proportions élevées d'inclusions de chromite dans les plans. A la température eutectique ( $\approx 1850^{\circ}\text{C}$ ), l'olivine commence à cristalliser et à cicatrifier les plans de fracture. Dans les derniers stades de la cicatrisation, le phosphore en solution dans le liquide métallo-sulfuré se démixe, puis est incorporé dans les poches de liquide silicaté situées autour des gouttelettes de métal-sulfure. L'OP cristallise à partir du liquide silicaté enrichi en phosphore. La cicatrisation des fractures se termine par la cristallisation du liquide métallo-sulfuré ( $T \approx 1000^{\circ}\text{C}$ ).

Ainsi, en supposant que la démixtion du phosphore s'est effectuée après que les poches de liquide silicaté entourant les gouttelettes de métal-sulfure ont été isolées des chromites (Figure 81d), ce modèle explique pourquoi seules les inclusions à métal-sulfure contiennent de l'OP. La cicatrice enrichie en phosphore marquant les anciens plans de fractures (Figure 68) peut alors être interprétée comme une contamination de l'ultime film d'olivine cicatrisante par le liquide silicaté enrichi en phosphore.

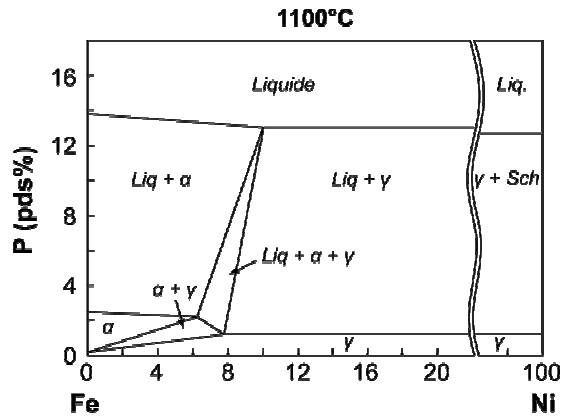




**Figure 81.** Formation des inclusions secondaires à partir d'un film mixte formé d'un liquide chromitique (blanc) et d'un liquide métallo-sulfuré riche en phosphore (noir). (a) Infiltration d'une émulsion fine des deux liquides dans les fractures, accompagnée d'une fusion partielle de l'olivine hôte aux parois des fractures ( $T > 2100^{\circ}\text{C}$ ). (b) Début de cristallisation de la chromite (orange) ( $T \sim 2100^{\circ}\text{C}$ ). (c) Début de cristallisation de l'olivine : cicatrisation des fractures ( $T \sim 1850^{\circ}\text{C}$ ). (d) Démixtion du phosphore dissous dans le liquide métallo-sulfuré, suivie de son incorporation dans les poches de liquide silicaté situées autour des gouttelettes de métal-sulfure. (e) Equilibrage textural selon l'axe cristallographique [001] de l'olivine hôte (il est possible que l'équilibrage ait eu lieu avant l'étape d). (f) Cristallisation de l'olivine phosphorée (gris) à partir du liquide silicaté enrichi en phosphore, puis cristallisation des assemblages à métal-sulfure ( $T \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ).

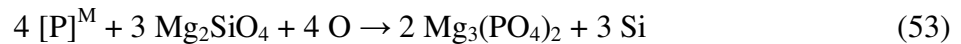
Les OP présentent des concentrations élevées en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ce qui suggère que la quantité de phosphore en solution dans le liquide métallo-sulfuré était relativement importante. Or le diagramme de phase du système ternaire Fe-Ni-P à  $1350^{\circ}\text{C}$ , 1 atm indique que des teneurs en phosphore supérieures à 14 pds% peuvent être dissoutes dans un alliage de fer et de nickel fondu (Figure 82, Doan et Goldstein, 1970). De plus, la présence de schreibersite  $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$  dans certaines inclusions à métal-sulfure est en accord avec des concentrations élevées en phosphore. Néanmoins, il est difficile d'expliquer pourquoi dans ces inclusions, une partie du

phosphore est restée dissoute dans le liquide métallo-sulfuré et à nucléé un cristal de schreibersite plutôt que de s'exsoler du liquide.

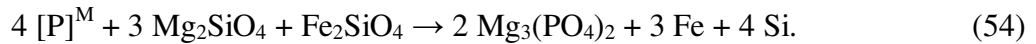


**Figure 82.** Diagramme de phase du système ternaire Fe-Ni-P à 1100°C, 1 atm.  $\alpha$  -  $\alpha$ -(Fe,Ni) (kamacite) ;  $\gamma$  -  $\gamma$ -(Fe,Ni) (taénite) ; Sch -  $(Fe,Ni)_3P$  (schreibersite). Figure modifiée d'après Doan et Goldstein (1970).

Deux réactions de phosphatation du liquide silicaté (de composition olivine) à partir du phosphore dissous dans le liquide métal-sulfure(-phosphure) sont envisageables. La première est :



où  $[P]^M$  correspondent au phosphore en solution dans le liquide métallo-sulfuré, la seconde est :



Les réactions (53) et (54) impliquent la formation de silicium à l'état réduit. Or six des vingt-deux troïlites analysées contiennent du silicium (de 0.12 à 0.54 pds% Si ; par exemple, inclusions I1, plan 1 et I2, plan 4, tableau 23). D'autre part, il semble que certaines inclusions à métal-sulfure contiennent des billes de silicium métallique (Figure 67a, b). Par conséquent, l'incorporation de silicium au liquide métallo-sulfuré ne semble pas être un frein à la réalisation des réactions (53) et (54).

La réaction (53) implique l'incorporation d'oxygène au liquide silicaté. Il est envisageable que cet oxygène ait été fourni par le liquide métallo-sulfuré. En effet, la totalité des kamacites et des taénites analysées contiennent de l'oxygène (de 0.16 à 0.50 pds% O, tableau 23 ; les deux analyses à 5 pds% d'oxygène n'étant pas considérées comme valides au vu des totaux d'éléments), qui correspond potentiellement à l'oxygène non consommé par la réaction. L'oxydation du phosphore par l'oxygène telle qu'elle est décrite par la réaction (53) nécessite autant d'atomes d'oxygène que de phosphore. Les teneurs élevées en phosphore des

OP suggèrent ainsi que la quantité d'oxygène en solution dans le liquide métallo-sulfuré était relativement importante. Or dissoudre une quantité élevée d'oxygène dans un tel liquide est difficilement envisageable.

La réaction (54) semble donc plus appropriée pour décrire la formation des OP. Notamment, elle implique la consommation de l'oxygène disponible dans le liquide silicaté. En revanche, elle impose que les OP aient un Mg# inférieur à celui de leurs olivines hôtes. Or la teneur en forstérite des OP ( $Fe_{87-90}$ ) est très proche de celle des olivines hôtes ( $Fe_{88-89}$ ). Une explication possible est que les teneurs en magnésium et en fer des OP et de leurs olivines hôtes se soient rapidement rééquilibrées suite à la formation des OP, les échanges Fe-Mg entre les deux olivines étant favorisés par les hautes températures impliquées dans le modèle.

### 6.7.3. Formation des inclusions pseudo-primaires à stanfieldite

Considérons dans un premier temps que les inclusions à stanfieldite (et OP) sont secondaires, c'est-à-dire qu'elles ont été formées suite à la cicatrisation de plans de fracture par un ou plusieurs liquides magmatiques. Le diagramme de phase du système binaire  $Mg_3(PO_4)_2$ - $Mg_2SiO_4$  (Figure 75) indique une solubilité entre la farringtonite et l'olivine à l'état fondu. Il est plausible que l'olivine soit miscible avec la stanfieldite à l'état fondu comme elle l'est avec la farringtonite, donc que les fractures ont été infiltrées par un liquide silico-phosphaté unique ( $T > 1200^\circ C$ , c.f. section 6.7.1). Le refroidissement du liquide entraîne dans un premier temps la cristallisation progressive d'une olivine exempte de phosphore et donc la cicatrisation des plans de fracture. Dans un second temps, le refroidissement provoque la démixtion d'un liquide phosphaté à partir du liquide silico-phosphaté. Le liquide silicaté résiduel continue à cristalliser de l'olivine, poursuivant ainsi le processus de cicatrisation ; le liquide phosphaté cristallise quant à lui de la stanfieldite et éventuellement de l'OP, formant ainsi les inclusions pseudo-primaires. Les cicatrices enrichies en phosphore situées entre les inclusions (Figure 71) peuvent alors être interprétées comme une contamination de l'ultime film d'olivine cicatrisante par le liquide phosphaté.

Le modèle présenté ci-dessus possède une limitation sévère ; il est en effet difficile de justifier que la démixtion du liquide silico-phosphaté a pu former des inclusions aussi éloignées les unes des autres. Par conséquent, il semble plus probable que les fractures aient

été infiltrées par un liquide silicaté (typiquement de l'olivine fondue) dans lequel étaient dispersées des gouttelettes de liquide phosphaté immiscibles. Des inclusions se seraient alors formées là où les gouttelettes de liquide phosphaté se sont trouvées transportées dans les fractures. L'infiltration d'un film mixte justifie également que certaines inclusions contiennent uniquement de la stanfieldite alors que d'autres contiennent de la stanfieldite et de l'OP. En effet, il est possible que les gouttelettes infiltrées aient eu des compositions différentes (ce qui est difficilement envisageable dans le cas où les gouttelettes se seraient formées par démixtion à partir d'un liquide silico-phosphaté homogène).

Considérons maintenant que les inclusions sont primaires, c'est-à-dire qu'elles ont été piégées lors de la croissance de leurs olivines hôtes. En supposant que la croissance des cristaux d'olivine s'est effectuée dans un liquide silico-phosphaté homogène, le piégeage de ce liquide ne permet pas d'expliquer l'hétérogénéité minéralogique des inclusions. Cette hétérogénéité suggère donc que la croissance des olivines s'est effectuée dans un fluide biphasé, constitué d'un liquide silicaté homogène et de gouttelettes de liquide phosphaté ayant des compositions différentes. Des inclusions se seraient alors formées là où des gouttelettes de liquide phosphaté ont adhéré à la surface des cristaux. Néanmoins, on s'attend alors à ce que certaines cavités formées à la surface des cristaux aient également été remplies par le liquide silicaté à partir duquel les olivines ont crû. Or seules des inclusions à phosphate dominant ont été identifiées. D'autre part, la présence des cicatrices enrichies en phosphore entre les cavités est difficilement explicable dans l'hypothèse où les inclusions sont primaires.

## **6.8. Origine des inclusions : implications pour le corps parent de la pallasite Brahin**

Nous proposons que les inclusions secondaires d'une part, et pseudo-primaires d'autre part, sont les témoins de deux chocs entre planétésimaux ; ces chocs s'étant produits à des moments différents dans l'histoire de la pallasite Brahin (et/ou de son corps parent).

La minéralogie des inclusions secondaires reproduit la paragenèse de Brahin. Par conséquent, deux hypothèses sont envisageables quant à la nature du choc ayant formé ces inclusions. La première consiste à considérer que le choc a eu lieu alors que l'assemblage métallo-pierreux de Brahin était déjà formé (modèle de formation des inclusions numéro 1, c.f. section 6.7.2) ; auquel cas il est possible que les inclusions secondaires témoignent de la

fragmentation du corps parent de la pallasite Brahin suite à sa rencontre avec un autre corps planétaire. La seconde hypothèse consiste à considérer que les inclusions secondaires témoignent de la rencontre entre un corps dunitique solide et un corps métallique liquide ou de l'invasion du manteau dunitique par le liquide métallique du même corps, à la suite d'un choc disruptif avec un autre corps (modèle de formation des inclusions numéro 2) ; dans ce cas, les inclusions secondaires témoignent du choc ayant formé l'assemblage minéralogique actuel de la pallasite Brahin (et/ou de son corps parent).

Les inclusions pseudo-secondaires ne contiennent pas de métal alors que l'eutectique Fe-FeS fond à plus basse température que la stanfieldite et l'olivine. Ceci suggère que la partie métallique (du corps parent) de la pallasite Brahin n'était pas encore présente lorsque les inclusions isolées se sont formées, et donc que ces dernières sont antérieures aux inclusions secondaires. Par ailleurs, le fait que les inclusions isolées intersectées par des plans d'inclusions secondaires soient systématiquement altérées, comme semble en témoigner leur remplissage opaque (c.f. sections 6.3.2 et 6.4), est une indication supplémentaire de l'antériorité des inclusions phosphatées sur les inclusions à métal-sulfure et chromite.

Dans l'hypothèse où les inclusions phosphatées sont secondaires, leur formation implique un événement unique, à savoir la fracturation et la fusion partielle (lors d'un choc) d'un assemblage dunitique dans lequel des cristaux de phosphate(s) étaient dispersés. Ce scénario est essentiellement supporté par la présence des cicatrices enrichies en phosphore traversant la majorité des inclusions. Néanmoins, la présence des cicatrices est également compatible avec l'hypothèse selon laquelle les inclusions phosphatées sont primaires. En effet, certaines cavités ne sont traversées par aucune cicatrice et certaines cicatrices ne traversent apparemment aucune cavité (Figure 71). Il est donc possible que les cicatrices et les fractures qui en sont à l'origine se soient formées lors d'un événement de fracturation postérieur à la formation des inclusions phosphatées. Auquel cas, la formation des inclusions isolées et des cicatrices associées implique deux familles d'événements : la croissance d'olivine et de phosphate cumulatifs dans un océan magmatique silico-phosphaté, puis, plus tard mais avant le choc ayant formé les inclusions à métal-sulfure et chromite, un choc engendrant la fracturation et la fusion partielle du cumulat. Par ailleurs, la difficulté avec l'hypothèse d'un événement unique est la rareté des inclusions phosphatées, leur texture, et la présence d'une bulle de gaz dans les cavités. En effet, dans l'hypothèse où les inclusions à stanfieldite sont secondaires, on s'attend à observer de nombreuses inclusions réparties dans

des plans et dont l'espacement est proportionnel à leur taille (c.f. distribution des inclusions secondaires dans les olivines de Brahin en figure 64 et dans les olivines mantelliques terrestres en annexe 1).

**6.9. Article *Olivine - hosted melt inclusions in Brahin pallasite: Parent-body formation and grandparent-body differentiation, caught in the act* (en cours de soumission)**

## **Olivine-hosted melt inclusions in Brahin pallasite: Parent-body formation and grandparent-body differentiation, caught in the act**

Yann Sonzogni<sup>1-3</sup>, Bertrand Devouard<sup>1-3</sup>, Ariel Provost<sup>1-3</sup> & Jean-Luc Devidal<sup>1-3</sup>

<sup>1</sup>Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63038 Clermont-Ferrand. <sup>2</sup>CNRS, UMR 6524, F-63038 Clermont-Ferrand. <sup>3</sup>IRD, M 163, F-63038 Clermont-Ferrand.

Pallasites are among the most enigmatic of differentiated meteorites. They consist of roughly equal volumes of olivine (Mg-Fe orthosilicate) and Fe-Ni metal, with minor troilite (Fe sulphide), Fe chromite, schreibersite (Fe-Ni phosphide) and various phosphates. Textural relationships make clear that the metal and some of the minor phases were molten when the pallasitic structure was formed, but the origin of the different phases, the reason for their coexistence, and the sequence of events before Earth encounter are highly controversial due to a number of physicochemical paradoxes<sup>0</sup>. We focussed on once-melted inclusions in olivines from the main-group<sup>1</sup> Brahin pallasite. Inclusion arrays witness the invasion of relatively cold, texturally equilibrated dunite (olivine with minor phosphate) by an overheated mixture of chromite and metal-sulphide melts, i.e., pallasite formation. Isolated phosphate-rich inclusions witness the prior growth of olivine crystals and deformation events anterior to metal irruption. Record-breaking phosphoran olivine (up to 35 wt% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), present in inclusions of both types, stems from molten olivine-liquid metal reaction in inclusion arrays and from unmixing of a phosphate-olivine melt in isolated inclusions. The parent bodies of main-group pallasites and IIIAB irons may be distinct but plausibly result from the same hit-and-run collision of two planet-sized, chemically different grandparent bodies.

Decisive genetic information may often be extracted from minute melts preserved as solidified inclusions within minerals<sup>2-5</sup>. We scrutinized olivine crystals from the Brahin pallasite (see Methods) and identified two different families of inclusions. The first consists in two-dimensional arrays of abundant chromite inclusions and metal-sulphide assemblies, the second in isolated phosphate-rich inclusions with a gas bubble. Both types are relatively abundant and usually coexist within the same grain.

In numerous olivine crystals inclusion arrays densely delineate a planar or gently curved surface (Fig. 1). Several such surfaces may appear in a given crystal, and polished sections comprising several olivine grains reveal that inclusion-decorated surfaces can cross adjacent crystals. Inclusions are transparent Fe chromites (CI) and opaque metal-sulphide blebs (MSI) in variable proportions (10-100 vol% CI), forming one or several CI- and MSI-bearing areas. Composite chromite + metal-sulphide inclusions are present but rare, and always located at a boundary between CI and MSI areas.

Chromite inclusions are irregularly spaced and show a variety of sizes (5-100  $\mu\text{m}$ ) and shapes (spherical, elongated, concave, faceted, etc.); some display an interrupted process of separation (Supplementary Fig. 1). Twenty-six CI from 6 inclusion arrays were submitted to electron microprobe analysis (EMPA) and electron backscattering diffraction (EBSD). All are single-phased and monocrystalline, with little chemical variation across an inclusion array and from one to the other:  $(\text{Fe,Mg,Mn})(\text{Cr,Al})\text{O}_4$  with  $\text{Mg\#} = \text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}) = 0.16\text{-}0.21$ ,  $\text{Mn\#} \approx 0.02$  and  $\text{Al}/(\text{Cr}+\text{Al}) = 0.02\text{-}0.03$  (Supplementary Table 1).

Spaced with fair regularity, metal-sulphide inclusions form alignments and chevrons (Fig. 1a) reminiscent of fluid-and-melt inclusion arrays in olivines from Earth mantle xenoliths (Supplementary Fig. 2). Generally smaller than 5  $\mu\text{m}$  though some exceed 50  $\mu\text{m}$ , most MSI display an equilibrated shape (truncated rectangles and squares, in planform), the rest being subspherical. Their long axis is oriented along the [001] direction of the host olivine, whatever the orientation of the inclusion-decorated surface. The main phases are troilite and kamacite and/or taenite (the Ni-poor and Ni-rich low- $T$  phases for Fe-Ni metal), with troilite occupying 60-100% of the planform area. Twenty-five MSI from 10 inclusion arrays were submitted to EMPA (Supplementary Table 2): kamacite is fairly homogeneous (4.0-4.6 wt% Ni), troilite varies slightly (34.9-37.8 wt% S) and taenite much more (9.5-50.3 wt% Ni in a same array). Another few oddities include the presence of some oxygen in all analysed kamacites and taenites (0.16-0.50 wt% in most instances, possibly 5 wt% in two



taenite crystals) and of some silicon (0.12-0.54 wt%) in 6 troilites (out of 22). Many MSI also display volumetrically significant phosphoran olivine and/or tiny (sub- $\mu\text{m}$ ) droplets of accessory phases: merrillite (Ca orthophosphate), schreibersite, daubreelite (Cr-Fe sulphide), Fe chromite and Si metal (Supplementary Table 3). Indistinguishable from normal olivine (NO) on back-scattered electron (BSE) images (Fig. 2a,b, Supplementary Fig. 3a,c), phosphoran olivine (PO) stands out on energy-dispersive spectroscopy (EDS) element maps (Fig. 2c,d, Supplementary Fig. 3b,d) and even, around the largest MSI of a given array, with transmitted-light optical microscopy (Fig. 3), probably due to a higher refraction index. It provides the metal-sulphide bleb with a sort of gremlin ears, two opposite extensions in the [001] direction of the host crystal, with sharp PO-NO boundaries. Applied to 12 PO ears (5 pairs + 2) from 7 inclusion arrays, EBSD produces a single diffraction pattern, with Kikuchi bands only slightly contracted compared with NO: each PO ear is a single crystal with the same crystallographic structure and orientation as its NO host. EMPA (Supplementary Table 4) gives variable  $\text{P}_2\text{O}_5$  contents (5.0-24.7 wt%,  $\text{P}\# = \text{P}/(\text{P}+\text{Si}) = 0.10\text{-}0.48$ ) but a nearly constant Mg# ( $= \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}) = 0.87\text{-}0.90$ ), almost the same as for their hosts (0.880-0.885). Ears from a same pair differ only slightly (by less than 2 wt% P). One ear out of 12, the richest in P, has significant CaO (12.5 wt%). Interestingly, enhanced maps obtained at the electron microprobe show a faint enrichment in P that traces the inclusion-array surfaces between MSI (Fig. 2e,f).

Isolated inclusions are widespread in the studied crystals, of order 100 per grain. In transmitted light most (~90%) are essentially transparent and colourless (Fig. 4.1), except for a gas bubble and few accessory phases (in the form of a tiny bleb at the bubble surface, Fig. 4.1a, or a  $\mu\text{m}$ -sized crystallite, Fig. 4.1b). While some look stocky (Fig. 4.1f), most are more or less elongated in the [001] crystallographic direction of their host (Fig. 4.1a-c,e,g-k). A few are even tubular (Fig. 4.1d,l), but it is not clear whether there is a continuity of shapes with elongated inclusions or if these very thin tubules constitute a separate family. Isolated transparent inclusions (ITI) may be rounded (often with a central bulge, Fig. 4.1a,b,i), show some facets (Fig. 4.1c) or assume a negative-crystal shape. Whereas the greater part is made of a single transparent phase, about one third have at one or both tips a second phase with the same optical aspect as MSI ears but a different shape and varied relative sizes (Fig. 4.1j-l). Bubbles also have varied shapes (from subspherical to faceted) and sizes (0-90 vol%, Fig. 4.1). Twenty-four ITI, including 4 with ear-like tips, were submitted to EBSD and EMPA. The dominant phase is polycrystalline stanfieldite and the second phase monocrystalline PO.

In fact, in one case there are two distinct PO phases at the same inclusion tip (Supplementary Figure 4). Stanfieldite compositions (Supplementary Tables 5, 6) stay close to  $\text{Ca}_{4.2}\text{Mg}_{4.5}\text{Fe}_{0.3}(\text{PO}_4)_6$ . Phosphoran olivine (Supplementary Table 6) is specially but variably rich in P (21.5-32.4 wt%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , P# = 0.43-0.66) while Mg# is nearly constant (0.91-0.93) and slightly yet significantly higher than in their hosts (0.88). One PO out of 5, the richest in P, has significant CaO and  $\text{Na}_2\text{O}$  (7.1 and 2.4 wt%). Chemical mapping was realized in the neighbourhood of 7 ITI, including 3 with PO tips. Enhanced P maps show thin traces slightly enriched in P (Fig. 5). Six inclusions are crossed or reached by such a trace. However, one is not, and on the other hand a few traces touch no inclusion in the whole crystal section ( $\sim 2500 \mu\text{m}^2$ ). Also, traces are often curved or make an elbow in the immediate vicinity of the crossed inclusion.

About 5% of isolated inclusions are opaque, seemingly empty tubules (Fig. 4.2), up to 100- $\mu\text{m}$  long and less than 5- $\mu\text{m}$  wide, with rhomboidal or trapezoidal, faceted sections. SEM observation of 12 tubule sections confirmed that they are hollow, and attempts to detect a possible gas content by Raman and infrared spectroscopy were unsuccessful. The last 5% are opaque and solid. While some are intersected by open fractures (Fig. 4.3c), others are not (Fig. 4.3a,b). However, every isolated inclusion that crosses a CI/MSI-bearing surface is opaque, whereas most other isolated inclusions around are transparent. The only opaque inclusion analysed contains an unidentified, Fe-rich phosphate.

Besides a first inventory by Buseck<sup>6</sup>, olivine-hosted inclusions in pallasites were approached by various authors<sup>7-14</sup>. Aside from sets of thin, crystallographically-oriented tubules with varied fillings<sup>6-8,13</sup>, part of which were convincingly interpreted as exsolution features<sup>14</sup>, inclusions have been somewhat despised and merely described<sup>6-8</sup> or loosely interpreted as the result of late shocks<sup>11,12</sup> (including Earth's encounter<sup>12</sup>). We argue that these are mostly ancient features which tell us much about the formation of pallasites and earlier events.

Inclusion arrays undoubtedly represent healed cracks, a phenomenon amply documented by natural occurrences<sup>15-17</sup>, experimental duplication<sup>18-20</sup> and theoretical modelling<sup>21,22</sup>. Any fluid available at the crystal surface is sucked into the propagating crack; healing begins immediately after, driven by the minimization of interfacial energy and proceeding backwards from the crack front: ideally the fluid film divides into parallel tubes, each tube ovulates into separate inclusions (often termed secondary<sup>2</sup> because their formation

postdates that of their crystal host), and each inclusion matures morphologically. Geometrical details and healing time depend on interfacial properties and the transport characteristics of crystal-host atoms. Meanwhile transport efficiency may decline (with decreasing temperature) and trapped phase(s) crystallize, so textural equilibration may be left interrupted. The textural relationships of inclusion arrays (Fig. 1) make clear that the invading liquid comprised too phases at least, metal-sulphide (Fe and FeS are miscible in the liquid state<sup>23</sup>) and molten chromite (or a chromite-rich liquid). Molten chromite and metal are essentially immiscible while chromite and silicate liquids mix well<sup>24,25</sup>. The question is: how much molten olivine could have been present in the liquid film? First, inclusion-array surfaces do not display any inclusion-free area, and inclusion sizes and spacing are of the same order of magnitude in either MSI or CI areas (as is expected for the healing of a foreign-liquid film<sup>21,22</sup>): there is little room for a third, olivine-dominant liquid. Second, CI are single crystals, their textures display no unmixing, and their amiboidal rims show no sign of wall crystallization: each CI was a droplet from the ongoing healing of an almost pure-chromite film piece, and crystallized en masse after the first nucleus appeared (chromite nucleation is specially sluggish compared with crystal growth<sup>26-28</sup>). Such a mixture of molten metal-sulphide and chromite just cannot result from any kind of melting of the pallasite phase assemblage. At near-eutectic temperatures the silicate/chromite liquid would have more than 97 wt% olivine<sup>24,25</sup>, at higher temperatures the proportion would be even worse since Brahin has only ~0.8 vol% chromite<sup>6</sup>. The trapped liquid thus came from outside the olivine aggregate, most probably it was an aliquot of the dominantly metallic liquid that invaded a colder, dunitic mantle creating the present pallasitic assemblage; i.e., inclusion arrays witness the pallasite parent-body formation. Contrary to petrological wisdom, chromite is not a cumulate or residual phase accompanying olivine<sup>6</sup>; it may have formed by cocrystallization with Fe in a IIIAB<sup>29</sup>-related iron core<sup>30-32</sup> yet it was remelted, at least locally, before or during the above pallasitic event. The massive chromite that wraps olivine crystals in certain zones of the Brenham pallasite<sup>32</sup> also seems to have been liquid at time of pallasite formation.

MSI spatial distribution pictures a near perfect achievement of the healing process (Fig. 1a). The overall contour of each inclusion is smooth (Fig. 3c,d) and at times extremely regular (Supplementary Fig. 3b). Within an inclusion the interface between each PO ear and the other phases is rather smooth too, while these partition their space in a more random fashion (with, however, interfaces systematically concave from troilite towards iron and most accessory phases). Such textural relationships are clear evidence that inclusion shape

equilibration could progress significantly but stopped while the inclusion content was still entirely liquid, that at a later time there were but two phases, metallic liquid and crystalline PO, and that phases other than PO crystallized out of the metallic liquid (the concavity of each interface showing the crystallization sequence unless demixing occurred in the liquid state). The systematic association of PO with metal-sulphide (not chromite<sup>32</sup>) is disconcerting. As the trapped material + surrounding host system is essentially isochemical, one cannot invoke some deus ex machina to bring or remove any chemical elements that do not fit the scene: either PO was brought among the intruding liquid, or it was produced by a chemical reaction of trapped liquid with olivine. The former hypothesis is hardly tenable since Mg-rich silicates are almost insoluble in Fe-rich metallic liquid and no PO has yet been reported in iron meteorites. On the other hand, a dozen of phosphate minerals, interpreted as exsolved from residual, S-rich liquid during core differentiation<sup>34</sup>, have been found as inclusions in IIIAB irons, mostly Fe or Fe-dominant phosphates. PO-NO contacts are extremely sharp in MSI like in other natural<sup>6</sup> or man-made<sup>33</sup> occurrences, which along with PO homogeneity and MSI shapes precludes a subsolidus reaction. The trapped metal-sulphide liquid, overheated as is attested by co-intruded, initially molten chromite, was presumably hot enough to melt some olivine, specially along the most reactive [001] direction. Then the two liquids may have reacted through (1)  $2\text{P} + 2\text{SiO}_4^{4-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{PO}_4^{3-} + 2\text{Si} + \text{Fe}$  and/or (2)  $2\text{P} + 8\text{O} + 3\text{Fe} \rightarrow 2\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Fe}^{2+}$ , where ions reside in molten olivine and neutral species in liquid metal-sulphide. This also aided olivine melting because of a low-*T* phosphate-olivine eutectic<sup>35</sup>. Both reactions involve only minor elements that have been found in MSI metal (O), troilite (Si) or accessory phases (P, Si) and so may represent products (Si) or unexpended reagents (P, O). Both reactions also lead to stoichiometric PO as observed (Supplementary Table 4), i.e. fully occupied tetrahedral sites and 1 octahedral vacancy per 2 P atoms. However, reaction (1) raises and (2) reduces Mg# in PO compared with original NO, and Mg cannot substitute for Fe in such reactions since it is almost insoluble in metal-sulphide. The near identity of Mg# in PO ears and host NO might result from reaction (3) =  $\frac{3}{2}(1) + \frac{1}{2}(2)$ , i.e.  $4\text{P} + 4\text{O} + 3\text{SiO}_4^{4-} \rightarrow 4\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Si}$  (which preserves Mg#), however this would call for a well-tuned oxygen fugacity; more probably Mg# was changed (in either direction) but later restored by Mg-Fe exchange between PO and NO (binary Fe-Mg diffusivity is of order  $10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s at 1300°C, more than  $10^3$  times greater than P-Si<sup>36,37</sup>). The same sequence of metal-NO reactions in the liquid state and epitaxial PO crystallisation onto NO crystals is a good candidate for the formation of PO crystals in pallasites<sup>6,32,38</sup>. The general rarity of this accessory phase and its

close association with the chropal region in Brenham<sup>32</sup>, collated with the relative homogeneity of kamacite and associated accessory phases<sup>11</sup>, are an indication that the metal-sulphide liquid that invaded a pre-pallasitic mantle was thermally heterogeneous.

That isolated inclusions crossing CI/MSI-bearing surfaces are opaque (and Fe-rich, in the one tested case) is a first indication that they predate pallasite formation and some were then altered by the intruded fluid. The presence of P-enriched traces crossing or reaching isolated, transparent inclusions (Fig. 5) suggests that they are secondary. In the studied crystals these ITI were not observed to be distributed across any smooth surface (despite a systematic search under the microscope), and Fig. 5d is the only case where two ITI seem in fact related. In view of such dearth of inclusions across a given healed fracture, the intruded fluid must have been of olivine-predominant composition, i.e. molten olivine with few scattered droplets of liquid phosphate. Considering the low Fe-FeS eutectic temperature<sup>23</sup> compared to the solidus of Fo<sub>88</sub> olivine (Supplementary Table 7), 988 vs. ~1750°C at 1 atm, any kind of melting of the pallasite phase assemblage that melt some olivine would melt much more iron and iron sulphide, which are absent from those healed cracks: that fissuring event must have preceded the irruption of metal-sulphide, i.e., it affected the olivine-bearing grandparent body of the Brahin pallasite. On the other hand, evidence that ITI result from crack healing is not overwhelming. Inclusion-trace correspondence is not one-to-one, traces almost systematically bend on approach to an inclusion (Fig. 5) and at least one trace ends at an inclusion rim (Fig. 5a): isolated inclusions may predate those cracks and have deviated them due to the lesser mechanical competency of phosphates, compared with olivine. ITI might still be secondary if formed by solid-state exsolution; however they show none of the usual distribution and texture characteristics<sup>39</sup> like spatial regularity, strict crystallographic control, crystalline lamellae or rods, intergrowths, etc. In fact, most rounded or faceted transparent inclusions resemble silicate-melt inclusions in terrestrial phenocrysts<sup>40</sup> (Fig 4.1), and their gas-filled or shrinkage bubbles are difficult to explain in the context of secondary formation through crack healing or exsolution. We propose that isolated, transparent inclusions are primary, i.e. their content was accidentally trapped during olivine growth, in the course of grandparent-body differentiation. If true they do not constitute aliquots of the mother melt, but demixed phosphate<sup>41</sup> droplets that adhered to the crystal by capillarity<sup>42</sup> and hindered face growth for a while. After trapping, inclusion shape equilibration proceeded with variable efficiency before stopping (in terrestrial phenocrysts too, cogenetic melt inclusions show diverse levels of textural equilibration, for yet unknown reasons). The textural

relationships of the present main phases (stanfieldite, PO and bubble) suggest that they unmixed from an initially homogeneous liquid. Stanfieldite and PO, in particular, divide the cavity in a way that precludes formation of PO by inclusion-NO reaction (Fig. 4.1j-l), so it is in the specific conditions of grandparent-body igneous differentiation that one must seek the reasons for unmixing of a silicate-rich phosphate liquid.

As olivine usually incorporates trace amounts of phosphorus, it is said phosphoran when  $P_2O_5$  approaches or exceeds the wt% level. First discovered as an accessory phase in Springwater<sup>43</sup>, PO was later found in 4 more pallasites<sup>6,32,38</sup> (including Brahin), a Martian meteorite<sup>44</sup> and a carbonaceous-chondrite chondrule<sup>45</sup>. On Earth only 4 natural<sup>46,47</sup> or artefact<sup>48,49</sup> occurrences are known. With a maximum of 32.4 wt%, the  $P_2O_5$  content of NO-hosted PO in Brahin outperforms all previously known occurrences (7.4 wt% in Brenham<sup>32</sup>) and even experimentally-grown<sup>33</sup>, metastable PO (27 wt%). PO compositions (Supplementary Tables 4, 6) confirm<sup>33,46</sup>, within analytical precision, that P-Si substitution conforms to  $2Si_{IV}^{4+} + M_{VI}^{2+} \leftrightarrow 2P_{IV}^{5+} + \square_{VI}$ , where M stands for Mg, Fe or even Ca, and  $\square_{VI}$  for an octahedral vacancy. In the one case where there is significant Na, it is necessary to also invoke  $Si_{IV}^{4+} + M_{VI}^{2+} \leftrightarrow P_{IV}^{5+} + Na_{VI}^{+}$ , the revival of a mechanism<sup>38</sup> initially devised for Li. The chemical formula that encompasses all known PO is thus  $(Mg,Fe,Ca)_{2-\frac{1}{2}(x+y)}Na_y(Si_{1-x}P_x)O_4$  (Fig. 6). The tolerance for Ca and Na in PO when  $P\# \geq 0.5$ , up to 0.3 and 0.1 per formula unit, may be due to lattice contraction around vacancies, opening nearby octahedra. Based on terrestrial occurrences and 1-atm experiments<sup>33,35,50</sup> it has been conjectured that PO is always metastable. This does not fit in, however, with the low cooling rates inferred for pallasitic olivine and especially metal<sup>11</sup>: apparently, pallasitic PO has stayed long enough at high temperatures to revert to (Mg,Fe) phosphate and NO. Whereas forsterite-farringtonite ( $Mg_2SiO_4$ - $Mg_3(PO_4)_2$ ) immiscibility is natural in view of their differing structures, at 600°C and pressures higher than 600 MPa<sup>51</sup> the stable  $Mg_3(PO_4)_2$  phase is chopinite<sup>52</sup>, which like sarcopside  $Fe_3(PO_4)_2$  has an olivine-related structure. An extended miscibility between olivine and chopinite-sarcopside<sup>53</sup> is plausible at lower pressures (Fig. 7) since sarcopside and olivine are stable at ambient pressure. We propose that both PO ears in MSI and PO tips in ITI were produced at such pressures. In a silicate body 600 MPa requires a minimum radius of 700 km, i.e. more than Ceres' and much more than has commonly been assumed for parent bodies. However, this would be consistent with recent theories that envisage hundreds of Moon- to Mars-sized planetary embryos 10-100 Ma after the birth of our Solar System<sup>54</sup>.

## Methods

A small (~10 g) piece from the Brahin sample in the LMV mineralogy collection was crushed and sorted out to extract olivines, and olivine crystals were polished on two opposite faces for observation under the optical microscope. Homogenisation of a few inclusions was performed in a Vernadsky-type heating stage<sup>57,548</sup> with a purified helium flux to prevent oxidation at high temperature and also facilitate quenching at the end of experiments. After observation or homogenisation, each crystal was mounted in epoxy and polished for exposure. Backscattered electron (BSE) imaging was realised with our JEOL 5910 LV scanning electron microscope (SEM), along with rapid chemical analysis and phase identification by energy-dispersive spectroscopy (EDS). Major-element cartography and phase compositions were obtained with our 4-spectrometer Cameca SX100 electron microprobe. Crystallographic orientation of inclusions and characterization of trapped phases were performed with a JEOL PC-driven JEM-5600 SEM equipped with an electron backscattering diffraction system (Nordlys-II EBSD detector) at LGM, Montpellier. Kikuchi band patterns were indexed using the *Oxford Instruments HKL Technology Channel + EBSD indexing* software. Raman spectra of the principal phases were collected in the 200-3500 cm<sup>-1</sup> range with a Renishaw Invia microspectrometer in confocal mode at Ecole Normale Supérieure, Paris.

## References

1. Wahl, W. The pallasite problem. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 177-181 (1965).
2. Scott, E. R. D. Pallasites – Metal composition, classification and relationships with iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 349-360 (1977).
3. Roedder, E., ed. *Fluid Inclusions. Reviews in Mineralogy* **12**, Mineralogical Society of America, Washington, D.C. (1984).
4. De Vivo, B. & Bodnar, R.J., eds. *Melt inclusions in volcanic systems. Methods, applications and problems. Developments in Volcanology vol. 5* (Elsevier, Amsterdam, 2003).
5. Rosso, J.J., ed. *Minerals, inclusions and volcanic processes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **69**, Mineralogical Society of America, Washington, D.C. (2008).
6. Buseck, P.R. Pallasite meteorites – Mineralogy, petrology and geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 711-740 (1977).

7. Dolivo-Dobrovolskaia, G.I., Kolomenskii, V.D., Gavrilova, N.N., Perelygin, V.P. & Stetsenko, S.G. Tracks of heavy cosmic-ray nuclei and structural defects of olivine crystals in pallasites. *Geokhimiia*, Oct., 1476-1484 (1976).
8. Scott, E.R.D. Formation of olivine-metal textures in pallasite meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 693-710 (1977).
9. Kolomenskii, V.D., Chupina, L.Yu., Lavrentev, Yu.G., Ivanova, G.M. & Pospelova, L.N. On inclusions in olivine from the Bragin pallasite. *Meteoritika* **37**, 140-143 (1978).
10. Kolomenskii, V.D., Dolivo-Dobrovolskaia, G.I. & Perelygin, V.P. The composition of mineral inclusions in the olivines of pallasites. *Meteoritika* **41**, 101-104 (1982).
11. Desrousseaux, A., Doukhan, J.C., Leroux, H. & Van Duysen, J.C. An analytical electron microscope investigation of some pallasites. *Phys. Earth Planet. Int.* **103**, 101-115 (1997).
12. Sharygin, V.V., Kovyazin, S.V. & Podgornykh, N.M. Mineralogy of olivine-hosted inclusions from the Omolon pallasite. *Lunar Planet. Sci.* **37**, Abs. #1235 (2006).
13. Stevens, M. & Buseck, P.R. Long tubular inclusions in olivine in the Fukang pallasite: a glimpse into the past? *Lunar Planet. Sci.* **39**, 2157-2158 (2008).
14. Stevens, M.R., Bell, D.R. & Buseck, P.R. Tubular symplectic inclusions in olivine from the Fukang pallasite. *Meteorit. Planet. Sci.* **45**, 899-910 (2010).
15. Tuttle, O.F. Structural petrology of planes of liquid inclusions *J. Geol.* **57**, 331-356 (1949).
16. Lespinasse, M. Are fluid inclusion planes useful in structural geology? *J. Struct. Geol.* **21**, 1237-1243 (1999).
17. Andersen, T. & Neumann, E.-R. Fluid inclusions in mantle xenoliths *Lithos* **55**, 301-320 (2001).
18. Shelton, K. L. & Orville, P. M. Formation of synthetic fluid inclusions in natural quartz. *Am. Miner.* **65**, 1233-1236 (1980).
19. Teinturier, S. & Pironon, J. Synthetic fluid inclusions as recorders of microfracture healing and overgrowth formation rates. *Am. Miner.* **88**, 1204-1208 (2003).
20. Santala, M.K. & Glaeser, A.M. Rayleigh instabilities in crystalline solids: evolution of finite-aspect-ratio pore channels in sapphire. *Acta Mater.* **56**, 1967-1980 (2008).
21. McLean, M.. The kinetics of spheroidization of lead inclusions in aluminum. *Phil. Mag.* **27**, 1253-1266 (1973).
22. Nichols, F.A.. On the spheroidization of rod-shaped particles of finite length. *J. Mater. Sci.* **11**, 1077-1082 (1976).



23. Hansen, M. & Anderko, K. Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 704 (1958).
24. Berezhnoi, A.S. & Krivileva, S.P. FeO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Dopov. Akad. Nauk Ukr Rsr Series B, Geol-Khim Biol. Nauki* **6**, 38-42 (1985).
25. Keith, M.L. Phase equilibria in the system MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc* **37**, 490-496 (1954).
26. Kelemen, P.B., Hirth, G., Shimizu, N., Spiegelman, M. & Dick, H.J.B. A review of melt migration processes in the adiabatically upwelling mantle beneath oceanic spreading ridges. *Phil. Trans. Math. Phys. Eng. Sci.* **355**, No. 1723, 283-318 (1997).
27. Barnes, S.J. Chromite in komatiites, 1. Magmatic controls on crystallization and composition. *J. Petrol.* **39**, 1689-1720 (1998).
28. Fehr, K.T. & Carion, A. Unusual large chromite crystals in the Saint Aubin iron meteorite, *Meteorit. Planet. Sci.* **39**, A139-A141 (2004).
29. Scott, E.R.D. & Wasson, J.T. Classification and properties of iron meteorites. *Rev. Geophys.* **13**, 4, 527-546 (1975).
30. Kracher, A., Kurat, G. & Buchwald, V.F. Cape York: the extraordinary mineralogy of an ordinary iron meteorite and its implication for the genesis of III AB irons. *Geochem. J.* **11**, 207-217 (1977).
31. Ulff-Møller, F. Solubility of chromium and oxygen in metallic liquids and the co-crystallization of chromite and metal in iron meteorite parent bodies. *Lunar Planet. Sci.* **29**, abs. #1969 (1998).
32. Wasson, J.T., Lange, D.E., Francis, C.A. & Ulff-Møller, F. Massive chromite in the Brenham pallasite and the fractionation of Cr during the crystallization of asteroidal cores. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1219-1232 (1999).
33. Boesenberg, J.S. & Hewins, R.H. An experimental investigation into the metastable formation of phosphoran olivine and pyroxene. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 1923-1941 (2010).
34. Olsen, E.J., Kracher, A., Davis, A.M., Steele, I.M., Hutcheon, I.D. & Bunch, T.E. The phosphates of IIIAB iron meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **34**, 285-300 (1999).
35. Wojciechowska, J. & Berak, J. Uklad MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Roczniki Chemii* **33**, 21-31 (1959).
36. Milman-Barris, M.S. Beckett, J.R., Baker, M.B., Hofmann, A.E., Morgan, Z., Crowley, M.R., Vielzeuf, D. & Stolper, E. Zoning of phosphorus in igneous olivine. *Contrib. Mineral. Petrol.* **155**, 739-765 (2008).
37. Spandler, C. & O'Neill, H.St.C. Diffusion and partition coefficients of minor and trace elements in San Carlos olivine at 1,300°C with some geochemical implications. *Contrib. Mineral. Petrol.* **159**, 791-818 (2010).

38. Buseck, P.R. & Clark, J. Zaisho—a pallasite containing pyroxene and phosphoran olivine. *Mineral. Mag.* **48**, 229-235 (1984).
39. Wenk, H.R. & Bulakh, A. *Minerals – their Constitution and Origin*, Cambridge Univ. Press, New-York, 306-310 (2004).
40. Frezzotti, M.-L. Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology. *Lithos* **55**, 273-299 (2001).
41. Ryerson, F.J. & Hess, P.C. The role of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 611-624 (1980).
42. Buseck, P.R. & Holdsworth, E. Phosphate minerals in pallasite meteorites. *Mineral. Mag* **41**, 91-102 (1977).
43. Mason, B. The pallasites. *Amer. Mus. Novitates* **2163**, 1-19 (1963).
44. Goodrich, C.A. Petrogenesis of olivine-phyric shergottites Sayh al Uhaymir 005 and Elephant Moraine A79001 lithology A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3735-3771 (2003).
45. Wang, Y., Hua, X. & Hsu, W. Phosphoran-olivine in opaque assemblages of the Ningqiang carbonaceous chondrite: implication to their precursors. *Lunar Planet. Sci.* **37**, abs. #1504 (2006).
46. Goodrich, C.A. Phosphoran pyroxene and olivine in silicate inclusions in natural iron-carbon alloy, Disko Island, Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48** 1115-1126 (1984).
47. Agrell, S.O., Charnley, N.R. & Chinner, G.A. Phosphoran olivine from Pine Canyon, Piute Co., Utah. *Mineral. Mag.* **62**, 265-269 (1998).
48. Tropper, P., Recheis, A. & Konzett, J. Pyrometamorphic formation of phosphorus-rich olivines in partially molten metapelitic gneisses from a prehistoric sacrificial burning site (Ötz Valley, Tyrol, Austria) *Eur. J. Mineral.* **16**, 631-640 (2004).
49. Boesenberg, J.S. Wrought iron from the USS Monitor: mineralogy, petrology and metallography, *Archaeometry* **48**, 613-631 (2006).
50. Brunet, F. & Laporte, D. Phosphorus behavior in pallasites: experimental constraints. *Mineral. Mag.* **62A**, 252-253 (1998).
51. Brunet, F. & Vielzeuf, D. The farringtonite/Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-II transformation: a new curve for pressure calibration in piston-cylinder apparatus. *Eur. J. Mineral.* **8**, 349-354 (1996).
52. Grew, E.S., Armbruster, T., Medenbach, O., Yates, M.G. & Carson, C.J. Chopinite, [(Mg,Fe)<sub>3</sub>□](PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, a new mineral isostructural with sarcopside, from a fluorapatite segregation in granulite-facies paragneiss, Larsemann Hills, Prydz Bay, East Antarctica. *Eur. J. Miner.* **19**, 229-245 (2007).

53. Grew, E.S., Yateses, M.G., Beane, R.J., Floss, C. & Gerbi, C. Chopinite-sarcopside solid solution,  $[(\text{Mg,Fe})_3\Box](\text{PO}_4)_2$ , in GRA95209, a transitional acapulcoite: implications for phosphate genesis in meteorites. *Am. Mineral.* **95**, 260-272 (2010).
54. Asphaug, E., Agnor, C.B. & Williams, Q. Hit-and-run planetary collisions. *Nature* **439**, 155-160 (2006).
55. Bild, R. W., New occurrences of phosphates in iron meteorites. *Contrib. Mineral. Petrol* **45**, 91-98 (1974).
56. Fuchs, L. H., Olsen, E., Gebert, E., New X-ray and compositional data for farringtonite,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . *Am. Mineral* **58**, 949-951 (1973).

### References for methods

57. Sobolev, A.V., Barsukov, V.L., Nevsorov, V.N. & Slutsky, A.B. The formation conditions of the high-magnesian olivines from the monominerallic fraction of Luna 24 regolith. *Lunar Planet. Sci.* **11**, 105-116 (1980).
58. Schiano, P. Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals. *Earth Sci. Rev.* **63**, 121-144 (2003).

**Supplementary Information** is linked to the online version of the paper at [www.nature.com/nature](http://www.nature.com/nature)

**Author Information** Reprints and permissions information is available at [npg.nature.com/reprintsandpermissions](http://npg.nature.com/reprintsandpermissions). The authors declare no competing financial interests. Correspondence and requests for materials should be addressed to A.P. ([a.provost@opgc.univ-bpclermont.fr](mailto:a.provost@opgc.univ-bpclermont.fr)).

**Figure 1:** Transmitted-light photomicrographs of inclusion arrays in three olivine crystals from the Brahin pallasite. Opaque, black and transparent, ochre domains are metal-sulphide and chromite inclusions

**Figure 2:** BSE images (*a, b*), EDS P-S-Fe element maps (*c, d*) and EMPA enhanced-luminosity P map (*e, f*) of two inclusion-rich planes, viewed in section (the shadow at centre of the big inclusion in (*b*) is due to scratching during polishing). Arrows in (*a, b*) show the [001] crystallographic direction of the host olivine (determined by EBSD). *Km* = kamacite, *PO* = phosphoran olivine, *Sch* = schreibersite, *Tn* = taenite, *Tro* = troilite, *R-G-B* = red-green-blue

**Figure 3:** Transmitted-light microphotographs of metal-sulphide inclusions surrounded by 'ears' of phosphoran olivine. *PO* = phosphoran-olivine ear

**Figure 4:** Transmitted-light microphotographs of transparent (1), tubular (2) and opaque (3) isolated inclusions. Arrows show the [001] crystallographic direction of the host olivine (determined by EBSD). *AP* = unidentified accessory phase, *B* = gas bubble, *PO* = phosphoran olivine. Scale bar: 10  $\mu\text{m}$

**Figure 5:** EMPA enhanced-luminosity P map around 5 transparent inclusions in 4 olivine crystals. Each arrow shows the [001] crystallographic direction of the host olivine (determined by EBSD). Scale bar: 20  $\mu\text{m}$

**Figure 6:** Tetrahedral (*a*) and octahedral (*b*) site occupancy in phosphoran olivines. Atom numbers *n* being expressed on the basis of 4 oxygen atoms, substitution equations  $2\text{Si}_{\text{IV}}^{4+} + \text{M}_{\text{VI}}^{2+} \leftrightarrow 2\text{P}_{\text{IV}}^{5+} + \square_{\text{VI}}$  and  $\text{Si}_{\text{IV}}^{4+} + \text{M}_{\text{VI}}^{2+} \leftrightarrow \text{P}_{\text{IV}}^{5+} + \text{Na}_{\text{VI}}^{+}$  (where M stands for a divalent cation and  $\square_{\text{VI}}$  for an octahedral vacancy) translate to  $n(\text{Si}) = 1 - n(\text{P})$  (dashed line in (*a*)) and  $n(\text{Mg}) + n(\text{Fe}) + n(\text{Mn}) + n(\text{Ca}) + \frac{1}{2}n(\text{Na}) = 2 - \frac{1}{2}n(\text{P})$  (dashed line in (*b*))

**Figure 7:** Chemical composition of phosphoran olivines and meteoritic (Mg,Fe) orthophosphates

**Figure 1**

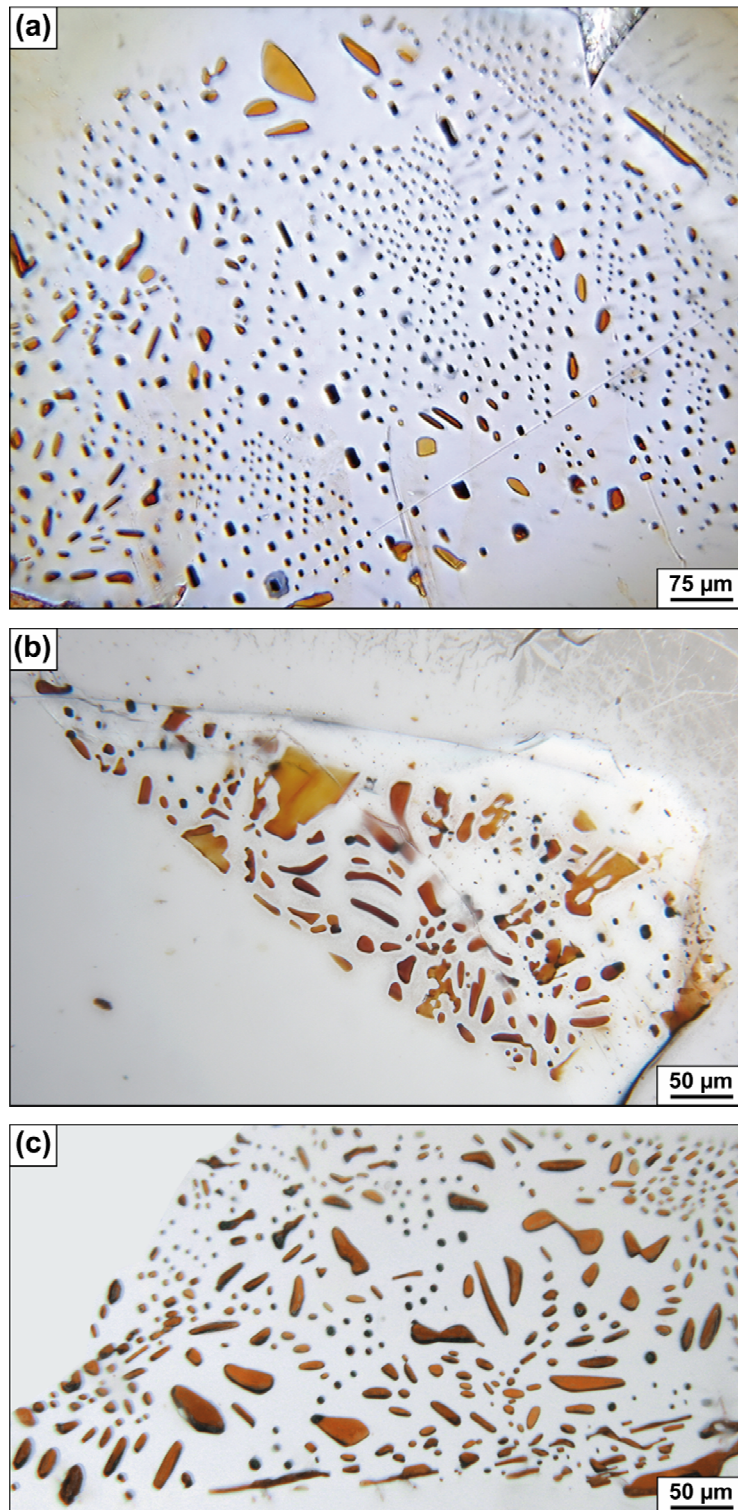
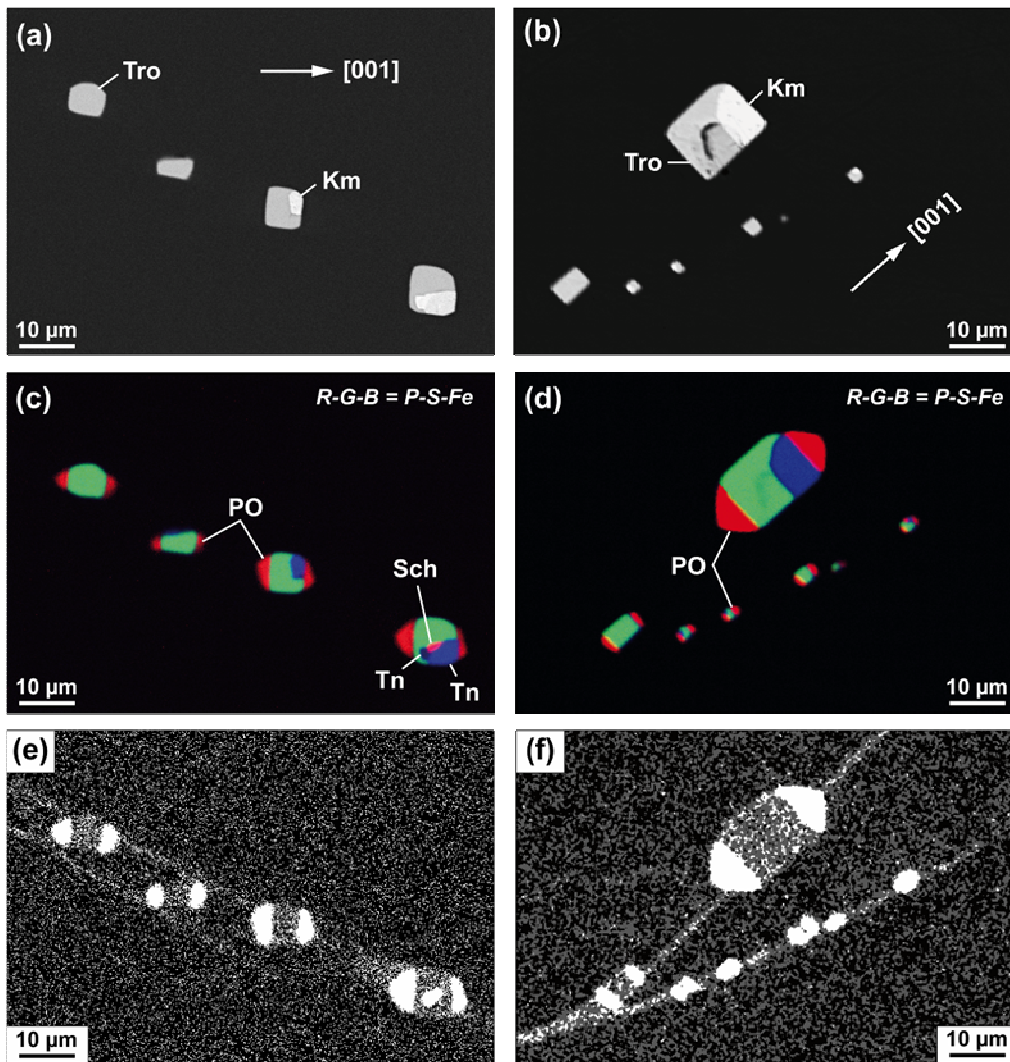


Figure 2



**Figure 3**

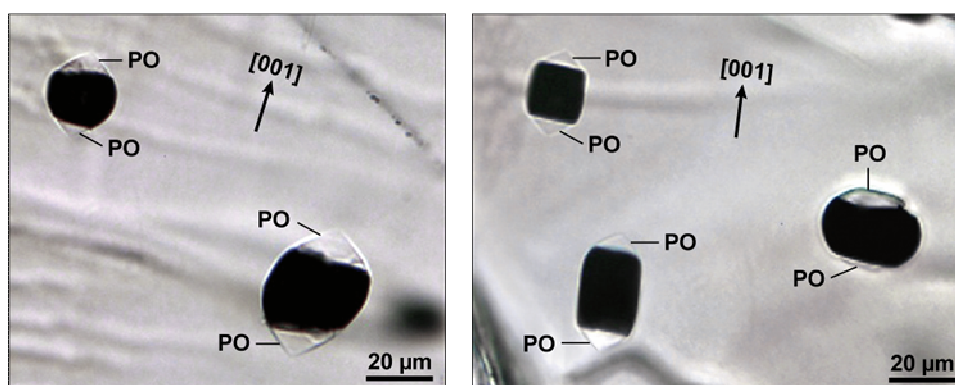
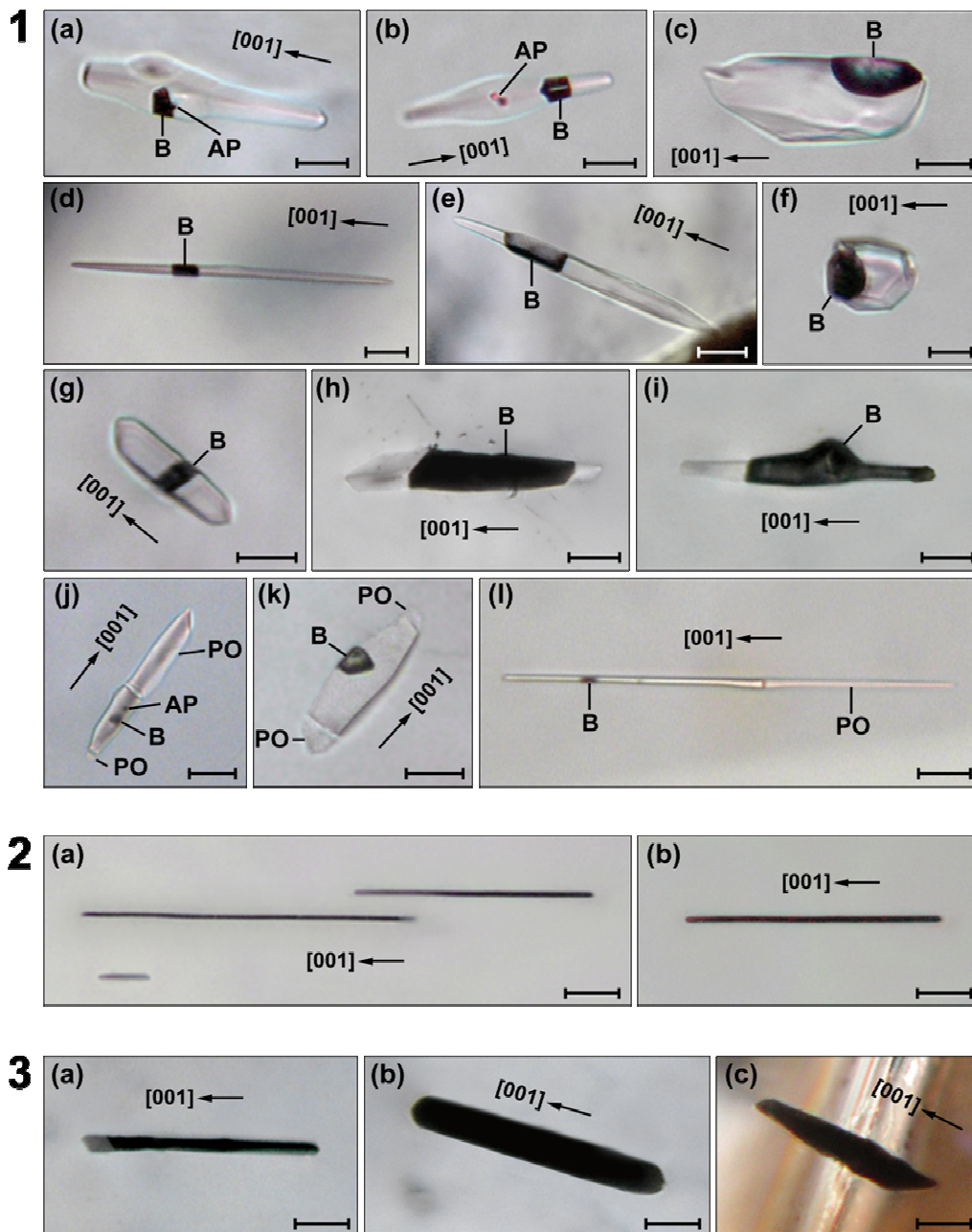


Figure 4





**Figure 5**

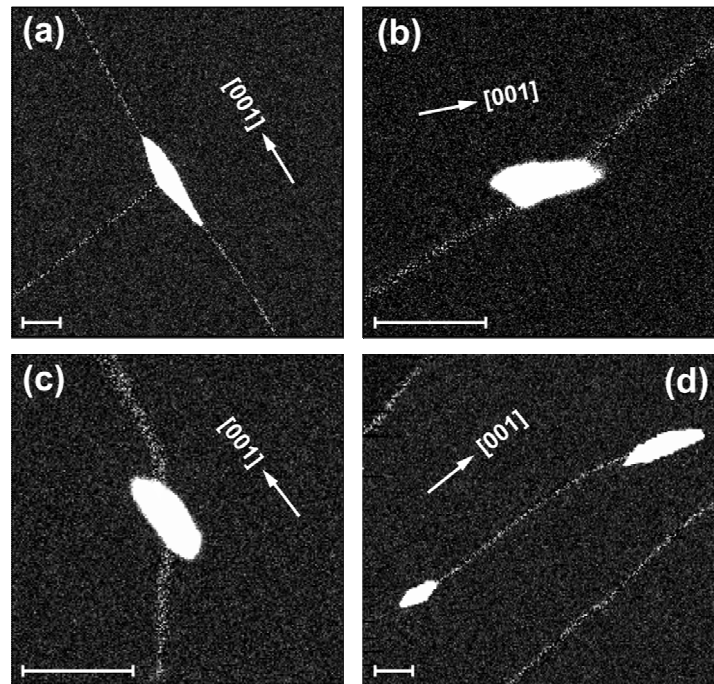


Figure 6

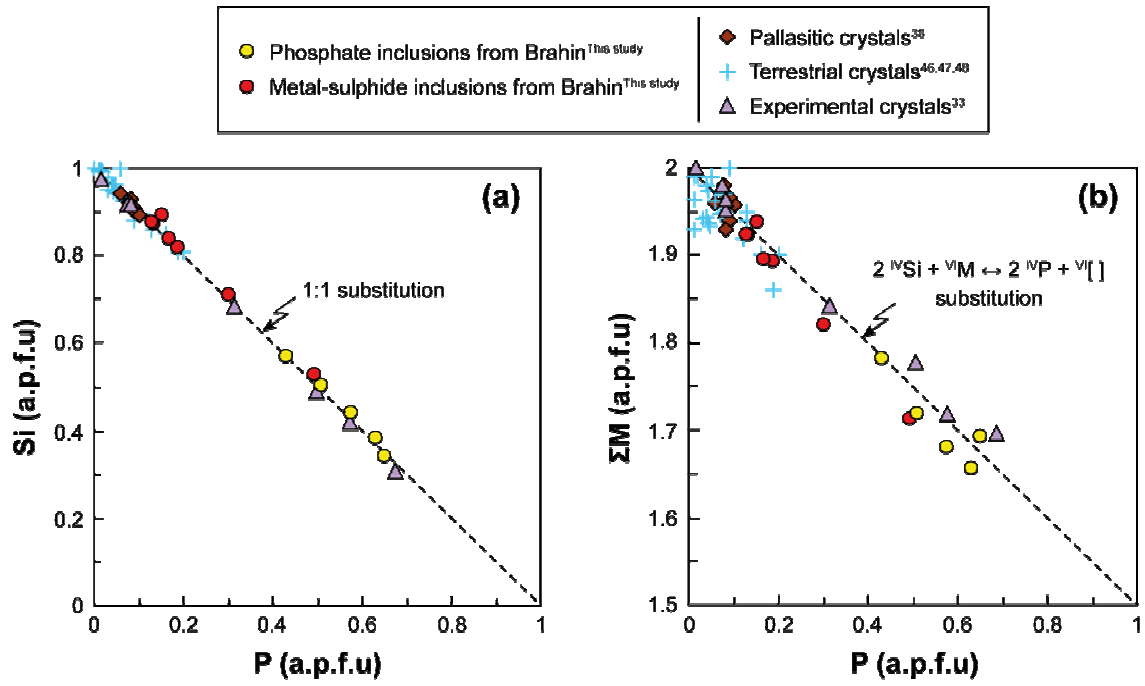
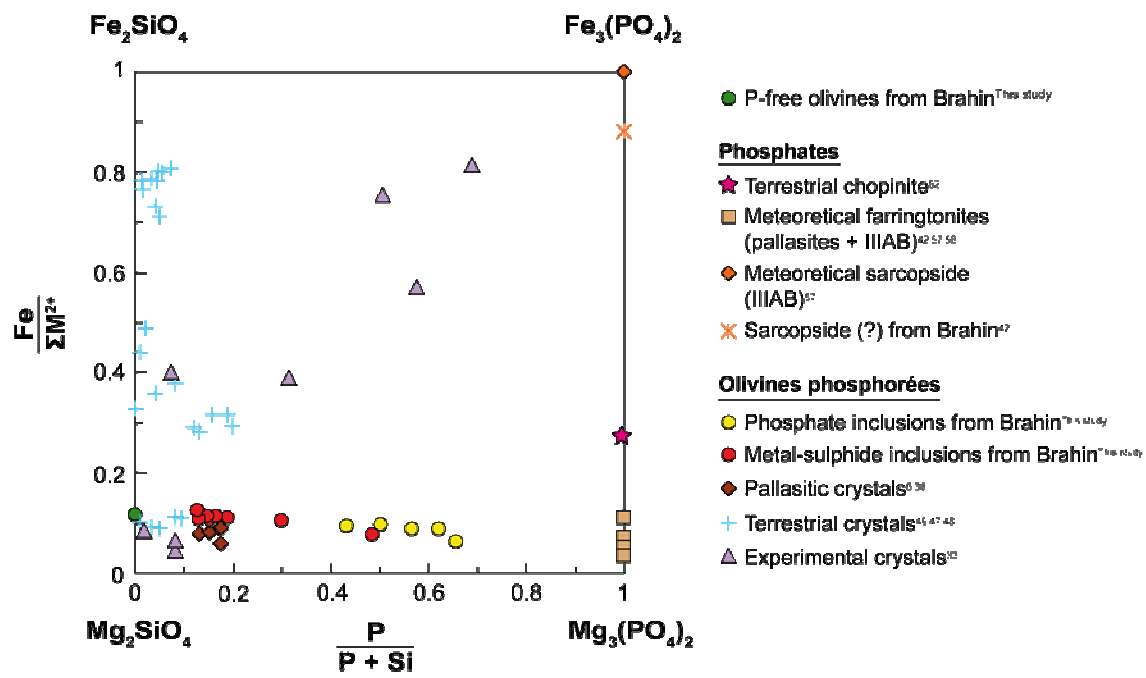


Figure 7



**Supplementary Figure 1:** Transmitted-light photomicrographs of metal-sulphide (black) and chromite (ochre) coplanar inclusions in an olivine crystal from the Brahin pallasite. The upper chromite inclusion is nearly divided into two. The two chromite inclusions below probably result from a similar but complete separation

**Supplementary Figure 2:** Transmitted-light photomicrographs of inclusion arrays in olivine crystals from Earth mantle xenoliths (Tahaa Island, French Polynesia)

**Supplementary Figure 3:** BSE images (*a, c*) and EDS P-S-Fe element maps (*b, d*) of two opaque, MSI inclusions (part of the 2<sup>nd</sup> inclusion having been scratched during polishing, the original inclusion limit is indicated by a dashed line in *c*). *Chr* = chromite, *Km* = kamacite, *Mer* = merrillite, *PO* = phosphoran olivine, *Sch* = schreibersite, *Si* = silicon metal, *Tn* = taenite, *Tro* = troilite, *R-G-B* = red-green-blue

**Supplementary Figure 4:** BSE image of a transparent inclusion with two distinct PO phases at the same tip. *B* = bubble, *M* = metal, *PO* = phosphoran olivine, *PO (Ca,Na)* = Ca- and Na-rich phosphoran olivine, *Stf* = stanfieldite

**Supplementary Table 1: Representative compositions of chromite inclusions**

	Plane #1						Plane #2			Plane #3
<b>Chemical compositions (wt%)</b>										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54	0.53	0.54	0.54	0.55	0.53	0.62	0.60	0.65	0.59
FeO	26.1	26.9	26.4	25.7	26.7	25.9	26.2	25.7	25.0	26.2
MnO	0.61	0.67	0.65	0.63	0.55	0.55	0.62	0.64	0.55	0.60
MgO	3.3	2.9	3.1	3.5	3.0	3.6	3.2	3.4	3.9	3.2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67.0	66.9	67.1	67.1	66.4	68.2	66.4	67.1	68.1	67.1
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.20	0.24	0.21	0.20	0.25	0.27	0.31	0.32	0.26
<i>Total</i>	<i>97.67</i>	<i>98.03</i>	<i>98.09</i>	<i>97.64</i>	<i>97.39</i>	<i>98.94</i>	<i>97.32</i>	<i>97.73</i>	<i>98.59</i>	<i>98.01</i>
<b>Atomic proportions (O = 4)</b>										
Al	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
Fe	0.81	0.83	0.82	0.79	0.83	0.79	0.82	0.79	0.76	0.81
Mn	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Mg	0.19	0.16	0.17	0.19	0.17	0.19	0.18	0.19	0.21	0.18
Cr	1.96	1.96	1.96	1.96	1.96	1.97	1.95	1.96	1.97	1.96
V	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
<i>Total</i>	<i>3.00</i>	<i>3.00</i>	<i>3.00</i>	<i>3.00</i>	<i>3.00</i>	<i>3.00</i>	<i>3.00</i>	<i>3.00</i>	<i>3.00</i>	<i>3.00</i>
Mg+Fe+Mn	1.01	1.02	1.01	1.01	1.02	1.00	1.01	1.00	0.99	1.01
Mg#	0.18	0.16	0.17	0.19	0.16	0.19	0.18	0.19	0.21	0.18
Al#	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

Each datum is the mean of two analyses. CaO, NiO, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> contents were also measured, but always found lower than the detection limit (0.01 wt%). Mg# = Mg/(Fe+Mg+Mn), Al# = Al/(Cr+Al+V)

**Supplementary Table 2: Representative compositions of metal-sulphide inclusions**

	Plane #1		Plane #2			Plane #3		Plane #4		Plane #5	
	I1	I2	I1	I2	I3	I1	I2	I1	I2	I	
<b>Metal (wt%)</b>											
	Tn (1)	Tn (1)				Km (4)	Tn (2)	Km (2)	Tn (1)	Tn (1)	Km (1)
Fe	75.83	64.40				91.18	81.97	93.84	86.38	45.34	93.15
Ni	13.57	15.75				4.51	13.14	4.16	9.54	50.29	4.08
O	5.23	5.86				0.39	0.29	0.41	0.46	0.21	0.50
Cr	0.12	ldl				ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl
<i>Total</i>	<i>94.75</i>	<i>86.01</i>				<i>96.01</i>	<i>95.40</i>	<i>98.40</i>	<i>96.44</i>	<i>95.88</i>	<i>97.74</i>
<b>Metal (at%)</b>											
Fe	70,78	64,51				94,46	85,86	94,59	88,93	48,26	94,29
Ni	12,05	15,01				4,44	13,09	3,99	9,34	50,92	3,93
O	17,05	20,50				1,42	1,06	1,43	1,66	0,77	1,78
Cr	0,12	ldl				ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl
Ni#	0,15	0,19				0,04	0,13	0,04	0,10	0,51	0,04
<b>Coexisting sulphide (wt%)</b>											
	<i>Tro</i> (1)		<i>Tro</i> (3)	<i>Tro</i> (2)	<i>Tro</i> (2)	<i>Tro</i> (2)	<i>Tro</i> (2)	<i>Tro</i> (1)	<i>Tro</i> (1)	<i>Tro</i> (1)	
Si	0.26		ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	0.54	ldl	
Fe	59.45		61.46	61.37	58.82	60.66	61.22	60.75	60.39	61.43	
Ni	ldl		ldl	ldl	1.29	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	
S	35.20		37.55	37.57	37.26	37.46	36.55	37.17	36.48	36.97	
P	0.09		ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	
<i>Total</i>	<i>95.19</i>		<i>99.11</i>	<i>98.96</i>	<i>97.41</i>	<i>98.15</i>	<i>97.82</i>	<i>98.04</i>	<i>97.42</i>	<i>98.45</i>	
<b>Coexisting sulphide (at%)</b>											
Si	0,43		ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	0,86	ldl	
Fe	48,88		48,4	48,4	47,04	48,17	48,99	48,34	48,33	48,79	
Ni	ldl		ldl	ldl	0,98	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	
S	50,41		51,51	51,61	51,9	51,81	50,95	51,52	50,86	51,15	
P	ldl		ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	
Ni/(Fe+Ni)					0,02						
(Fe+Ni)/S	0,97		0,94	0,94	0,93	0,93	0,96	0,94	0,95	0,95	

*Km* = kamacite, *Tn* = taenite, *Tro* = troilite, ( ) = number of analyses, *Ni#* = Ni/(Fe+Ni+Cr), *ldl* = less than the detection limit (0.01 wt%)

**Supplementary Table 3: Phases identified in the polished sections of 10 inclusion arrays**

Array #	Phase assemblage	Array #	Phase assemblage
1	C (2) M (2)	6	C (4) S (2) S + M (1)
2	C (6) M (1) M + C (1)	7	C (3) M + S (1) M + S + P1 (1)
3	C (2) M + S (1) C + S (1)	8	S + PO (3) S + M + PO (4)
4	M (2) S (1) M + S (1)	9	C (1) C + S (1) S + PO (1) S + M + PO (2) S + M + P2 + OP (1)
5	S (1) M + S (2)	10	M + S + PO + P1 + P2 (1)

C = chromite, M = metal, S = sulphide, PO = phosphoran olivine, P1 = phosphate, P2 = phosphide, ( ) = number of inclusions

Supplementary Table 4: Compositions of 12 PO ears and their hosts

	HO1 (2)	PO1 (3)	PO2 (2)	HO2 (4)	PO1 (2)	PO2 (2)	HO3 (1)	PO1 (1)	PO2 (1)	HO4 (3)	PO (3)	HO5 (3)	PO1 (2)	PO2 (4)	HO6 (2)	PO1 (2)	PO2 (2)	HO7 (2)	PO (2)
Chemical composition (wt%)																			
SiO <sub>2</sub>	41.20	37.62	36.47	41.84	30.36	31.21	40.53	35.80	35.68	40.76	34.24	39.49	36.03	33.96	41.21	35.25	36.16	41.17	22.29
FeO	11.60	11.08	10.46	11.61	9.84	10.29	11.16	12.23	11.61	11.37	10.48	11.21	10.61	10.29	11.46	10.69	10.64	11.36	6.73
MnO	0.23	0.23	0.22	0.24	0.27	0.25	0.27	0.22	0.26	0.19	0.21	0.22	0.18	0.19	0.25	0.25	0.21	0.20	0.36
MgO	48.27	47.49	47.94	47.89	46.49	46.77	47.99	45.72	45.83	48.00	45.99	48.33	46.43	46.85	49.01	47.20	47.70	49.08	35.72
CaO	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	12.54
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	5.00	6.55	0.03	15.34	14.40	0.00	6.22	6.24	0.04	7.35	0.01	8.69	9.31	0.01	8.29	6.61	0.00	24.72
NiO	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	0.08	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ldl	0.12	ldl	ldl	ldl	0.06	na	na	na	ldl	0.10	na	0.14	0.16	ldl	0.21	0.12	ldl	ldl
Total	101.31	101.54	101.64	101.61	102.30	103.06	99.95	100.19	99.62	100.36	98.37	99.26	102.08	100.76	101.94	101.89	101.44	101.81	102.36

## Atomic proportions (O = 4)

Si	1.00	0.91	0.87	1.01	0.71	0.73	1.00	0.88	0.88	1.00	0.89	0.98	0.85	0.82	1.00	0.84	0.87	1.00	0.53
Fe	0.24	0.22	0.21	0.24	0.19	0.20	0.23	0.25	0.24	0.23	0.22	0.23	0.21	0.21	0.23	0.21	0.21	0.23	0.13
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
Mg	1.75	1.70	1.71	1.73	1.62	1.63	1.77	1.67	1.68	1.76	1.71	1.79	1.64	1.68	1.77	1.68	1.71	1.77	1.26
Ca	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	0.32
P	0.00	0.10	0.13	0.00	0.30	0.28	0.00	0.13	0.13	0.00	0.15	0.00	0.17	0.19	0.00	0.17	0.13	0.00	0.49
Ni	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	0.00	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl
Cr	ldl	0.00	ldl	ldl	ldl	0.00	na	na	na	ldl	0.00	na	0.00	0.00	ldl	0.00	0.00	ldl	ldl
Total	2.99	2.93	2.92	2.98	2.83	2.85	3.01	2.93	2.94	2.99	2.97	3.00	2.87	2.90	3.01	2.90	2.92	3.00	2.74
M <sup>IV</sup>	1.00	1.01	1.00	1.01	1.01	1.01	1.00	1.01	1.01	1.00	1.05	0.98	1.03	1.01	1.00	1.01	1.00	1.00	1.02
M <sup>VI</sup>	1.99	1.92	1.92	1.97	1.82	1.84	2.01	1.92	1.93	1.99	1.93	2.02	1.85	1.89	2.01	1.89	1.92	2.00	1.72
VI	1.99	1.98	1.99	1.97	1.97	1.97	2.01	1.99	1.99	1.99	2.01	2.02	1.94	1.99	2.01	1.98	1.99	2.00	1.96
Mg#	0.88	0.88	0.89	0.88	0.89	0.89	0.88	0.87	0.88	0.88	0.89	0.88	0.89	0.89	0.88	0.89	0.89	0.89	0.90

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub> contents were also measured, but always found lower than the detection limit

HO = host olivine, PO = phosphoran olivine, ( ) = number of analyses, M<sup>IV</sup> = Si+P (sum of tetrahedral cations), M<sup>VI</sup> = Mg+Fe+Mn+Ca (sum of octahedral cations), VI = M<sup>VI</sup>+1/2P (sum of octahedral sites, including vacancies), Mg# = Mg/(Mg+Fe), ldl = less than the detection limit (0.01 wt%), na = not analysed



**Supplementary Table 5: Representative compositions of stanfieldite inclusions**

	HO8			HO9		HO10	
	l1	l2	l3	l1	l2	l1	l2
<b>Chemical compositions (wt%)</b>							
SiO <sub>2</sub>	ldl	0.36	0.19	0.30	0.13	0.35	0.75
FeO		2.51	2.60	2.70	2.82	2.66	2.71
MnO		0.30	0.22	0.29	0.29	0.31	0.34
MgO		20.12	20.69	20.47	20.52	20.19	19.71
CaO		28.06	27.79	27.49	27.99	27.36	27.29
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		50.04	49.68	51.50	50.95	49.73	50.87
<i>Total</i>		<i>101.03</i>	<i>101.33</i>	<i>102.74</i>	<i>102.69</i>	<i>100.60</i>	<i>101.67</i>
<b>Atomic proportions (O = 24)</b>							
Si	ldl	0.05	0.03	0.04	0.02	0.11	0.11
Fe		0.30	0.31	0.32	0.33	0.32	0.32
Mn		0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00
Mg		4.28	4.38	4.18	4.25	4.14	4.14
Ca		4.29	4.23	4.11	4.20	4.12	4.12
P		6.04	5.97	6.08	6.05	6.06	6.06
Mg+Fe+Mn		4.58	4.70	4.50	4.57	4.46	4.46
Metal/P		1.47	1.50	1.44	1.43	1.43	1.43

Each datum is the mean of two analyses. CaO, NiO, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> contents were also measured, but always found lower than the detection limit (0.01 wt%)

HO = host olivine, ldl = less than the detection limit

**Supplementary Table 6: Composition of 5 inclusions with stanfieldite and phosphoran olivine, and of their hosts**

	HO11 (2)	Stf (2)	PO (2)	HO12 (2)	Stf (3)	PO (2)	HO13 (2)	PO1 (1)	PO2 (1)	HO14 (2)	Stf (2)	PO (1)
<b>Chemical compositions (wt%)</b>												
SiO <sub>2</sub>	40.94	0.17	16.68	40.72	0.52	21.54	40.36	23.86	14.03	41.24	0.39	18.82
FeO	11.54	2.68	7.54	11.14	2.48	8.35	11.38	8.42	5.11	11.38	2.59	7.53
MnO	0.18	0.31	0.17	0.18	0.33	0.21	0.22	0.21	0.33	0.21	0.29	0.17
MgO	47.71	20.48	44.08	48.39	21.51	44.45	48.53	45.44	37.40	47.58	20.64	43.94
CaO	ldl	27.54	ldl	ldl	26.98	ldl	ldl	ldl	7.06	ldl	27.27	ldl
Na <sub>2</sub> O	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	2.35	ldl	ldl	ldl
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	0.11	ldl	0.11	ldl	ldl	ldl	0.15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ldl	49.50	32.44	ldl	47.47	25.68	ldl	21.53	31.89	ldl	49.07	29.15
<i>Total</i>	<i>100.38</i>	<i>100.69</i>	<i>100.92</i>	<i>100.44</i>	<i>99.29</i>	<i>100.34</i>	<i>100.49</i>	<i>99.57</i>	<i>98.16</i>	<i>100.40</i>	<i>100.27</i>	<i>99.76</i>
<b>Atomic proportions (O = 4 for HO and PO, O = 24 for Stf)</b>												
Si	1.01	0.02	0.38	1.00	0.08	0.50	0.99	0.57	0.34	1.01	0.06	0.44
Fe	0.24	0.32	0.14	0.23	0.30	0.16	0.23	0.17	0.10	0.23	0.31	0.15
Mn	0.00	0.04	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00
Mg	1.75	4.37	1.51	1.77	4.67	1.55	1.78	1.61	1.35	1.74	4.42	1.53
Ca	ldl	4.22	ldl	ldl	4.21	ldl	ldl	ldl	0.18	ldl	4.20	ldl
Na	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	0.11	ldl	ldl	ldl
Cr	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	0.00	ldl	0.00	ldl	ldl	ldl	0.00
P	ldl	6.00	0.63	ldl	5.85	0.51	ldl	0.43	0.65	ldl	5.97	0.58
M <sup>IV</sup>	1.01		1.01	1.00		1.01	0.99	1.00	0.99	1.01		1.02
M <sup>VI</sup>	1.99		1.65	2.00		1.72	2.02	1.78	1.75	1.98		1.68
VI	1.99		1.97	2.00		1.97	2.02	2.00	2.02	1.98		1.97
Mg#	0.88		0.91	0.89		0.90	0.88	0.91	0.93	0.88		0.91
Mg+Fe+Mn		4.73			5.01						4.77	
Metal/P		1.50			1.59						1.51	

The stanfieldite zone of inclusion in HO13 was too small for analysis. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, NiO and TiO<sub>2</sub> contents were also measured, but always found lower than the detection limit (0.01 wt%)

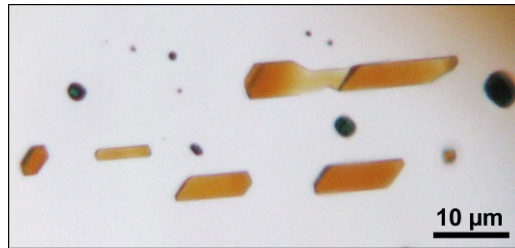
HO = host olivine, PO = phosphoran olivine, Stf = stanfieldite, ( ) = number of analyses, M<sup>IV</sup> = Si+P (sum of tetrahedral cations), M<sup>VI</sup> = Mg+Fe+Mn+Ca+Na (sum of octahedral cations), VI = M<sup>VI</sup>+½(P-Na) (sum of octahedral sites, including vacancies), Mg# = Mg/(Mg+Fe), ldl = lower than the detection limit

**Supplementary Table 7: Electron microprobe analysis of olivine grains from the Brahin pallasite**

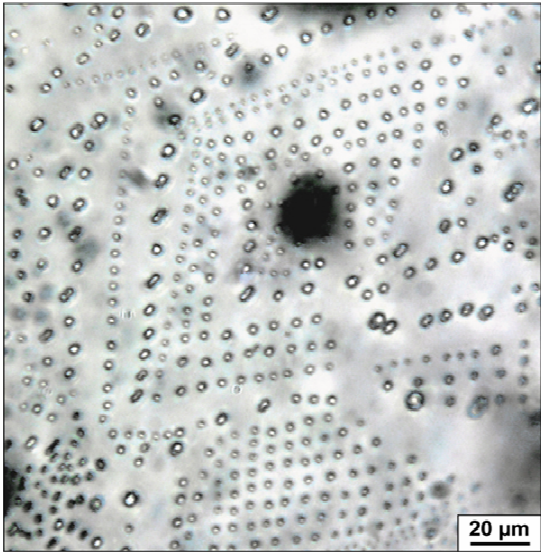
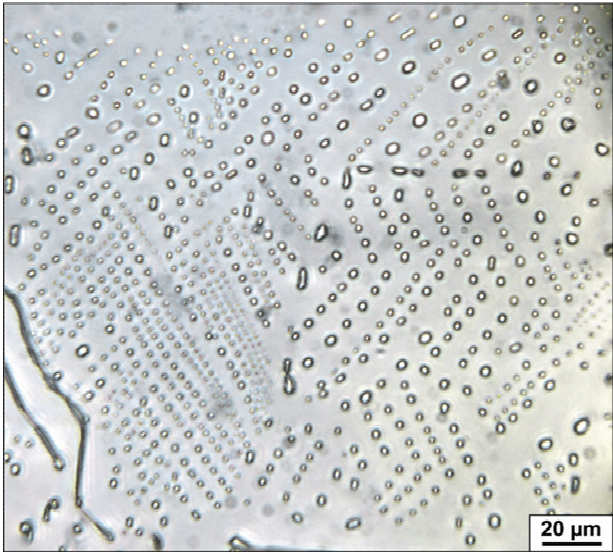
	(3)	(2)	(2)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(3)	(1)
<b>Chemical compositions (wt%)</b>										
MgO	48.33	48.07	47.90	48.03	47.29	47.30	48.23	47.10	47.38	47.28
FeO	11.21	11.62	11.53	11.33	11.29	11.63	11.48	11.54	11.22	11.36
SiO <sub>2</sub>	39.49	40.98	40.72	40.15	40.95	40.81	40.37	40.84	41.14	40.59
MnO	0.22	0.22	0.22	0.25	0.17	0.23	0.14	0.17	0.25	0.15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.00	0.02	0.15	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03	0.12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	na	0.03	0.02	0.00	0.00	0.08	0.00	0.01	0.02	0.00
NiO	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.04	0.00	0.00	0.01	0.06	0.00	0.01	0.03
NaO	na	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.02	0.00
CaO	0.01	0.01	0.03	0.00	0.00	0.04	0.04	0.05	0.00	0.00
<i>Total</i>	<i>99.32</i>	<i>100.95</i>	<i>100.50</i>	<i>99.92</i>	<i>99.72</i>	<i>100.18</i>	<i>100.33</i>	<i>99.75</i>	<i>100.09</i>	<i>99.55</i>
<b>Atomic proportions (O = 4)</b>										
Mg	1.79	1.75	1.75	1.77	1.74	1.74	1.77	1.74	1.74	1.75
Fe	0.23	0.24	0.24	0.23	0.23	0.24	0.24	0.24	0.23	0.24
Si	0.98	1.00	1.00	0.99	1.01	1.01	0.99	1.01	1.01	1.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
P	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>Total</i>	<i>3.02</i>	<i>3.00</i>	<i>3.00</i>	<i>3.00</i>	<i>2.99</i>	<i>2.99</i>	<i>3.01</i>	<i>2.99</i>	<i>2.99</i>	<i>2.99</i>
Fe+Mg+Mn	2.03	2.00	2.00	2.01	1.98	1.98	2.01	1.98	1.97	1.98
% Fa	11.52	11.94	11.90	11.69	11.81	12.12	11.78	12.09	11.73	11.88

( ) = number of analyses, na = not analysed

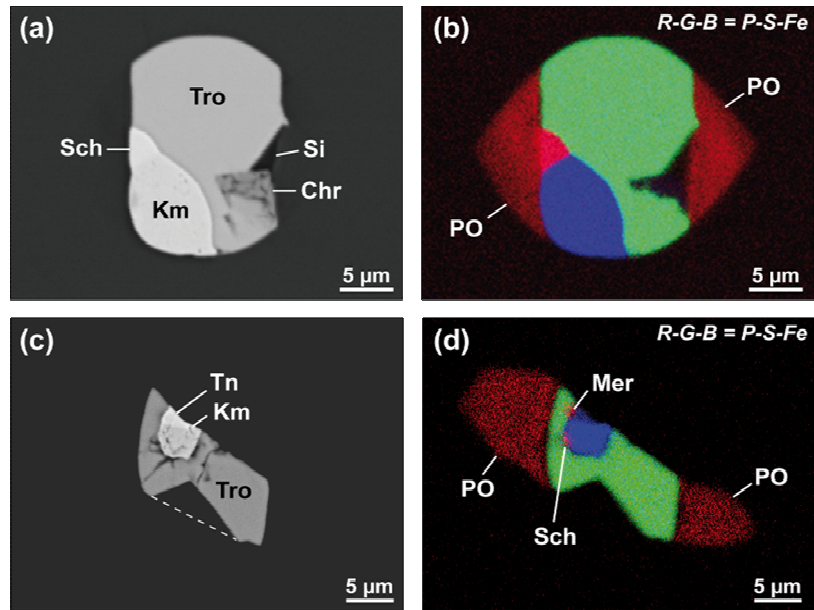
**Supplementary Figure 1**



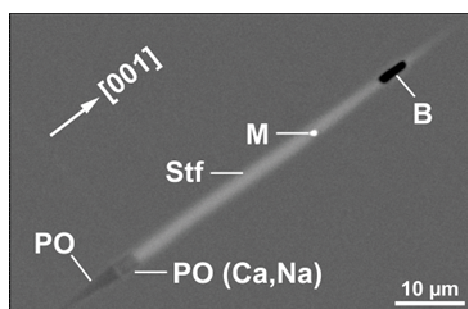
Supplementary Figure 2



Supplementary Figure 3



### Supplementary Figure 4



# Synthèse et perspectives

---

---

Deux axes de recherche ont été suivis au cours de ce travail de thèse. Le premier correspondait à l'acquisition de données quantitatives sur les cinétiques de croissance et dissolution cristalline qui soient aisément extrapolables aux systèmes naturels ; le second consistait à retracer (une partie de) l'histoire de la pallasite Brahin. Ces deux thèmes de recherche ont été abordés à l'aide du même outil pétrologique, à savoir les inclusions magmatiques piégées dans les minéraux. Notamment, les cinétiques de croissance et dissolution cristalline ont été traitées à partir d'expériences de migration transcristalline d'inclusions magmatiques dans des cristaux d'olivine, de clinopyroxène, de quartz, et de plagioclase. L'investigation de Brahin s'est articulée autour d'une étude pétrologique et expérimentale des inclusions magmatiques piégées dans les cristaux d'olivine de la pallasite.

Cette étude confirme ainsi que les inclusions magmatiques constituent un outil particulièrement intéressant pour traiter non seulement des problèmes géochimiques (utilisation la plus courante des inclusions magmatiques, considérées comme des aliquots des liquides parentaux), mais également des problèmes plus pétrologiques (comme notamment les cinétiques de croissance cristalline).

## **1. Migration des liquides siliceux piégés dans les olivines mantelliques**

Schiano et al. (2006) ont montré que la migration transcristalline d'inclusions magmatiques sous l'effet d'un gradient thermique permet de quantifier une loi cinétique de croissance et dissolution du minéral hôte pour des sur-refroidissements/surchauffe inférieurs au degré. Les auteurs ont étudié la migration d'inclusions basaltiques piégées dans des olivines d'origine volcanique. Nous avons cherché à évaluer quel est l'effet de la composition du liquide piégé et de la cristallographie de l'olivine hôte sur le processus de migration, en particulier sur les cinétiques de croissance et dissolution du minéral. Pour ce faire, nous avons



réalisé une étude expérimentale de la migration d'inclusions siliceuses ( $\geq 60$  pds%  $\text{SiO}_2$ ) piégées dans des olivines d'origine mantellique.

Les inclusions riches en silice migrent à travers leur hôte en direction du point chaud de la zone de travail. La migration s'effectue à une vitesse constante et sans modification de la composition du liquide piégé. Les inclusions, subsphériques avant la migration, évoluent vers une forme en cristal négatif en cours d'expérience. Par ailleurs, l'achèvement de l'évolution morphologique nécessite un temps caractéristique gouverné par la diffusion chimique dans le liquide. La bulle de gaz exsolvée dans les cavités n'est pas entraînée dans la migration. Elle se sépare du liquide magmatique et donne naissance à une inclusion fluide isolée au sein du cristal hôte. Ainsi, le processus de migration fournit une explication simple au lien cogénétique observé entre les inclusions siliceuses et les inclusions fluides riches en  $\text{CO}_2$  piégées dans les olivines des xénolithes ultramafiques. Notamment, il est possible que les inclusions fluides (et les inclusions mixtes magma-fluide) des olivines mantelliennes résultent de la migration transcristalline d'inclusions siliceuses.

Les résultats expérimentaux indiquent que la migration s'effectue le long d'une direction cristallographique du minéral par un processus de dissolution de l'olivine hôte à l'avant de l'inclusion et de cristallisation à l'arrière. La vitesse de migration n'est pas limitée par la diffusion chimique mais par les mécanismes à l'interface cristal-liquide. Le taux de croissance et dissolution de l'olivine mantellique que nous obtenons est trente fois inférieur à celui déterminé par Schiano et al. (2006) pour des olivines ignées. Il obéit cependant à une loi cinétique de la même forme, qui peut être aisément transposée à des environnements de cristallisation ou de fusion naturels, similaires ou de plus faible déséquilibre. Cette loi est  $V = k\theta L$  (croissance continue à l'interface), où  $V$  est la vitesse de migration des inclusions,  $\theta$  le gradient thermique appliqué,  $L$  la longueur des inclusions, et  $k$  une constante égale à  $0.015 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$  (pour la gamme de sur-refroidissement/surchauffe, de 0 à  $2^\circ\text{C}$ , étudiée).

Le taux de croissance et dissolution de l'olivine lors des migrations ne semble avoir aucun lien direct avec la viscosité du liquide piégé. Il est possible que le processus de migration des liquides siliceux ne soit pas contrôlé par les cinétiques d'interface mais par la diffusion, expliquant ainsi les faibles vitesses de migration mesurées. Cette éventualité est néanmoins en contradiction avec les résultats expérimentaux et avec les estimations des vitesses de migration en cas de contrôle par la diffusion. Nous proposons que la vitesse de migration des inclusions dans l'olivine est (en grande partie) contrôlée par la cristallographie

du minéral, plus précisément par la densité de dislocations du cristal hôte. En effet, lorsqu'une inclusion intersecte une dislocation, celle-ci génère à l'arrière de la cavité une ligne de tension de sens inverse à la force motrice de la migration (Doherty et Strutt, 1976). Or la densité de dislocations des olivines mantelliques est de un à deux ordres de grandeur supérieure à celle des olivines basaltiques utilisées par Schiano et al. (2006) et les inclusions d'origine mantellique présentent des tailles inférieures à celles des inclusions d'origine volcanique : la tension exercée par les dislocations à l'arrière d'une inclusion mantellique sera donc supérieure.

## **2. Synthèse sur les mécanismes et cinétiques de croissance et dissolution de l'olivine dans les liquides silicatés**

Les mécanismes et cinétiques de croissance et dissolution de l'olivine dans les liquides silicatés ont fait l'objet de nombreuses études théoriques, analytiques et (surtout) expérimentales. En revanche, peu de comparaisons systématiques de l'ensemble des résultats obtenus ont été effectuées. Au cours de ce travail de thèse, nous avons tenté de synthétiser, évaluer et comparer les résultats publiés sur les phénomènes de croissance et dissolution de l'olivine dans les liquides silicatés naturels et synthétiques. Les données acquises grâce aux expériences de migration ont été intégrées à cette étude. Les résultats ont été étudiés en fonction du sur-refroidissement et/ou de la surchauffe ( $\Delta T$ ), ce qui n'avait pas été réalisé auparavant.

Cette étude souligne les difficultés impliquées dans la comparaison de données de croissance et dissolution acquises à l'aide de méthodes distinctes et/ou dans des conditions différentes. Les vitesses de croissance obtenues à partir d'approches analytiques sur des échantillons naturels sont difficilement extrapolables à des environnements de croissance autres que ceux pour lesquels elles ont été acquises (le  $\Delta T$  auquel la vitesse de croissance est estimée étant inconnu). Une approche plus générale est donc désirable. En ce qui concerne les études expérimentales, la fiabilité des données publiées est variable, proscrivant ainsi l'utilisation de certains résultats. Les deux obstacles majeurs sont la description incomplète des conditions et des produits expérimentaux et le manque de répétition des expériences isobares et/ou isothermes sur des durées différentes. Par ailleurs, les études expérimentales devraient être plus systématiques, dans le sens où chacun des paramètres susceptibles d'influencer la croissance et la dissolution devrait être étudié séparément. Enfin, il est clair,

que l'étude des phénomènes de croissance et dissolution de l'olivine (et plus généralement des autres minéraux) souffre d'un manque important de données.

La synthèse effectuée au cours de ce travail nous a néanmoins permis de tirer plusieurs conclusions. La croissance et la dissolution de l'olivine dans les liquides silicatés est contrôlée par les mécanismes à l'interface cristal-liquide ou par la diffusion chimique dans le liquide. Les données disponibles suggèrent que la nature du processus limitant est déterminée par la température, la composition du liquide et  $\Delta T$ . Il semble par ailleurs que dans certains cas, la croissance et la dissolution soient contrôlées à la fois par les réactions interfaciales et la diffusion chimique. L'ensemble des vitesses de croissance et dissolution mesurées augmentent avec  $\Delta T$ . Dans le cas d'un contrôle par les processus interfaciaux, le mécanisme de croissance dominant à l'interface passe d'une croissance par couches à une croissance continue lorsque le déséquilibre diminue, en accord avec la théorie de la croissance cristalline. Le rôle de la viscosité du liquide sur la vitesse de croissance/dissolution en cas de contrôle par les cinétiques d'interfaces est encore incertain. L'augmentation de la vitesse de croissance et dissolution avec  $\Delta T$  dans le cas d'un contrôle par la diffusion et la convection a été modélisée. L'influence de la pression sur la vitesse de dissolution est difficile à évaluer. La base de données actuelle suggère que la pression a un effet négligeable sur la vitesse de dissolution de l'olivine ; cet effet, s'il existe, est caché par celui de la température et de la convection. Le taux de dissolution dans le cas d'un contrôle par la diffusion (sans intervention de la convection) augmente avec la pression et la surchauffe, mais ce comportement semble uniquement traduire l'augmentation de la diffusivité avec la température.

Enfin, une question majeure posée par cette étude est celle de l'extrapolation aux systèmes naturels des vitesses de croissance et dissolution mesurées. Les expériences de croissance et dissolution classiques sont réalisées à des  $\Delta T$  élevés. Les vitesses extraites de ces expériences conviennent donc à l'étude des processus magmatiques de fort déséquilibre, tels que la dissolution de cristaux isolés et/ou de xénolithes mantelliques et crustaux lors des processus de mélange magmatique et de contamination. En revanche, ces données sont inappropriées à l'étude des processus magmatiques fondamentaux, tels que la fusion partielle et la cristallisation des chambres magmatiques. Les expériences de migration transcristalline semblent être une alternative à l'étude des processus de faible déséquilibre.

### 3. Migration dans le clinopyroxène, le quartz et le plagioclase, et migration intercrystalline

Au cours de cette thèse, nous avons tenter d'exploiter systématiquement le processus de migration afin d'estimer les lois cinétiques de croissance et dissolution pour trois minéraux fondamentaux des roches ignées, à savoir le clinopyroxène, le quartz et le plagioclase. Nous avons également réalisé une expérience de migration intercrystalline (visant à faire traverser à une inclusion un joint de grain séparant deux minéraux contigus) afin de tester le processus de migration comme mécanisme potentiel de ségrégation magmatique à l'échelle du grain.

Lorsqu'elles sont soumises à un gradient thermique, les inclusions basaltiques des clinopyroxènes migrent en direction du point chaud de la zone de travail, par un processus de dissolution-cristallisation du minéral hôte contrôlé par les cinétiques d'interfaces. L'interface clinopyroxène-liquide est environ quinze fois moins réactive que l'interface olivine-liquide dans des conditions similaires, mais obéit à la même loi analytique :  $V = k\theta L$ , avec  $k \approx 0.03 \text{ nm.s}^{-1}.\text{°C}^{-1}$  (pour la gamme de sur-refroidissement/surchauffe de 0 à 30°C étudiée). Simultanément à la migration, les inclusions subissent une rééquilibration chimique et texturale transitoire. La rééquilibration chimique se manifeste par la cristallisation d'un clinopyroxène de composition différente de celle du clinopyroxène hôte, formant ainsi un halo coloré qui délimite l'emplacement et la forme initiale de l'inclusion après sa migration. Il est possible que la rééquilibration soit due à la température expérimentale, inférieure à la température de piégeage, ou à la pression interne, qui ne reproduit pas la pression de piégeage en raison de la pression externe (atmosphérique dans les expériences) et/ou de la déformation inélastique subie par le cristal hôte lors des expériences. En début d'expérience, la bulle de gaz exsolvée dans le liquide silicaté se déplace très rapidement en direction du point froid de l'inclusion (puis se sépare progressivement du liquide alors que celui-ci migre en direction du point chaud, comme observé dans l'olivine). Le déplacement de la bulle de gaz dans les cavités n'est pas dû à la gravité ou à la thermocapillarité, mais s'effectue en réponse à des forces élastiques. La modélisation de ce processus est en accord quantitatif avec les vitesses de déplacement mesurées.

Le phénomène de migration n'a pu être observé pour les inclusions rhyolitiques des quartz et les inclusions basaltiques des plagioclases, pointant ainsi les limites du concept étudié au cours de cette thèse. Il est néanmoins probable que l'absence de migration lors des expériences ne soit qu'apparente. Deux effets sont susceptibles d'expliquer l'absence

(apparente) de migration dans le quartz. Le premier est lié à la cristallographie du minéral hôte. Notamment, l'absence de liaison de faible énergie dans la structure du quartz est susceptible de rendre les réactions interfaciales, et donc aussi la dissolution, particulièrement lentes. Le second effet est lié à la composition du liquide : il est possible que la migration dans le quartz ne soit pas contrôlée par les cinétiques d'interface mais par la diffusion chimique (en raison de la faible diffusivité dans les liquides rhyolitiques), expliquant ainsi la lenteur du processus de migration. Concernant le plagioclase, l'estimation des vitesses de migration en cas de contrôle par la diffusion suggère que le processus de migration des inclusions basaltiques dans ce minéral est limité par les cinétiques d'interface. Il est probable que la lenteur des processus interfaciaux à la surface du plagioclase soit due à son architecture cristallographique, en charpente tridimensionnelle comme celle du quartz.

L'expérience de migration intercrystalline a été réalisée dans un polycristal biphasé d'olivine et d'orthopyroxène, l'inclusion destinée à traverser le joint de grain se trouvant initialement dans le pyroxène. Le phénomène de migration a eu lieu dans l'orthopyroxène, mais l'inclusion a décrépit au contact du joint de grain. Il est probable que l'incapacité de l'inclusion à passer du pyroxène à l'olivine ait résulté de l'ouverture du joint de grain lors la décompression supportée par le xénolithe au cours de sa remontée ou lors de la préparation de l'échantillon. Le phénomène de migration intercrystalline reste néanmoins envisageable dans le manteau terrestre sachant qu'à haute pression les cristaux sont parfaitement soudés et que le processus a déjà été observé expérimentalement.

#### **4. Les inclusions magmatiques piégées dans les cristaux d'olivine de la pallasite Brahin**

L'objectif de cette étude était de caractériser les inclusions magmatiques piégées dans les olivines de Brahin, proposer un (des) modèle(s) pour leur formation et enfin, sur la base de ce(s) modèle(s), tenter de retracer (une partie de) l'histoire de la pallasite.

Deux familles d'inclusions magmatiques ont été observées dans les olivines de Brahin. La première famille consiste en des inclusions secondaires marquant la cicatrisation d'anciens plans de fractures. Les plans contiennent de nombreuses inclusions de chromite, ainsi que des assemblages à métal et sulfure. La composition typique des inclusions à métal-sulfure est :

troïlite + kamacite et/ou taénite + olivine phosphorée (6-24 pds%  $P_2O_5$ )  $\pm$  phases accessoires (whitlockite, schreibersite, daubréelite, silicium).

La seconde famille correspond à des inclusions isolées de forme allongée à tubulaire et orientées selon l'axe cristallographique [001] de l'olivine hôte. La quasi-totalité des inclusions isolées sont constituées de stanfieldite, d'une bulle de gaz et parfois d'olivine phosphorée (21-32 pds%  $P_2O_5$ ) ; les phases accessoires consistent essentiellement en des billes de métal-sulfure de taille micrométrique. La texture et la distribution de ces inclusions rappelle celle des inclusions magmatiques primaires piégées dans les minéraux terrestres. En revanche, la présence quasi-systématique d'une cicatrice riche en phosphore traversant les cavités suggèrent une origine secondaire pour ces inclusions.

Des cristaux d'olivine phosphorée ont été décrits dans cinq pallasites et quelques matériaux terrestres, mais à notre connaissance, jamais dans des inclusions. L'olivine phosphorée piégée dans les inclusions de Brahin a été identifiée comme une olivine sur la base de sa stœchiométrie  $(Mg,Fe,Ca)_{2-x/2}(Si_{1-x}P_x)O_4$  et de sa structure (orthorhombique). La teneur maximale en  $P_2O_5$  reportée dans les olivines phosphorées des inclusions de Brahin (~ 32 pds%) surpasse toutes celles qui ont été mentionnées dans la littérature, pour les olivines phosphorées naturelles comme pour les olivines phosphorées synthétiques. Ces teneurs élevées en phosphore suggèrent qu'il existe une solution solide étendue entre la forstérite  $Mg_2SiO_4$  et la chopinite  $Mg_3(PO_4)_2-II$ .

Sur la base de la minéralogie des inclusions, d'expériences d'homogénéisation et des diagrammes de phase appropriés, deux modèles ont été proposés pour la formation des inclusions secondaires. Quel que soit le modèle, (au minimum) deux liquides immiscibles sont nécessaires à la formation de ces inclusions. Notamment, le premier modèle correspond au remplissage des fractures par un liquide silicaté et un liquide métal-sulfuré issus de la fusion de l'ensemble de la pallasite. Le second modèle consiste à considérer l'infiltration, dans un assemblage dunitique fracturé, d'un liquide chromitique et d'un liquide métal-sulfuré riche en phosphore. La formation des inclusions à stanfieldite nécessite également deux liquides immiscibles (indépendamment de la nature des inclusions) : un liquide silicaté et un liquide phosphaté.

Enfin, nous proposons que les inclusions secondaires d'une part, et les inclusions à stanfieldite d'autre part, sont les témoins de deux chocs subis par la pallasite Brahin (et/ou son corps parent). La minéralogie des inclusions secondaires suggèrent que le choc qui a permis

leur formation s'est produit alors que l'assemblage minéralogique actuel de la pallasite Brahin était déjà formé, ou en cours de formation. En revanche, l'absence (quasi) totale d'assemblages à métal-sulfure dans les inclusions de stanfieldite suggère que la partie métallique de la pallasite Brahin était absente lorsque ces inclusions se sont formées. Par conséquent, les inclusions de stanfieldite sont la conséquence (si elles sont secondaires) ou ont été les témoins (si elles sont primaires) d'un choc pré-pallasitique.

## **5. Développements instrumentaux et perspectives de travail**

Les résultats acquis au cours de ce travail de thèse montrent que l'observation directe de la migration transcristalline d'inclusions magmatiques permet d'étudier des phénomènes à petite échelle qui sont susceptibles d'améliorer la compréhension des processus qui interviennent dans la Terre profonde. Néanmoins, un développement instrumental relativement important est nécessaire pour une meilleure compréhension de ces phénomènes. Notamment, la connaissance des gradients en cours d'expérience n'est encore qu'approximative. Or la valeur du gradient thermique auquel sont soumises les inclusions est directement impliquée dans la quantification de la loi cinétique de croissance et dissolution du minéral hôte. A ce propos, le laboratoire Magmas et Volcans a entrepris une collaboration avec le Laboratoire FEMTO-ST de Besançon afin de développer une caméra thermique en trois dimensions qui permettra d'accéder à une mesure précise et fiable du champ de température en surface et à l'intérieur du cristal à chaque instant de l'expérience de migration.

Le phénomène de migration n'a pu être observé dans le quartz et le plagioclase faute de gradients thermiques suffisamment élevés dans le four des platines. De plus, il est possible que la migration transcristalline d'inclusions magmatiques soit un processus lent dans d'autres minéraux. Il semble donc indispensable, en vue d'une exploitation systématique du phénomène de migration, de développer un four dont la conception implique de forts gradients horizontaux. Un tel four permettrait par ailleurs de réduire davantage les durées d'expérience.

Certaines expériences réalisées au cours de cette étude nécessitent d'être réitérées sous pression externe contrôlée, notamment : les expériences de migration intercristalline et de migration dans le clinopyroxène, ainsi que les expériences d'homogénéisation des inclusions de Brahin. Des expériences à haute pression seront prochainement réalisables grâce à

l'utilisation d'une micropresse HT-HP à contrôle optique, développée et mise au point au laboratoire Magmas et Volcans. Cet appareil permettra l'observation in-situ de cristaux soumis à une pression hydrostatique ( $P_{max} = 1.5$  GPa) dans une cellule à enclumes YAG et à chauffage externe ( $T_{max} = 1000^{\circ}\text{C}$  ; le remplacement de YAG devrait permettre des températures de travail supérieures).

Cette étude a montré que l'observation du phénomène de génération d'inclusions fluides permet d'appréhender les angles de mouillage et les énergies interfaciales du système minéral-liquide étudié. D'autre part, le suivi de l'évolution morphologique des inclusions permet d'étudier les mécanismes de développement des formes cristallines. Il est clair qu'une amélioration des conditions d'observation microscopique est indispensable à l'étude approfondie de ces phénomènes.

En ce qui concerne les perspectives de travail, les expériences de migration méritent d'être poursuivies avec d'autres minéraux et d'autres compositions de liquide, et plus particulièrement avec des inclusions synthétiques. Notamment, l'utilisation d'inclusions synthétiques permettrait de faire varier la composition du liquide (et du cristal) à volonté et ainsi d'étudier plus en détail son influence potentielle sur la vitesse de croissance et dissolution des minéraux lors des migrations. Le second avantage d'utiliser des inclusions synthétiques est de pouvoir estimer les lois cinétiques pour des couples minéral-liquide qu'il est impossible de rencontrer dans les échantillons naturels, tels que olivine-rhyolite ou quartz-basalte.

L'étude des inclusions magmatiques piégées dans les olivines de Brahin nous a permis de retracer une partie de l'histoire de la pallasite et de son corps parent. Il serait intéressant de caractériser en détail les inclusions magmatiques piégées dans les olivines d'autres pallasites du groupe principal (et des autres groupes). Cela permettrait de préciser les liens génétiques éventuels entre les différentes pallasites, notamment si elles se sont formées dans le même corps parent et si elles ont subi les mêmes événements de déformation/fracturation. Par ailleurs, ce type d'étude pourrait être étendu à d'autres classes de météorites.

Enfin, nous avons vu lors de l'investigation de la pallasite Brahin qu'il est indispensable de maîtriser davantage les mécanismes et cinétiques de formation des inclusions magmatiques secondaires. En particulier, il serait intéressant de poursuivre l'étude des distributions des inclusions secondaires dans les olivines mantelliques terrestres et extraterrestres, puis de comparer ces distributions aux modèles théoriques de formation des



inclusions. D'autre part, il est envisageable de coupler l'étude théorique à une étude expérimentale. Notamment, un protocole expérimental est en cours de développement au Laboratoire Magmas et Volcans. Il consiste dans un premier temps à placer un cristal à température ambiante dans un liquide (silicaté ou non) chaud afin de provoquer une fracturation du cristal et une infiltration concomitante du liquide dans les fractures, puis à observer la cicatrisation des plans de fractures en plaçant le cristal dans une platine microthermométrique.

En conclusion, des développements techniques couplés à des avancées théoriques permettront d'exploiter pleinement le potentiel des inclusions magmatiques, notamment pour la compréhension des mécanismes et cinétiques de croissance et dissolution cristallines.

# Références bibliographiques

## A

---

---

- Ackermann, R. J., Sorrell, C. A., Thermal expansion and the high-low transformation in quartz. I. High temperature X-ray studies, *Journal of Applied Crystallography* 7, 461-467 (1974)
- Agrell, S. O., Charnley, N. R., Chinner, G. A., Phosphoran olivine from Pine Canyon, Puite Co., Utah, *Mineralogical Magazine* 62, 2, 265-269 (1998)
- Ague, J. J., Deep crustal growth of quartz, kyanite and garnet into large-aperture, fluid-filled fractures, north-eastern Connecticut, USA, *Journal of Metamorphic Geology* 13, 2, 299-314 (1995)
- Ainslie, N. G., Mackenzie, J. D., Turnbull, D., Melting kinetics of quartz and cristobalite, *Journal of Physical Chemistry* 65, 10, 1718-1724 (1961)
- Ancey, M., Bastenaire, F., Tixier, R., Application des méthodes statistiques en microanalyse, In: Maurice, F., Meny, L., Tixier, R. (eds.), *Microanalyse, microscopie électronique à balayage, Orsay : Les éditions du Physicen*, 329-347 (1978)
- Andersen, T., Neumann, E.-R., Fluid inclusions in mantle xenoliths, *Lithos* 55, 301-320 (2001)
- Anderson, A. T., Hourglass inclusions: Theory and applications to the Bishop Rhyolitic Tuff, *American Mineralogist* 76, 530-547 (1991)
- Anderson, A. T. Jr., Evidence for a picritic, volatile-rich magma beneath Mt Shasta, California, *Journal of Petrology* 15, 243-267 (1974)
- Anderson, A. T., Some basaltic and andesitic gases, *Reviews of Geophysics and Space Physics* 13, 1, 37-55 (1975)
- Anthony, T. R., Cline, H. E., Deep-diode arrays, *Journal of Applied Physics* 47, 2550-2557 (1976)
- Anthony, T. R., Cline, H. E., Thermal migration of liquid droplets through solids, *Journal of Applied physics* 42, 9, 3380-3387 (1971)
- Armienti, P., Innocenti, F., Pareschi, M. T., Pompilio, M., Rocchi, S., Crystal population density in not stationary volcanic systems: estimate of olivine growth rate in basalts of Lanzarote (Canary Islands), *Mineralogy and Petrology* 44, 191-196 (1991)
- Arnold, M., Gillou, J.-J., Croissance naturelle de paracristaux de quartz dans une saumure sulfatée calcique à basse température = Natural growth of quartz paracrystals in brines with dissolved anhydrite at low temperature, *Bulletin de Minéralogie* 103, 4, 417-442 (1983)
- Arrhenius, G., Asunmaa, S. K., Fitzgerald, R. W., Kothari, B. K., Macdougall, D., Record of primordial growth environment in olivine crystals from carbonaceous chondrites, *Meteoritics* 9, 313-314 (1974)
- Arthaud, F., Choukroune, P., Robineau, B., Tectonique, micro-tectonique et évolution structurale de Golfe de Tadjoura et du Sud de la dépression Afar (Rép. De Djibouti), *Bulletin de la Société Géologique de France* 6, 901-908 (1980)
- Asphaug, E., Agnor, C. B., Williams, Q., Hit-and-run planetary collisions, *Nature* 439, 155-160 (2006)

## B

---

---

- Bachèlery, P., Coudray, J., Carte volcano-tectonique de la Grande Comore (Ngazidja) au 1/50000 avec notice explicative, Ed. Mission Française de coopération aux Comores
- Baker, D. R., Diffusion of silicon and gallium (as an analogue for aluminium) network-forming cations and their relationship to viscosity in albite melt, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 59, 17, 3561-3571 (1995)

- Baker, D. R., Tracer diffusion of network formers and multicomponent diffusion in dacitic and rhyolitic melts, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 56, 617-631 (1992)
- Baker, D. R., Chemical interdiffusion of dacite and rhyolite: anhydrous measurements at 1 atm and 10 kbar, application of transition state theory, and diffusion in zoned magma chambers, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 104, 407-423 (1990)
- Barnes, S. J., Chromite in komatiites, 1. Magmatic controls on crystallization and composition. *Journal of Petrology* 39, 1689-1720 (1998)
- Barrabé, L., Deicha, G., Réanimation des magmas et interprétation de quelques particularités de leurs éléments de première consolidation, *Bulletin de la Société Géologique de France* 7, 159-169 (1957)
- Barrabé, L., Deicha, G., Expériences de fusion et de cristallisation magmatique sur des reliquats vitreux des quartz dihéxaédriques de La Guadeloupe, *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie* 80, 450-483 (1956)
- Barrat, J. A., Jahn, B. M., Fourcade V., Joron, J. L., Magma genesis in an ongoing rifting zone: The Tadjoura Gulf (Afar area), *Geochimica and Cosmochimica Acta* 57, 10, 2291-2302 (1993)
- Baronnet, A., Growth kinetics of the silicates: a review of basic concepts, *Fortshr. Mineral.* 62, 187-232 (1984)
- Barz, R.-U., Grassl, M., Gille, P., Growth striations in GaPO<sub>4</sub> single crystals obtained under hydrothermal conditions, *Journal of Crystal Growth* 237-239, 843-847 (2002)
- Benhamou, G., Clocchiatti, R., La thermométrie optique, outil pétrologique. Essai d'utilisation et d'application à l'étude des reliquats magmatiques des phénocristaux de laves hyperalcalines de Pantelleria, *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie* 99, 111-116 (1976)
- Benhamou, G., Comparisons of capsules and wire hooks for the experimental fusion of basalts, *NERC series D*, 11, 120-121 (1978)
- Berezhnoi, A. S., Krivileva, S. P., FeO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Dopov. Akad. Nuak Ukr. RSR, Ser. B, *Geol., Khim. Biol. Nauki* 6, 38-42 (1985)
- Bild, R. W., New occurrences of phosphates in iron meteorites, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 45, 91-98 (1974)
- Bizouard, H., Clocchiatti, R., Marinelli, G., Les tholéïites à olivines à mégacristaux de bytownite du Rift d'Asal (République de Djibouti). Quelques suggestions pour un modèle génétique, *Bulletin de la société Géologique de France* 22, 845-850 (1980)
- Boesenberg, J. S., Hewins, R. H., An experimental investigation into the metastable formation of phosphoran olivine and pyroxene, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 74, 1923-1941 (2010)
- Boesenberg, J. S., Wrought iron from the USS Monitor: mineralogy, petrology and metallography, *Archaeometry* 48, 613-631 (2006)
- Bondar, Y. V., Perelygin, V. P., Fission track age of the Brahmin pallasite, *Solar System Research* 35, 4, 299-306 (2001)
- Bottinga, Y., Kudo, A., Weill, D., Some observations on oscillatory zoning and crystallization of magmatic plagioclase, *American Mineralogist* 51, 792-806 (1966)
- Bouska, V., Natural Glasses, In: Horwood, E. (ed.) Applied Science and Industrial Technology I, Chichester, 354 pp (1993)
- Brearley, M., Scarfe, C. M., Dissolution rates of upper mantle minerals in an alkali basalt melt at high pressure: an experimental study and implications for ultramafic xenolith survival, *Journal of Petrology* 27, 5, 1157-1182 (1986)
- Brunet, F., Chazot, G., Partitioning of phosphorus between olivine, clinopyroxene and silicate glass in a spinel lherzolite xenolith from Yemen, *Chemical Geology* 176, 51-72 (2001)
- Brunet, F., Laporte, D., Phosphorus behavior in pallasites: experimental constraints, *Mineralogical Magazine* 62, A, 252-253 (1998)
- Brunet, F., Vielzeuf, D., The farringtonite/Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-II transformation: a new curve for pressure calibration in piston-cylinder apparatus, *European Journal of Mineralogy* 8, 349-354 (1996)
- Brunet, F., Relations de phases dans le système MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O et miscibilité entre phosphates et silicates : applications au milieu naturel, Thèse, Université de Paris-Sud, UFR scientifique d'Orsay, 229 pp (1995)

- Bunch, T. T., Kiel, K., Chromite and ilmenite in non-chondritic meteorites, *American Mineralogist* 56, 146-157 (1971)
- Buseck, P. R., Clark, J., Zaisho - a pallasite containing pyroxene and phosphoran olivine, *Mineralogical Magazine* 48, 229-235 (1984)
- Buseck, P. R., Pallasite meteorites - mineralogy, petrology and geochemistry, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 711-740 (1977)
- Buseck, P. R., Holdsworth, E., Phosphate minerals in pallasite meteorites, *Mineralogical Magazine* 41, 91-102 (1977)
- Buseck, P. R., Goldstein, J. I., Olivine compositions and cooling rates of pallasitic meteorites, *Geological Society of American Bulletin* 80, 2141-2158 (1969)
- Buseck, P. R., Goldstein, J. I., Pallasitic meteorites: implications regarding the deep structure of asteroids, *Science* 159, 300-302 (1968)

---



---

## C

- Casey, W. H., Westrich, H. R., Dissolution rates of plagioclase at pH = 2 and 3, *American Mineralogist* 76, 1-2, 211-217 (1991)
- Cashman, K., Marsh, B. D., crystal size distribution (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization II: Makaopuhi lava lake, *Contribution to Mineralogy and Petrology* 99, 292-305 (1988)
- Cahn, J. W., Stability of rods with anisotropic surface free energy, *Scripta Metallurgica* 13, 11, 1069-1071 (1979)
- Chen, Y., Zhang, Y., Olivine dissolution in basaltic melt, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 72, 4756-4777 (2008)
- Chen, Y. J., Lin, J., High sensitivity of ocean ridge thermal structure to changes in magma supply: the Galapagos Spreading Center, *Earth and Planetary Science Letters* 221, 263-273 (2004)
- Chopelas, A. Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite, *American Mineralogist* 76, 1101-1109 (1991)
- Civetta, L., Cornette, Y., Crisci, G., Gillot, P.-Y., Orsi, G., Requejos, C.S., Geology, geochronology and chemical evolution of the island of Pantelleria, *Geological Magazine* 121, 541-668 (1984)
- Civetta, L., D'Antonio, M., Orsi, G., Tilton, G.R., The geochemistry of volcanic rocks from Pantelleria Island, Sicily Channel : petrogenesis and characteristics of the mantle source region, *Journal of Petrology* 39, 8, 1453-1491 (1998)
- Class, C., Goldstein, S. L., Stute, M., Kurz, M. D., Schlosser, P., Grand Comore Island: A well-constrained "low  $^3\text{He}/^4\text{He}$ " mantle plume, *Earth and Planetary Science Letters* 233, 391-409 (2005)
- Class, C., Goldstein, S. L., Altherr, R., Bachèlery, P., The process of plume-lithosphere interaction in the ocean basins - the case of Grande Comore, *Journal of Petrology* 39, 5, 881-903 (1998)
- Class, C., Goldstein, S. L., Plume-lithosphere interactions in the ocean basins: constraints from the source mineralogy, *Earth and Planetary Science Letters* 150, 245-260 (1997)
- Clayton, R. N., Onuma, N., Mayeda, T. K., A classification of meteorites based on oxygen isotopes, *Earth and Planetary Science Letters* 30, 1, 10-18 (1976)
- Clemente, B., Scaillet, B., Pichavant, M., The solubility of sulfur in hydrous rhyolitic melts, *Journal of Petrology* 45, 2171-2196 (2004)
- Cline, H. E., Anthony, T. R., Effects of the magnitude and crystallographic direction of a thermal gradient on droplet migration in solids, *Journal of Applied Physics* 43, 1, 10-15 (1972)
- Cline, H. E., Anthony, T. R., The thermomigration of liquid droplets through grain boundaries in solids, *Acta Metallurgica* 19, 491-495 (1971)
- Clocchiatti, R., Massare, D., Experimental crystal growth in glass inclusions: the possibilities and limits of the method, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 89, 193-204 (1985)
- Clocchiatti, R., Bizouard, H., Mise en évidence de la nature du liquide parental, de son évolution par fractionnement cristallin et d'un mélange de magmas dans les produits de l'éruption fissurale du

- rift d'Asal. (Rép de Djibouti), *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris* 289, 647-650 (1979)
- Clocchiatti, R., Havette, A., Weiss, J., Wilhelm, S., Les bytownites du Rift d'Asal, *Bulletin de Minéralogie* 101, 66-76 (1978)
- Clocchiatti, R., Les inclusions vitreuses des cristaux de quartz. Etude optique, thermo-optique et chimique. Applications géologiques. *Mémoires de la Société Géologique de France* 54, 122, 96 pp (1975)
- Clocchiatti, R., Les inclusions vitreuses des cristaux de quartz: étude optique, thermo-optique et chimique. Applications géologiques, Thèse, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, Texte 177 pp, Planches 58 pp (1974)
- Cluzel, N., Simulation expérimentale de l'ascension et de la vésiculation des magmas rhyolitiques: application à la cinétique de nucléation des bulles et implications volcanologiques, Thèse, Université Pascal, Clermont-Ferrand, 264 pp (2007)
- Cottrell, E., Spiegelman, M., Langmuir, C. H., Consequences of diffusive reequilibration for the interpretation of melt inclusions, *Geochemistry Geophysics Geosystems* 3, 5, doi: 10.1029/2001GC000205 (2002)
- Crank, J., The mathematics of diffusion, Oxford University Press, Oxford, 414 pp (1975)

## D

---

---

- Danyushevsky, L. V., Della-Pasqua, F. N., Sokolov, S., Re-equilibration of melt inclusions trapped by magnesian olivine phenocrysts from subduction-related magmas: petrological implications, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 138, 1, 68-83 (2000)
- Davis, A. M., Olsen, E. J., Phosphates in pallasite meteorites as probes of mantle processes in small planetary bodies, *Nature* 353, 637-640 (1991)
- Doan, A. S., Goldstein, J. I., The ternary phase diagram, Fe-Ni-P, *Metallurgical Transactions* 1, 1759-1767 (1970)
- Denbigh, K. G., White, E. T., Studies on liquid inclusions in crystals, *Chemical Engineering Science* 21, 739-754 (1966)
- Deniel, C., Geochemical and isotopic (Sr, Nd, Pb) evidence for plume-lithosphere interactions in the genesis of Grande Comore magmas (Indian Ocean), *Chemical Geology* 144, 281-303 (1998)
- Desrousseaux, A., Doukhan, J. C., Leroux, H., Van Duysen, J. C., An analytical electron microscope investigation of some pallasites, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 103, 101-115 (1997)
- Devaud, G., Hayzelden, C., Aziz, M. J., and Turnbull, D., Growth of quartz from amorphous silica at ambient pressure, *Journal of Non-Crystalline Solids* 134, 1-2, 129-132 (1991)
- Devineau, K., Pichavant, M., Villiéras, F., Melting kinetics of granitic powder aggregates at 1175 °C, 1 atm, *European Journal Mineralogy* 17, 387-398 (2005)
- De Vivo, B., Bodnar, R. J., (eds.), Melt inclusions in volcanic systems. Methods, applications and problems, *Developments in Volcanology* 15, Elsevier, Amsterdam, 258 pp (2003)
- Doherty, R. D., Strutt, T. R., On the influence of dislocations on the thermal migration of liquid inclusions, *Journal of Materials Science* 11, 2169-2173 (1976)
- Dolivo-Dobrovolskaia, G. I., Kolomenskii, V. D., Gavrilo, N. N., Perelygin, V. P., Stetsenko, S. G., Tracks of heavy cosmic-ray nuclei and structural defects of olivine crystals in pallasites, *Geokhimiia* Oct., 1476-1484 (1976)
- Donaldson, C. H., Forsterite dissolution in superheated basaltic, andesitic and rhyolitic melts, *Mineralogical Magazine* 54, 67-74 (1990)
- Donaldson, C. H., The rates of dissolution of olivine, plagioclase, and quartz in a basalt melt, *Mineralogical Magazine* 49, 683-693 (1985)
- Donaldson, C. H., Composition changes in basalt melt contained in a wire loop of Pt<sub>80</sub>-Rh<sub>20</sub>: effects of temperature, time and oxygen fugacity, *Mineralogical Magazine* 43, 115-119 (1979)
- Donaldson, C. H., An experimental investigation of olivine morphology, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 57, 187-213 (1976)

- Donaldson, C. H., Calculated diffusion coefficients and the growth rate of olivine in a basalt magma, *Lithos* 8, 163-174 (1975)
- Donaldson, C. H., Usselman, T. M., Williams, R. J., Lofgren, G. E., Experimental modeling of the cooling history of Apollo 12 olivine basalts, *Proceedings of the Lunar Science Conference 6<sup>th</sup>*, 843-869 (1975)
- Dowty, E., Crystal growth and nucleation theory and the numerical simulation of igneous crystallization, In: Hargraves, R. B. (eds.), *Physics of magmatic processes*, Princeton University Press, New Jersey, 419-486 (1980)
- Draper, D. S., Green, T. H., P-T phase relations of silicic, alkaline, aluminous mantle xenolith glasses under anhydrous and C-O-H fluid saturated conditions, *Journal of Petrology* 38, 1187-1224 (1997)

## E

---

- Edwards, B. R., Russel, J. K., A review and analysis of silicate mineral dissolution experiments in natural silicate melts, *Chemical Geology* 130,233-245 (1996)
- Edwards, B. R., Russel, J. K., Compilation and evaluation of experimental dissolution rates of silicate minerals in natural silicate melts with comparison to thermodynamic models, Abstract, *Transactions of the American Geophysical Union* 75, 704-705 (1994)
- Evans, A. G., Charles, E. A., Strength recovery by diffusive crack healing, *Acta Metallurgica* 25, 919-927 (1977)
- Etzel, K., Benisek, A., Dachs, E., Cemič, L., Thermodynamic mixing behaviour of synthetic Ca-Tschermak-diopside pyroxene solid solutions: I. Volume and heat capacity of mixing, *Physics and Chemistry of Minerals* 34, 733-746 (2007)

## F

---

- Fallon, J. A., Crack healing as a function of pOH<sup>-</sup> and fracture morphology, Texas A&M University, 86 pp (2004)
- Farnetani, C. G., Legras, B., Tackley, P. J., Mixing and deformations in mantle plumes, *Earth and Planetary Science Letters* 196, 1-15 (2002)
- Faure, F., Schiano, P., Experimental investigation of equilibration conditions during forsterite growth and melt inclusion formation, *Earth and Planetary Science Letters* 236, 3-4, 882-898 (2005)
- Fehr, K. T., Carion, A., Unusual large chromite crystals in the Saint Aubin iron meteorite, *Meteoritics and Planetary Science* 39, A139-A141 (2004)
- Felberbaum, L., Mortensen, A., Capillary shape equilibration of liquid inclusions embedded in a partly soluble soli, *Scripta Materialia* 55, 955-958 (2006)
- Fenn, P. M., The nucleation and growth of alkali feldspars from hydrous melts, *Canadian Mineralogist* 15,135-161 (1977)
- Fratello, V. J., Hays, J. F., Spaepen, F., Turnbull, D., The mechanism of growth of quartz crystals into fused silica, *Journal of Applied Physics* 51, 6160-6164 (1980)
- Frenkel, J., Note on the relation between the speed of crystallization and viscosity, *Physik Zhurn Sovjettunion* 1, 498-500 (1932)
- Frezzotti, M. L., Silicate-melt inclusions in magmatic rocks: applications to petrology, *Lithos* 55, 273-299 (2001)
- Fuchs, L. H., Olsen, E., Gebert, E., New X-ray and compositional data for farringtonite, Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, *American Mineralogist* 58, 949-951 (1973)

## G

---

- Garmashov, S. I., Gershanov, V. Y., Velocity and cross-section shape of liquid cylindrical inclusions migrating normally to close-packed planes of a non-uniformly heated crystal under stationary thermal conditions, *Journal of Crystal Growth* 311, 413-419 (2009)
- Gaetani, G. A., Watson, E. B., Modeling the major-element evolution of olivine-hosted melt inclusions, *Chemical Geology* 183, 1-4, 25-41 (2002)
- Gershanov, V. Y., Garmashov, S. I., Non-stationary nonlinear effects at mass transfer in small volumes of solution in melt enclosed in anisotropic crystal, *Journal of Crystal Growth* 311, 2722-2730 (2009)
- Gioncada, A., Clocchiatti, R., Sbrana, A., Bottazzi, P., Massare, D., Ottolini, L., A study of melt inclusions at Vulcano (Aeolian Islands, Italy): insights on the primitive magmas and on the volcanic feeding system, *Bulletin of Volcanology* 60, 286-306 (1998)
- Giordano, D., Russell, J. K., Dingwell, D. B., Viscosity of magmatic liquids: A model, *Earth and Planetary Science Letters* 271, 123-134 (2008)
- Glasstone, S., Laidler, K., Eyring, H., The theory of rate processes, In: Kinetics of Chemical reactions, Viscosity, Diffusion and Electrochemical Phenomena, Mc Graw-Hill, New York, 641 pp (1941)
- Goldstein, S. B., Luth, R. W., The importance of cooling regime in the formation of melt inclusions in olivine crystals in haplobasaltic melts, *The Canadian Mineralogist* 44, 1543-1555 (2006)
- Goodrich, C. A., Petrogenesis of olivine-phyric shergottites Sayh al Uhaymir 005 and Elephant Moraine A79001 lithology A, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 67, 3735-3771 (2003)
- Goodrich, C. A., Phosphoran pyroxene and olivine in silicate inclusions in natural iron-carbon alloy, Disko Island, Greenland, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 48, 1115-1126 (1984)
- Grew, E. S., Yateses, M. G., Beane, R. J., Floss, C., Gerbi, C., Chopinite-sarcopside solid solution, [(Mg,Fe)<sub>3</sub>□](PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, in GRA95209, a transitional acapulcoite: implications for phosphate genesis in meteorites, *American Mineralogist* 95, 260-272 (2010)
- Grew, E. S., Armbruster, T., Medenbach, O., Yates, M. G., Carson, C. J., Chopinite, [(Mg,Fe)<sub>3</sub>□](PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, a new mineral isostructural with sarcopside, from a fluorapatite segregation in granulite-facies paragneiss, Larsemann Hills, Prydz Bay, East Antarctica, *European Journal of Mineralogy* 19, 229-245 (2007)
- Gurenko, A. A., Chaussidon, M., Schmincke, H. U., Magma ascent and contamination beneath one intraplate volcano: Evidence from S and O isotopes in glass inclusions and their host clinopyroxenes from Miocene basaltic hyaloclastites southwest of Gran Canaria (Canary Islands), *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 23, 4359-4374 (2001)
- Gurski, K.F., Mc Fadden, G. B., The effect of anisotropic surface energy on the Rayleigh instability, *Proceedings of the Royal Society of London A* 459, 2038, 2575-2598 (2003)
- Gutmann, J. T., Tubular voids within labradorite phenocrysts from Sonora, Mexico, *American Mineralogist* 59, 666-672 (1974)
- Giordano D., Russell J.K., Dingwell D.B. (2008) Viscosity of magmatic liquids: A model. *Earth and Planetary Science Letters* 271, 123-134

## H

---

- Hajash, A., Armstrong, R. L., Paleomagnetic and radiometric evidence for the age of the Comores Islands, West Central Indian Ocean, *Earth and Planetary Science Letters* 16, 231-236 (1972)
- Hamada, M., Laporte, D., Cluzel, N., Koga, K. T., Kawamoto, T., Simulating bubble number density of rhyolitic pumices from Plinian eruptions: constraints from fast decompression experiments, *Bulletin of Volcanology*, DOI 10.1007/s00445-010-0353-z (2010)
- Hammouda, T., Pichavant, M., Kinetics of melting of fluorphlogopite-quartz pairs at 1 atmosphere, *European Journal of Mineralogy* 11, 637-653 (1999)
- Hansen, M., Anderko, K., Constitution of binary alloys, McGraw-Hill, New York (1958)

- Henstock, T., Compaction control of melt at fast-spreading mid-ocean ridge, *Geophysical Research Letters* 29, 6, 1137- 1140 (2002)
- Herring, C., Surface tension as a motivation for sintering, In: Kingston WE (ed), *Physics of powder metallurgy*, McGraw-Hill, New-York, 143-179 (1951)
- Hibbard, M. J., Sjoberg, J. J., Signs of incongruent melting of clinopyroxene in limburgite, Theford Hill, Vermont, *Canadian Mineralogist* 32, 307-317 (1994)
- Hickman, S. H., Evans, B., Influence of geometry upon crack healing rate in calcite, *Physics and Chemistry of Minerals* 15, 91-102 (1987)
- Hoekstra, P., Osterkamp, T. E., Weeks, W. F., The migration of liquid inclusions in single ice crystals, *Journal of Geophysical Research* 70, 20, 5035-5041 (1965)
- Holmes, R. D., Arculus, R. J., Metal-silicate redox reactions: Implications for core-mantle equilibrium and the oxidation state of the upper mantle, Abstract, *Lunar and Planetary Institute Contribution* 488, Lunar and Planetary Institute, Houston, 45-46 (1982)
- Holmes, A., Transfusion of quartz xenoliths in alkali basic and ultrabasic lavas, south-west Uganda, *Mineralogical Magazine* 24, 408-421 (1936)
- Holzheid A., Grove, T. L., Sulfur saturation limits in silicate melts and their implications for core formation scenarios for terrestrial planets, *American Mineralogist* 87, 227-237 (2002)
- Hosaka, M., Taki, S., Hydrothermal growth of quartz crystals in NaCl solution, *Journal of Crystal Growth* 52, 2, 837-843 (1981)
- Hui, H., Zhang, Y., Toward a general viscosity equation for natural anhydrous and hydrous silicate melts, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 71, 403-416 (2007)

---

## I

---

- Ihinger, P. D., Zink, S. I., Determination of relative growth rates of natural quartz crystals, *Nature* 404, 865-869 (2000)
- Isaak, D. G., High-Temperature Elasticity of Iron-Bearing Olivines, *Journal of Geophysical Research* 97, B2, 1871-1885 (1992)

---

## J

---

- Jambon, A., Lussiez, P., Clocchiatti, R., Weisz, J., Hernandez, J., Olivine growth rates in a tholeiitic basalt: An experimental study of melt inclusions in plagioclase, *Chemical Geology* 96, 277-287 (1992)
- Jannot, S., Genèse et évolution des magmas primitifs de la Chaîne des Puys (Massif Central) : une approche par l'étude des inclusions magmatiques, Thèse, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 284 pp (2005)
- Jansen-Van Rosmalen, R., Bennema, P., The role of hydrodynamics and supersaturation in the formation of liquid inclusions in KDP, *Journal of Crystal Growth* 42, 224-227 (1977)
- Jambon, A., Lussiez, P., Clocchiatti, R., Weisz, J., Hernandez, J., Olivine growth rates in a tholeiitic basalt: An experimental study of melt inclusions in plagioclase, *Chemical Geology* 96, 277-287 (1992)
- Jones, D. R. H., The temperature-gradient migration of liquid droplets through ice, *Journal of Crystal Growth* 20, 145-151 (1973)
- Johnson, E. L., Hollister, L. S., Syndeformational fluid trapping in quartz: determining the pressure-temperature conditions of deformation from fluid inclusions and the formation of pure CO<sub>2</sub> fluid inclusions during grain-boundary migration, *Journal of Metamorphic Geology* 13, 239-249 (1995)



## K

- Keith, M. L., Phase equilibria in the system MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, *Journal of The American Ceramic Society* 37, 10, 490-496 (1954)
- Kelemen, P. B., Hirth, G., Shimizu, N., Spiegelman, M., Dick, H. J. B., A review of melt migration processes in the adiabatically upwelling mantle beneath oceanic spreading ridges, *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 355, 1723, 283-318 (1997)
- Khitarov, N. I., Lebedev, E. B., Dorfman, A. M., Bagdassarov, N. S., Effects of temperature, pressure and volatiles on the surface tension of molten basalt, *Geochemistry International* 16, 5, 78-86 (1979)
- Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., Introduction to Ceramics, New York, Wiley, 1032 pp (1976)
- Kim, K.-J., Ulrich, J., Purification of crystalline layers by controlling the temperature gradient, *Powder technology* 121, 81-87 (2001)
- Kirkpatrick, R. J., Kinetics of crystallization of igneous rocks. In: Lasaga, A. C., Kirkpatrick, R. J. (eds.), Kinetics of geochemical processes, Reviews of Mineralogical Society of America 8, 321-398 (1981)
- Kirkpatrick, R. J., Kuo, L. C., Crystal growth in incongruently-melting compositions: programmed cooling experiments with diopside, *American Mineralogy* 66, 223-241 (1981)
- Kirkpatrick, R. J., Klein, L., Uhlmann, D. R., Hays, J. F., Rates and processes of crystal growth in the system anorthite-albite, *Journal of Geophysical Research* 84, B7, 3671-3676 (1979)
- Kirkpatrick, R. J., Robinson, G. R., Hayes, J. F., Kinetics of crystal growth from silicate melts: anorthite and diopside, *Journal of Geophysical Research* 81, 5715-5720 (1976)
- Kirkpatrick, R. J., Crystal growth from the melt: a review, *American Mineralogist* 60, 798-814 (1975)
- Kirkpatrick, R. J., The kinetics of crystal growth in the system CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>, *American Journal of Science* 273, 215-242 (1974)
- Klosterman, M., Buseck, P., Structural analysis of olivine in pallasitic meteorites: deformation in planetary interiors, *Journal of Geophysical Research* 78, 32, 7581-7588 (1973)
- Kohlstedt, D. L., Goetze, C., Durham, W. B., Sande, J. V., New technique for decorating dislocations in olivine, *Science* 191, 1045-1046 (1976)
- Kohut, E., Nielsen, R. L., Melt inclusion formation mechanisms and compositional effects in high-An feldspar and high-Fo olivine in anhydrous mafic silicate liquids, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 147, 6, 684-704 (2004)
- Kolomenskii, V. D., Dolivo-Dobrovolskaia, G. I., Perelygin, V. P., The composition of mineral inclusions in the olivines of pallasites, *Meteoritika* 41, 101-104 (1982)
- Kolomenskij, V. D., Chupina, L. I. U., Lavrentev, I. U. .G., Ivanova, G. M., Pospelova, L. N., On inclusions in olivine from the Bragin pallasite, *Meteoritika* 37, 140-143 (1978)
- Kozlovskii, M. I., Kinetics of crystallization at constant temperature and supersaturation, *Kristallografiya* 2, 760-769 (1957)
- Kracher, A., Kurat, G., Buchwald, V. F., Cape York: the extraordinary mineralogy of an ordinary iron meteorite and its implication for the genesis of III AB irons, *Geochemical Journal* 11, 207-217 (1977)
- Krieger Lassen, N. C., The relative precision of crystal orientations measured from electron backscattering patterns, *Journal of Microscopy* 181, 72-81 (1996)
- Kullerud, G., The Fe-Ni-S system, *Carnegie Institute Washington Yearbook* 62, 175-189 (1963)
- Kullerud, G., Yoder, H. S., Pyrite stability relations in the Fe-S system, *Economic Geology* 54, 4, 533-572 (1959)
- Kuo, L. C., Kirkpatrick, R. J., Kinetics of crystal dissolution in the system diopside-forsterite-silica, *American Journal of Science* 285, 51-90 (1985a)
- Kuo, L. C., Kirkpatrick, R. J., Dissolution of mafic minerals and its implications for the ascent velocities of peridotite-bearing basaltic magmas, *Journal of Geology* 93, 691-700 (1985b)
- Kuo, L. C., Kinetics of crystal dissolution in the system diopside-forsterite-silica, Ph.D. Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana-Champaign, III, 124 pp (1982)

- Kutolin, V. A., Agafonov, L.V., Composition of the upper mantle in light of the relative stability of ultrabasic nodules, *Geoliya i Geofizika* 19, 3-13 (1978)
- Kushiro, I., Effects of pressure on the diffusivity of network-forming cations in melts of jadeitic compositions, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 47, 1415-1422 (1983)

## L

- Lange, R. A., De Yoreo, J. J., Navrotsky, A., Scanning calorimetric measurement of heat capacity during incongruent melting of diopside, *American Mineralogist* 76, 904-912 (1991)
- Langmuir, C. H., Klein, E. M., Plank, T., Petrological systematics of mid-ocean ridge basalts: Constraints on melt generation beneath ocean ridges, In: Phipps Morgan, J., Blackman, D. K., Sinton, J. M. (eds.), *Mantle Flow and Melt Generation at Mid-Ocean Ridges*, American Geophysical Union, Geophysical Monogram 71, 183-280 (1992)
- Langmuir, C. H., Hanson, G. N., An evaluation of major element heterogeneity in the mantle source of basalts, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 297, 383-407 (1980)
- Laporte, D., Provost, A., Equilibrium geometry of a fluid phase in a polycrystalline aggregate anisotropic surface energies: dry grain boundaries, *Journal of Geophysical Research* 105, 25937-25953 (2000)
- Laporte, D., Provost, A., Grain-scale distribution of silicate, carbonate and metallosulfide partial melts: a review of theory and experiments, In: Bagdassarov, N., Laporte, D., Thompson, A. B. (eds.), *Lectures on physics and chemistry of partially molten rocks*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 93-140 (2000)
- Lasaga, A. C., Reaction kinetics in geosciences, Princeton University Press, Princeton, 811 pp (1998)
- Lasaga, A. C., Toward a master equation in crystal growth, *American Journal of Science* 282, 1264-1288 (1982)
- Laubier, M., L'apport des inclusions magmatiques primitives à l'origine des basaltes océaniques: exemples de la zone FAMOUS (ride médio-Atlantique Nord) et du point chaud de la Réunion, Thèse, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 271 pp (2006)
- Lemaire, P. J., bowen, H. K., Migration of small pores in potassium chloride due to a temperature gradient, *Journal of the American Ceramic Society* 65, 1, 49-53 (1982)
- Leshner, C.E., Hervig, R. L., Tinker, D., Self diffusion of network formers (silicon and oxygen) in naturally occurring basaltic liquid, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 60, 3, 405-413 (1996)
- Lespinasse, M., Are fluid inclusion planes useful in structural geology?, *Journal of Structural Geology* 21, 1237-1243 (1999)
- Li, B., Brody, H. D., Kazimirov, A., Synchrotron microradiography of temperature gradient zone melting in directional solidification, *Metallurgical and Materials Transactions* 37A, 1039-1044 (2006)
- Liang, Y., Diffusive dissolution in ternary systems: analysis with applications to quartz and quartzite dissolution in molten silicates, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 63, 3983-3995 (1999)
- Liu, Y., Samha, N.-T., Baker, D. R., Sulfur concentration at sulphide saturation (SCSS) in magmatic silicate melts, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 71, 1783-1799 (2007)
- Liu, S. B., Stebbins, J. F., Schneider E., Pines, A., Diffusive motion in alkali silicate melts: An NMR study at high temperature, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 52, 527-538 (1988)
- Lofgren, G., Effect of heterogeneous nucleation on basaltic textures: a dynamic crystallization study, *Journal of Petrology* 24, 3, 229-255 (1983)
- Lofgren, G. E., Experimental studies on the dynamic crystallization of silicate melts, In: Hargraves R. B. (ed), *Physics of magmatic processes*, Princeton University Press, Princeton, 487-551 (1980)
- Lofgren, G. E., Smith, D. P., Brown, R. W., Dynamic crystallization and kinetic melting of the lunar soil, *Proceedings of the Lunar Science Conference* 9<sup>th</sup>, 959-975 (1978)
- Lofgren, G. E., Dynamic crystallization experiments bearing on the origin of textures in impact-generated liquids, *Proceedings of the Lunar Science Conference* 8<sup>th</sup>, 2079-2085 (1977)
- Lofgren, G., An experimental study of plagioclase crystal morphology; isothermal crystallization, *American Journal of Science* 274, 243-273 (1974)

- Louvel, M., Expériences de cristallisation de minéraux fils dans les inclusions magmatiques des plagioclases du rift d'Asal : Détermination des coefficients de partage mineral/liquide, Mémoire TER Master 1, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 45 pp (2007)
- Lowenstern, J. B., Applications of silicate-melt inclusions to the study of magmatic volatiles, In: Thompson, J. F. H. (ed.) *Magmas, fluids and ore deposits*, 71-100 (1995)
- Lowenstern, J. B., Chlorine, fluid immiscibility, and degassing in peralkaline magmas from Pantelleria, Italy, *American Mineralogist* 79, 353-369 (1994)

## M

---

---

- Mahood, G. A., Stimac, J. A., Trace element partitioning in pantellerites and trachytes, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 54, 2257-2276 (1990)
- Mahood, G. A., Baker, D. R., Experimental constraints on depths of fractionation of mildly alkalic basalts and associated felsic rocks: Pantelleria, Strait of Sicily, *Contribution to Mineralogy and Petrology* 93, 251-264 (1986)
- Mallmann, G., O'Neill, H. St. C., Klemme, S., Heterogeneous distribution of phosphorus in olivine from otherwise well-equilibrated spinel peridotite xenoliths and implications for the mantle geochemistry of lithium, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 158, 485-504 (2009)
- Mareschal, J. C., Jaupart, C., Variations of surface heat flow and lithospheric thermal structure beneath the North American craton, *Earth and Planetary Science Letters* 223, 1-2, 65-77 (1984)
- Marsh, B. D., Crystal size distributions (CSD) in rocks and the kinetics and dynamics of crystallization I. Theory, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 99, 277-291 (1988)
- Mason, B., The pallasites, *American Museum Novitates* 2163, 1-19 (1963)
- Maumus, J., Laporte, D., Schiano, P., Dihedral angle measurements and infiltration property et SiO<sub>2</sub>-rich melts in mantle peridotite assemblages, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 148, 1-12 (2004)
- Maury, R. C., Bizouard, H., Melting of acid xenoliths into a basanite: an approach to the possible mechanisms of crustal contamination, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 48, 275-286 (1974)
- McLean, M., Loveday, M. S., In-situ observations of the annealing of liquid lead inclusions entrained in an aluminium matrix, *Journal of Materials Science* 9, 1104-1114 (1974)
- McLean, M., The kinetics of spheroidization of lead inclusions in aluminium, *Philosophical Magazine* 27, 1253-1266 (1973)
- Métrich, N., Wallace, P., Volatile abundances in basaltic magmas and their degassing paths tracked by melt inclusions, In: Putirka, K. D. et Tepley III, F. J. (eds.), *Minerals, inclusions and volcanic processes* 69, Washington: Mineralogical Society of America, 365-402 (2008)
- Métrich, N., Susini, J., Foy, E., Farges, F., Massare, D., Sylla, L., Lequien, S., Bonnin-Mosbah, M., Redox state of iron in peralkaline rhyolitic glass/melt: X-ray absorption micro-spectroscopy experiments at high temperature, *Chemical Geology* 231, 350-363 (2006)
- Milman-Barris, M. S., Beckett, J. R., Baker, M. B., Hofmann, A. E., Morgan, Z., Crowley, M. R., Vielzeuf, D., Stolper, E., Zoning of phosphorus in igneous olivine, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 155, 739-765 (2008)
- Mittlefehldt, D. W., The composition of mesosiderite olivine clasts and implications for the origin of pallasites, *Earth and Planetary Science Letters* 51, 1, 29-40 (1980)
- Moune, S., Volatils mineurs (S, Cl, F) et éléments traces dans les magmas pré-éruptifs et les gaz volcaniques. Etude des processus de dégazage magmatique sur les volcans Hekla (Islande) et Masaya (Nicaragua), Thèse, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 272 pp (2005)
- Muncill, G. E., Lasaga, A. C., Crystal-growth kinetics of plagioclase in igneous systems: one-atmosphere experiments and application of a simplified growth model, *American Mineralogist* 72, 299-311 (1987)
- Mungall, J. E., Su, S., Interfacial tension between magmatic sulfide and silicate liquids: Constraints on kinetics of sulfide liquation and sulfide migration through silicate rocks, *Earth and Planetary Science Letters* 234, 135-149 (2005)

- Mustart, D. A., Phase relations in the peralkaline portion of the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , Thèse, Stanford University, Stanford, California, (1972)
- Mysen, B. O., Structure and properties of silicate melts, In: Elsevier (Eds), Amsterdam, 354 pp (1988)

---

---

## N

---

---

- Nabelek, P. I., Taylor, L. A., Lofgren, G. E., Nucleation and growth of plagioclase and the development of textures in a high-alumina basaltic melt, *Proceedings of the Lunar Science Conference 9<sup>th</sup>*, 725-741 (1978)
- Nagashima, K., Orihashi, S., Yamamoto, Y., Takahashi, M., Encapsulation of saline solution by tetrahydrofuran clathrate hydrates and inclusion migration by recrystallization, *Journal of Physical Chemistry B* 109, 10147-10153 (2005)
- Nakamura, H., Hanaue, Y., Kato, H., Kinoshita, K., Yoda, S., A one dimensional model to predict the growth conditions of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  alloy crystals grown by the travelling liquidus-zone method, *Journal of Crystal Growth* 258, 49-57 (2003)
- Nakamura, M., Shimakita, S., Dissolution origin and syn-entrapment compositional change of melt inclusion in plagioclase, *Earth and Planetary Science Letter* 161, 119-133 (1998)
- Naney, M. T., Swanson, S. E., the effects of Fe and Mg on crystallization in granitic system, *American Mineralogist* 65, 639-653 (1980)
- Nichols, F. A., On the spheroidization of rod-shaped particles of finite length, *Journal of Materials Sciences* 11, 10077-1082 (1976)
- Nichols, F. A., Mullins, W. W., Morphological changes in a surface of revolution due to a capillarity-induced surface diffusion, *Journal of Applied Physics* 36, 1826-1835 (1965a)
- Nichols, F. A., Mullins, W. W., Surface (interface) and volume diffusion contributions to morphological changes driven by capillarity, *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Engineers* 233, 1940-1948 (1965b)
- Nielsen, R. L., Dungan, M. A., Low pressure mineral-melt equilibria in natural anhydrous mafic systems, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 84, 310-326 (1983)
- Nielsen, C. H., Sigurdsson, H., Quantitative methods for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses, *American Mineralogist* 66, 547-552 (1981)
- Noboru, S., Masaaki, Y., Akira, S., Noriaki, K., Growth enhancement and liquid-inclusion formation by contacts on NaCl crystal, *AIChE Journal* 45, 5, (1999)
- Nougier, J., Cantargel, J. M., Karchie J. P., The Comores archipelago in the western Indian Ocean: volcanology, geochronology and geodynamic setting, *Journal of African Earth Sciences* 5, 135-145 (1986)

---

---

## O

---

---

- Oishi Y., Nanba, M., Pask, J. A., Analysis of liquid-state interdiffusion in the system  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  using multiaatomic ion models, *Journal of American Ceramic Society* 65, 247-253 (1982)
- Olsen, E. J., Kracher, A., Davis, A. M., Steele, I. M., Hutcheon, I. D., Bunch, T. E., The phosphates of IIIAB iron meteorites, *Meteoritics and Planetary Science* 34, 285-300 (1999)
- Olsen, E., Fredriksson, K., Phosphates in iron and pallasite meteorites, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 30, 459-470 (1966)
- Orlander, D. R., Machiels, A. J., Balooch, M., Yagnik, S. K., Thermal gradient migration of brine inclusions in synthetic alkali halide single crystals, *Journal of Applied Physics* 53, 1, 669-681 (1982)
- Oxburgh, R., Drever, J. I., Sun, Y.-T., Mechanism of plagioclase dissolution in acid solution at 25°C, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 58, 2, 661-669 (1994)

## P

---

---

- Paques-Ledent, M., Tarte, P. Vibrational studies of olvine-type compounds - II Orthophosphates, -arsenates and -vanadates  $A^I B^II X^V O_4$ , *Spectrochimica Acta* 30A, 673-689 (1974)
- Pfann, W. G., Temperature Gradient zone melting, *Transactions of the American Institute of Mining Engineers* 203, 961-964 (1955)
- Pichavant, M., Mysen, B. O., MacDonald, R., Source and H<sub>2</sub>O content of high-MgO magmas in island arc settings: An experimental study of a primitive calc-alkaline basalt from St. Vincent, Lesser Antilles arc, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 66, 2193-2209 (2002)
- Pin, C., Paquette, J. L., Monchoux, P., Hammouda, T., First field-scale occurrence of Si-Al-Na-rich low-degree partial melts from the upper mantle, *Geology* 29, 451-454 (2001)
- Poe, B. T., McMillan, P. F., Rubie, D. C., Chakraborty, S., Yarger, J., Diefenbacher, J., Silicon and Oxygen self-diffusivities in silicate liquids measured to 15 gigapascals and 2800 kelvin, *Science* 276, 1248-1248 (1997)
- Prieto, M., Paniagua, A., Marcos, C., Formation of primary fluid inclusions under influence of the hydrodynamic environment, *European Journal of Mineralogy* 8, 987-996 (1996)
- Prywer, J., Three dimensional model of any shape face disappearance in crystal habit, *Journal of Crystal Growth* 158, 568-575 (1996)
- Prywer, J., Three dimensional model of faces disappearance in crystal habit, *Journal of crystal Growth* 155, 254-259 (1995)

## Q

---

---

- Qin, Z., Lu, F., Anderson Jr., A. T., Diffusive reequilibration of melt and fluid inclusions, *American Mineralogist* 77, 565-576 (1992)

## R

---

---

- Randolph, A. D., Larson, M. A., Theory of particulate processes, Academic Press, New York, 251 pp (1971)
- Richet, P., Leclerc, F., Benoist, L., Melting of forsterite and spinel, with implications for the glass transition of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> liquid, *Geophysical Research Letters* 20, 1675-1678 (1993)
- Richet, P., Bottinga, Y., Glass transitions and thermodynamic properties of NaAlSi<sub>n</sub>O<sub>2n+2</sub> and KAISi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 48, 453-470, (1984a)
- Richet, P., Bottinga, Y., Anorthite, andesine, wollastonite, diopside, cordierite and pyrope: Glass transitions, thermodynamics of melting, and properties of the amorphous phases, *Earth and Planetary Science Letters* 67, 415-432 (1984b)
- Richet, P., Bottinga, Y., Denielou, L., Petitet, J.-P., Tequi, C., Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO<sub>2</sub>: drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 46, 12, 2639-2658 (1982)
- Roedder, E., Fluid inclusions, *Review in Mineralogy* 12, Mineralogical Society of America (1984)
- Roedder, E., Origin and significance of magmatic inclusion, *Bulletin of Mineralogy* 102, 487-510 (1979)
- Rosso, J. J., (ed.) Minerals, inclusions and volcanic processes, *Review in Mineralogy and Geochemistry* 69, Mineralogical Society of America, Washington, D.C. (2008)
- Rumyantsev, V. N., Spontaneous crystallization of quartz in alkaline solutions under hydrothermal conditions, *Inorganic Materials* 34, 2, 144-148 (1998)
- Ryan, M. P., Sammis, C. G., The glass transition in basalt, *Journal of Geophysical Research* 86, B10, 9519-9535 (1981)
- Ryerson, F. J., Hess, P. C., The role of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in silicate melts, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 44, 611-624 (1980)

## S

- Saal, A. E., Hart, S. R., Shimizu, N., Hauri, E. H., Layne, G. D., Pb isotopic variability in melt inclusions from Oceanic Island Basalts, Polynesia, *Science* 282, 5393, 1481-1484 (1998)
- Santala, M. K., Glaeser, A. M., Rayleigh instabilities in crystalline solids: evolution of finite-aspect-ratio pore channels in sapphire, *Acta Metallurgica* 56, 1967-1980 (2008)
- Sato, H., Diffusion coronas around quartz xenocrysts in andesite and basalt from Tertiary volcanic regions in north-eastern Shikoku, Japon, *Contribution to Mineralogy and Petrology* 50, 49-64 (1975)
- Saucier, H., Quelques expériences sur la viscosité à haute température de verres ayant la composition d'un granite. Influence de la vapeur d'eau sous pression. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie* 75, 246-294 (1952)
- Scarfe, C.M., Takahashi, E., Yoder, H. S., Rates of dissolution of upper mantle minerals in an alkali-olivine basalt melt at high pressures, Carnegie Institute Washington Year-book 79, 290-296 (1980)
- Scarsi, P., Craig, H., Helium isotope ratios in Ethiopian Rift basalts, *Earth and Planetary Science Letters* 144, 3-4, 505-516 (1996)
- Scherer, G., Vergano, P. J., Uhlmann D. R., A study of quartz melting, *Physics and Chemistry of Glasses* 11, 53-58 (1970)
- Schiano, P., Provost, A., Clocchiatti, R., Faure, F., Transcrystalline melt migration and Earth's mantle, *Science* 314, 970-974 (2006)
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Ottolini, L., Sbrana, A., The relationship between potassic, calc-alkaline and Na-alkaline magmatism in South Italy volcanoes: a melt inclusion approach, *Earth and Planetary Science Letters* 220, 121-137 (2004)
- Schiano, P., Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals, *Earth-Science Reviews* 63, 1-2, 121-144 (2003)
- Schiano, P., Bourdon, B., On the preservation of mantle information in ultramafic nodules: glass inclusions within minerals versus interstitial glasses, *Earth and Planetary Science Letters* 169, 1- 2, 173-188 (1999)
- Schiano, P., Bourdon, B., Clocchiatti, R., Massare, D., Varela, M. E., Bottinga, Y., Low-degree partial melting trends recorded in upper mantle minerals, *Earth and Planetary Science Letters* 160, 537-550 (1998)
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Worldwide occurrence of silica-rich melts in sub-continental and sub-oceanic mantle minerals, *Nature* 368, 621-624 (1994)
- Schmidt, N. H., Olesen, N. O., Computer-aided determination of crystal-lattice orientation from electron-channeling patterns in the SEM, *Canadian Mineralogist* 27, 15-22 (1989)
- Scott, E. R. D., Pallasites - metal composition, classification and relationships with iron meteorites, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 349-360 (1977a)
- Scott, E. R. D., Formation of olivine-metal, textures in pallasite meteorites, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 693-710 (1977b)
- Scott, E. R. D., Wasson, J. T., Classification and properties of iron meteorites, *Reviews of Geophysics* 13, 4, 527-546 (1975)
- Shannon, R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica A* 32, 751-767 (1976)
- Sharygin, V. V., Koviazin, S. V., Podgornykh, N. M., Mineralogy of olivine-hosted inclusions from the Omollon pallasite, *Lunar and Planetary Science* 37<sup>th</sup>, 1235-1236 (2006)
- Shaw, C. S. J., Effects of melt viscosity and silica activity on the rate and mechanism of quartz dissolution in melts in the CMAS and CAS systems, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 151, 665-680 (2006)
- Shaw, C. S. J., Mechanisms and rates of quartz dissolution in melts in the CMAS (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) system, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 148, 180-200 (2004)

- Shaw, C. S. J., The effects of experiment geometry on the mechanism and rate of dissolution of quartz in basanite at 0.5 GPa and 1350 °C, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 139, 509-525 (2000)
- Shaw, C. S. J., Edgar, A. D., Post-entrainment mineral-melt reactions in spinel peridotite xenoliths from Inver, Donegal, Ireland, *Geological Magazine* 134, 771-779 (1997)
- Shelton, K. L., Orville, P. M., Formation of synthetic fluid inclusions in natural quartz, *American Mineralogist* 65, 1233-1236 (1980)
- Shewmon, P. G., The movement of small inclusions in solids by a temperature gradient, *Transactions of the American Institute of Mining Engineers* 230, 1134-1137 (1964)
- Shreve, R. L., migration of air bubbles, vapour figures, and brine pockets in ice under a temperature gradient, *Journal of Geophysical Research* 72, 16, 4093-4100 (1967)
- Shimizu, N., Kushiro, I., Diffusivity of oxygen in jadeite and diopside melts at high pressures, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 48, 1295-1303 (1984)
- Sisson, V. B., Lovelace, R. W., Maze, W. B., Bergman, S. C., Direct observation of primary fluid inclusion formation, *Geology* 21, 751-754 (1993)
- Skirius, C. M., Peterson, J. W., Anderson, A. T., Homogenizing rhyolitic glass inclusions from the Bishop Tuff, *American Mineralogist* 75, 1381-1398 (1990)
- Smith, D. L., Evans, B., Diffusional Crack Healing in quartz, *Journal of Geophysical Research* 89, B6, 4125-4135 (1984)
- Sobolev, S. V., Zeyen, H., Granet, M., Achauer, U., Bauer, C., Werling, F., Altherr, R., Fuchs, K., Upper mantle temperatures and lithosphere-asthenosphere system beneath the French Massif Central constrained by seismic, gravity, petrologic and thermal observations, *Tectonophysics* 275, 1-3, 143-164 (1997)
- Sobolev, A. V., Chaussidon, M., H<sub>2</sub>O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: Implications for H<sub>2</sub>O storage and recycling in the mantle, *Earth and Planetary Science Letters* 137, 1-4, 45-55 (1996)
- Sobolev, A. V., Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information, *Petrology* 4, 3, 209-220 (1996)
- Sobolev, A. V., Barsukov, V. L., Nevsorov, V. N., Slutsky, A. B., The formation conditions of the high-magnesian olivines from the monomineralic fraction of Luna 24 regolith, *Lunar and Planetary Science Conference 11<sup>th</sup>*, 105-116 (1980)
- Sobolev, A. V., Kostyuk, V. P., Magmatic crystallization based out on a study of melt inclusions, *Fluid Inclusions Research* 9, 189-253 (1975)
- Sorby, H. C., On the microscopic structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks, *Geological Society of London Quarterly Journal* 14, 1, 453-500 (1858)
- Spandler, C., O'Neill, H. St. C., Diffusion and partition coefficients of minor and trace elements in San Carlos olivine at 1,300°C with some geochemical implications, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 159, 791-818 (2010)
- Spandler, C., O'Neill, H. St. C., Kamenestsky, V. S., Survival times of anomalous melt inclusions from element diffusion in olivine and chromite, *Nature* 447, 303-306 (2007)
- Stebbins, J. F., Carmichael, I. S. E., The heat of fusion of fayalite, *American Mineralogist* 69, 292-297 (1984)
- Sterner, S. M., Bodnar, R., J., Synthetic fluid inclusions in natural quartz I. Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 48, 12, 2659-2668 (1984)
- Stevens, M. R., Bell, D. R., Buseck, P. R., Tubular symplectic inclusions in olivine from the Fukang pallasite, *Meteoritics and Planetary Science* 45, 5, 899-910 (2010)
- Stevens, M., Buseck, P. R., Long tubular inclusions in olivine in the Fukang pallasite: a glimpse into the past?, *Proceedings of the Lunar and Planetary Science Conference 39<sup>th</sup>*, 2157-2158 (2008)
- Stieltjes, L., Joron, J. L., Treuil, M., Varet, J., Le Rift d'Asal, segment de dorsale émergée : discussion pétrologique et géochimique, *Bulletion de la Société Géologique de France* 18, 4, 851-862 (1976)
- Stillings, L. L., Drever, J. I., Brantley, S. L., Sun Y., Oxburgh, R., Rates of feldspar dissolution at pH 3-7 with 0-8 m M oxalic acid, *Chemical Geology* 132, 1-4, 79-89 (1996)

- Stölken, J. S., Glaeser, A. M., The morphological evolution of cylindrical rods with anisotropic surface free energy via surface diffusion, *Scripta Metallurgica et Materialia* 27, 4, 449-454 (1992)
- Stolper, E., Experimental petrology of eucritic meteorites, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 587-611 (1977)
- Subramanian, R. S., Balasubramanian, R., Wozniak, G., Fluid mechanics of bubbles and drops, In: Monti R. (ed), *Physics of fluids in microgravity*, Earth Space Institute Book Series, Taylor & Francis, 149-177 (2001)
- Suzuki, I., Thermal expansion of periclase and olivine and their anharmonic properties, *Journal of Physics of the Earth*, 23, 145-159 (1975)
- Swanson, S. E., Naney, M. T., Westrich, H. R., Eichelberger, J. C., Crystallisation history of obsidian dome, Inyo Domes, *California, Bulletin of Volcanology* 51, 3, 161-176 (1989)
- Swanson, S. E., Relation of nucleation and crystal-growth rate to the development of granitic texture, *American Mineralogist* 62, 966-978 (1977)
- Swanson, S. E., Whitney, J. A., Luth, W. C., Growth of large quartz and feldspar crystals from synthetic granitic liquids, Abstract, *Transactions of the American Geophysical Union* 53, 1127 (1972)
- Szurgot, M., Prywer, J., Growth velocities and disappearance of faces of crystals, *Crystal Research and Technology* 26, 147-153 (1991)

## T

- Tait, S., Selective preservation of melt inclusions in igneous phenocrysts, *American Mineralogist* 77, 146-155 (1992)
- Tamman, G., The states of aggregation (translated by Mehl, R. F.), Van Nostrand, New York, pp. 297 (1925)
- Teinturier, S., Pironon, J., Synthetic fluid inclusions as recorders of microfracture healing and overgrowth formation rates, *American Mineralogist* 88, 1204-1208 (2003)
- Tenailleau, C., Etschmann, B., Wang, H., Pring, A., Grguric, B. A., Studer, A., Thermal expansion of troilite and pyrrhotite determined by *in situ* cooling (873 to 373 K) neutron powder diffraction measurements, *Mineralogical Magazine* 69, 2, 205-216 (2005)
- Thomas, L. A., Wooster, N., Wooster, W. A., The hydrothermal synthesis of quartz, In: *Discussions of the Faraday Society*, Butterworths Scientific Publications London 5, 341-345 (1949)
- Thornber, C. R., Huebner, J. S., Dissolution of olivine in basaltic liquids : experimental observations and applications, *American Mineralogist* 70, 934-945 (1985)
- Tingle, T. N., Roedder, E., Green II, H. W., Formation of fluid inclusions and etch tunnels in olivine at high pressure, *American Mineralogist* 77, 296-302 (1992)
- Tiller, W. A., *The Science of Crystallization: Microscopic Interfacial Phenomena*, Cambridge University Press, Cambridge, 296 pp (1991)
- Tiller, W. A., Migration of a Liquid Zone through a Solid: Part I, *Journal of Applied Physics* 34, 9, 2757-2762 (1963)
- Tiller, W. A., Migration of a Liquid Zone through a Solid: Part II, *Journal of Applied Physics* 34, 9, 2763-2768 (1963)
- Tropper, P., Recheis, A., Konzett, J., Pyrometamorphic formation of phosphorus-rich olivine in partially molten metapelitic gneisses from a prehistoric sacrificial burning site (Ötz Valley, Tyrol, Austria), *European Journal of Mineralogy* 16, 631-640 (2004)
- Tsuchiyama, A., Dissolution kinetics of plagioclase in the melt of the system diopside-albite-anorthite, and origin of dusty plagioclase in andesites, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 89, 1-16 (1985)
- Tsuchiyama, A., Takahashi, E., Melting kinetics of a plagioclase feldspar, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 84, 345-354 (1983)
- Tullis, J., Yund, R. A., Grain growth kinetics of quartz and calcite aggregates, *Journal of Geology* 90, 301-318 (1982)



Tuttle, O. F., Structural petrology of planes of liquid inclusions, *Journal of Geology* 57, 331-356 (1949)

## U

---

---

Uhlmann, R. R., Crystal growth in glass forming-system - A review, advances in nucleation and crystallization in glasses, In: Hench, L. L., Freiman, S. W. (eds.), The American Ceramic Society, Special Publication 5, 91-115 (1971)

Ulf-Møller, F., Solubility of chromium and oxygen in metallic liquids and the co-crystallization of chromite and metal in iron meteorite parent bodies, Abstract #1969, *Proceedings of the Lunar and Planetary Science conference* 29<sup>th</sup> (1998)

Upton, B. G. J., Oceanic islands, In: Nairn, A. E. M. & Stehli, F. G. (eds.), The Oceans Basins and Margins, Plenum, New York 6, 585-648 (1982)

Urey, H. C., Diamonds, meteorites, and the origin of the Solar System, *Astrophysical Journal* 124, 623 (1956)

## V

---

---

Vetere, F., Behrens, H., Misiti, V., Ventura, G., Holtz, F., De Rosa, R., Deubener, J., The viscosity of shoshonitic melts (Vulcanello Peninsula, Aeolian Islands, Italy): insight on the magma ascent in dikes, *Chemical Geology* 245, 89-102 (2007)

Vigier, N., Bourdon, B., Joron, J. L., Allègre, C. J., U-decay series and trace element systematics in the 1978 eruption of Ardoukoba, Asal rift: timescale of magma crystallization, *Earth and Planetary Science Letters* 174, 81-97 (1999)

## W

---

---

Wahl, W., The pallasite problem, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 29, 3, 177-181 (1965)

Waldner, P., Pelton, A. D., Critical thermodynamical assessment and modelling of the Fe-Ni-S system, *Metallurgical and Materials Transactions* 35B, 897-907 (2004)

Walker, D., Mullins, O. Jr., Surface tension of natural silicate melts from 1200°-1500°C and implications for melt structure, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 76, 455-462 (1981)

Walker, D., Powell, M. A., Hays, J. F., Lofgren, G. E., Dynamic crystallization of a eucrite basalt, *Proceedings of the Lunar Science Conference* 9<sup>th</sup>, 1369-1391 (1978)

Walker, D., Kirkpatrick, R. J., Longhi, J., Hays, J. F., Crystallization history of lunar picritic basalt sample 12002: Phase-equilibria and cooling-rate studies, *GSA Bulletin* 87, 5, 646-656 (1976)

Wallace, P. J., Water partial melting in mantle plumes; interference from the dissolved H<sub>2</sub>O concentrations of Hawaiian basaltic magmas, *Geophysical Research Letters* 25, 3639-3642 (1998)

Wanamaker, B. J., Wong, T.-F., Evans, B., Decrepitation and crack healing of fluid inclusions in San Carlos olivine, *Journal of Geophysical Research* 95, B10, 15623-15641 (1990)

Wang, Y., Hua, X., Hsu, W., Phosphoran-olivine in opaque assemblages of the Ningqiang carbonaceous chondrite: implication to their precursors, Abstract #1504, *Proceedings of the Lunar and Planetary Science Conference* 37<sup>th</sup> (2006)

Wang, Y., Hua, X., Hsu, W., Phosphoran-olivine in opaque assemblages of the Ningqiang carbonaceous chondrite: Implication to their precursors, Abstract, *Lunar and Planetary Science Conference* 37<sup>th</sup>, Lunar and Planetary Institute, Houston, # 1504 (1999)

Wasson, J. T., Choi, B.-G., Main-group pallasites - chemical composition, relationship to IIIAB irons, and origin, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 67, 16, 3079-3096 (2003)

- Wasson, J. T., Lange D. E., Francis, C. A., Uff-Moller, F., Massive chromite in the Brenham pallasite and the fractionation of Cr during the crystallization of asteroidal cores, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 63, 1219-1232 (1999)
- Welch, S. A., Ullman, W. J., The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 57, 12, 2725-2736 (1993)
- Wenk, H. R., Bulakh, A., Minerals - their constitution and origin, Cambridge University Press, New-York, 306-310 (2004)
- Whitman, W. G., Elimination of salt from sea-water ice, *American Journal of Science* 11, 126-132 (1926)
- Wilcox, W. R., Removing inclusions from crystals by gradient techniques, *Industrial and Engineering Chemistry* 60, 3, 13-23 (1968)
- Wojciechowska, J., Berak, J., Uklad MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>, *Roczniki Chemii* 33, 21-31 (1959)
- Wood, J. A., Small parent planets for the meteorites: a new model, *Meteoritics* 13, p 671 (1978a)
- Wood, J. A., Pallasites and the growth of parent meteorite planets, Abstract, *Lunar and Planetary Science Conference* 19<sup>th</sup>, 1273-1275 (1978b)

## Y

---

---

- Young, N. O., Goldstein, J. S., Block, M. J., The motion of bubbles in a vertical temperature gradient, *Journal of Fluid Mechanics* 6, 350-356 (1959)

## Z

---

---

- Zhang, Y. X., Mechanical and phase equilibria in inclusion-host systems, *Earth and Planetary Science Letters* 157, 3-4, 209-222 (1998)
- Zhang, Y., Walker, D., Leshner, C. E., Diffusive crystal dissolution, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 102, 492-513 (1989)
- Zieg, M. J., Lofgren, G. E., An experimental investigation of texture evolution during continuous cooling, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 154, 74-88 (2006)
- Zirkel, F., Die mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine, In: Englemann, W. (ed.), Leipzig, 512 pp (1873)



# Annexes

---

## Annexe 1

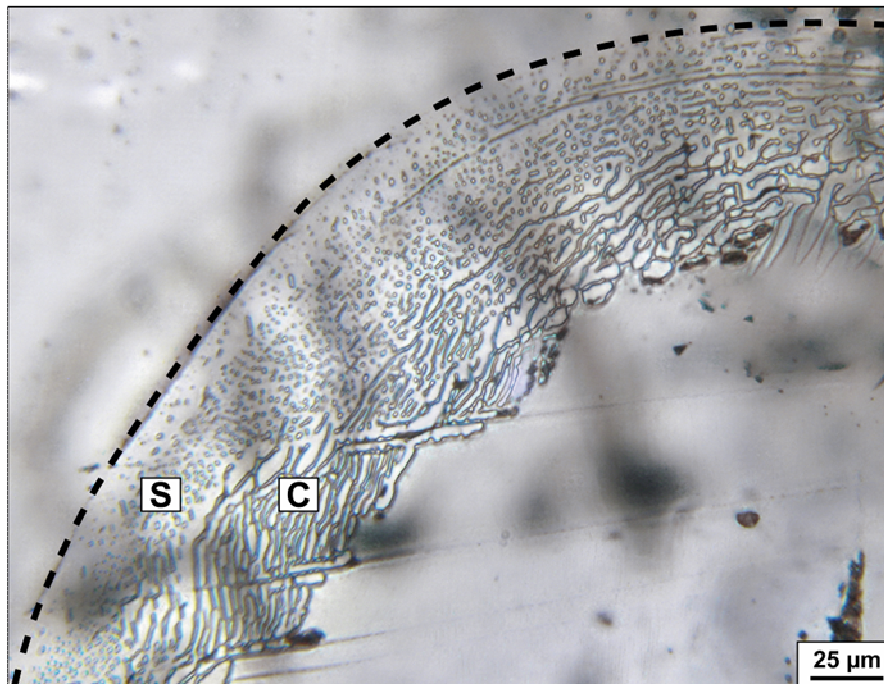
### **Formation et distribution des inclusions magmatiques et fluides secondaires dans les olivines mantelliques terrestres et extraterrestres**

Dans une première partie, cette annexe présente les différentes distributions d'inclusions magmatiques et/ou fluides observées dans les plans de fracture (partiellement cicatrisés des olivines mantelliques terrestres (section A). Les olivines proviennent de xénolithes mantelliques de points chauds océaniques et continentaux et de zones de subduction. Les photographies illustrent les différentes étapes de la cicatrisation d'une fracture, d'un plan partiellement cicatrisé (film liquide-fluide + inclusions cylindriques + inclusions sphériques) à totalement cicatrisé (inclusions sphériques à distribution aléatoire ou en chevrons).

Nous signalons que des distributions similaires ont été observées dans les olivines (mantelliques) de la pallasite Brahin (c.f. section 6.2). Pour une description théorique du processus de formation des inclusions secondaires à partir d'un film liquide-fluide, se référer à la section 1.2.2.

Dans un second temps, cette annexe présente les observations effectuées au cours de la cicatrisation expérimentale d'un plan de fracture dans une olivine en présence d'un liquide siliceux (section B).

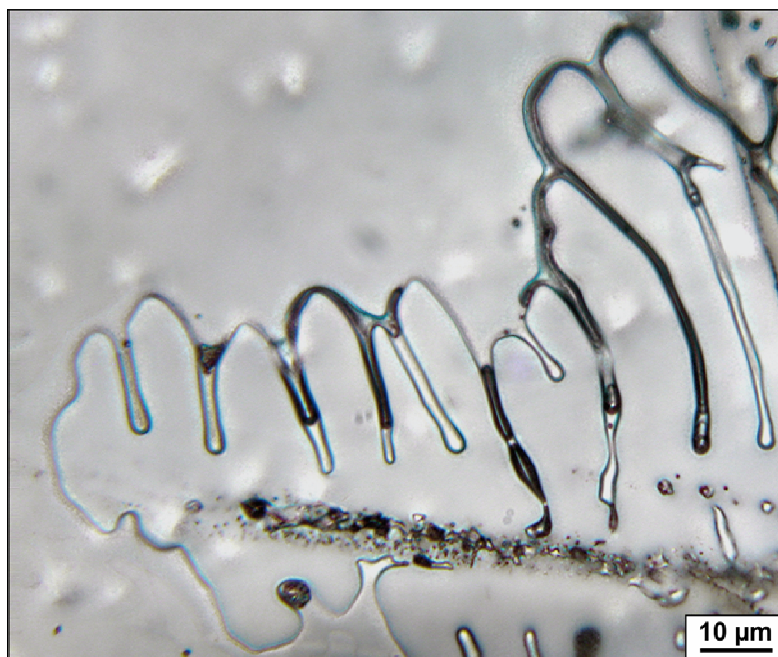
## A



**Figure A1.** Photographie en lumière transmise illustrant le processus de cicatrisation d'une fracture par un liquide silicaté dans une olivine mantellique. La cicatrisation débute au niveau du front de la fracture (ligne en pointillés) en direction de la portion ouverte de cette fracture (coin inférieur droit). La régression de l'extrémité de la fracture implique la formation d'inclusions cylindriques (C), suivie par la formation d'inclusions sphériques (S) par pincement des inclusions tubulaires. Origine du xénolithe : île de Batan, arc volcanique de Luzon, archipel des Philippines.



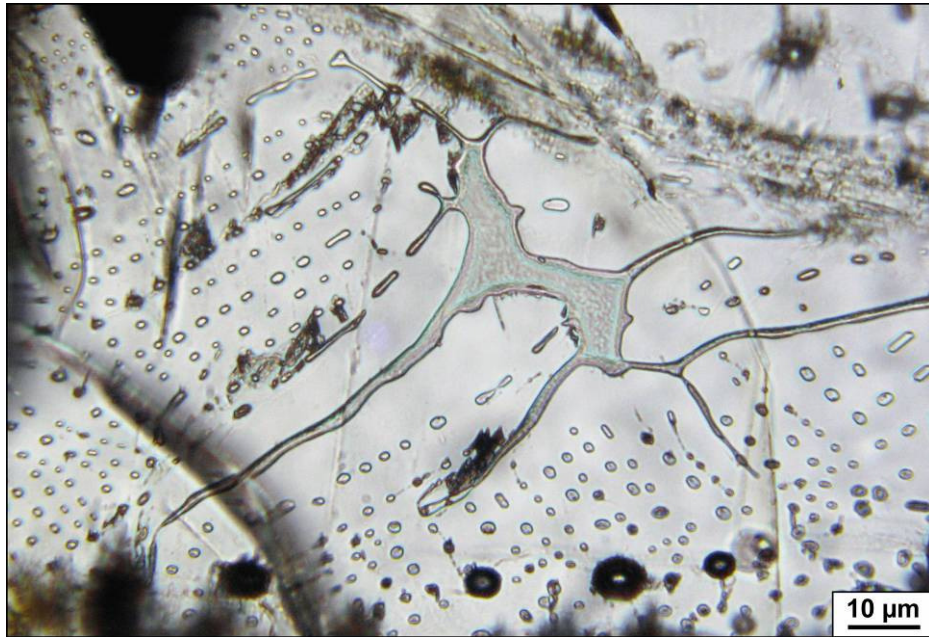
**Figure A2.** Photographie en lumière transmise illustrant la cicatrisation inachevée d'un plan de fracture par un liquide silicaté dans une olivine mantellique. Origine du xénolithe : îles Kerguelen, Océan Indien.



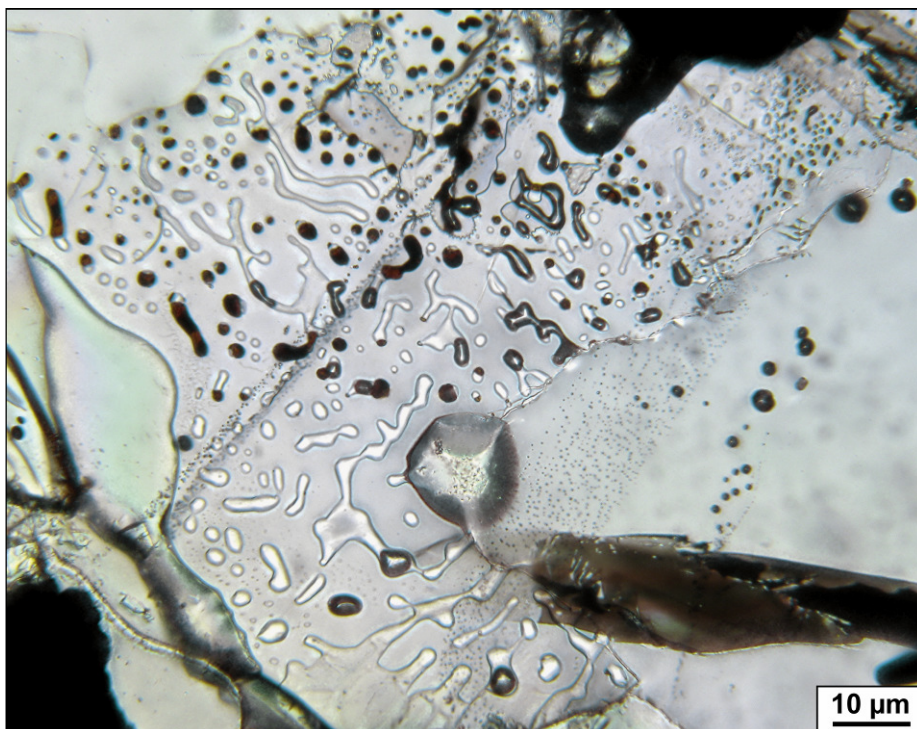
**Figure A3.** Photographie en lumière transmise illustrant l'extrémité digitée d'un plan de fracture après un début de cicatrisation par un remplissage biphasé (liquide silicaté (transparent) + fluide carbonique (noir)) dans une olivine mantellique. Origine du xénolithe : Vietnam.



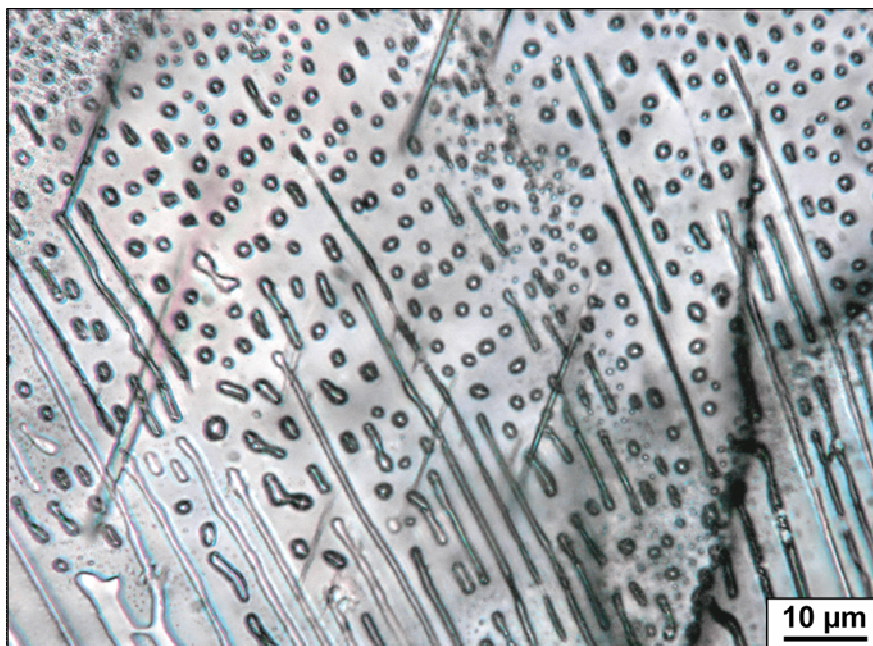
**Figure A4.** Photographie en lumière transmise illustrant la cicatrisation inachevée d'une fracture par un liquide silicaté dans une olivine mantellique. Origine du xénolithe : île de Batan, arc volcanique de Luzon, archipel des Philippines.



**Figure A5.** Photographie en lumière transmise illustrant la cicatrisation inachevée d'une fracture par un liquide silicaté dans une olivine mantellique. L'influence de la cristallographie du minéral hôte sur le processus de cicatrisation est clairement marquée par l'alignement des inclusions. Origine du xénolithe : île de Hawaï, Océan Pacifique.



**Figure A6.** Photographie en lumière transmise d'une fracture partiellement cicatrisée par un remplissage biphasé (liquide silicaté (transparent) + fluide carbonique (noir)) dans une olivine mantellique. Les inclusions formées sont pour la plupart biphasées. Origine du xénolithe : Vietnam.

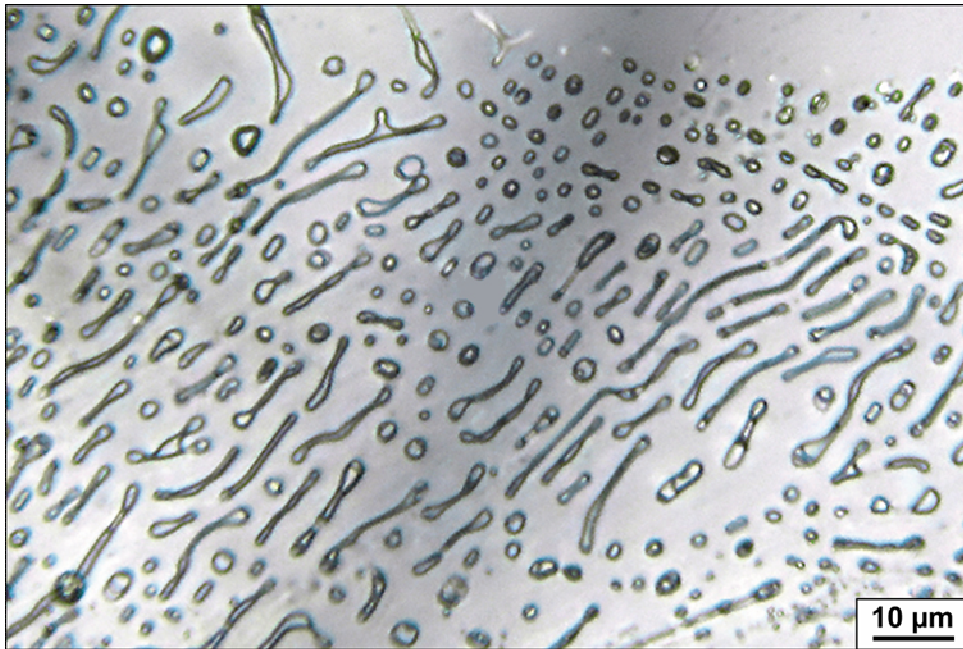


**Figure A7.** Photographie en lumière naturelle d'une fracture à un stade avancé de cicatrisation par un remplissage biphasé (liquide silicaté (transparent) + fluide carbonique (noir)) dans une olivine mantellique. Les inclusions sphériques se forment par un processus d'ovulation de l'extrémité des inclusions cylindriques de grande longueur et par un processus de sphéroïdisation des inclusions cylindriques de petite longueur. Origine du xénolithe : îles Kerguelen, Océan Indien.

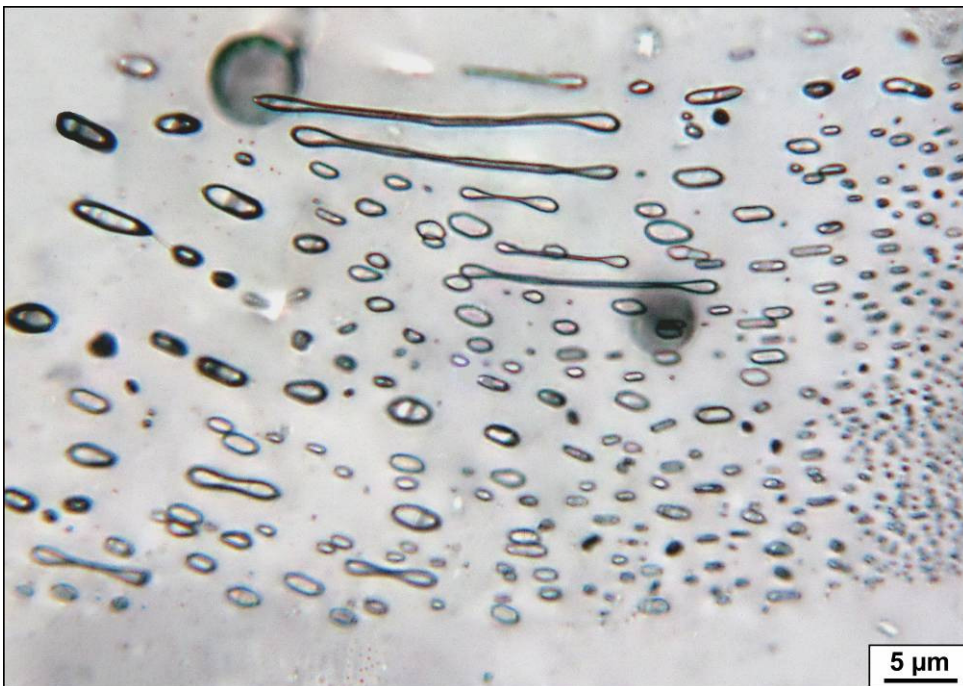


**Figure A8.** Photographie en lumière transmise d'une fracture à un stade avancé de cicatrisation dans une olivine mantellique, comme en témoigne la présence de nombreuses inclusions silicatées (transparentes) et fluides (noires) de forme cylindrique et sphérique. Noter l'ovulation inachevée de l'inclusion cylindrique verticale au centre de la photographie. Origine du xénolithe : îles Kerguelen, Océan Indien.

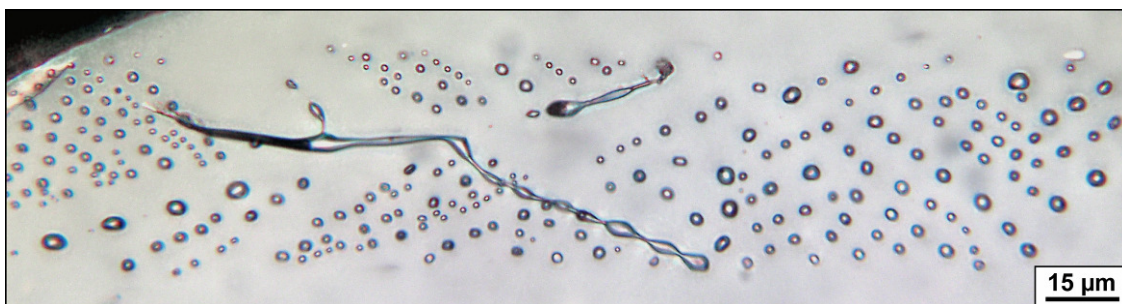




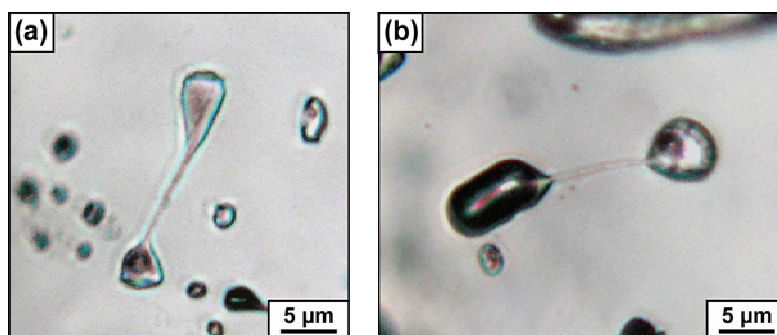
**Figure A9.** Photographie en lumière transmise d'une fracture à un stade avancé de cicatrisation par un liquide silicaté dans une olivine mantellique. Origine du xénolithe : Piton de la Fournaise, île de la Réunion, Océan Indien.



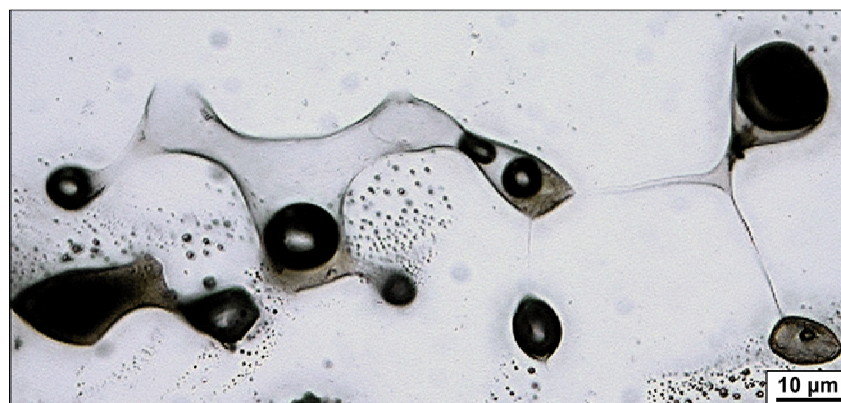
**Figure A10.** Photographie en lumière transmise d'une fracture à un stade final de cicatrisation par un remplissage biphasé (liquide silicaté (inclusions transparentes) + fluide carbonique (inclusions noires)) dans une olivine mantellique. Origine du xénolithe : île de Hawaï, Océan Pacifique.



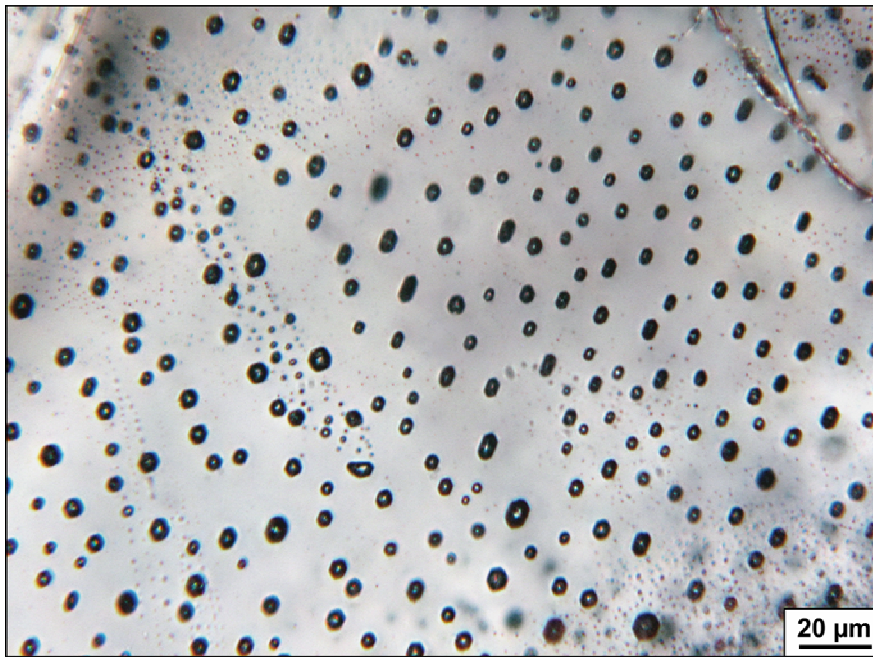
**Figure A11.** Photographie en lumière transmise illustrant l'ovulation d'une inclusion cylindrique biphasée (liquide silicaté (transparent) + fluide carbonique (noir)) et un plan d'inclusions sphériques (situé en dessus de l'inclusion cylindrique) dans une olivine mantellique. Noter la distribution en chevrons des inclusions sphériques. Origine du xénolithe : île de Tahaa, Polynésie française, Océan Pacifique.



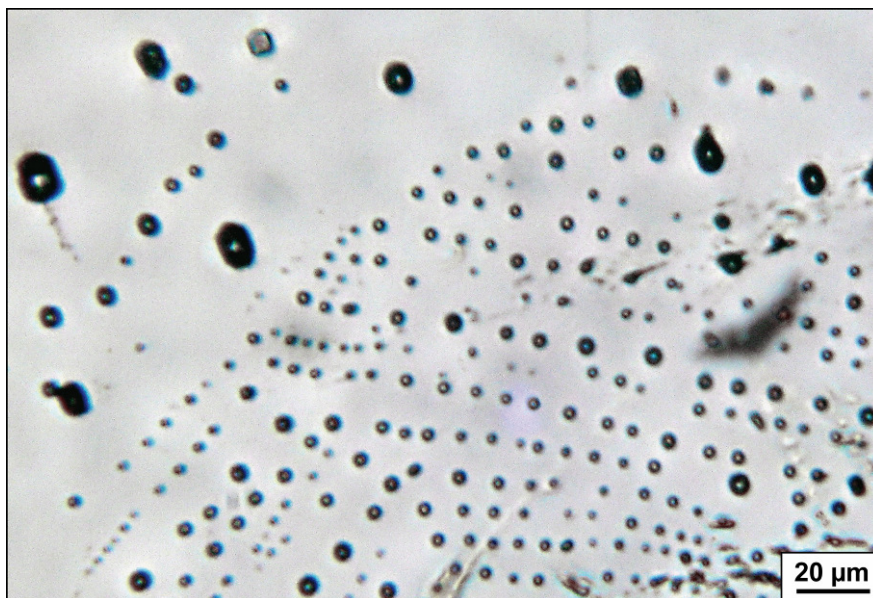
**Figure A12.** Photographie en lumière transmise illustrant le pincement d'inclusions secondaires (a) monophasée (liquide silicaté) et (b) biphasée (liquide silicaté (transparent) + fluide carbonique (noir)) dans des olivines mantelliennes. Origine des xénolithes : (a) île Kerguelen, Océan Indien ; (b) île de Tahaa, Polynésie française, Océan Pacifique.



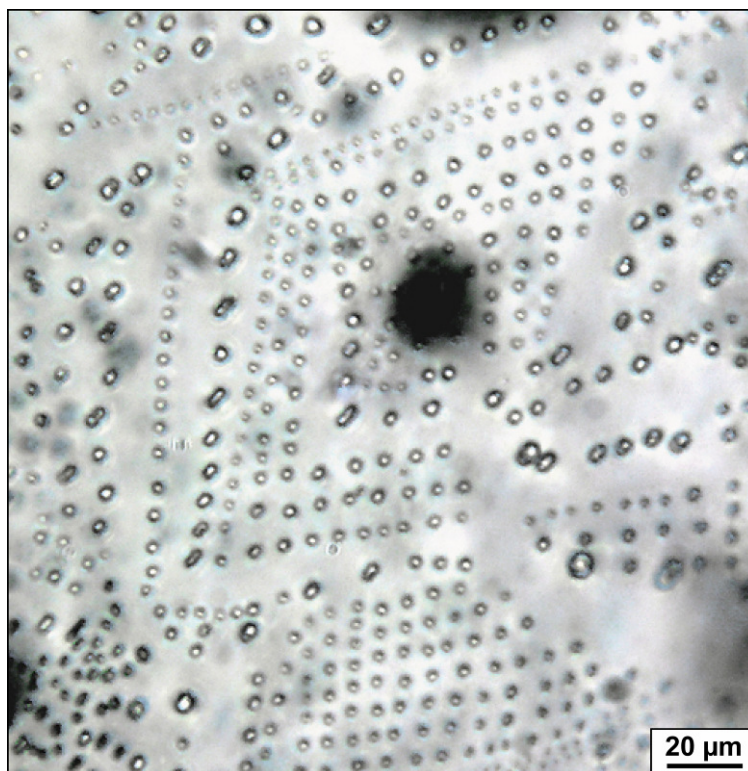
**Figure A13.** Photographie en lumière transmise illustrant le pincement d'un film fluide mixte constitué d'un liquide silicaté (transparent à brun) et d'un fluide carbonique (noir) dans une olivine mantellique. Origine du xénolithe : La Grille, archipel des Comores, Océan Indien.



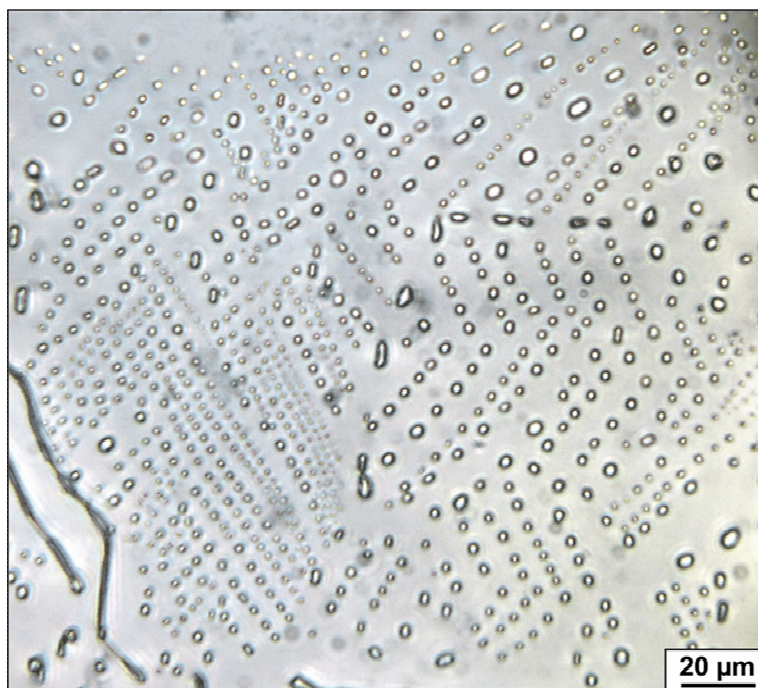
**Figure A14.** Photographie en lumière transmise d'un plan d'inclusions fluides carboniques à distribution aléatoire dans une olivine mantellique. Origine du xénolithe : archipel des Açores, Océan Atlantique.



**Figure A15.** Photographie en lumière transmise d'un plan d'inclusions fluides carboniques distribuées en chevrons dans une olivine mantellique. Chaque alignement d'inclusions est constitué de cavités de tailles similaires. La taille des cavités varie d'un alignement à un autre. L'espacement entre les inclusions est proportionnel à leurs tailles. Origine du xénolithe : La Grille, archipel des Comores, Océan Indien.



**Figure A16.** Photographie en lumière transmise d'un plan d'inclusions carboniques à forte densité distribuées en chevrons, probablement selon les axes cristallographiques de l'olivine hôte. Noter la forme allongée de nombreuses inclusions, orientées suivant une même direction mais différente de celle des alignements d'inclusions. Origine du xénolithe : île de Tahaa, Polynésie française, Océan Pacifique.



**Figure A17.** Photographie en lumière transmise d'un plan d'inclusions carboniques à forte densité distribuées en chevrons dans une olivine mantellique. Origine du xénolithe : île de Tahaa, Polynésie française, Océan Pacifique.

## B

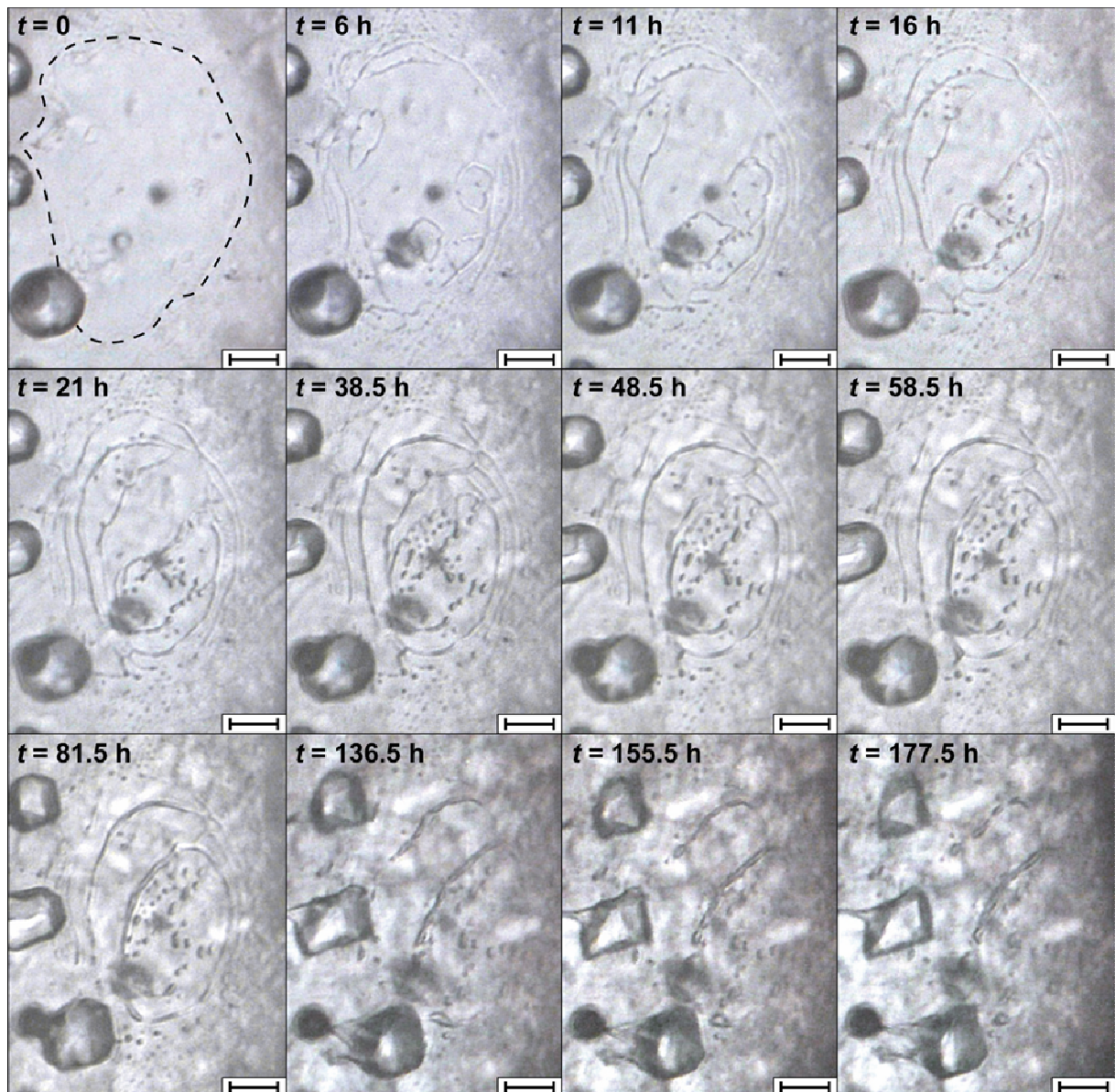
La cicatrisation d'un plan de fracture par un liquide magmatique a pu être étudiée semi-quantitativement au cours d'une expérience de migration d'inclusions siliceuses dans une olivine mantellique (expérience M5, chapitre 3). La fracture observée avait une extension limitée ( $\sim 15 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ ) et ne présentait aucune communication apparente avec la surface du cristal (Figure A18). Son origine est incertaine ; sa petite taille et sa forme circulaire suggère qu'elle a été formée par décrépitation d'une inclusion lors de la décompression naturelle ou de la chauffe expérimentale. En revanche, l'absence d'inclusion décrépitée au centre de la fracture suggère que cette dernière s'est formée lors d'un épisode de déformation de l'olivine en profondeur. La composition du liquide piégé dans la fracture n'a pas été analysée. Néanmoins, son aspect (couleur, transparence) suggère qu'il s'agit du même liquide siliceux qui constitue le remplissage des inclusions secondaires voisines.

En accord avec les observations précédentes (Roedder, 1984 ; Smith et Evans, 1984), la régression du film de liquide en périphérie de la fracture a entraîné la formation d'inclusions cylindriques. Ces dernières ont ensuite subi un processus d'ovulation qui a donné naissance à des inclusions sphériques. En revanche, la cicatrisation a également débuté à partir de points proches du centre de la fracture (Figure A18,  $t = 6$  h). Le retrait du liquide en ces points n'a pas engendré d'inclusions cylindriques mais directement des inclusions sphériques. Il est possible que la précipitation de l'olivine hôte dans la partie centrale de la fracture ait été favorisée par la présence d'irrégularités à la surface des deux plans opposés de la fracture. En effet, Fallon (2004) a montré lors d'expériences de cicatrisation de fractures dans le quartz en milieu aqueux que les protubérances présentes à la surface d'une fracture sont des sites privilégiés de croissance et forment rapidement un pont entre les deux plans de cette fracture.

D'un point de vue cinétique, la cicatrisation d'une fracture en présence d'un liquide magmatique semble être un processus rapide. En effet, le retrait du film de liquide et la formation concomitante d'inclusions cylindriques et sphériques en périphérie et au centre de la fracture se sont effectués en à peine 72 h à 1170°C. Les inclusions néoformées ont ensuite migré à travers l'olivine hôte en direction du point chaud de la zone de travail. Par ailleurs, une des inclusions cylindriques à, au cours de sa migration, rattrapé les inclusions sphériques de taille inférieure qui se situaient devant elle et les a englobées (Figure A18,  $t = 58.5$  à 136.5

h). En dépit des mauvaises conditions d'observation, il semble que la coalescence de deux inclusions est instantanée dès lors que leurs parois sont en contact. Après 60 h de migration, les inclusions cylindriques se sont simultanément pincées pour former des inclusions sphériques. L'ensemble du processus d'ovulation a duré environ 40 h. L'effet du processus de migration transcristalline sur la cinétique de cicatrisation est inconnu. Néanmoins, le temps de cicatrisation mesuré ici est en accord avec ceux reportés par Wanamaker et al. (1990) lors d'expériences de cicatrisation de fractures formées par décrépitation d'inclusions de CO<sub>2</sub> dans des olivines mantelliques : entre 10 et 100 h pour des températures et surfaces de fracture compris entre 1280 et 1400°C, et 2 et 30×10<sup>3</sup> μm<sup>2</sup>, respectivement.

Afin d'étudier plus en détail le processus de cicatrisation, plusieurs expériences de décrépitation d'inclusions vitreuses ont été tentées dans les olivines du xénolithe CLG1. Cependant, la pression de piégeage des liquides siliceux est élevée (0.9 GPa ; Schiano et al., 1998) et bien que les inclusions se comportent comme des systèmes quasi-isochores, la chauffe expérimentale en platine 1-atm ne permet pas une augmentation de pression suffisante à l'intérieur des cavités pour les faire décrépiter, même à des températures proches de 1500°C.



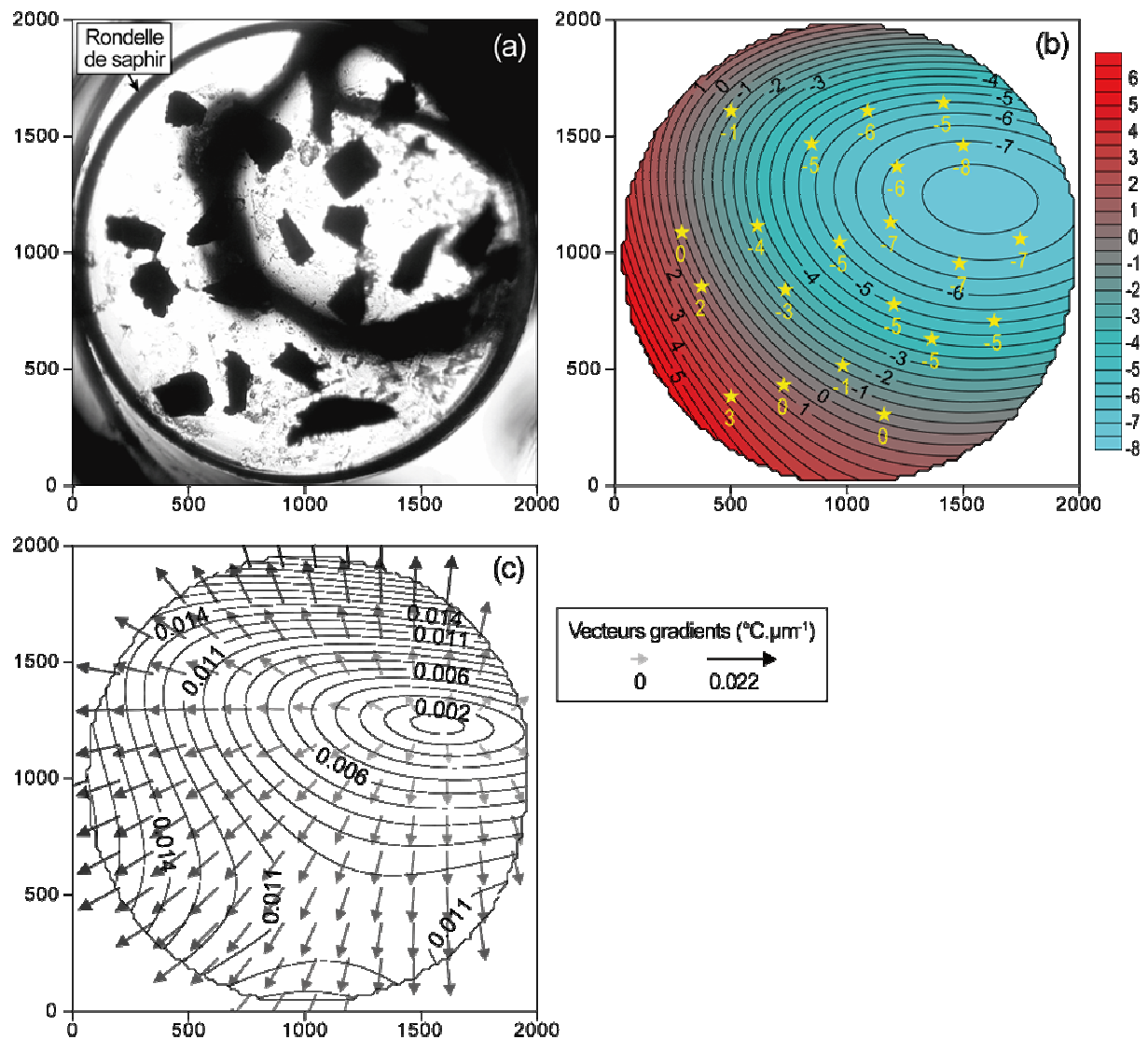
**Figure A18.** Photographies en lumière transmise illustrant la cicatrisation expérimentale d'un plan de fracture par un liquide siliceux dans une olivine mantellique (xénolithe CLG1, volcan de La Grille, archipel des Comores, océan Indien). Le processus de cicatrisation implique la formation d'inclusions cylindriques et sphériques en périphérie et au centre de la fracture, respectivement. Les inclusions cylindriques se pincent ensuite pour former des inclusions sphériques. Une fois formées, les inclusions cylindriques et sphériques subissent le processus de migration. La barre d'échelle équivaut à 20  $\mu\text{m}$ .

## **Annexe 2**

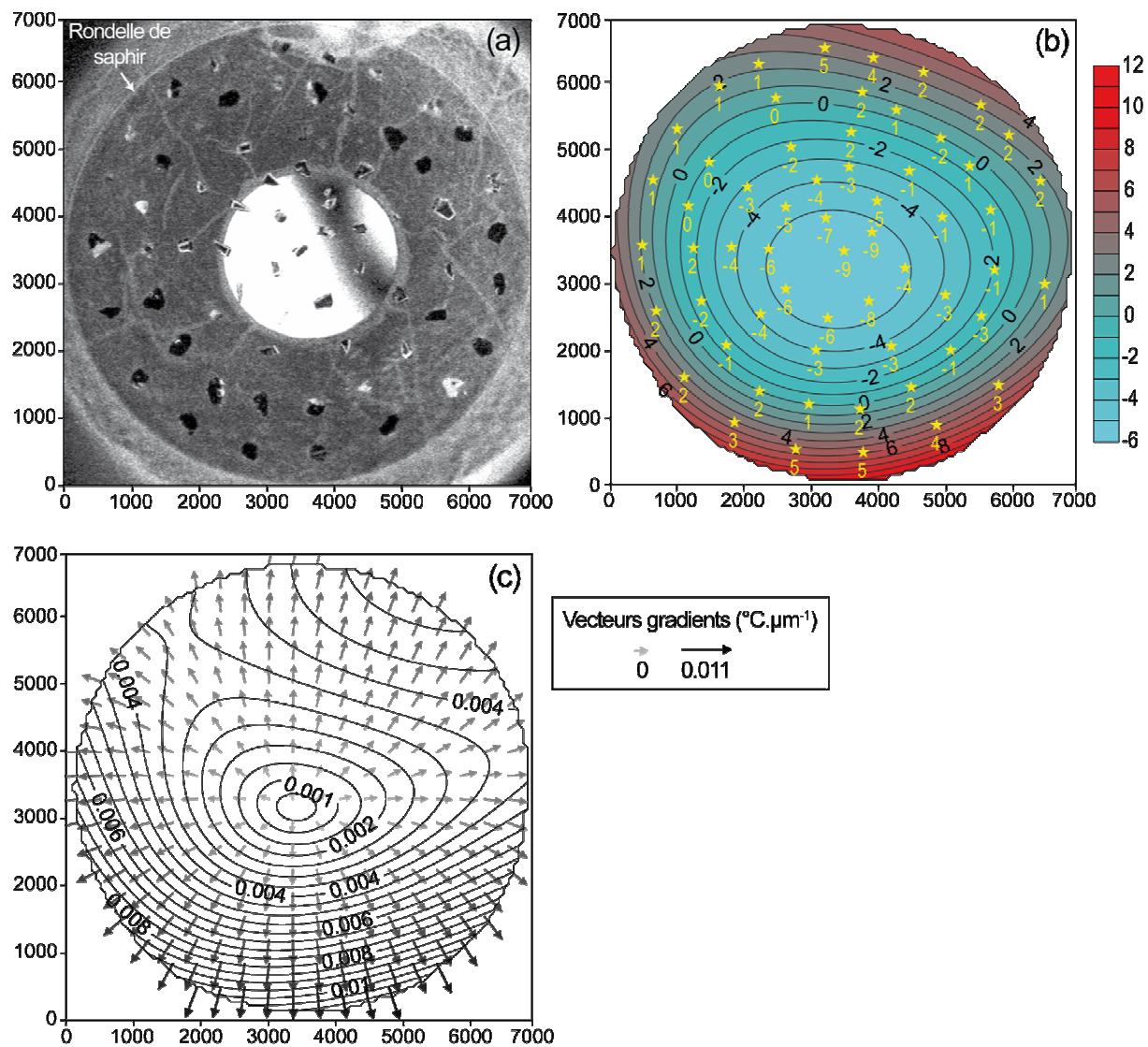
Seconde série de calibrations des platines microthermométriques réalisées à l'aide de points d'or avant optimisation des fours (section A) et à l'aide de points d'or et d'argent après optimisation (section B).



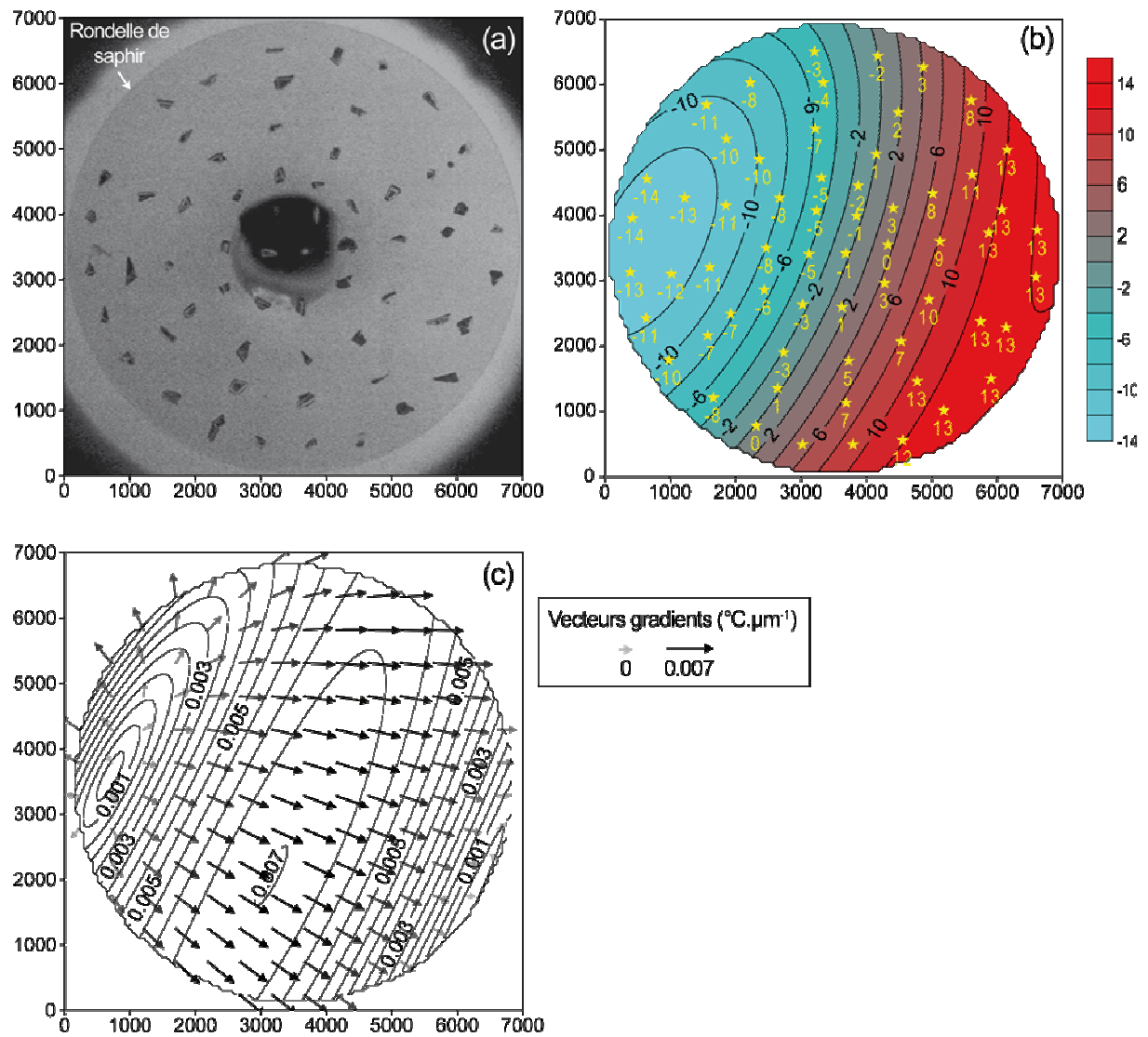
## A



**Figure A19.** Calibration de la platine Vernadsky. (a) Photographie illustrant la disposition des 21 points d'or dans le four avant la montée en température. (b) Carte d'isothermes, graduée en écarts de température ( $T_{réelle\ du\ point} - T_{nominale}$ , soit  $1064 - T_{nominale}$ ). (c) Carte des vecteurs gradients et des courbes de niveaux du gradient scalaire. Echelle en microns.

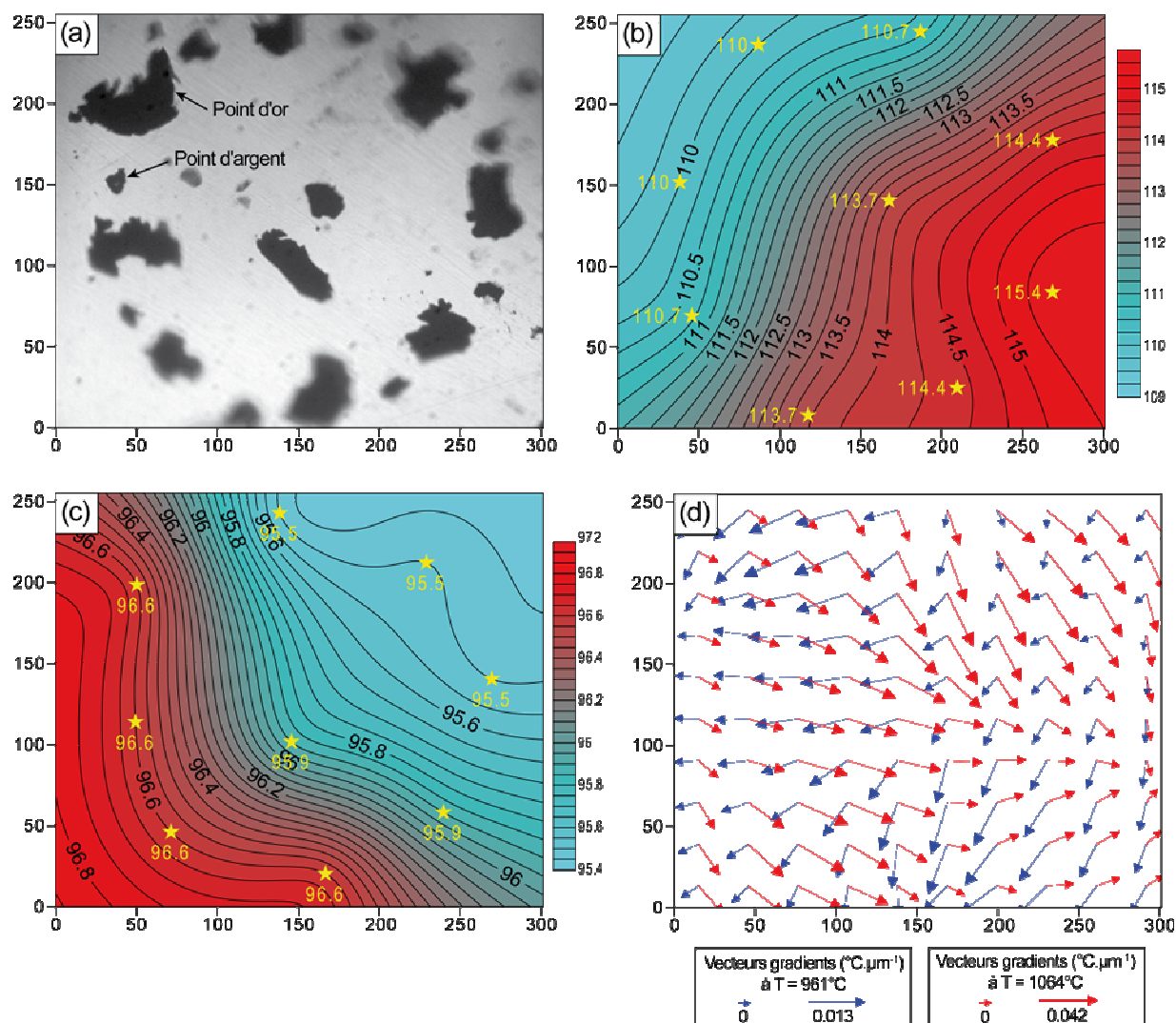


**Figure A20.** Calibration de la platine Leitz 1350. (a) Photographie illustrant la disposition des 64 points d'or dans le four avant la montée en température. (b) Carte d'isothermes, graduée en écarts de température ( $T_{réelle}$  du point -  $T_{nominale}$ , soit  $1064 - T_{nominale}$ ). (c) Carte des vecteurs gradients et des courbes de niveaux du gradient scalaire. Echelle en microns.

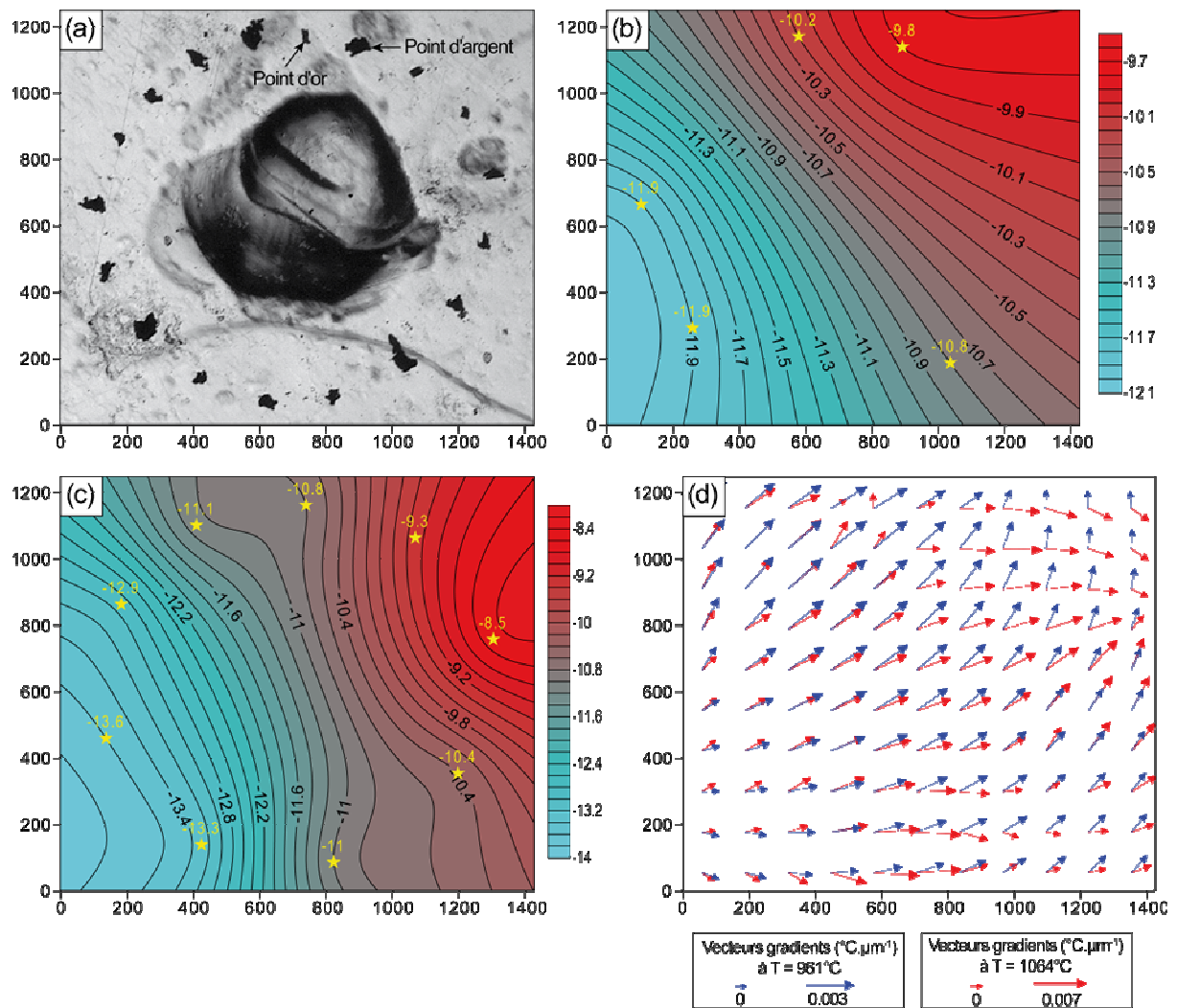


**Figure A21.** Calibration de la platine Linkam TS1500. (a) Photographie illustrant la disposition des 61 points d'or dans le four avant la montée en température. (b) Carte d'isothermes, graduée en écarts de température ( $T_{réelle\ du\ point} - T_{nominale}$ , soit  $1064 - T_{nominale}$ ). (c) Carte des vecteurs gradients et des courbes de niveaux du gradient scalaire. Echelle en microns.

## B



**Figure A22.** Calibration de la platine Vernadsky après optimisation du four. (a) Photographie illustrant la disposition des 18 points d'or et d'argent dans le four avant la montée en température. (b) Carte d'isothermes obtenue à partir des températures de fusion des points d'argent, graduée en écarts de température ( $T_{\text{réelle}} \text{ du point} - T_{\text{nominale}}$ , soit  $961 - T_{\text{nominale}}$ ). (c) Carte d'isothermes obtenue à partir des températures de fusion des points d'or, graduée en écarts de température ( $T_{\text{réelle}} \text{ du point} - T_{\text{nominale}}$ , soit  $1064 - T_{\text{nominale}}$ ). (d) Carte des vecteurs gradients. Echelle en microns.



**Figure A23.** Calibration de la platine Leitz 1350 après optimisation du four. (a) Photographie illustrant la disposition des 18 points d'or et d'argent dans le four avant la montée en température. (b) Carte d'isothermes obtenue à partir des températures de fusion des points d'argent, graduée en écarts de température ( $T_{\text{réelle}} \text{ du point} - T_{\text{nominales}}$ , soit  $961 - T_{\text{nominale}}$ ). (c) Carte d'isothermes obtenue à partir des températures de fusion des points d'or, graduée en écarts de température ( $T_{\text{réelle}} \text{ du point} - T_{\text{nominales}}$ , soit  $1064 - T_{\text{nominale}}$ ). (d) Carte des vecteurs gradients. Echelle en microns.

## **Annexe 3**

### **Les inclusions magmatiques piégées dans les cristaux d'olivine de la pallasite Brenham**

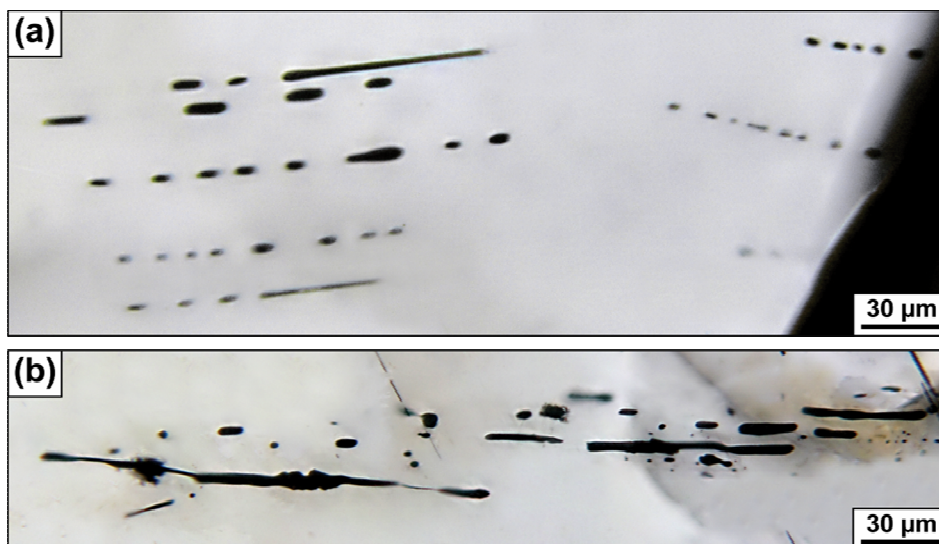
Les cristaux d'olivine de la pallasite Brenham contiennent deux familles d'inclusions magmatiques, dont les caractéristiques morphologiques et texturales sont similaires à celles observées dans les olivines de la pallasite Brahin (c.f. chapitre 6). En effet, la première famille d'inclusions observée dans les olivines de Brenham consiste en des plans d'inclusions secondaires (Figures A24, A25 et A28). Ces plans sont peu nombreux (sept plans observés dans les cinq olivines étudiées) et de surface réduite. Ils contiennent des inclusions à métal-sulfure, mais contrairement aux plans observés dans les olivines de Brahin, ils ne renferment pas d'inclusions de chromite. D'autre part, la cicatrisation des plans est fréquemment inachevée voire inexistante. En effet, on observe une continuité entre des plans non cicatrisés (marqués par un film continu de métal-sulfure ; figure A26) et des plans partiellement cicatrisés (marqués par des inclusions tubulaires et subsphériques ; figures A24, A25 et A28).

La seconde famille d'inclusions observée dans les olivines de Brenham correspond à des inclusions isolées de forme allongée à tubulaire (Figures A27 à A32). Ces inclusions sont relativement abondantes : de l'ordre d'une cinquantaine par grain d'olivine. Les cavités sont systématiquement allongées selon la même direction cristallographique de l'olivine hôte.

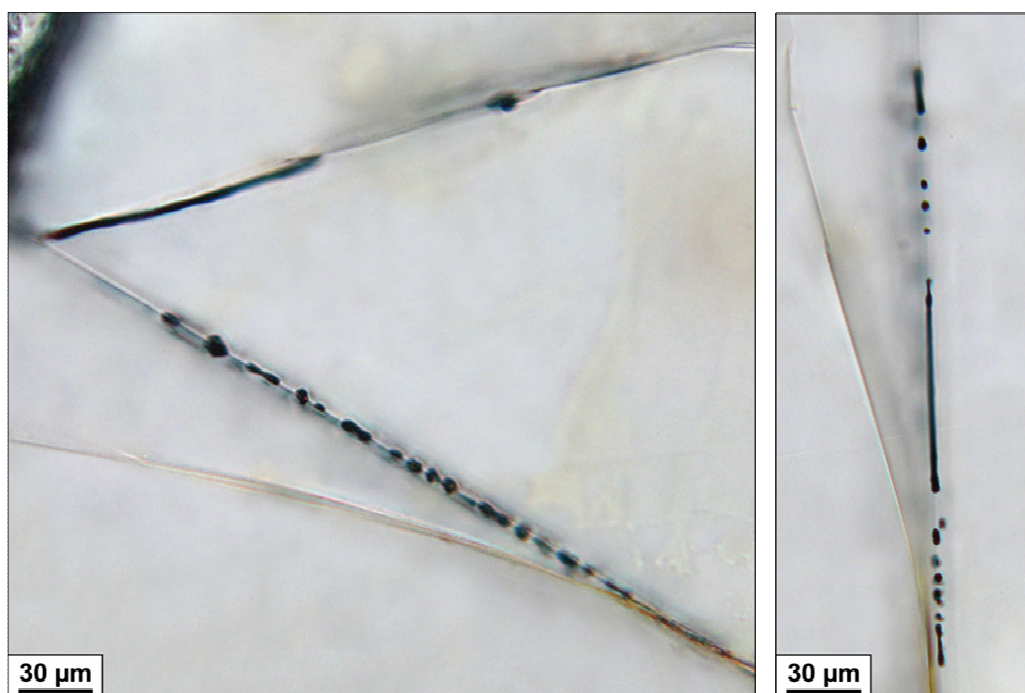
Trois types d'inclusions isolées ont été identifiés, selon le contenu de leurs cavités. Le premier type, regroupant environ 90% des inclusions observées, consiste en des cavités tubulaires dont le contenu est partiellement voire totalement opaque, mais non gazeux (Figures A27 à A30). La longueur et l'épaisseur des cavités sont comprises entre 50 et 500  $\mu\text{m}$  et 5 et 10  $\mu\text{m}$ , respectivement. La plupart des inclusions sont intersectées par des fractures ouvertes ou cicatrisées. L'analyse semi-quantitative au MEB de cinq inclusions opaques a révélé que la minéralogie de ces cavités est relativement complexe (Figure A30) : kamacite et/ou taénite + troïlite + phosphate de magnésium et calcium (stanfieldite?) et/ou phosphate de calcium (whitlockite?)  $\pm$  chromite.

Le deuxième type d'inclusions isolées correspond à des cavités transparentes renfermant une ou plusieurs bulles de gaz (Figure A31). Ces inclusions sont peu nombreuses (~5% des inclusions isolées) et de taille réduite (longueur inférieure à 20  $\mu\text{m}$ ).

Le troisième type d'inclusions isolées se présente sous la forme de longs tubules opaques (apparemment) vides ou gazeux (Figure A32). Ces tubules sont peu abondants : environ 5% des inclusions isolées. Leur longueur et leur épaisseur varient entre 50 et 100  $\mu\text{m}$  et 1 et 5  $\mu\text{m}$ , respectivement.



**Figure A24.** Photographies en lumière transmise de deux plans d'inclusions secondaires à métal-sulfure dans des olivines de la pallasite Brenham. La cicatrisation des plans de fracture est inachevée, comme en témoigne la présence d'inclusions de forme cylindrique.

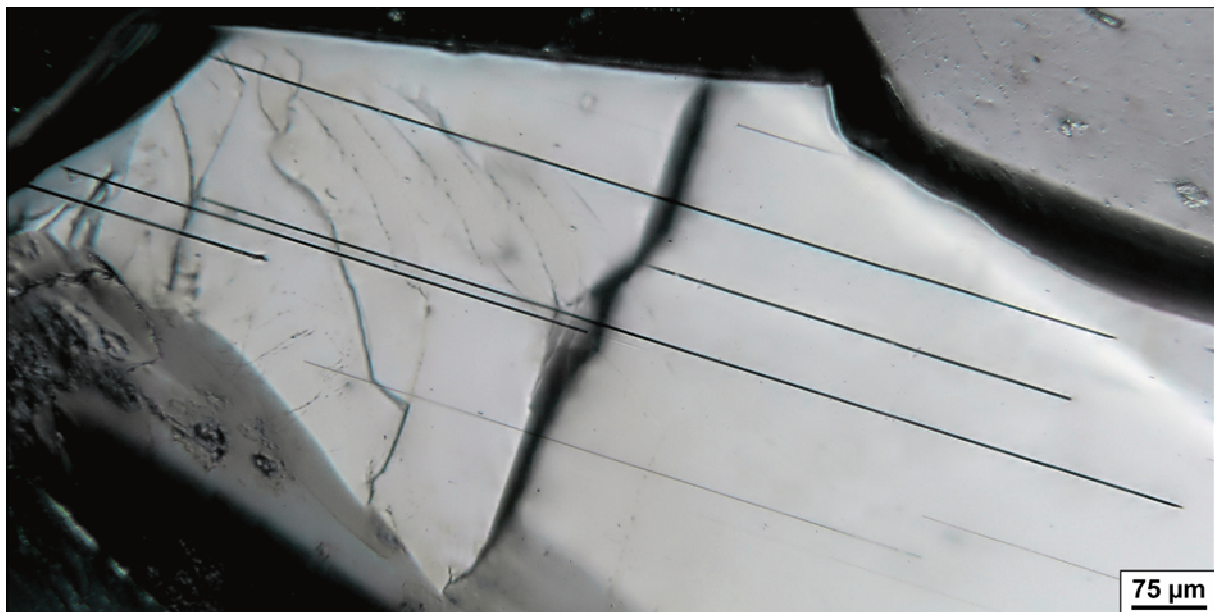


**Figure A25.** Photographies en lumière transmise de plusieurs fractures (subverticales par rapport au plan d'observation) dans des olivines de la pallasite Brenham. Certaines fractures ont été infiltrées par un liquide métallo-sulfuré puis partiellement cicatrisées, comme en témoigne la présence d'inclusions cylindriques et sphériques à l'emplacement des anciens plans de fracture.

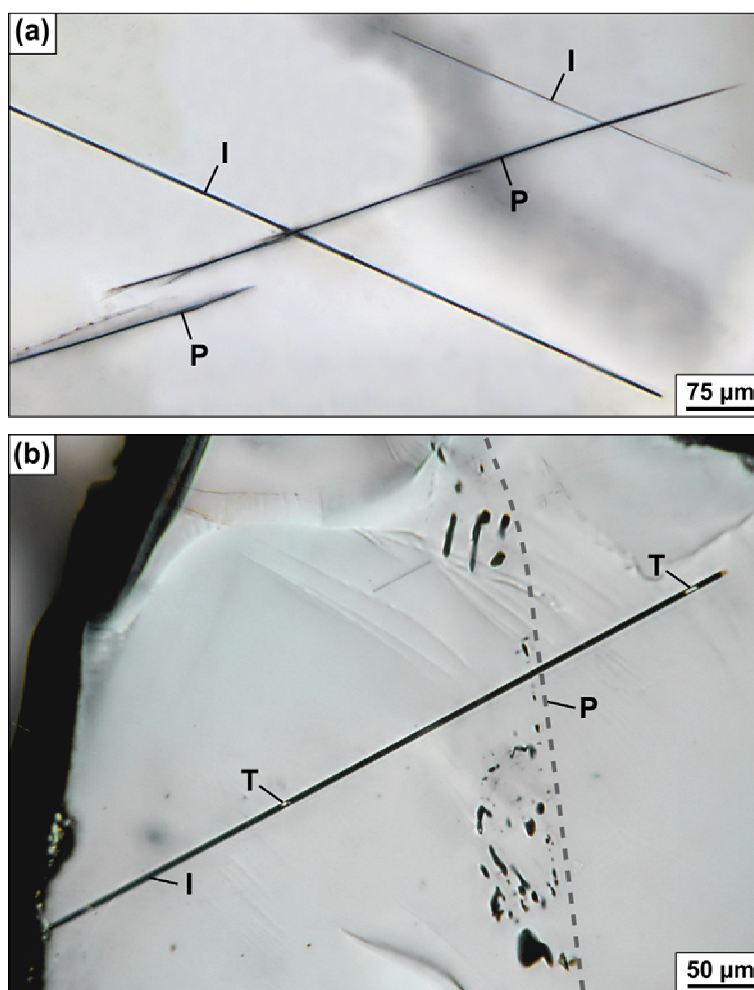




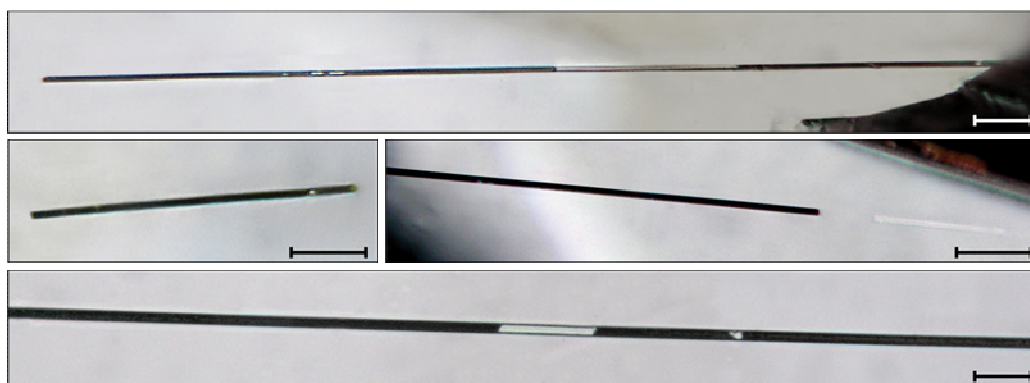
**Figure A26.** Photographie en lumière transmise de deux fractures infiltrées par un liquide métallo-sulfuré dans une olivine de la pallasite Brenham. La cicatrisation des plans de fracture est quasiment inexistante.



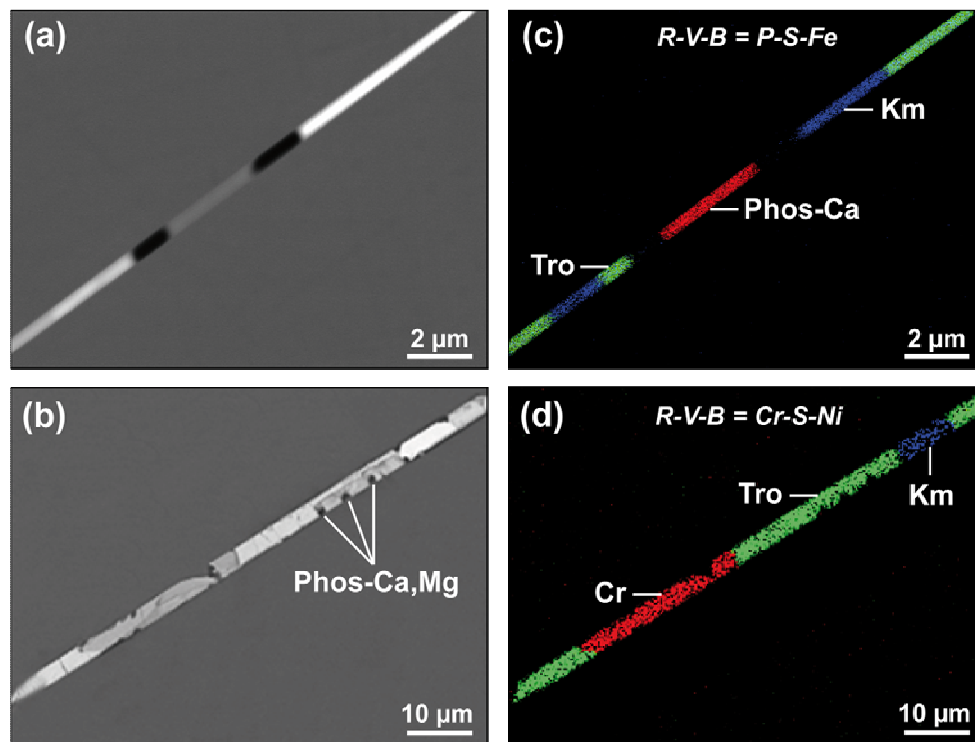
**Figure A27.** Photographie en lumière transmise d'un cristal d'olivine de la pallasite Brenham contenant plusieurs inclusions tubulaires opaques. Noter que les inclusions sont parallèles entre elles.



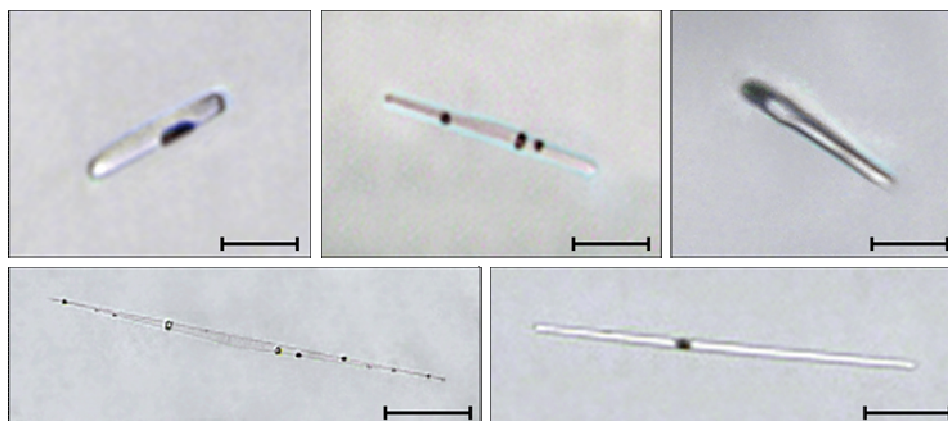
**Figure A28.** Photographies en lumière transmise d'inclusions tubulaires opaques (I) intersectées par (ou intersectant) des plans de fractures à métal-sulfure (P) dans des olivines de la pallasite Brenham. La cicatrisation des plans de fractures est inexistante en (a) et inachevée en (b). Noter également que l'inclusion tubulaire en (b) contient deux phases transparentes (T).



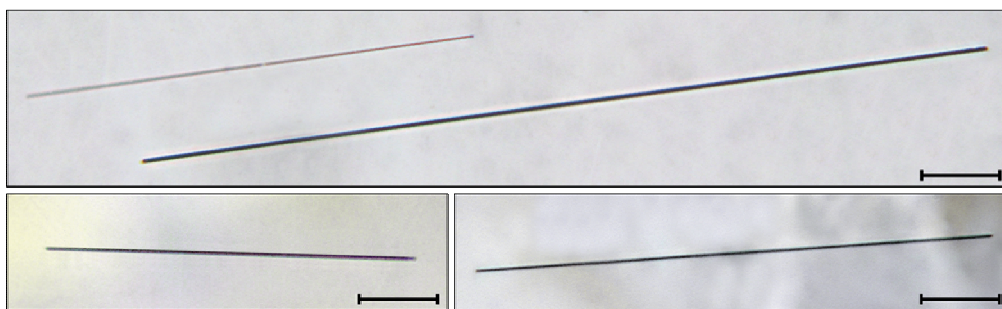
**Figure A29.** Photographies en lumière transmise d'inclusions tubulaires partiellement opaques dans les olivines de la pallasite Brenham. La barre d'échelle équivaut à 10  $\mu\text{m}$ .



**Figure A30.** Images MEB en électrons rétro-diffusés de deux inclusions tubulaires partiellement opaques piégées dans des olivines de la pallasite Brenham (a et b) et cartographies élémentaires correspondantes (c et d). Les deux zones noires au centre de l'inclusion (a) correspondent à des parties arrachées lors du polissage. Tro - Troïlite ; Km - Kamacite ; Cr - Chromite ; Phos-Ca - Phosphate de calcium ; Phos-Ca,Mg - Phosphate de calcium et magnésium.



**Figure A31.** Photographies en lumière transmise d'inclusions transparentes à bulles de gaz dans les olivines de la pallasite Brenham. La barre d'échelle équivaut à 5 μm.



**Figure A32.** Photographies en lumière transmise de tubules opaques (vides ou gazeux) dans des olivines de la pallasite Brenham. La barre d'échelle équivaut à 10  $\mu\text{m}$ .

