Etude expérimentale des relations de phases dans les métasédiments à haute pression et haute température. Application à la croûte continentale subduite

Estelle Auzanneau

▶ **To cite this version:**

Estelle Auzanneau. Etude expérimentale des relations de phases dans les métasédiments à haute pression et haute température. Application à la croûte continentale subduite. Pétrographie. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2005. Français. NNT : 2005CLF21593 . tel-00677588

HAL Id: tel-00677588

https://theses.hal.science/tel-00677588

Submitted on 8 Mar 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. 1593

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
(U.F.R de Recherche Scientifique et Technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 457

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Sciences de la Terre, Pétrologie

Par

Estelle AUZANNEAU

Diplômée d'Etudes Approfondies

ETUDE EXPERIMENTALE DES RELATIONS DE PHASES DANS LES METASEDIMENTS A HAUTE PRESSION ET HAUTE TEMPERATURE

Application à la croûte continentale subduite

Soutenue publiquement le 14 octobre 2005, devant la commission d'examen :

D. Laporte	LMV, Clermont-Ferrand	Président
C. Chopin	ENS, Paris	Rapporteur
J-M. Montel	LMTG, Toulouse	Rapporteur
S. Duchêne	CRPG, Nancy	Examinateur
M.W. Schmidt	ETH, Zurich	Examinateur
D. Vielzeuf	LMV, Clermont-Ferrand / CRMCN, Marseille	Directeur de thèse

Remerciements

En premier lieu, je remercie très sincèrement Daniel Vielzeuf qui a suivi mon travail avec beaucoup de patience. Si ses compétences scientifiques m'ont été d'une grande aide au cours de ces années, c'est aussi pour son soutien et sa confiance, son indéfectible enthousiasme et son anticonformisme que je lui exprime toute ma gratitude.

Je remercie également les membres de mon jury : Didier Laporte qui a accepté d'en être le président, les rapporteurs Christian Chopin et Jean-Marc Montel pour leur lecture attentive du manuscrit, ainsi que Stéphanie Duchêne et Max W. Schmidt pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Le mérite de ce travail revient aussi à toutes les personnes qui m'ont permis d'obtenir des données de qualité. Je suis reconnaissante à Arnaud Dardon, David Zamora et Tahar Hammouda pour m'avoir initiée aux techniques expérimentales; à Jean-Louis Fruquière et Philippe Cacault pour leur assistance technique. Je remercie également Madame Veschambre, Jean-Luc Devidal et François Faure sans qui l'acquisition des analyses et des images n'aurait pas été possible.

Je tiens aussi à remercier le personnel des divers services du LMV, l'équipe administrative et plus particulièrement Nathalie Sudre pour sa dextérité à gérer toutes les situations.

Je salue également toutes les personnes rencontrées au laboratoire que j'ai côtoyé avec beaucoup de plaisir. Je pense particulièrement à Nathalie B. que je remercie pour tout : sa joie de vivre, son rire unique, les discussions, les soirées, les encouragements, les parties de baby, son secours, ses petits plats et son accueil… Merci Nath! Je pense aussi à Anne-Line (c'est un four?), Julie (ou bien…), Hutch le Maori (merci pour tous les râteaux), Sev et Grom (le recordman du gobage de Flamby), Emilie et Idris, Delphine, Etienne et Manue. Et je n'oublie pas les autres thèsards (Tonio, Yvan, François, Gonc, Brieux, Erwan, Nico, Silvana, Muriel, Sev J., Carolina, Perrine, Jean-François, Yo, Audrey, Marca, Pierre, Stéphanie, Géraldine, Laurence, Mathieu, Vinciane et Mounia) et les fidèles du baby-foot.

Je ne terminerai pas ces remerciements sans avoir une pensée particulière pour mes amis, mes parents et mes sœurs qui m'ont toujours soutenue et encouragée. Enfin, mes derniers remerciements iront à Anthony qui a partagé avec moi tous les moments (les bons et les moins bons) de ces années de thèse. Merci pour ton amour et ta patience.

Sommaire

I. Introduction 1

II. Expérimentation et acquisition des données 5

II.1. Les échantillons 5
II.1.1 L'échantillon CEV 5
II.1.2 L'échantillon CO 7

II.2. Appareils expérimentaux et procédures 7
II.2.1 Piston-cylindre ¾" 8
II.2.2 Piston-cylindre ½" 10
II.2.3 Multi-enclumes 12
II.2.4 Préparation des capsules 14

II.3. Propriétés des montages 15
II.3.1 La fugacité de l'oxygène 15
II.3.2 La diffusion à travers la parois de la capsule 16
II.3.3 La perte du fer 17

II.4. Acquisition des données 18
II.4.1 La microsonde électronique 19
II.4.2 Le microscope électronique à balayage couplé à l'EDS 20

II.5. Piégeage et analyse des verres dans l'échantillon CEVPQM 20
II.5.1 Principe de ségrégation des liquides 21
II.5.2 Correction des analyses et limites de la méthode 24
II.5.2.1 Correction des analyses 24
II.5.2.2 Propagation des erreurs et limites de la méthode 28
II.5.2.3 Composition moyenne du verre et erreurs absolues 31

II.6. Traitement des données 31
II.6.1 Equilibre dans la charge 31
II.6.2 Composition moyenne et calcul des formules structurales 33
II.6.3 Calcul des bilans de masse 34

III. Résultats expérimentaux : description des produits d'expérience 35

III.1. Le grauwacke (échantillon CEVP) 35
III.1.1 Présentation des phases et des domaines de stabilité 38
III.1.1.1 Polymorphes de la silice (quartz et coésite) 38
III.1.1.2 Biotite 40
III.1.1.3 Plagioclase 40

III.1.1.4 Feldspath alcalin 41
III.1.1.5 Orthopyroxène 42
III.1.1.6 Grenat 42
III.1.1.7 Phengite 43
III.1.1.8 Clinopyroxène 43
III.1.1.9 Disthène 44
III.1.1.10 Phases mineures 44
III.1.1.11 Verre silicaté 45
III.1.1.12 Synthèse : les assemblages minéralogiques 45
III.1.2 Evolution des proportions massiques des phases dans l'espace pression-température 60
III.1.2.1 Biotite 60
III.1.2.2 Plagioclase 63
III.1.2.3 Orthopyroxène 66
III.1.2.4 Phengite 68
III.1.2.5 Clinopyroxène 70
III.1.2.6 Grenat 73
III.1.2.7 Rutile 78
III.1.2.8 Polymorphes de la silice (quartz et coésite) 78
III.1.2.9 Verre silicaté 82
III.2. La pélite (échantillon CO) 87
III.2.1 Présentation des phases et des domaines de stabilité 89
III.2.1.1 Polymorphes de la silice (quartz et coésite) 89
III.2.1.2 Silicates d'alumine (sillimanite et disthène) 91
III.2.1.3 Biotite 91
III.2.1.4 Plagioclase 91
III.2.1.5 Feldspath alcalin 92
III.2.1.6 Grenat 92
III.2.1.7 Phengite 93
III.2.1.8 Clinopyroxène 93
III.2.1.9 Phases mineures 94
III.2.1.10 Verre silicaté 94
III.2.1.11 Synthèse : les assemblages minéralogiques 94
III.2.2 Evolution des proportions massiques des phases dans l'espace pression-température 105
III.2.2.1 Biotite 105
III.2.2.2 Plagioclase 106
III.2.2.3 Phengite 107
III.2.2.4 Clinopyroxène 109
III.2.2.5 Grenat 110
III.2.2.6 Rutile 112
III.2.2.7 Silicates d'alumine (sillimanite et disthène) 112
III.2.2.8 Polymorphes de la silice (quartz et coésite) 114
III.2.2.9 Verre silicaté 115
IV. Résultats expérimentaux : composition des phases 117
IV.1. Le grauwacke (échantillon CEVP) 117
IV.1.1 Les biotites 117
IV.1.2 Les plagioclases 126
IV.1.3 Les orthopyroxènes 128
IV.1.4 Les phengites 130
IV.1.5 Les clinopyroxènes 134
IV.1.6 Les grenats 137
IV.1.7 Les liquides silicatés 142
IV.2. La pélite (échantillon CO) 145
IV.2.1 Les biotites 145
IV.2.2 Les plagioclases 145
IV.2.3 Les phengites 146
IV.2.4 Les clinopyroxènes 147
IV.2.5 Les grenats 149
IV.2.6 Les liquides silicatés 151

V. L'assemblage biotite - plagioclase - grenat - quartz et ses potentialités géobarométriques et géohygrométriques 153

V.1. Introduction 153

V.2. Rappel méthodologique 157

V.3. Bases de données thermodynamiques et modèles d'activité 158

V.4. Equilibre dans les charges et sélection des échantillons 164

V.5. Résultats 167

V.6. Discussion et conclusion 174

VI. Les marqueurs du métamorphisme de UHP dans les roches de la croûte continentale 179

VI.1. Introduction 179

VI.2. Discussion 181

VI.2.1 Les paragenèses de UHP 181
VI.2.2 Les grenats 182
VI.2.3 Les clinopyroxènes 187
VI.2.3.1 Le sodium dans les clinopyroxènes 187
VI.2.3.2 Le potassium dans les clinopyroxènes 188
VI.2.3.3 La composante Ca-Eskolaite dans les clinopyroxènes 189
VI.2.4 Les phengites 192

VI.3. Conclusion 195

VII. Experimental Evidence of Decompression Melting during Exhumation of Subducted Continental Crust 197

Abstract 197

Introduction 198

Experimental and analytical techniques 199

Experimental apparatus 199
Internally heated pressure vessel 199
Single stage piston cylinder 200
End-loaded Piston Cylinder 200
Multi-anvil 200
Starting materials and sample preparation 201
Electron microprobe analysis, melt entrapment and mass balance procedure 201

Experimental results 203

Phases assemblages as a function of pressure 203
Melt and garnet proportions as a function of pressure 207
Garnet composition as a function of pressure 211
Melt composition 212

Interpretation 214

High pressure assemblages 214
Intermediate pressure assemblages 214
Low pressure assemblages 215

Discussion 218

The eclogite /amphibolite facies transition in felsic rocks 218
Location of the Solidus 218
Decompression melting and zigzag shape of isotects 219
Garnet Zoning 220
Evidences of decompression melting in UHP domains 221

Conclusion 226
Références 228

VIII. Conclusion **233**

Références bibliographiques **235**

Annexes **249**

I. Introduction

Les premières découvertes de coésite dans le massif de Dora Maira en Italie (Chopin, 1984) et dans la Western Gneiss Region en Norvège (Smith, 1984) ont démontré que les processus orogéniques pouvaient entraîner la croûte continentale à des profondeurs supérieures à 100 km puis conduire à l'exhumation de ces roches jusqu'à la surface. Depuis, la recherche systématique d'indicateurs du métamorphisme de ultra-haute pression (UHP) dans diverses zones de collision a permis d'identifier une vingtaine d'unités métamorphiques de UHP dans le monde (revue dans Liou et al., 2004). Ces études ont démontré le caractère ubiquiste du métamorphisme de UHP dans les chaînes orogéniques. Elles ont aussi permis de caractériser avec plus de précision ce type de métamorphisme et les processus associés. L'une des caractéristiques les plus marquantes est la recristallisation massive des roches crustales de ultra-haute pression dans les conditions du faciès des amphibolites/granulites lors de l'exhumation. D'autre part, ces travaux montrent que le métamorphisme de UHP n'est pas nécessairement "froid". Ainsi, quelques études soulèvent des questions sur les relations entre métamorphisme de ultra-haute pression, exhumation, rétromorphose et fusion partielle (Zhong et al., 2001; Labrousse et al., 2002; Dobretsov et Shatsky, 2004; Wallis et al., 2005). Bien que la subduction de la croûte continentale soit désormais considérée comme un processus normal (Chopin, 2003), trop peu d'études ont encore été consacrées à la détermination des relations de phase à haute et ultra-haute pression. Les grilles pétrogénétiques calculées pour des roches crustales à partir des bases de données thermodynamiques (ex : Wei et Powell, 2003; Proyer, 2003) se limitent à des conditions de basse température ($T < 800°C$) et imposent la présence d'une phase fluide H_2O_{pure} en excès. Si quelques études expérimentales ont contribué à la connaissance des relations de phases à haute et ultra-haute pression pour les roches basiques et ultrabasiques (Poli et Schmidt, 1995; Schmidt et Poli, 1998; Ulmer et Trommsdorff, 1999), celles consacrées aux roches acides sont sporadiques et n'apportent pas une vision générale des relations de phases

(Irifune et al, 1994; Nichols et al., 1994; Patiño Douce et Mc Carthy, 1998; Domanik et Holloway, 1996 et 2000; Ono, 1998; Schmidt et al., 2004). Seul Hermann (2002) propose des résultats expérimentaux et une grille pétrogénétique présentant les relations de phase pour une composition modèle de pélite saturée en silicate d'alumine dans le système chimique KCMASH. L'usage d'une composition modèle simple permet à l'auteur de s'affranchir de certaines difficultés, mais l'absence de fer et de sodium dans l'échantillon de départ rend ardue la transposition de ses résultats aux roches naturelles.

Dans les roches naturelles, l'identification d'un épisode métamorphique de UHP et la quantification du pic de pression sont actuellement délicates. Dans le cas des roches d'origine crustale, les minéraux formés à UHP, principalement le grenat, la phengite, le clinopyroxène sodique et la coésite (± le disthène), sont généralement préservés sous forme d'inclusion dans des phases résistantes (grenat, disthène, zircon). En échappant à la rétromorphose, ces inclusions peuvent apporter des indices essentiels pour reconstituer le trajet pression-température. Cependant les approches classiques, comme la thermobarométrie, ne sont généralement pas adaptées pour déterminer les conditions de cristallisation. Au cours de la dernière décennie, de nouvelles voies ont été ouvertes : le potassium dans les clinopyroxènes (Schmidt, 1996; Okamoto et Maruyama, 1998; Liou et al., 1998); la Ca-eskolaite dans les clinopyroxènes (Katayama et al. 2000; Katayama et Nakashima, 2003) ou le sodium dans les grenats (Okamoto et Maruyama, 1998) sont considérés comme des indicateurs du métamorphisme de UHP et pourraient être utilisés comme des géobaromètres. Le développement de ces approches et l'exploration de nouvelles voies nécessitent d'étudier les relations de phases et la composition des minéraux à UHP afin d'apporter de nouvelles contraintes.

Afin de mieux comprendre les relations de phases dans les roches de la croûte continentale subduite et d'étudier les relations entre compositions des phases et conditions de cristallisation, plusieurs séries d'expériences ont été réalisées dans un large intervalle de pression (0,5 à 8,0 GPa) et de température (750 à 1000°C) à partir de deux échantillons naturels : un métagrauwacke et une métapélite saturée en silicate d'alumine. Les échantillons de départ, les détails expérimentaux ainsi que l'intégralité des résultats sont présentés dans les chapitres II. "Expérimentation et acquisition des données", III. "Résultats expérimentaux : description des produits d'expérience" et IV. "Résultats expérimentaux : composition des phases". Outre l'étude des relations de phases à (ultra-)haute pression, les expériences réalisées à partir du métagrauwacke permettent aussi d'étudier les potentiels géobarométriques et géohygrométriques des assemblages minéralogiques à biotite, grenat, plagioclase et quartz pour des pressions comprises entre 0,5 et 2,3 GPa (chapitre V. : "L'assemblage biotite - plagioclase - grenat - quartz et ses potentialités géobarométriques et géohygrométriques"). Dans les chapitres VI et VII, l'accent est mis sur deux thèmes

majeurs : 1) les données acquises à partir des deux échantillons entre 2,4 et 8,0 GPa permettent d'étudier les variations de composition des phases stables à UHP (phengite, clinopyroxène, grenat) dans un large intervalle de pression et ainsi de reconnaître de nouveaux indicateurs et géobaromètres adaptés aux roches (saturées ou non en silicate d'alumine) de la croûte continentale subduite ; 2) les données obtenues à partir du métagrauwackes CEVP permettent d'étudier les relations de phases entre 0,5 et 5,0 GPa et d'insister sur les relations entre métamorphisme de ultra-haute pression et fusion partielle.

II. Expérimentation et acquisition des données

II.1. Les échantillons

Les expériences ont été réalisées à partir de deux échantillons naturels : un métagrauwacke (CEV) et une métapélite (CO). Ces échantillons ont déjà été utilisés lors de travaux consacrés à l'étude de la fusion sans fluide des pélites (Vielzeuf et Holloway, 1988) et des grauwackes (Vielzeuf et Montel, 1994; Montel et Vielzeuf, 1997).

II.1.1. L'échantillon CEV

L'échantillon CEV est un métagrauwacke peralumineux riche en quartz prélevé dans la Vallée de Beaume en Ardèche (France). Cette roche provient de l'unité métamorphique hercynienne nommée "Série Cévenole" (Marignac et al. 1980). La série est principalement constituée de métapélites (bt + sil + qtz + pl $\pm$ crd) et d'intercalations mineures de métagrauwackes dépourvus de silicate d'alumine (bt + qtz + pl). Ces paragenèses ont été acquises il y a environ 300 Ma, durant un épisode métamorphique de basse pression - haute température (0,20-0,32 GPa et 680-710°C – Montel et al., 1986). Weber et Barbey (1986) ont observé des textures qui témoignent d'un début d'anatexie dans les roches pélitiques mais aucun indice de fusion partielle n'a été noté dans les grauwackes. Selon Vielzeuf et Montel (1994), ce découplage entre les deux lithologies est dû à l'absence de silicate d'alumine dans les métagrauwackes.

Le métagrauwacke CEV est composé de 40% (en poids) de quartz, 32% de plagioclase (an_{22}) et 25% de biotite (X_{Mg} = 0,44) - (tableau II.1.B). Les minéraux accessoires sont l'apatite, le zircon, la monazite, la tourmaline et la pyrite. Cet échantillon a été sélectionné pour sa composition chimique représentative des compositions moyennes de grauwackes

(tableau II.1.A). Comme la plupart des grauwackes, l'échantillon CEV est légèrement peralumineux (corindon normatif > 3%). Son rapport X_{Mg} est proche de la valeur moyenne des grauwackes. De plus, l'échantillon CEV a été choisi pour la simplicité de l'assemblage minéralogique de départ et surtout pour sa faible teneur en CaO afin de prévenir la cristallisation d'amphibole.

Deux poudres de départ ont été préparées à partir du métagrauwacke CEV :

CEVP : il s'agit d'une poudre très fine (∅ < 5 µm) obtenue par broyages successifs sous alcool dans un mortier en agate. Cette petite taille de grains favorise l'équilibrage textural et

Tableau II.1

A : Composition et norme CIPW de l'échantillon CEVP et de grauwackes moyens.
GW : composition moyenne (Pettijohn, 1963). C1 à C6 : compositions moyennes du Précambrien au Cénozoïque (Condie, 1993). C1 : Archéen inférieur; C2 : Archéen supérieur; C3 : Protérozoïque inférieur; C4 : Protérozoïque moyen; C5 : Paléozoïque; C6 : Mésozoïque et Cénozoïque.
B : Analyses de la biotite et du plagioclase de départ.

Tableau II.1.A :

	CEVP	GW	C1	C2	C3	C4	C5	C6
SiO_2	69,99	66,70	66,10	65,00	65,40	66,10	66,10	66,30
Al_2O_3	12,96	13,50	15,30	15,20	15,50	15,00	15,50	15,50
FeO*	4,82	4,94	5,50	5,90	6,10	5,80	6,20	6,20
MgO	2,36	2,10	3,50	3,30	2,20	2,10	2,10	2,00
MnO	0,06	-	-	-	-	-	-	-
CaO	1,67	2,50	2,50	2,60	2,50	2,60	2,60	3,20
Na_2O	2,95	2,90	2,90	3,10	3,00	2,80	2,80	3,10
K_2O	2,41	2,00	2,00	2,10	2,40	2,50	2,30	2,30
TiO_2	0,70	-	0,56	0,61	0,74	0,77	0,77	0,72
P_2O_5	0,20	-	0,12	0,14	0,15	0,14	0,14	0,14
H_2O	1,43	-	-	-	-	-	-	-
CO_2	0,10	1,20	-	-	-	-	-	-
F	0,09	-	-	-	-	-	-	-
S	0,067	-	-	-	-	-	-	-
B	< 20 ppm	-	-	-	-	-	-	-
Total	99,81	95,84	98,48	97,95	97,99	97,81	98,51	99,46
X Mg	0,47	0,43	0,53	0,50	0,39	0,39	0,38	0,37
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,09	0,41	-	-	-	-	-	-
Qtz	34,07	32,83	27,16	24,36	26,01	27,67	28,10	25,38
Crn	3,41	4,80	4,11	3,43	3,78	3,30	4,01	2,43
Or	14,24	11,82	11,82	12,41	14,18	14,77	13,59	13,59
Ab	24,96	24,54	24,54	26,23	25,38	23,69	23,69	26,23
An	5,69	4,82	11,62	11,99	11,42	11,99	11,99	14,96
Ens	5,88	5,23	8,72	8,22	5,48	5,23	5,23	4,98
Fs	7,82	9,07	9,17	9,83	9,98	9,38	10,11	10,20
Ilm	1,33	-	1,06	1,16	1,41	1,46	1,46	1,37
Ap	0,46	-	0,28	0,32	0,35	0,32	0,32	0,32
Cal	0,23	2,73	-	-	-	-	-	-
Fl	0,18	-	-	-	-	-	-	-
Total	98,28	95,84	98,48	97,95	97,99	97,81	98,51	99,46
Mg#	0,50	0,43	0,56	0,52	0,42	0,42	0,40	0,39

Tableau II.1.B :

Biotite		Plagioclase	
SiO_2	35,63	SiO_2	63,24
Al_2O_3	19,51	Al_2O_3	23,55
FeO	20,62	FeO	0,06
MgO	9,13	MgO	0,01
MnO	0,22	MnO	0,00
CaO	0,00	CaO	4,76
Na_2O	0,16	Na_2O	8,99
K_2O	9,29	K_2O	0,37
TiO_2	2,80	TiO_2	0,00
Total	97,36	Total	100,98
Si	5,55	Si	2,78
Al_{IV}	2,45	Al	1,22
Al_{VI}	1,13	Ca	0,22
Fe	2,68	Na	0,76
Mg	2,13	K	0,02
Mn	0,03		
Ti	0,33	X_{An}	0,222
K	1,85	X_{Ab}	0,757
Na	0,05	X_{Or}	0,021
X Mg	0,44		

FeO : fer total.*
Norme CIPW calculée en considérant tout le fer sous la forme FeO.
Erreurs absolues (1σ) sur la composition de la roche totale (analysée au CRPG, Nancy) :
SiO_2 : 0,70 - Al_2O_3 : 0,13 - FeO : 0,14 - MgO : 0,07 - CaO : 0,17 - Na_2O : 0,60 - K_2O : 0,02 - TiO_2 : 0,03.

chimique durant les expériences.

CEVPQM : 10 % en poids de quartz ont été ajoutés à la poudre CEVP. Il s'agit d'un quartz naturel pur contenant des inclusions fluides vidées de leur contenu par décrépitation. Ces grains isolés (100-200 µm) sont ainsi chargés de cavités vides qui permettent d'extraire les liquides silicatés durant les expériences. Les détails de cette méthode sont développés dans la partie consacrée à l'analyse des verres (paragraphe II.5.).

II.1.2. L'échantillon CO

La métapélite CO provient du complexe métamorphique de Cabo Ortegal situé en Galice, au nord-ouest de l'Espagne et plus précisément de l'unité gneissique de Cariño. Ce complexe, constitué de roches mafiques, ultramafiques (75% de la zone) et de roches pélitiques, a été interprété comme une association initiale de laves sous-marines basiques, de tuffs et de sédiments pélagiques volcano-détritiques (den Tex et al, 1972). Les conditions du métamorphisme dans la zone gneissique de Cariño ont été estimées à 0,95 $\pm$ 0,1 GPa et 660 $\pm$ 20°C (Vielzeuf et Holloway, 1988).

L'échantillon est constitué de quartz, plagioclase (an_{30}), disthène, muscovite, biotite, grenat, et accessoirement de staurotide et de chlorite secondaire (compositions : tableau II.2.B). Dans le cadre de l'étude de la fusion partielle des métapélites à haute pression, cet échantillon a été sélectionné par Vielzeuf et Holloway (1988) pour sa paragenèse subsolidus de haute pression. La coexistence de biotite et de muscovite dans des conditions proches de l'anatexie représentait un atout pour la compréhension de la fusion sans fluide des roches pélitiques. Ces considérations ne sont plus d'actualité pour cette thèse, cependant la composition de cet échantillon (tableau II.2.A) est remarquable : hormis sa faible teneur en potassium, elle est proche des compositions moyennes des pélites.

Pour favoriser l'atteinte de l'équilibre lors des expériences, l'échantillon CO a été broyé sous alcool dans un mortier en agate jusqu'à obtenir une taille de grain inférieure à 5 µm.

II.2. Appareils expérimentaux et procédures

L'ensemble des expériences décrites dans ce mémoire couvre une large gamme de pressions. Différents appareils expérimentaux du Laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand ont donc été utilisés :

- Autoclave à chauffage externe - P = [0,1-0,3] GPa
- Autoclave à chauffage interne - P = [0,5-1,0] GPa
- Piston-cylindre ¾" - P = [0,5-1,7] GPa
- Piston-cylindre ½" - P = [1,6-3,3] GPa

- Multi-enclumes - P = [4,0-8,0] GPa

Tableau II.2

A : Composition et norme CIPW de l'échantillon CO et de pélites moyennes.
SH : composition moyenne normalisée à 100% anhydre (Shaw, 1956). AG1 à AG3 : compositions moyennes de pélites (AG1) et métapélites (AG2 : faciès des schistes verts; AG3 : faciès des amphibolites). (Ague, 1991).
B : Analyses et formules structurales des principales phases présentes dans la poudre de départ.

Tableau II.2.A :

	CO	SH	AG1	AG2	AG3
SiO_2	64,35	64,84	60,34	58,33	56,25
Al_2O_3	18,13	17,86	17,05	18,63	20,18
FeO*	6,26	6,35	6,63	7,25	8,38
MgO	2,44	2,66	2,69	3,01	3,23
MnO	0,09	-	0,09	0,29	0,18
CaO	1,52	1,85	1,45	1,50	1,54
Na_2O	1,66	1,93	1,55	1,59	1,80
K_2O	2,56	3,64	3,64	3,98	4,02
TiO_2	0,82	0,86	0,76	0,90	1,05
P_2O_5	-	-	0,14	0,18	0,19
H_2O	2,15	-	4,25	2,94	3,02
Total	99,98	99,99	98,59	98,60	99,84
X Mg	0,41	0,43	0,42	0,43	0,41
Fe^{3+}/Fe^{2+}	-	-	0,66	0,42	0,33
Qtz	33,31	27,09	25,62	21,02	16,44
Crn	9,86	7,38	8,26	9,41	10,52
Or	15,13	21,51	21,51	23,52	23,76
Ab	14,05	16,33	13,12	13,45	15,23
An	7,54	9,18	6,28	6,27	6,40
Ens	6,08	6,63	6,70	7,50	8,05
Fs	10,31	10,24	11,09	12,37	13,99
Ilm	1,56	1,63	1,44	1,71	1,99
Ap	-	-	0,32	0,41	0,44
Total	97,83	99,99	94,34	95,66	96,82
Mg#	0,50	0,43	0,56	0,52	0,42

Tableau II.2.B :

	grt27	bt20	ms21	pl40	st33	chl
SiO_2	37,52	35,72	46,41	59,88	27,30	24,55
Al_2O_3	20,76	20,50	36,47	25,55	51,00	23,01
FeO*	31,58	18,29	0,95	0,00	14,35	23,38
MgO	3,83	10,65	0,88	0,00	1,93	15,94
MnO	0,29	0,00	0,00	0,00	0,00	1,08
CaO	5,82	0,00	0,00	6,42	0,12	0,01
Na_2O	0,00	0,43	1,25	8,35	0,00	0,59
K_2O	0,00	8,38	9,13	0,00	0,00	0,32
TiO_2	0,23	1,78	0,80	0,00	0,64	0,12
H_2O	0,00	4,25	4,11	0,00	4,65	11,00
Total	100,03	100,00	100,00	100,20	99,99	100,00
Si	5,976	5,336	6,091	2,663	3,907	5,093
Al	3,896	3,609	5,641	1,339	8,600	5,626
Fe	4,206	2,284	0,104	0,000	1,717	4,056
Mg	0,910	2,371	0,172	0,000	0,413	4,927
Mn	0,039	0,000	0,000	0,000	0,000	0,190
Ca	0,993	0,000	0,000	0,306	0,018	0,002
Na	0,000	0,123	0,317	0,720	0,000	0,239
K	0,000	1,596	1,529	0,000	0,000	0,085
Ti	0,027	0,199	0,078	0,000	0,069	0,018
Nb. Ox.	24	22	22	8	23	28
X Mg	0,179	0,509	0,624	-	0,194	0,548
X_{Grs}	0,162		X An	0,298		
X_{Py}	0,148		X Ab	0,702		
X_{Alm}	0,684		X Or	0,000		
X_{Sp}	0,006					

FeO : fer total.*
Norme CIPW calculée en considérant tout le fer sous la forme FeO.

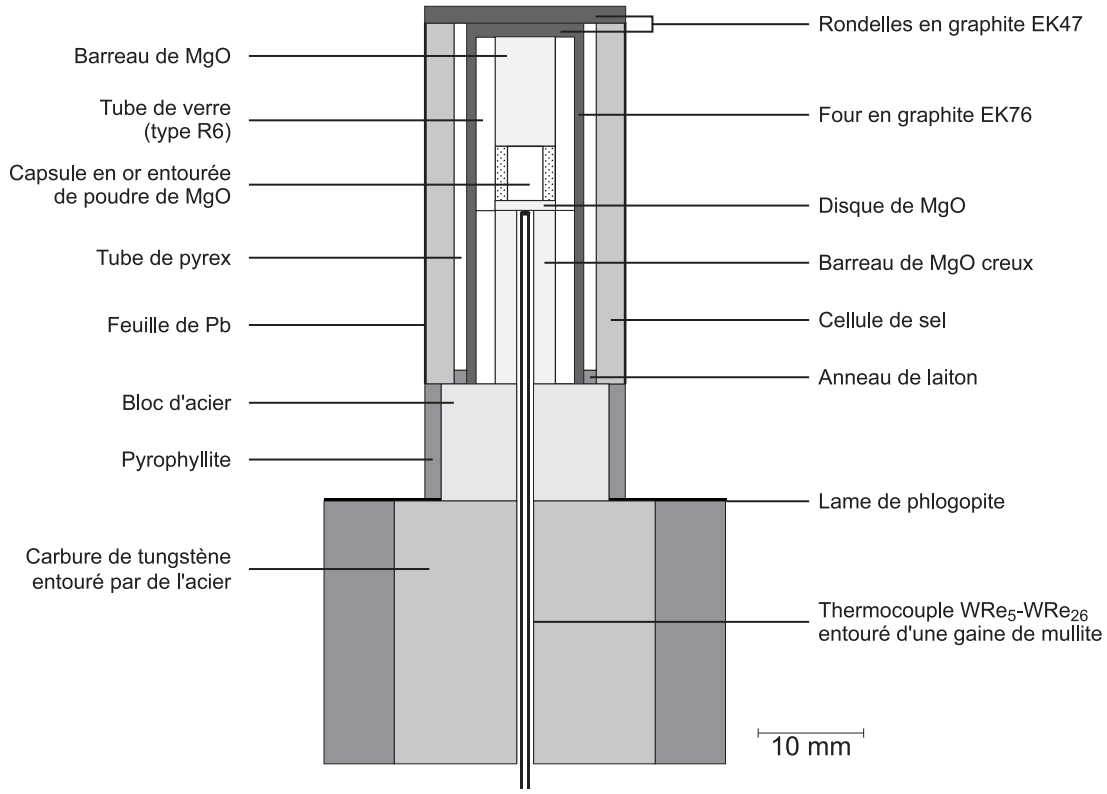
Durant ma thèse, aucune des nouvelles expériences réalisées n'a nécessité l'usage des autoclaves à chauffage externe et à chauffage interne. Ces deux types d'appareils ont déjà été présentés dans l'article de Vielzeuf et Montel (1994); ils ne feront donc pas l'objet d'une description dans ce chapitre.

II.2.1. Piston-cylindre ¾"

Il s'agit d'un piston-cylindre sans contre-pression (Holloway et Wood, 1988). L'assemblage utilisé (figure II.1) est identique à celui décrit par Vielzeuf et Clemens (1992) et utilisé par

Vielzeuf et Montel (1994). Il est constitué d'une cellule de sel externe entourant un tube de pyrex, lui-même entourant un four en graphite (type EK76). A l'intérieur du four, un tube de verre borosilicaté (type R6) renferme les pièces de MgO et la charge, placée au centre. Les espaces autour de la capsule sont comblés par de la poudre de MgO. Un thermocouple de type C ($W\text{-}Re_5$ – $W\text{-}Re_{26}$), protégé par une gaine en mullite est introduit dans le barreau de MgO foré. La pointe du thermocouple est séparée de la capsule par une fine rondelle de MgO (0,7 mm d'épaisseur). Afin de minimiser les frictions, la cellule de sel est recouverte d'une feuille de plomb et le cœur du piston-cylindre est enduit de lubrifiant (Molykote).

Figure III.1 : Schéma de l'assemblage ¾".



La procédure de mise en pression et de chauffage est identique à celle décrite par Vielzeuf et Clemens (1992). Une pression à froid égale à 0,15 GPa est initialement appliquée. Le programme de régulation de la température est ensuite lancé. La température augmente régulièrement (rampe comprise entre 30 et 50°C/mn en fonction de la température à atteindre) jusqu'à la température de consigne. Vers 500-550°C, le montage devient en partie ductile, la pression cesse d'augmenter et commence à diminuer. A partir de ce moment, la pression peut être progressivement appliquée sans risquer de détériorer le montage. Les pressions et températures finales sont atteintes simultanément. Durant toute la durée de l'expérience, la température est régulée automatiquement tandis que la pression est régulièrement ajustée manuellement.

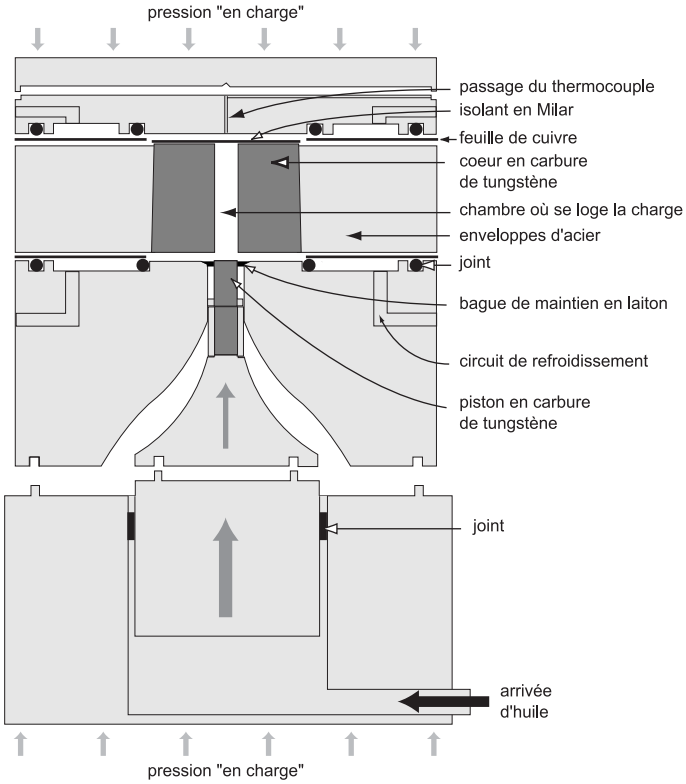
En fin d'expérience, le circuit de chauffage est coupé. Le système de refroidissement assure alors une chute rapide de la température (70°C/s). Durant la trempe, la pression expérimentale est maintenue, puis l'expérience est lentement décomprimée à température ambiante.

Aucune correction de pression n'a été faite. Mc Dade et al. (2002) ont montré que les frictions dans les montages NaCl-pyrex sont très faibles, l'erreur absolue maximale est de -3%. L'imprécision sur la température est de $\pm$ 8°C (Vielzeuf et Montel, 1994).

II.2.2. Piston-cylindre ½"

Il s'agit d'un piston-cylindre à contre pression et à pression régulée conçu par M.W. Schmidt. Le module (figure II.2) est placé dans une presse 1000 tonnes qui assure la contre pression. La pression est régulée par un vérin multiplicateur piloté par ordinateur. Connaissant le rapport de surface entre le vérin (Ø=100 mm) et le piston (Ø=12,7 mm) la pression expérimentale théorique est calculée à partir de la pression d'huile mesurée. En 2003, un nouveau capteur de pression a été installé sur le circuit hydraulique. Les nouvelles mesures ont montré que les pressions d'huile mesurées avec l'ancien capteur étaient surestimées de 3 MPa, ce qui représente une erreur sur la pression expérimentale d'environ +0,19 GPa. Pour toutes les expériences réalisées avant 2003, les pressions ont donc été recalculées pour prendre en compte cette correction.

Figure III.2 : Principe de fonctionnement du piston-cylindre ½" (Zamora, 2000).

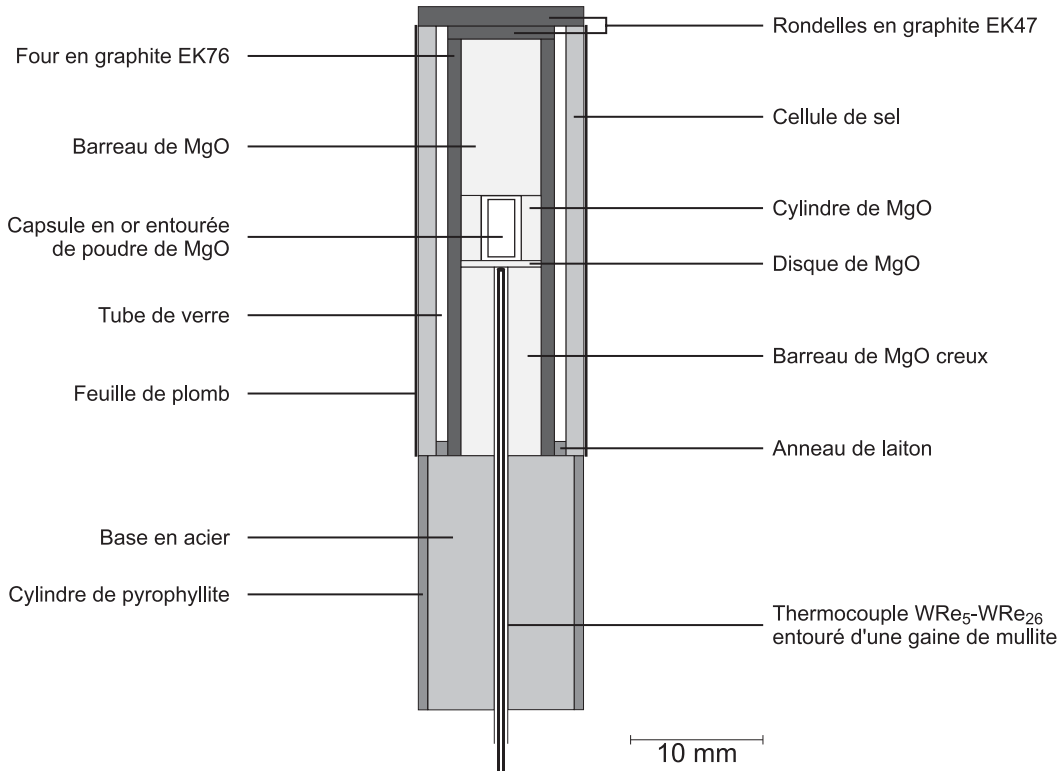


Le montage expérimental (figure II.3) est identique à l'assemblage HT utilisé par Zamora (2000). A l'exception des pièces internes, il est constitué des mêmes éléments que le montage PC¾". Dans cet assemblage, le four entoure directement différentes pièces de MgO. La capsule est placée au centre de l'assemblage et de la poudre de MgO est ajoutée pour combler les espaces. Pour minimiser les frictions, l'assemblage est entouré d'une feuille de plomb et le cœur du module est enduit de Molykote.

Aucun calibrage de la pression n'a été réalisé. Cependant, si on se réfère aux résultats de Mc Dade et al. (2002), les frictions dans ce type d'assemblage sont faibles. Les pressions expérimentales retenues sont donc les pressions théoriques calculées. L'ensemble des données expérimentales montre une cohérence qui confirme la vraisemblance de ces pressions. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple W-Re_5 – W-Re_{26} calibré en usine. Aucune correction de l'effet de la pression sur la force électromotrice du thermocouple n'a été effectuée.

A quelques détails pratiques près, le protocole expérimental est semblable à celui suivi pour les expériences réalisées avec le piston-cylindre ¾".

Figure III.3 : Schéma de l'assemblage ½" .



II.2.3. Multi-enclumes

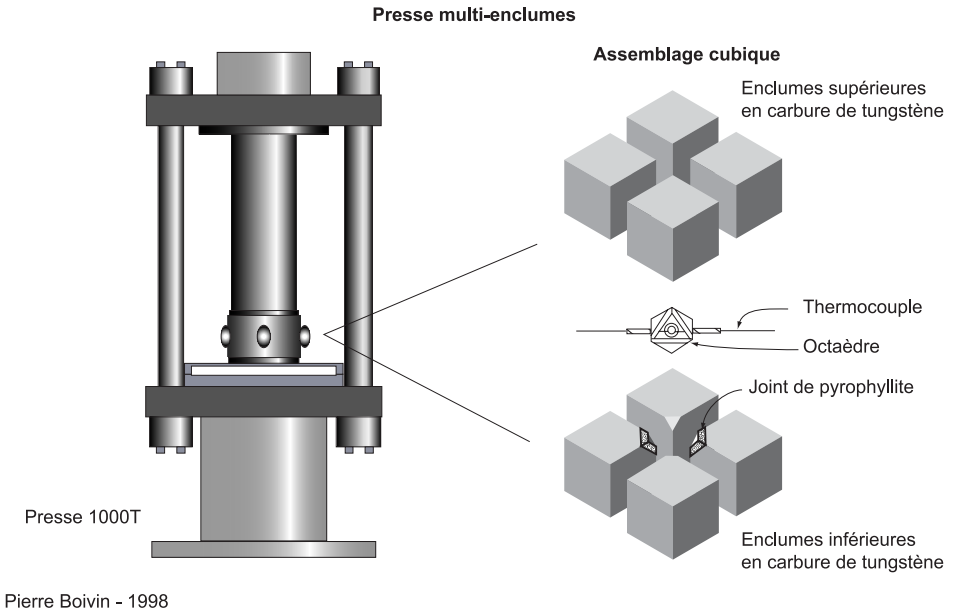
Le dispositif multi-enclumes du LMV est une multi-enclumes à deux étages (6/8) de type Kawai utilisant un module de Walker (Schmidt et Petitet, 1997). Le premier stade de compression s'effectue via six enclumes en acier - 3 supérieures et 3 inférieures - qui transmettent la poussée axiale de la presse 1000 tonnes suivant trois axes. Afin de limiter les frictions, un film en mylar est placé entre les parois du module et les enclumes primaires. Dans l'espace cubique laissé entre ces six premières enclumes se loge le deuxième étage d'enclumes. Il s'agit de huit enclumes cubiques en carbure de tungstène à troncature triangulaire qui transmettent les forces suivant quatre axes. Au centre des huit cubes, l'espace octaédrique vide reçoit l'assemblage expérimental.

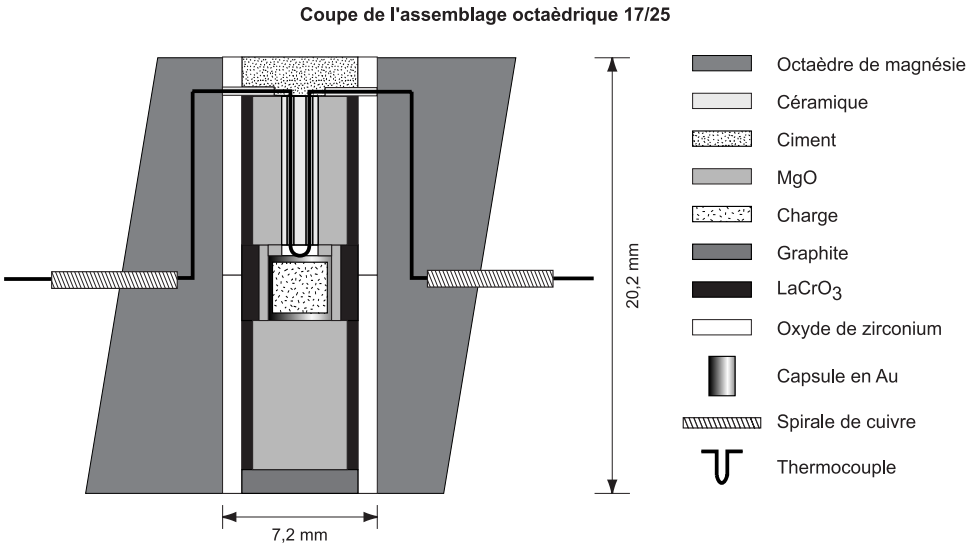
Description de l'assemblage expérimental

Pour l'ensemble des expériences réalisées entre 4 et 8 GPa, l'assemblage "17/25" (figure II.4) a été utilisé (octaèdre de 25 mm d'arête et TEL de 17 mm – TEL : Truncation Edge Length). Il est constitué d'un octaèdre en magnésie (MgO) dopé avec 5% de chrome (Cr_2O_3) servant de transmetteur de pression. L'ajout de chrome assure une diminution de la porosité et une augmentation de l'isolation thermique entre l'octaèdre et les enclumes. Ainsi, il réduit les pertes de chaleur mais il limite aussi la surchauffe des enclumes. L'octaèdre est percé de part en part, du centre d'une face au centre de la face opposée, d'un trou dans lequel se logent les différentes pièces de l'assemblage. Les parois de l'orifice sont gainées par un cylindre de zircone (ZrO_2) qui assure une isolation thermique entre le four et l'octaèdre. Les trois parties du four en chromite de lanthane ($LaCrO_3$) se placent dans ce cylindre de zircone. La partie inférieure du four contient un barreau de MgO plein. Il repose sur un disque en graphite placé à la base du montage. Le segment central reçoit la capsule. Afin de limiter le gradient thermique dans la charge, les parois du four ont une épaisseur plus importante au centre. La capsule est électriquement et chimiquement isolée du four par un mince cylindre de MgO. L'espace excédentaire au-dessus de la capsule est comblé par un anneau en MgO. Enfin, la partie supérieure du four contient un barreau en MgO troué en son centre. Par ce trou sont introduits les deux brins du thermocouple qui sont protégés par une gaine en mullite à 4 trous. La pointe du thermocouple Pt-Rh (Pt_{100} - $Pt_{95}Rh_5$) n'est pas soudée : les extrémités des brins sont repliées et croisées; la pression suffit à les maintenir en contact durant l'expérience. L'étage supérieur du four est surmonté par les segments d'un anneau de graphite qui assurent le contact électrique.

Dans la partie supérieure du montage, chaque brin du thermocouple est protégé par une gaine à un trou en alumine pure empêchant les contacts avec le four et les segments de graphite. Ensuite les brins sont enfoncés dans des rainures (taillées au préalable dans l'octaèdre), ressortent au centre des arêtes de l'octaèdre et passent dans une spirale de

Figure III.4 : Schémas de la multi-enclumes et de l'assemblage 17/25.





cuivre. Ces spirales de cuivre permettent de conserver le contact électrique en cas de rupture du thermocouple à ce niveau. Le thermocouple est maintenu par un ciment à base d'alumine.

L'assemblage octaédrique est placé au centre des huit enclumes cubiques. Des joints en poudre de pyrophyllite compactée ($Al_4[Si_8O_{20}]$ $(OH)_4$) sont placés autour des troncatures de quatre cubes afin d'empêcher l'extrusion de l'octaèdre et de prévenir la rupture des cubes au cours de l'expérience. Ces joints constituent aussi un support latéral aux enclumes en carbure de tungstène qui ne doivent pas entrer en contact. Des cartons sont collés à l'arrière des joints pour limiter leur extrusion. Les faces des quatre cubes restants sont recouvertes par une membrane en téflon qui empêche la formation d'arc électrique et les courts-circuits lors du chauffage.

Les cubes et l'octaèdre sont assemblés avant d'être placés au centre des enclumes primaires. L'ensemble est maintenu par des plaques d'époxy servant aussi d'isolant électrique, d'isolant thermique et de lubrifiant entre les deux étages d'enclumes.

Calibrage de l'assemblage

La pression effective est déterminée à partir d'une courbe de calibrage qui établit la relation entre la pression d'huile dans le circuit hydraulique et la pression effective dans l'assemblage. Pour l'assemblage 17/25, cette courbe de calibrage a été déterminée à partir de deux équilibres :

- la transition grenat-perovskite dans le système $CaGeO_3$ (Susaki et al., 1985). A 1000°C, la pression de transition est égale à 6,1 GPa.

- la transition coésite-stishovite (Yagi et Akimoto, 1976). A 800°C, la pression de transition est égale à 8,01 GPa.

Protocole expérimental

La mise en pression, pilotée par ordinateur, se fait à froid en suivant une rampe de 4 bar/min (durée comprise entre 2 et 5 heures). Une fois la pression atteinte, l'expérience est chauffée manuellement en augmentant progressivement la puissance. Après dix à quinze minutes, la température voulue est atteinte et le mode automatique est actionné. Tout au long de l'expérience, la température et la pression sont régulées en continu. L'expérience se termine par une trempe rapide suivie d'une décompression très lente (1 bar/min - durée comprise entre 7 et 18 heures).

II.2.4. Préparation des capsules

L'ensemble des capsules a été réalisé à partir de tube en or. En fonction du type d'assemblage, qui est propre à chaque appareil et du nombre de capsules à placer dans le montage, des capsules de différentes tailles ont été fabriquées. Quelle que soit la taille, la procédure reste la même : des segments de tube en or sont découpés, nettoyés dans de l'alcool puis passés sous les flammes d'un chalumeau afin d'ôter toutes les impuretés et rendre le métal plus malléable. Ensuite, une extrémité de ces petits tubes est pincée (trois branches) et soudée au chalumeau. La soudure est aplatie à l'aide d'une tige en acier à bout plat introduit dans la capsule et d'un petit maillet. Cette opération permet d'éviter les surépaisseurs du fond de la capsule - c'est ce fond qui sera tourné vers le thermocouple durant les expériences. Enfin, la capsule est nettoyée une dernière fois à l'alcool dans une cuve à ultrason et portée au rouge au chalumeau.

Avant de placer l'échantillon dans une capsule, la poudre est séchée dans une étuve à 110°C durant au moins deux heures. La poudre séchée est introduite dans le conteneur en

or et tassée. La quantité de poudre utilisée varie en fonction du type d'expérience et du nombre de capsules (piston-cylindre : 10 à 20 mg; multi-enclumes : 4 à 10 mg). L'ouverture de la capsule est ensuite soigneusement nettoyée à l'aide d'une tige métallique entouré de papier Kleenex imprégné d'acétone. Les bords de la capsule sont pincés puis soudés à l'arc électrique (piston-cylindre : soudure plate; multi-enclumes : soudure en étoile).
La qualité de la soudure est vérifiée à la loupe binoculaire et l'étanchéité de la capsule est contrôlée en l'immergeant dans un bain d'acétone. En cas d'étanchéité imparfaite, l'acétone s'infiltre par la moindre ouverture et le poids de la capsule augmente. Si la capsule présente un surpoids elle n'est pas utilisée.

II.3. Propriétés des montages

En raison des propriétés de l'or, qui n'est pas un matériau parfaitement imperméable, la charge n'évolue pas en système complètement clos au cours d'une expérience. La diffusion de l'eau et de l'hydrogène est un phénomène reconnu qui témoigne d'interactions entre la charge et son environnement. Ces interactions, qui dépendent en grande partie de l'assemblage et donc de la technique expérimentale, ont une influence sur la composition du système mais aussi sur un paramètre fondamental : la fugacité de l'oxygène. Bien qu'intimement liés, ces différents points sont abordés séparément dans les paragraphes suivants. La première partie est consacrée à la fugacité de l'oxygène puis la seconde partie traite des problèmes de la diffusion. Enfin, une troisième partie est consacrée au problème de la perte du fer qui malgré la faible solubilité du fer dans l'or peut être significative.

II.3.1. La fugacité de l'oxygène

Pour l'ensemble des expériences réalisées, la fugacité de l'oxygène n'a pas été contrôlée et n'a pu être calculée. Néanmoins, dans le cadre d'une étude consacrée à la fusion partielle des gneiss à biotite et des amphibolites à quartz, Patiño Douce et Beard (1995) ont déterminé les valeurs de fugacité de l'oxygène dans des expériences réalisées en piston-cylindre (assemblage NaCl-graphite) et en autoclave à chauffage interne. Leurs valeurs sont respectivement comprises entre QMF et QMF-2 et entre Ni-NiO et QMF+3. Ces valeurs divergent peu des résultats de Zamora (2000) : lors de l'étude de la fusion partielle d'un échantillon caractéristique de la croûte océanique (expériences réalisées au Laboratoire Magmas et Volcans), Zamora a déterminé des valeurs de fugacité de l'oxygène comprises entre QMF et QMF-2 pour les expériences réalisées en piston-cylindre et entre QMF-1 et QMF+1 dans les expériences conduites en autoclave à chauffage interne. Les conditions

d'oxydoréduction dans les expériences réalisées en multi-enclumes ne sont pas déterminées. Cependant, les expériences d'O'Neill et al. (1993), utilisant des capsules en or soudées et un four en chromite de lanthane, démontrent que l'assemblage est légèrement oxydant.

La nature des minéraux accessoires présents dans les charges, tels que les oxydes et les sulfures, nous donne des informations qualitatives. Ces minéraux accessoires sont difficilement décelables en raison de la petite taille des grains (de l'ordre du µm) et leur analyse est souvent impossible. Dans le cas de l'échantillon CEVP, la plupart des expériences réalisées dans les autoclaves à chauffage interne ou externe contiennent de la magnétite et/ou de la titanomagnétite, de la pyrrhotite et plus rarement de l'ilménite. Les conditions de fugacité semblent ainsi peu varier entre les expériences réalisées en autoclave à chauffage interne et externe. Les produits d'expériences réalisées en piston-cylindre ¾", piston-cylindre ½" et multi-enclumes semblent dépourvus d'oxydes ferrotitanés; seule la présence de pyrrhotite et de rutile a été notée. Ces variations d'une technique expérimentale à l'autre sont attribuées aux changements de fugacité de l'oxygène : l'absence d'oxydes ferrotitanés dans les expériences produites en piston-cylindre et multi-enclumes témoigne d'une fugacité de l'oxygène plus faible que dans les expériences réalisées en autoclave. Ces observations sont donc en accord avec les résultats antérieurs.

Les variations de fugacité de l'oxygène d'une technique expérimentale à l'autre ne semblent cependant pas être critiques pour l'étude présentée dans ce mémoire : les résultats expérimentaux obtenus pour les deux échantillons (domaines de stabilité des assemblages, variations des compositions - particulièrement le #Mg - et des bilans de masse dans l'espace pression-température) montrent une cohérence qui souligne l'influence mineure de possibles variations de la fugacité de l'oxygène.

II.3.2. La diffusion à travers la paroi de la capsule

En associant l'oxydation du fer à la diffusion de l'hydrogène, Montel et Vielzeuf (1997) ont quantifié la déshydratation de la charge (échantillon CEV) à partir de la quantité de Fe^{3+} calculée par bilan de masse. Dans le cas le plus extrême où 40 mol% du fer est sous forme oxydée (3 % en poids de magnétite), la perte d'eau par diffusion de l'hydrogène a été estimée à 12 % en poids au maximum. Cette corrélation entre la déshydratation de la charge, l'oxydation du fer et la fugacité de l'oxygène a par ailleurs été notée par Patiño Douce et Beard (1994). Ils ont réalisé une série d'expériences en piston-cylindre à partir d'un gneiss à biotite et d'un gneiss à amphibole (T = 925-1000°C, P = 0,7-1,5 GPa, durée = 7-31 jours). Les résultats expérimentaux montrent que plus la température est élevée, plus la charge est oxydée et plus la perte d'eau est importante. Cependant, ils mettent en évidence

un second processus de déshydratation : la diffusion directe de molécules d'eau au travers des parois de la capsule à haute température (1000°C). Dans le cas du gneiss à amphibole, la perte d'eau peut atteindre 57%. La déshydratation massive de la charge se manifeste par une diminution de la proportion de verre, un accroissement de la quantité de plagioclase malgré l'augmentation de la température et par le développement d'une fine bordure plus calcique autour des grains de plagioclase. Dans le cas du gneiss à biotite, la déshydratation est moindre (jusqu'à 38% de perte) et ne perturbe pas les bilans de masse; seules des bordures plus calciques autour des grains de plagioclase ont été notées. Enfin, selon Patiño Douce et Beard, il ne semble pas y avoir de relation entre la durée de l'expérience et la quantité de H_2O perdue. L'hypothèse de la déshydratation de la charge par diffusion de l'eau moléculaire a par la suite été validée par les travaux de Truckenbrodt et Wilhelm (1999). Difficile à quantifier et contrôler, la déshydratation des charges est un problème omniprésent qu'il faut prendre en considération.

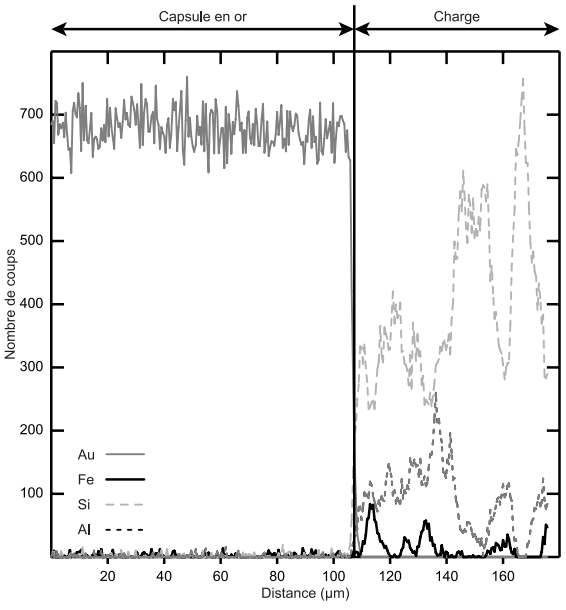
Sur l'ensemble des expériences réalisées, seulement deux charges ont montré des signes manifestes de déshydratation (présence inopinée de plagioclase ou de feldspath alcalin - signalée dans les tableaux III.1 et III.2). Cependant ce dénombrement reste partiel car la petite taille des grains ne permet pas d'observer de zonage (rééquilibrage rapide) et les faibles pertes en H_2O sont difficilement décelables. Malgré tout, la cohérence des résultats (compositions et proportions massiques des phases) permet de considérer que la déshydratation des charges est un phénomène de second ordre.

II.3.3. La perte du fer

Malgré la faible solubilité du fer dans l'or, du fer peut être perdu en cours d'expérience mais peu de travaux ont été consacrés à ce problème. Les faibles concentrations en fer (0,04 % en poids) mesurées dans les parois des capsules en or après les expériences de Puziewicz et Johannes (1990) témoignent de pertes en fer très faibles. Cependant, les récents travaux de Ratajeski et Sisson (1999) ont abouti à des résultats montrant que 50% du fer peut quitter la charge au cours d'une expérience. Ils ont établi une relation entre le rapport (masse de poudre / masse de la capsule), la fugacité de l'oxygène et la perte en fer. Ainsi, la perte de fer croît avec la diminution de rapport (masse de poudre / masse de la capsule) et augmente fortement avec la diminution de la fugacité de l'oxygène. Cependant, ces résultats ne peuvent s'appliquer directement à nos expériences. Les expériences de Ratajeski et Sisson, réalisées en piston-cylindre à partir d'un gabbro à hornblende (T = 800 - 975°C, P = 0,8 GPa), sont des expériences de cristallisation : durant une journée, l'échantillon est porté à 970°C - 0,8 GPa puis la température est abaissée. Comme en témoignent leurs expériences n° 33 (T = 970°C - durée = 1 jour) et 35, l'étape à haute température favorise manifestement

la perte du fer. L'expérience n° 35 (T = 825°C - durée = 9 jours), la seule qui n'ait pas subi l'épisode de haute température et qui ne soit pas cohérente avec l'ensemble, démontre qu'à basse température et sans passage à haute température, les pertes en fer sont faibles. La préservation du fer résulte de la faible vitesse de diffusion du fer dans les parois de la capsule à basse température. Les résultats de Ratajeski et Sisson indiquent cependant que des pertes en fer significatives peuvent se produire dans le cas des expériences riches en liquide réalisées à haute température. Cependant, les verres produits dans nos expériences sont moins riches en fer que ceux de Ratajeski et Sisson. Ainsi, la perte en fer est probablement moindre dans nos expériences. Cette hypothèse est soutenue par les bilans de masse calculés à partir de la composition des phases. Les résultats obtenus ne présentent pas d'anomalie significative et les résidus quadratiques ne sont généralement pas anormalement élevés. De plus, le profil de la concentration en fer dans une capsule (figure II.5) réalisé sur une charge expérimentale de haute température (1000°C) ne révèle pas de présence de fer dans l'or.

Figure II.5 : Profil de la concentration en fer dans une capsule en or.



Les mesures ont été faites par EDS. Aucun calibrage n'ayant été réalisé, les données reportées dans le graphique sont les nombres de coups nets (bruit de fond déduit).
Le profil a été acquis à partir d'une charge expérimentale (expérience multi-enclumes ME 318 - 5 GPa - 1000°C - échantillon C.O) rassemblant tous les critères favorables à une perte maximale du fer : (1) il s'agit d'une expérience de haute température, (2) parmi les deux échantillons utilisés, l'échantillon C.O est le plus riche en fer, (3) les capsules des expériences de multi-enclumes ont le rapport masse de poudre / masse de la capsule le plus faible de toutes les capsules utilisées. Elles contiennent environ 4 mg de poudre et la capsule en or pèse environ 75 mg. Les rapports de masses sont d'environ 0,05.
A titre de comparaison, le Si et l'Al ont aussi été pris en compte et le profil empiète sur l'échantillon (section droite du profil). Dans le métal de la capsule (section gauche du profil), les profils du Fe, de Si et de l'Al sont plats. On peut en déduire que les concentrations ne sont pas significatives et que les pertes de fer sont mineures. Ces conclusions s'appliquent à l'ensemble des expériences.

II.4. Acquisition des données

En fin d'expérience, l'échantillon est inclus dans de la résine puis poli et métallisé. Cette préparation permet d'analyser les différentes phases à la microsonde électronique et

d'acquérir des images et des données complémentaires à l'aide du microscope à balayage couplé à un système EDS.

II.4.1. La microsonde électronique

Les phases des charges expérimentales ont été analysées à l'aide d'une microsonde électronique Cameca SX100. Les standards utilisés pour le calibrage des spectromètres sont des minéraux naturels (albite : Si, Na – orthose : K – forstérite : Mg – wollastonite : Ca) ou synthétiques (Fe_2O_3 : Fe – Al_2O_3 : Al – $MnTiO_3$: Ti, Mn). La procédure de correction Z.A.F est appliquée aux analyses. Chaque élément est analysé durant 10 secondes et le bruit de fond est mesuré avant et après pendant 5 secondes. Afin de limiter les pertes en sodium et en potassium, ces deux éléments sont analysés en premier.

II.4.1.1. Analyse des minéraux

Les minéraux ont été analysés sous un courant de 15 nA, une tension de 15 kV et sans défocaliser le faisceau d'électrons. Bien que les micas soient des minéraux hydratés riches en alcalins, ils ont été analysés dans les mêmes conditions que les autres minéraux car aucune différence n'a été notée entre des analyses comparatives réalisées sous des courants de 15 et de 8 nA.

II.4.1.2. Analyse des verres

Afin de limiter la diffusion des alcalins, les verres ont été analysés en défocalisant le faisceau et sous un courant plus faible de 8 nA. Pour que les pertes soient négligeables, un faisceau de 15-20 µm de diamètre est nécessaire. Cependant, la petite taille des plages de verre ne permet que très rarement de défocaliser autant le faisceau d'électrons. Néanmoins, un diamètre de 5 µm est suffisant pour limiter significativement les pertes de potassium. Les verres ont donc été analysés sous un faisceau de diamètre supérieur ou égal à 5 µm et la teneur en Na_2O a généralement été recalculée ultérieurement à partir du bilan de masse.
Afin de remédier à ce problème analytique, une technique de piégeage des verres a été testée sur l'échantillon CEV. Cette technique est présentée dans la cinquième partie de ce chapitre.

II.4.1.3. Contamination des analyses

La petite taille des grains (souvent inférieure à 5 µm), la forme aciculaire de certains minéraux, la faible épaisseur des micas ou encore les inclusions dans les grenats pœcilitiques ont souvent représenté un handicap à l'obtention d'excellentes analyses. Malgré les précautions prises pour éviter les contaminations par les phases voisines, les analyses

ont fait l'objet d'une sélection sévère pour éliminer les analyses mixtes. Le tri des analyses repose sur des critères propres à chaque phase (stœchiométrie, concentrations anormales, éléments inhabituels).

II.4.1.4. Erreurs analytiques

Les erreurs analytiques absolues ont été calculées pour chaque élément des différentes phases. En suivant le procédé de Ancey et al. (1978), les erreurs ont été déterminées en calculant l'intervalle de confiance (seuil à 95%) ou la limite de détection (pour les faibles concentrations) à partir de différentes analyses provenant de plusieurs expériences. Les valeurs moyennes ont été retenues et sont présentées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Erreurs analytiques absolues pour les analyses de la microsonde (méthode de Ancey et al., 1978).

	verre	bt	pl	f.alc	opx	grt BP	grt HP	phg	omph
SiO_2	0,75	0,43	0,61	0,63	0,51	0,43	0,43	0,50	0,56
Al_2O_3	0,28	0,26	0,27	0,25	0,17	0,27	0,28	0,30	0,24
FeO	0,11	0,30	0,09	0,06	0,37	0,45	0,45	0,15	0,23
MgO	0,05	0,21	0,06	0,03	0,32	0,14	0,17	0,12	0,15
MnO	0,07	0,09	0,09	0,00	0,10	0,14	0,10	0,08	0,08
CaO	0,11	0,08	0,18	0,10	0,09	0,20	0,20	0,09	0,23
Na_2O	0,20	0,09	0,28	0,25	0,07	0,07	0,06	0,08	0,29
K_2O	0,22	0,30	0,08	0,21	0,08	0,08	0,08	0,32	0,07
TiO_2	0,09	0,17	0,10	0,08	0,11	0,12	0,11	0,16	0,10

bt : biotite, pl : plagioclase, f.alc : feldspath alcalin, opx : orthopyroxène, grt BP : grenat de basse pression dans les assemblages à biotite et plagioclase, grt HP : grenat de haute pression dans les assemblages à phengite et omphacite, phg : phengite, omph : omphacite.

II.4.2. Le microscope électronique à balayage couplé à l'EDS

Les images des produits expérimentaux ont été acquises au microscope électronique à balayage. Deux modes d'acquisition ont été utilisés : électrons rétrodiffusés ou électrons secondaires.

Le système d'analyse par dispersion d'énergie (EDS) a permis l'identification des phases accessoires qui étaient trop petites pour être analysées à la microsonde (rutile, apatite, monazite, oxydes et sulfures).

II.5. Piégeage et analyse des verres dans l'échantillon CEVPQM

La petite taille, voire l'absence, de plages de verre est problématique pour déterminer la composition du liquide silicaté dans une expérience. Dans les cas les plus favorables (image II.1A), le verre est abondant et se présente sous forme de plages pouvant atteindre 5 à 10

µm de large. Cette taille reste cependant insuffisante pour pouvoir défocaliser convenablement le faisceau. De plus, les analyses peuvent être contaminées par les phases voisines. Dans de nombreuses expériences, le verre est moins abondant (image II.1.B) et il devient difficile de défocaliser, même un peu, le faisceau. Enfin, dans les expériences de basse température, un verre interstitiel est présent mais non visible (image II.1.C). Afin de remédier à ces difficultés, une méthode de ségrégation développée par Vielzeuf, Cavallini et Laporte (1994 a et 1994 b) a été testée sur l'échantillon CEVP.

Image II.1 : Images de trois expériences illustrant la difficulté d'analyser les liquides silicates dans les charges (*images acquises en électrons rétrodiffusés*).

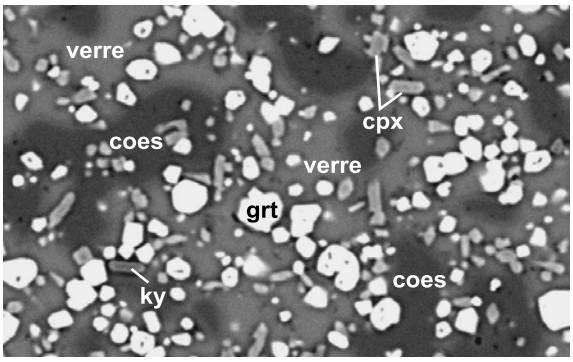


Image II.1A **10 µm**
ME318 - 5 GPa - 1000°C

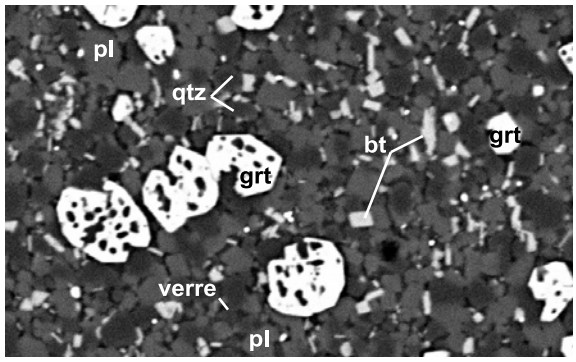


Image II.1B **10 µm**
PC2-2002-23 - 1,5 GPa - 900°C

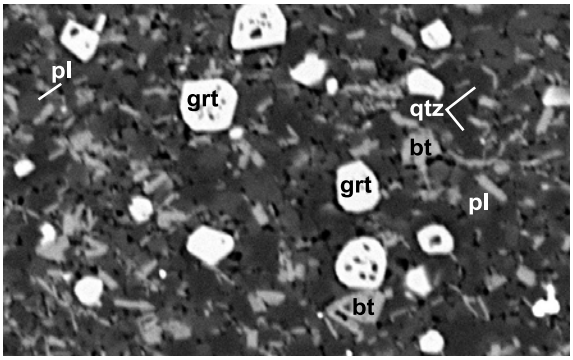


Image II.1C **10 µm**
PC2-2002-26 - 1,5 GPa - 800°C

Commentaires:

Image II.1A : *malgré l'abondance du verre (40 ± 2 % en poids), le taille des plages ne dépasse pas 10 µm. Le verre reste difficile à analyser et il n'est pas possible de défocaliser le faisceau d'électrons sans contaminer l'analyse par les phases avoisinantes.*

Image II.1B : *la petite taille des grains favorise l'équilibrage chimique et textural mais les plages de verre sont trop petites pour être correctement analysées. Dans cette charge, le verre représente 25 ± 2 % (en poids) de l'assemblage. Dans ces conditions, il est très difficile de trouver une plage suffisamment grande pour défocaliser le faisceau d'électrons.*

Image II.1C : *à basse température, le verre n'est pas visible. Cependant, il représente dans cette charge 15 ± 3 % en poids de l'assemblage (détermination par bilan de masse).*

II.5.1. Principe de ségrégation des liquides

Cette méthode consiste à incorporer dans la poudre de départ des grains de quartz isolés (100-200 µm) contenant des cavités vides (Quartz Marina). Il s'agit d'un quartz naturel pur contenant des inclusions fluides décrépitées en portant ce quartz à 900°C pendant quelques heures.

Cette technique simple à mettre en œuvre offre plusieurs avantages :

- les grains de quartz, ajoutés à une poudre saturée en SiO_2, représentent un piège inerte qui ne perturbe pas les relations de phases. La composition et les proportions de phases restent inchangées.

- contrairement aux méthodes de ségrégation qui utilisent des agrégats de diamants, la charge est facile à polir. De plus, la petite taille des fractures mettant en communication la cavité et l'extérieur du grain empêche la poudre de s'infiltrer dans les cavités avant la fusion.

- ces mêmes fractures permettent ensuite de maintenir la connexion entre le liquide piégé dans les cavités et l'assemblage minéralogique extérieur. Au cours de l'expérience, le quartz hôte recristallise (image II.2) et les fractures tendent à s'ouvrir. Cette évolution favorise l'équilibrage chimique au cours du temps : la composition des liquides piégés évolue

Image II.2 : Ségrégation des liquides silicatés dans les grains de quartz Marina.

Ces trois images de charges démontrent l'efficacité de cette technique de piégeage des liquides (images acquises en électrons rétrodiffusés).

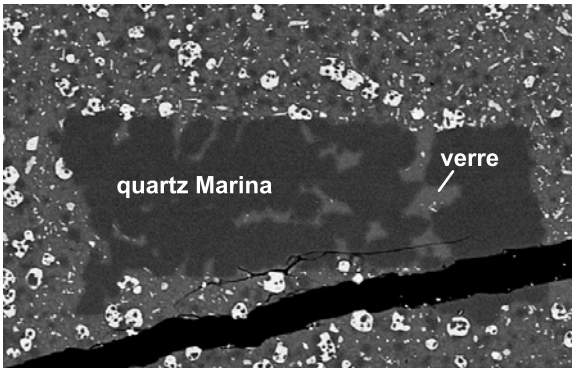


Image II.2A: 50 µm
PC2-2003-1 - 1,5 GPa - 1000°C

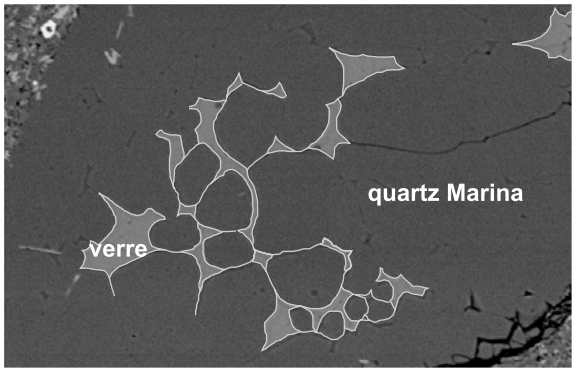


Image II.2B: 20 µm
PC2-2002-26 - 1,5 GPa - 800°C

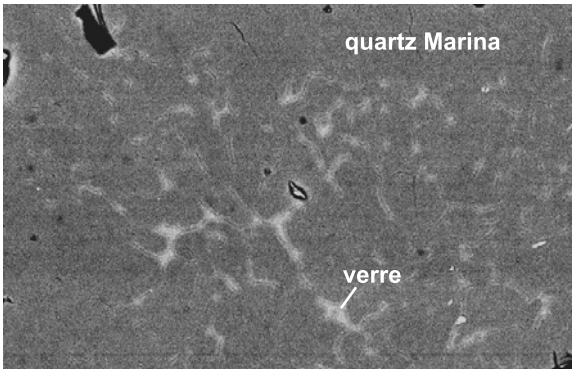


Image II.2C: 50 µm
PC-2002-28 - 1,5 GPa - 950°C

Commentaires:

Image II.2A : *de larges plages de verre sont piégées dans les cavités du quartz. Le réseau de liquide est connecté avec l'échantillon : ceci favorise l'équilibrage entre le verre et l'assemblage minéralogique.*

Image II.2B : *cette méthode de ségrégation est aussi efficace à basse température. Malgré la faible fraction de liquide (15 ± 3 % en poids - voir image II.1C), de larges plages de verre sont présentes dans les grains de quartz. Les évidences de dissolution et de recristallisation du quartz sont nettes. Ceci favorise la connexion entre les plages et l'équilibrage avec la matrice. Pour augmenter le contraste entre le verre et le quartz, les plages de verre ont été redessinées.*

Image II.2C : *ce troisième exemple illustre l'inter-connexion des plages de verre. Cette image montre aussi que les plages de liquide sont de taille variable et de forme irrégulière. Il est donc rarement possible d'analyser le verre seul sous un faisceau largement défocalisé. Les analyses de verre sont contaminées par le quartz hôte. Une simple correction du SiO_2 permet d'obtenir la composition de verre pur*

progressivement vers une composition stationnaire (Cavallini et al, 1994). Quelques grains de nature variée (biotite, grenat, clinopyroxène) cristallisés dans les cavités témoignent de ce rééquilibrage (image II.3A). Des cristaux de la matrice peuvent aussi être englobés durant l'expérience si le grain de quartz croît (image II.3B).

- dans une charge où le taux de fusion est faible (<20 %), des plages de verre de taille importante se forment et l'analyse de liquide est possible (image II.2B). - la méthode de piégeage permet aussi de s'assurer de la présence ou de l'absence de liquide dans une charge et ainsi de localiser le solidus dans l'espace pression-température. Par ailleurs, si un fluide riche en soluté est présent durant l'expérience, des dépôts précipitent dans les fractures au moment de la trempe (image II.3C). Par exemple, dans le cas de cette expérience réalisée à 6,0 GPa, 900°C, les dépôts observés dans les cavités du quartz n'ont pas été détériorés sous le faisceau d'électrons du MEB. Cette relative résistance montre qu'il ne peut s'agir d'un verre, d'une phase hydratée ou encore de résine (échantillon imprégné). De plus, aucun dépôt de ce genre ou minéral formé durant la trempe n'a été observé dans le reste de la charge. On peut en conclure que dans ces conditions de pression-température,

Image II.3 : Singularités de la technique de ségrégation des liquides dans les quartz Marina
(images A et B acquises en électrons rétrodiffusés; image C acquise en électrons secondaires).

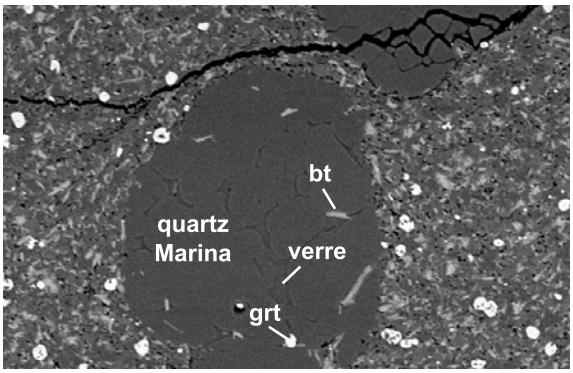


Image II.3A: 20 µm
PC2-2002-26 - 1,5 GPa - 800°C

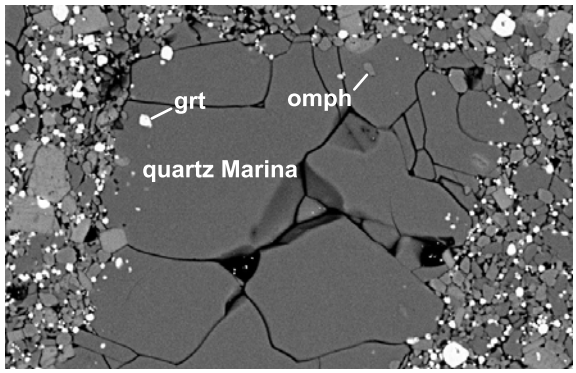


Image II.3B: 20 µm
ME219 - 6 GPa - 900°C

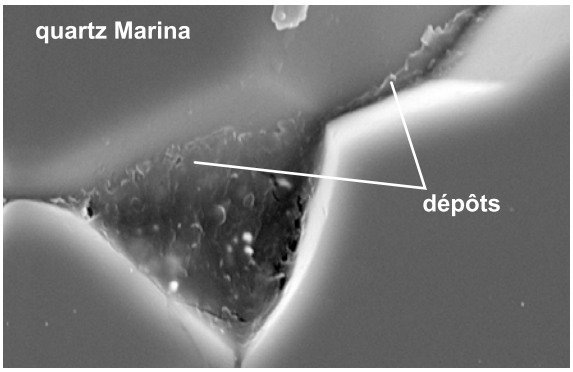


Image II.3C: 2 µm
ME219 - 6 GPa - 900°C

Commentaires:

Image II.3A : *des grains de nature variée cristallisent dans les cavités du quartz - ici principalement de la biotite et du grenat. Ces minéraux, déjà présents dans l'assemblage, témoignent du rééquilibrage chimique du verre au cours de l'expérience.*

Image II.3B : *au cours de l'expérience, le grain de quartz a cristallisé et a englobé des minéraux de la matrice. Ces inclusions se localisent exclusivement en bordure du grain de quartz.*

Image II.3C *(détail de l'image II.3B)* ***:*** *lors de la trempe de l'expérience, un fluide riche en soluté a précipité sur les parois des cavités et a formé des dépôts.*

un fluide riche en soluté coexistait avec l'assemblage minéralogique. Depuis les années 60 et les travaux de Kennedy et al. (1962), l'augmentation à haute pression de la solubilité des éléments dans une phase fluide riche en H_2O, même à basse température, a aussi été rapportée dans de nombreux travaux expérimentaux (Domanik et Holloway, 1996 et 2000; Ono, 1998; Stalder et al., 2001 …).

- pour analyser les verres, le faisceau d'électrons peut être défocalisé. L'unique source de contamination est le quartz et l'analyse peut être facilement corrigée.

II.5.2. Correction des analyses et limites de la méthode

La petite taille (max. 20 µm) et la forme irrégulière (plus ou moins allongée) des plages de verre piégé dans le quartz ne permettent pas toujours une analyse directe du verre sous un faisceau largement défocalisé. On réalise donc deux séries d'analyses : des analyses de verre pur sous un faisceau peu ou non défocalisé et des analyses mixtes verre-quartz sous un faisceau plus ou moins large. Le premier groupe d'analyses sert de référence pour corriger les analyses mixtes et ainsi améliorer la qualité des analyses de verre.
A titre d'exemple, nous présentons les données de deux expériences ayant fait l'objet de nombreuses analyses (1,5 GPa 800°C et 1,5 GPa 1000°C).

II.5.2.1. Correction des analyses

Dans un diagramme Al_2O_3 versus SiO_2 (% en poids - figure II.6), l'ensemble des points se répartit sur une droite de mélange quartz-verre. Chaque analyse vérifie les relations suivantes :

$$(SiO_2)^{analyse} = X^{verre} \times (SiO_2)^{verre} + X^{quartz} \times (SiO_2)^{quartz} \quad \text{(\% en poids)}$$

$$(Al_2O_3)^{analyse} = X^{verre} \times (Al_2O_3)^{verre} \quad \text{(\% en poids)}$$

avec $X^{verre} + X^{quartz} = 1$

Cette représentation graphique permet de visualiser la répartition des analyses entre les pôles quartz et verre-pur. On observe aussi que le pôle verre-pur est matérialisé par un nuage de points (carrés noirs). La dispersion des points est due d'une part aux incertitudes analytiques de la microsonde et d'autre part à la surestimation des concentrations en SiO_2 et Al_2O_3 lorsque le faisceau d'électrons est faiblement défocalisé. Cette surestimation est visible dans le diagramme II.6B : les points du pôle "verre pur" sont décalés par rapport à la droite de mélange (en pointillés). Ce phénomène a été rapporté par Devine et al. (1995) qui ont montré que les teneurs des éléments tels que SiO_2 et Al_2O_3 augmentent au fur et à mesure de la perte en alcalins. Ceci est illustré par les données de l'expérience PC2-2003-1 (1000°C – 1,5 GPa) reportées dans les diagrammes II.7A et II.7B.

Figure II.6 : Al_2O_3 versus SiO_2 (% en poids)

Les points se répartissent entre les pôles quartz (SiO_2 = 100 % en poids) et "verre pur" (carrés noirs). Les analyses peuvent être classées en trois groupes : les analyses de verre non contaminées par le quartz (carrés noirs), les analyses comprenant moins de 50% de quartz (carrés gris clair) et les analyses comprenant plus de 50% de quartz (carrés gris foncé).

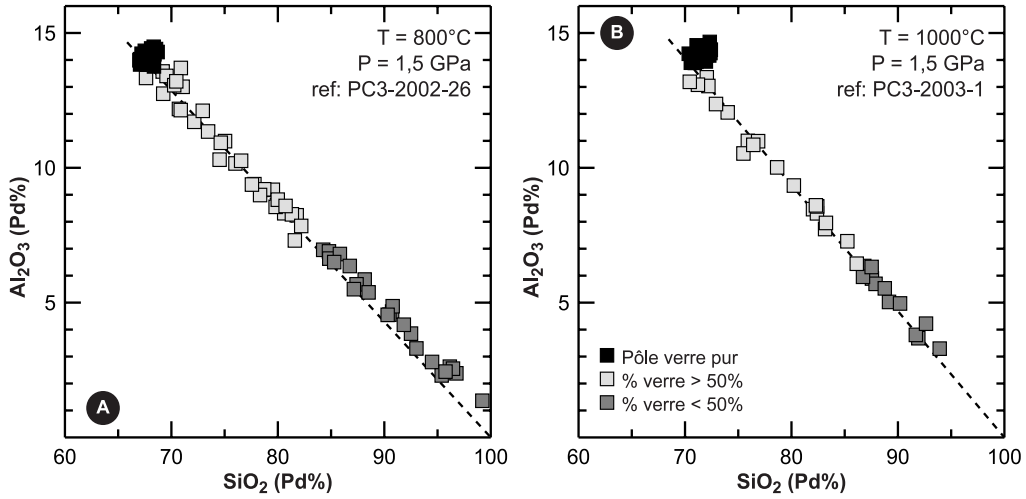
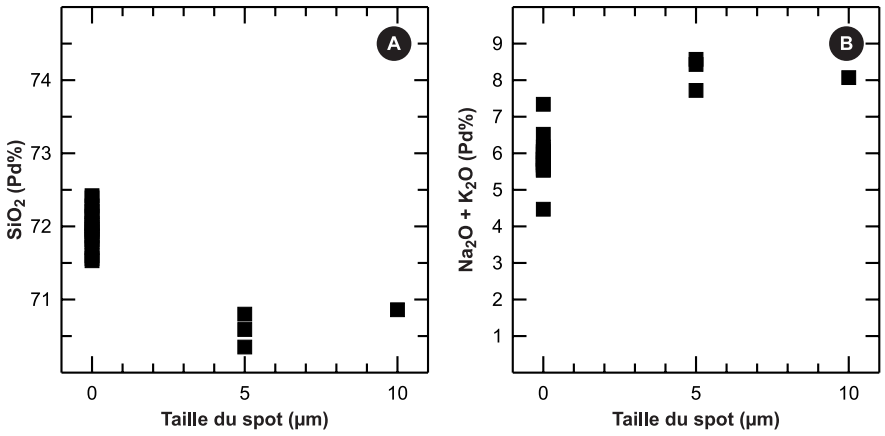


Figure II.7 : Analyses de verre pur de l'expérience PC2-2003-1 (1000°C - 1,5 GPa).

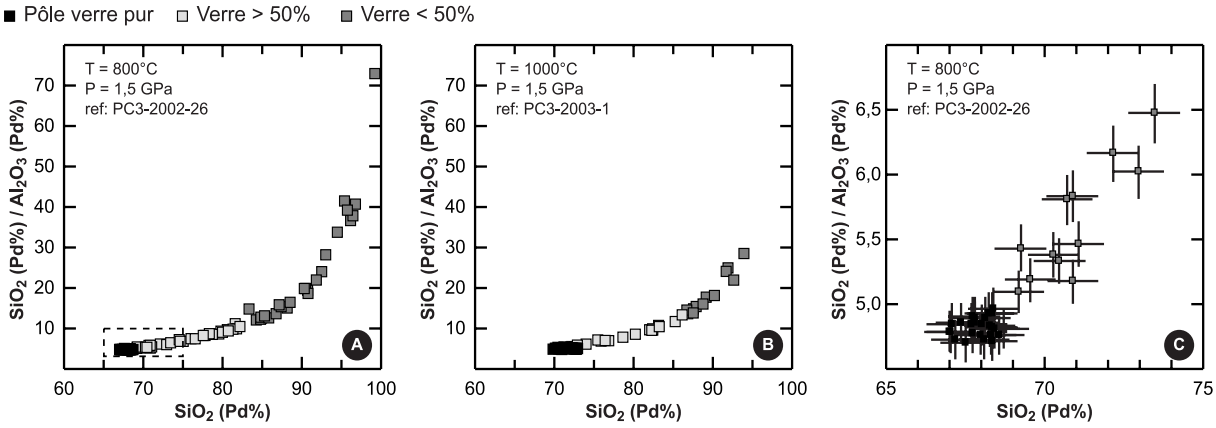
***II.7A** : SiO_2 (% en poids) versus Taille du spot (µm) - **II.7B** : $Na_2O + K_2O$ (% en poids) versus Taille du spot (µm)*



Dans la plupart des cas, les analyses "références" (verre pur) sont imparfaites mais elles restent exploitables. Dans un diagramme [Al_2O_3/SiO_2] versus SiO_2 (% en poids - figure II.8), les points se répartissent aussi sur une courbe de mélange quartz-verre. Cette représentation a l'avantage de montrer que le rapport R = [Al_2O_3/ SiO_2] (% en poids) du verre pur varie peu. Ce rapport n'est pas sensible aux surestimations des concentrations en SiO_2 et Al_2O_3. Il représente une caractéristique du verre pur et peut être utilisé pour déterminer la fraction de liquide dans chaque analyse mixte.

Figure II.8 : Rapport R = [SiO_2 / Al_2O_3] versus SiO_2 (% en poids).

***II.8A** : données de l'expérience PC3-2002-26 (800°C - 1,5 GPa). **II.8B** : données de l'expérience PC3-2003-1 (1000°C - 1,5 GPa). **II.8C** : zoom sur le rectangle en pointillés du graphique 8A.*



La correction d'une analyse mixte débute par le calcul de la fraction de verre (X^{verre}) :

$$R = \frac{\left(SiO_2\right)^{verre}}{\left(Al_2O_3\right)^{verre}}$$ Equation II.1

$$X^{verre} = 1 - \frac{\left(SiO_2\right)^{analyse} - R \times \left(Al_2O_3\right)^{analyse}}{100}$$ Equation II.2

On peut ensuite recalculer l'intégralité de l'analyse :

$$\left(SiO_2\right)^{verre} = \frac{\left(SiO_2\right)^{analyse} - 100 \times X^{qtz}}{X^{verre}}$$ Equation II.3

$$\left(Oxyde\right)^{verre} = \frac{\left(Oxyde\right)^{analyse}}{X^{verre}}$$ Equation II.4

SiO_2, Al_2O_3 et autres oxydes : % en poids

Après correction, les analyses sont normalisées à 100% moins la teneur en eau supposée (H_2O = 4 % en poids en première approximation). Les compositions peuvent ensuite être comparées dans des diagrammes concentration en oxyde (% en poids) versus taille du spot (µm) et les meilleures analyses peuvent être sélectionnées pour calculer une composition moyenne. La figure II.9 présente les résultats obtenus pour les expériences PC2-2003-1 (diagrammes A à I - 1000°C - 1,5 GPa) et PC2-2002-26 (diagrammes J à R - 800°C - 1,5 GPa). L'effet de la taille du spot sur la qualité de l'analyse est net : les teneurs en SiO_2, Al_2O_3, Na_2O et K_2O varient de façon significative. A partir de 15 µm de diamètre, on observe la stabilisation des concentrations corrigées. Cependant, pour une taille de spot donnée, on note une dispersion des valeurs.

Figure II.9 : Concentrations des oxydes (% en poids) dans les analyses de verres corrigées en fonction de la taille du spot.

Diagrammes A à I : *données de l'expérience PC2-2003-1 (1,5 GPa - 1000°C).*
Diagrammes J à R : *données de l'expérience PC2-2002-26 (1,5 GPa - 800°C).*

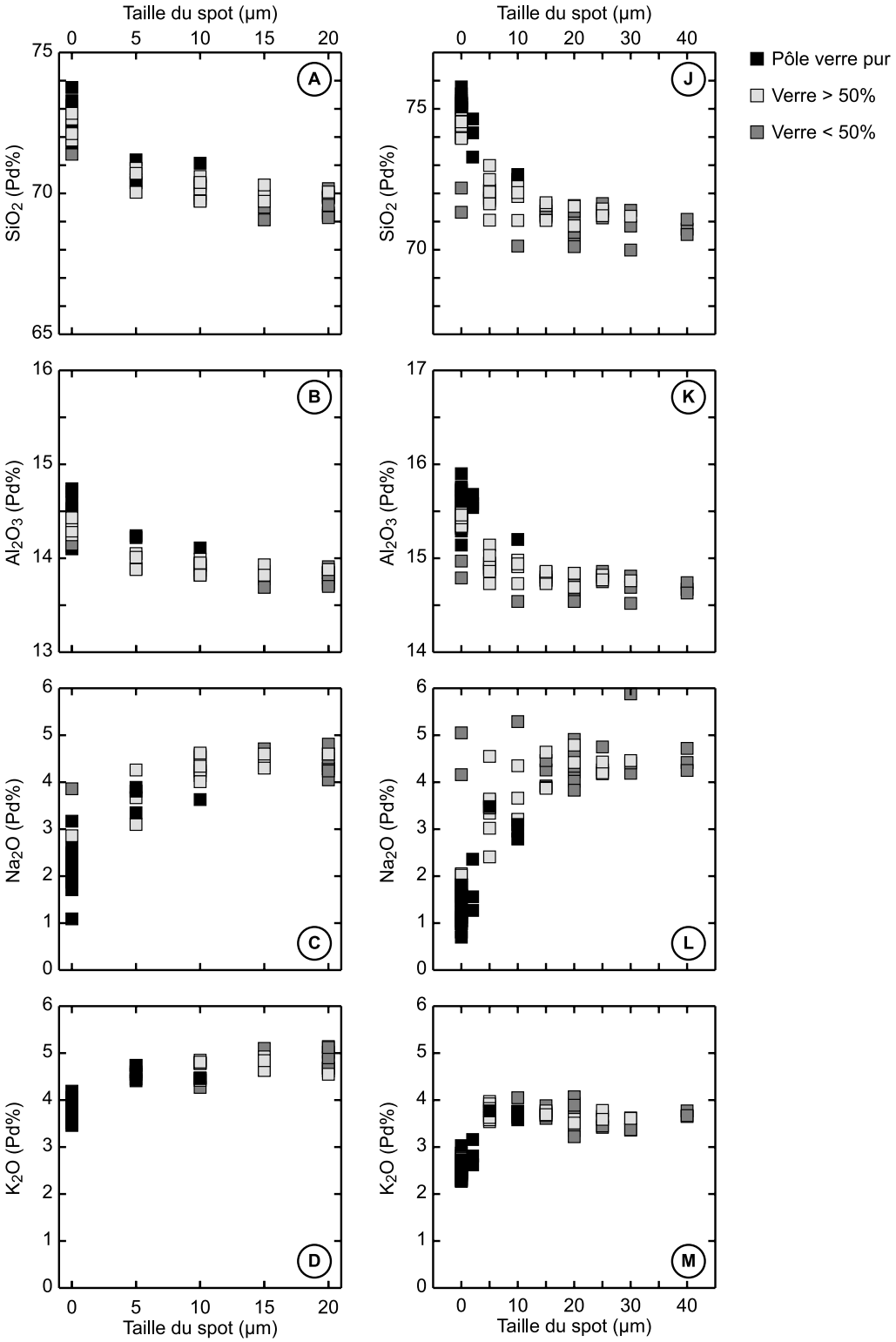
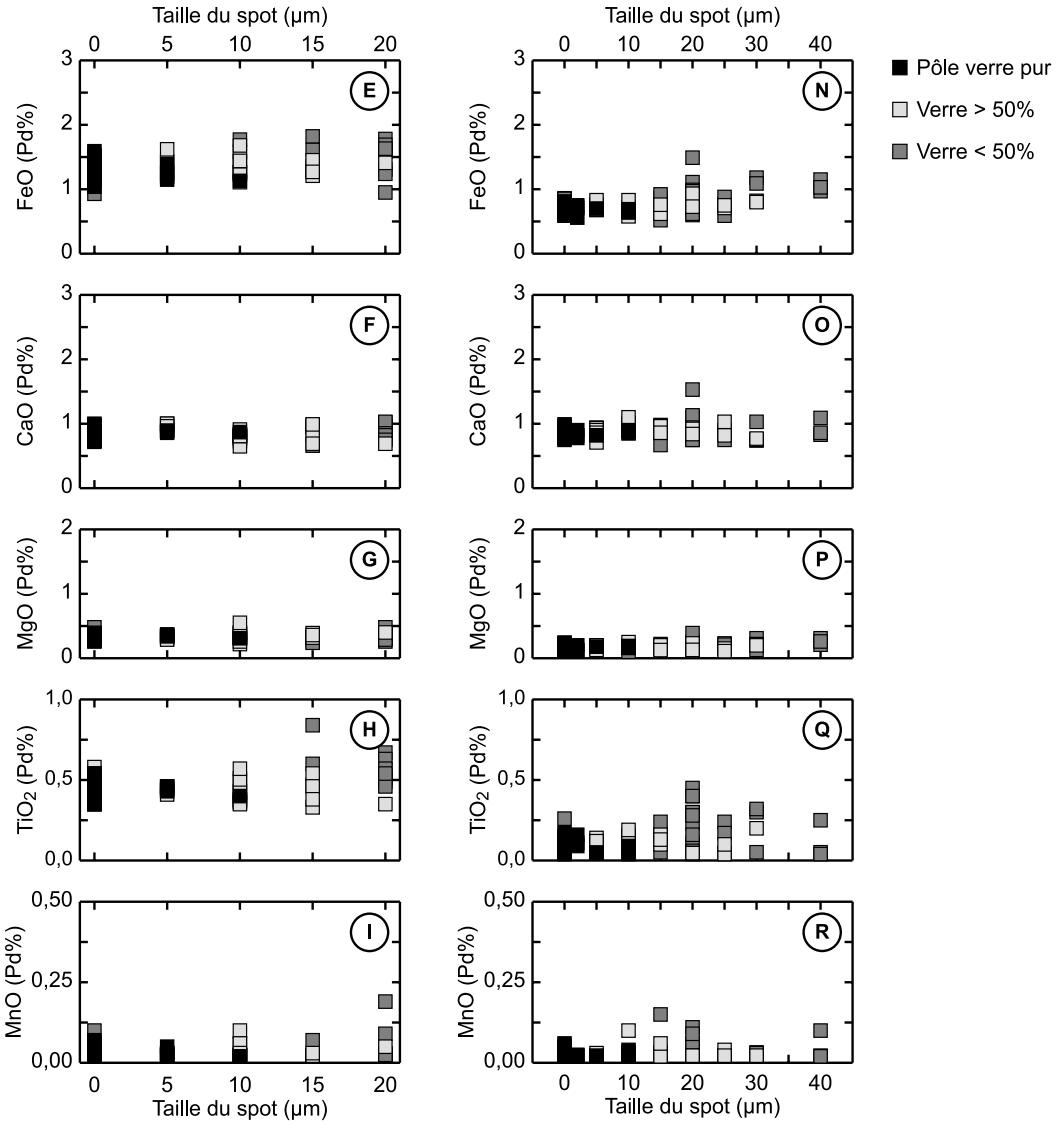


Figure II.9 (suite) : Concentrations des oxydes (% en poids) dans les analyses de verres corrigées en fonction de la taille du spot.

Diagrammes A à I : *données de l'expérience PC2-2003-1 (1,5 GPa - 1000°C).*
Diagrammes J à R : *données de l'expérience PC2-2002-26 (1,5 GPa - 800°C).*

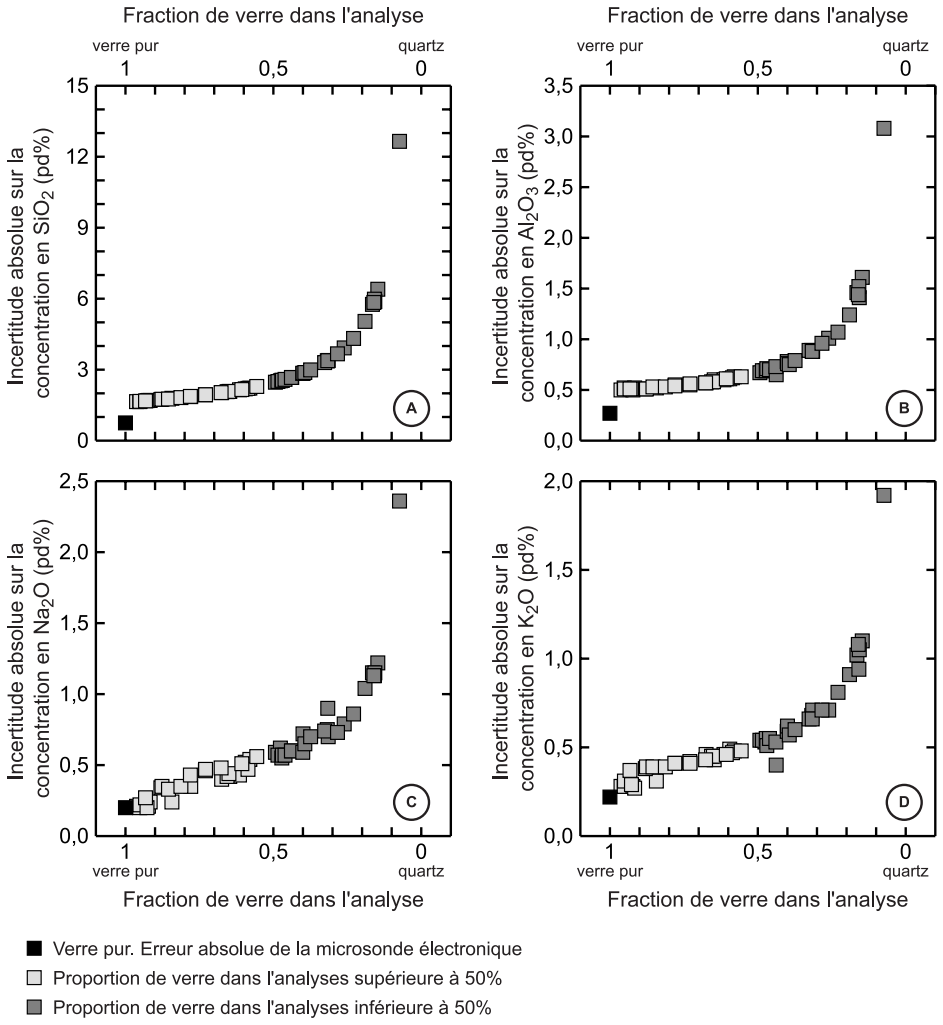


II.5.2.2. Propagation des erreurs et limites de la méthode

Afin de connaître l'origine de la dispersion des valeurs mentionnée précédemment, les erreurs absolues (Ancey et al., 1978) ont été calculées pour toutes les analyses de verre (pur et mixte) de l'expérience PC2-2002-26 (800°C - 1,5 GPa). Les erreurs analytiques ainsi calculées ont été utilisées pour déterminer les incertitudes absolues des valeurs corrigées. Les incertitudes absolues maximales ont été calculées à partir de la somme des dérivées partielles $\left[dy = \sum_i \left(\frac{\delta y}{\delta x_i} \right)_{x_j\,(j \neq i)} dx_i \right]$ des équations II.3 et II.4. Les valeurs obtenues pour SiO_2, Al_2O_3, Na_2O et K_2O ont été reportées dans les graphiques de la figure II.10.

Figure II.10 : Incertitudes absolues en fonction de la fraction de verre dans l'analyse. Données de l'expérience PC2-2002-26 (800°C - 1,5 GPa).

***A** : SiO_2, **B** : Al_2O_3, **C** : Na_2O et **D** : K_2O.*



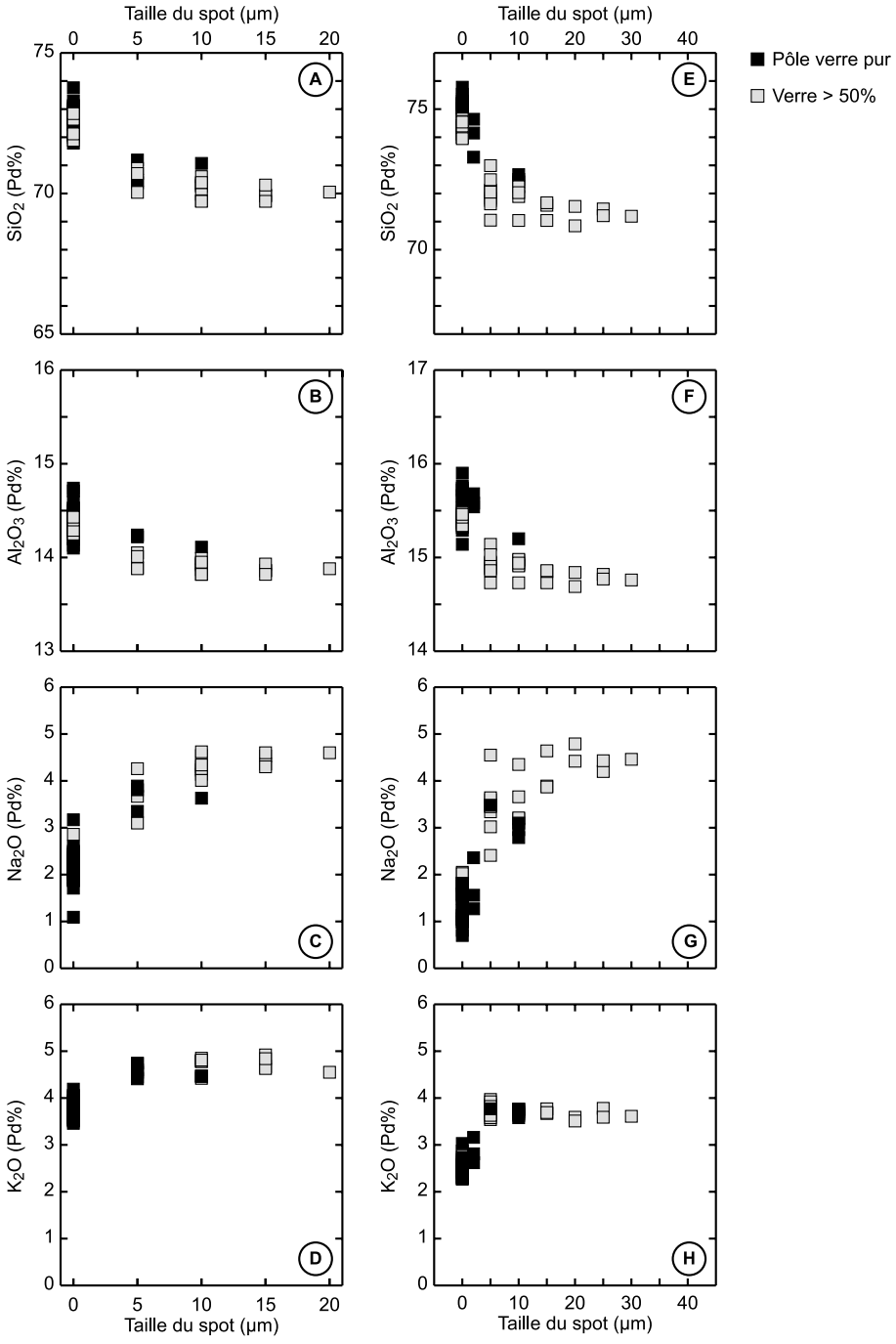
Les incertitudes absolues calculées apparaissent très élevées et outrepassent largement la dispersion des données. Ceci provient vraisemblablement du mode de calcul utilisé (somme des dérivées partielles) qui renvoie une estimation maximale de l'incertitude absolue. Ces valeurs ne reflètent pas la réalité et nous nous limiterons à les considérer uniquement de façon qualitative en faisant des comparaisons relatives entre les points d'un même graphique.

Les graphiques de la figure II.10 démontrent que plus la proportion de verre dans l'analyse diminue et plus l'incertitude absolue sur les concentrations corrigées augmente. Ceci explique la dispersion des concentrations recalculées dans la figure II.9. Dans les diagrammes de la figure II.11, les mêmes graphiques ont été reportés mais cette fois-ci les analyses trop riches en quartz n'ont pas été prises en compte : seules les analyses comprenant plus de 50% de verre apparaissent. La dispersion des points est nettement moindre.

La propagation des erreurs aux travers des calculs de correction pose une limite à cette technique de piégeage des verres. Il n'est pas possible de prendre en compte les analyses trop contaminées par le quartz hôte. Au-delà de 50% de quartz, les incertitudes absolues augmentent rapidement et de façon exponentielle avec l'enrichissement en composante quartz. Les analyses comprenant plus de 50% de quartz ont donc été écartées.

Figure II.11 : Concentrations des oxydes (% en poids) dans les analyses de verre corrigées versus taille du spot (% verre > 50%).

II.11A à D : *Données de l'expérience PC2-2003-1 (1,5 GPa – 1000°C).*
II.11E à H : *Données de l'expérience PC2-2002-26 (1,5 GPa - 800°C).*



II.5.2.3. Composition moyenne du verre et erreurs absolues

Les analyses corrigées prises en compte pour déterminer la composition moyenne du verre dans une charge expérimentale sont celles dont les concentrations en Si_2O, Al_2O_3, Na_2O et K_2O appartiennent au "plateau" dans les graphiques "concentration (% en poids) versus taille du spot" et qui ne présentent pas de concentration anormale en FeO, MgO, MnO, CaO et TiO_2. Les erreurs absolues considérées sont les écarts maximums à la moyenne. Si pour un élément donné, l'erreur absolue de la microsonde (tableau II.3) est supérieure à cette valeur, alors celle-ci est conservée.

La teneur en eau est ensuite recalculée par bilan de masse. Si elle diffère significativement de la première estimation (4 % en poids), la composition du verre est de nouveau normalisée à 100% moins la teneur en H2O estimée et un nouveau bilan de masse est calculé.

Dans certains cas, la petite taille des plages de verre n'a pas permis de défocaliser suffisamment le faisceau et la concentration du sodium reste sous-estimée. Les analyses corrigées de verre sont alors normalisées à 100% moins la concentration estimée de H_2O et moins la concentration supposée de Na_2O. Comme précédemment, par bilans de masse itératifs (ne prenant pas en compte Na_2O et H_2O), on recalcule les teneurs en H_2O et Na_2O (Montel et Vielzeuf, 1997).

II.6. Traitement des données

II.6.1. Equilibre dans la charge

L'équilibre des charges est contraint par plusieurs critères :

1. les échantillons de départ sont des roches naturelles finement broyées pour favoriser l'atteinte de l'équilibre chimique. L'absence de zonage, les changements de composition et d'assemblage minéralogique au cours d'une expérience, y compris à basse température, montrent qu'en général les charges se rééquilibrent rapidement. Cependant, dans le cas de l'échantillon C.O (métapélite), les grains de grenat, déjà présents dans la poudre de départ, présentent fréquemment des cœurs hérités riches en almandin entourés par une nouvelle bordure (image III.4). Par ailleurs, certaines phases néoformées (orthopyroxène, omphacite et grenat) présentent parfois un zonage dû à la formation de cœurs hors équilibre en début d'expérience. Ces cœurs ne se rééquilibrent pas et sont cernés par une bordure de composition différente qui est à l'équilibre avec le reste de la charge. Seules les analyses de ces bordures ont été prises en compte.

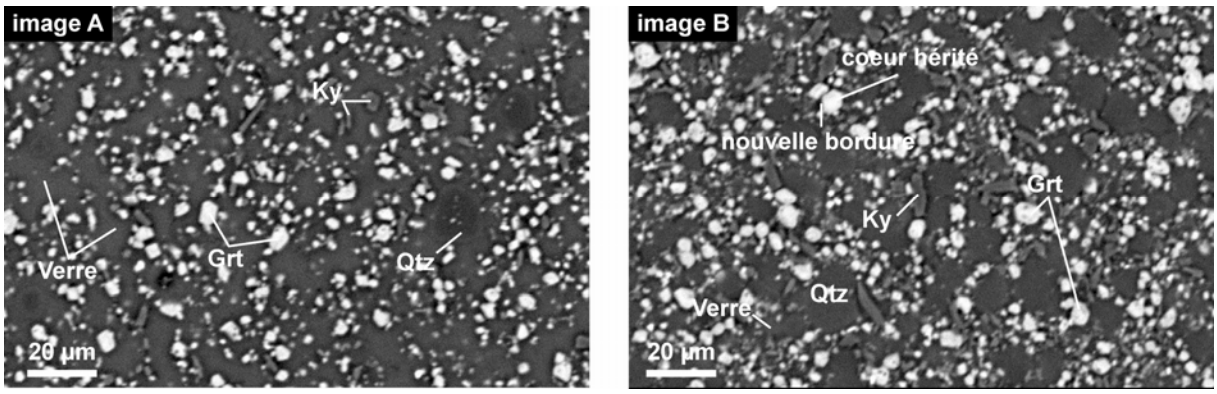
2. les compositions des différentes phases sont homogènes dans l'ensemble de la charge.

3. les cristaux sont automorphes et de taille homogène.

4. l'assemblage est le même partout dans la charge et les minéraux sont distribués de façon homogène. Par contre, la répartition du verre est souvent hétérogène. En raison de sa mobilité et des gradients de température, même si ceux-ci sont faibles, le liquide a tendance à s'accumuler le long des parois et dans la partie supérieure de la charge, au niveau des zones les plus chaudes de la capsule (image II.4). Cette migration du liquide ne remet pas en cause l'équilibre chimique dans la charge. Les expériences proches du liquidus de Lesher et Walker (1988) réalisées sur des MORB à 1200°C (gradient de 30°C/mm) et 1,2 GPa, montrent que l'effet Soret (développement d'un gradient de composition dans le liquide) devient significatif si la durée de l'expérience est importante (167h à 1200°C). Dans notre cas, l'effet Soret est mineur voire inexistant car les températures, les gradients thermiques et les fractions de verre sont relativement faibles.

image II.4 : Images en électrons rétrodiffusés. Expérience PC2-2002-28 (1,5 GPa et 950°C) et échantillon C.O

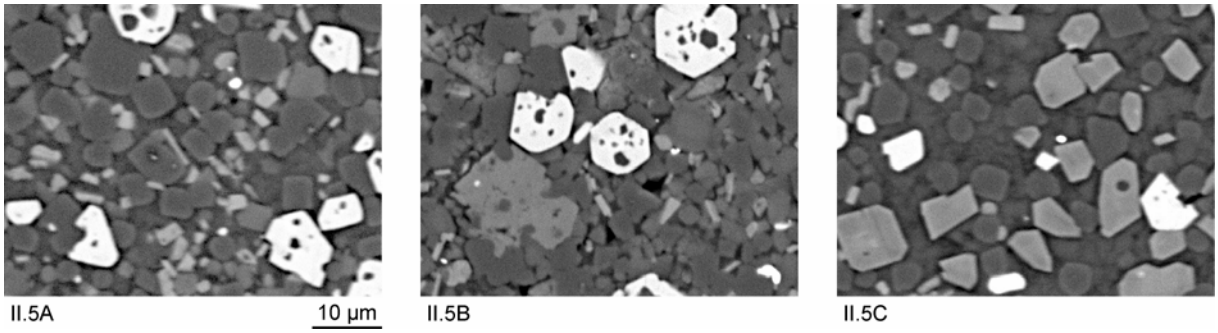
Noter la distribution hétérogène du verre dans la charge. A : zone chaude ; B : zone froide. Noter aussi la présence de cœurs hérités dans les grains de grenat (image B).



Sur l'ensemble des expériences réalisées, une seule charge présente une répartition hétérogène des phases (image III.5 – échantillon : CEVP – réf : PC3-2000-13B - 2,3 GPa et 850°C). L'expérience a été reproduite (réf : PC3-2001-1) et les mêmes phases (plus du feldspath alcalin) ont été observées mais cette fois-ci avec une répartition homogène dans la charge. Ces deux expériences ont été réalisées dans des conditions proches des limites de stabilité de la biotite, du plagioclase, du clinopyroxène et de la phengite. Un faible gradient de température a pu induire des changements d'assemblages dans la première expérience.

image II.5 : Répartition hétérogène des phases. Expérience PC3-2000-13B (2,3 GPa et 850°C - CEVP).

II.5A : quartz, biotite, plagioclase, grenat, et verre abondant.
II.5B : quartz, biotite, plagioclase, grenat, phengite (grands grains gris clair), et verre moins abondant.
II.5C : quartz, clinopyroxène, grenat et verre très abondant. La zone se situe en bordure de capsule.



II.6.2. Composition moyenne et calcul des formules structurales

Toutes les analyses de grenat, feldspaths, orthopyroxène et omphacite ont été normalisées à 100%. Après avoir écarté les analyses les moins bonnes, la composition moyenne de chaque minéral a été calculée. Ces moyennes sont utilisées pour déterminer les formules structurales et calculer les proportions des principaux constituants polaires :

Minéral	Nb O / ufs	Constituants polaires	
Grenat	24	Grossulaire ($Ca_6Al_4Si_6O_{24}$)	X Grs = Ca / (Fe + Mg + Mn + Ca)
		Almandin ($Fe_6Al_4Si_6O_{24}$)	X Alm = Fe / (Fe + Mg + Mn + Ca)
		Pyrope ($Mg_6Al_4Si_6O_{24}$)	X Py = Mg / (Fe + Mg + Mn + Ca)
		Spessartite ($Mn_6Al_4Si_6O_{24}$)	X Spr = Mn / (Fe + Mg + Mn + Ca)
Orthopyroxène	6	Enstatite ($Mg_2Si_2O_6$)	X Ens = Mg / (0,5*Al + Fe + Mg)
		Ferrosilite ($Fe_2Si_2O_6$)	X Fs = Fe / (0,5*Al + Fe + Mg)
		Composant fictif ** $AlAlO_3$	X AlPx = 0,5*Al / (0,5*Al + Fe + Mg)
Feldspath	8	Anorthite (Ca $Si_2Al_2O_8$)	X An = Ca / (Ca + Na + K)
		Albite (Na Si_3AlO_8)	X Ab = Na / (Ca + Na + K)
		Orthose (K Si_3AlO_8)	X Or = K / (Ca + Na + K)
Omphacite	6	Wollastonite ($Ca_2Si_2O_6$), Enstatite ($Mg_2Si_2O_6$) , Ferrosillite ($Fe_2Si_2O_6$), $Mn_2Si_2O_6$, Jadéite ($NaAlSi_2O_6$) , Ca-Tschermack ($CaAl_2SiO_6$), Ca-Eskolaïte ($Ca_{0,5}AlSi_2O_6$), Ti-Tschermack ($CaTiAl_2O_6$).	
		Fractions molaires calculées d'après Cawthorn et Collerson (1974)	
Phengite	11	Détails donnés dans le chapitre III.	
Biotite	11	Détails donnés dans le chapitre III.	

Nb O / ufs = nombre d'oxygènes par unité formulaire.
*Composant fictif ** : Montel et Vielzeuf, 1997.*

A partir de la formule structurale des micas et en considérant qu'il y a deux groupements (OH^-) par unité formulaire, les analyses (en poids d'oxyde) sont recalculées et normalisées à 100% (H_2O compris).

II.6.3. Calcul des bilans de masse

Les compositions des phases et de la roche totale ainsi que leurs erreurs analytiques permettent de déterminer les bilans de masse de chaque assemblage minéralogique en utilisant le programme d'Albarède et Provost (1977) - (MnO et H_2O ne sont pas pris en considération).

Si la composition d'une phase n'est pas disponible, alors une composition de substitution est utilisée. Dans la mesure du possible, celle-ci provient d'une expérience réalisée dans des conditions T-P proches et présentant le même assemblage minéralogique. En effet, dans un petit intervalle T-P, les phases présentent des variations de composition limitées et la substitution est une solution acceptable. Pour certaines phases accessoires, si aucune composition n'est disponible, une composition idéale est introduite (exemple : le rutile - TiO_2 = 100 % en poids).

Lorsque du feldspath alcalin est présent dans une charge, celui-ci n'est pas intégré dans le calcul du bilan de masse car sa composition est trop proche de celle du liquide silicaté. Ces deux phases concentrent les mêmes éléments (Si, Al, Na et K) et les proportions massiques calculées sont alors erronées et entachées de barres d'erreur démesurées.

Dans le cas des expériences conduites en multi-enclumes dans des conditions subsolidus, les assemblages minéralogiques coexistaient avec des fluides riches en soluté. Outre les dépôts piégés à 6 GPa 900°C (échantillon CEVPQM - images III.3C), l'existence de cette phase fluide riche en H_2O est confortée par les calculs de bilan de masse qui démontrent que la quantité de H_2O contenue dans les phengites (environ 1 % en poids de la roche totale) est inférieure à celle contenue dans les échantillons de départ (H_2O : CEV = 1,43 % en poids; CO = 2,15 % en poids de la roche totale). La composition des fluides n'a pas été déterminée et les bilans de masse ont été calculés sans la prendre en considération. Les résidus quadratiques calculés pour chaque bilan de masse sont donc élevés et les proportions massiques sont légèrement erronées. Cependant, cette approche est acceptable car la fraction de fluide dans les charges reste faible.

III. Résultats expérimentaux : description des produits d'expérience

Ce chapitre est consacré à la description des produits d'expérience et à la caractérisation des domaines de stabilité des différentes phases. L'accent est aussi porté sur l'évolution des proportions massiques des minéraux et de verre silicaté dans l'espace pression-température. Par souci de clarté, les résultats obtenus pour les deux échantillons de départ (CEVP et CO) sont présentés séparément. Pour chaque échantillon, les résultats sont présentés en deux parties. Dans un premier temps, les différentes phases sont décrites individuellement et leur domaine de stabilité est défini. Cette première partie est parachevée par la définition des assemblages minéralogiques. La seconde partie est consacrée à l'étude des proportions massiques des phases en soulignant les effets de la température, de la pression et des changements d'assemblage minéralogique. Les principaux résultats sont présentés sous forme graphique et certaines caractéristiques marquantes sont illustrées par des séries d'images des charges expérimentales acquises en électrons rétrodiffusés.

III.1. Le grauwacke (échantillon CEVP)

Les 56 expériences réalisées par Vielzeuf et Montel (1994) sur l'échantillon CEVP, ont été complétées par 46 nouvelles expériences. Un domaine pression-température extrêmement vaste est couvert : la gamme des pressions s'étend de 0,1 GPa à 8,0 GPa et les températures se répartissent entre 750°C et 1026°C. Les données et les résultats de chaque expérience sont regroupés dans le tableau III.1. Parmi les 102 expériences, 14 ont été réalisées à très basse pression (0,1-0,3 GPa), hors du domaine de stabilité du grenat, et ne sont pas prises en considération dans ce mémoire. Cependant, à titre indicatif, elles sont reportées dans le tableau III.1 et apparaissent dans la figure III.1. En raison de compositions

anormales, deux expériences (reportées à la fin du tableau III.1) ont aussi été écartées. Enfin, parmi les 46 nouvelles expériences, 15 ont été réalisées à partir de l'échantillon CEVPQM ; trois d'entre elles ont échoué (reportées à la fin du tableau III.1). Les données des trois expériences manquantes ont pu être remplacées par les données obtenues par M.W Schmidt et publiées par Schmidt et al. (2004). Cet article co-écrit par Schmidt, Vielzeuf et Auzanneau intègre des expériences réalisées par M.W. Schmidt et une partie des expériences réalisées au cours de ma thèse.

Tableau III.1 : Résultats expérimentaux de l'échantillon CEVP.

Abréviations :
M.O. : mode opératoire; ACE : autoclave à chauffage externe; ACI : autoclave à chauffage interne; PC : piston cylindre; PC1/2": piston cylindre ½" pouce; PC3/4" : piston cylindre ¾" de pouce; ME : multi-enclumes; t : durée de l'expérience en heure.
bt : biotite; **carb** : carbonate; **cpx** : clinopyroxène; **crd** : cordiérite; **ged** : gédrite; **grt** : grenat; **hc** : hercynite; **ilm** : ilménite; **f.alc** : feldspath alcalin; **ky** : disthène; **law** : lawsonite; **mag** : magnétite; **op** : phase opaque non identifiée; **opx** : orthopyroxène; **phg** : phengite; **pl** : plagioclase; **qtz** : quartz; **rt** : rutile; **st** : staurotide; **ti-mag** : titano-magnétite.
Autres phases accessoires présentes dans toutes les charges : monazite, apatite, sulfure de fer, zircon, scheelite.

Références	P (GPa)	T (°C)	t (h)	M.O.	Assemblage		Commentaires
CE90-2A	0,10	790 ± 5	255	ACE	qtz, pl, bt	op, (poudre)	
CE90-2B	0,10	803 ± 5	255	ACE	qtz, pl, bt	op, (poudre)	
CE90-2C	0,10	821 ± 6	255	ACE	qtz, pl, bt, opx, crd, verre	mag	
CE90-2D	0,10	854 ± 8	255	ACE	qtz, pl, bt, opx, crd, verre	mag, ti-mag	
CE89-1A	0,20	782 ± 8	594	ACE	qtz, pl, bt	(poudre)	Expériences réalisées à très basse pression non prises en considération
CE89-1B	0,20	812 ± 4	592	ACE	qtz, pl, bt, opx, crd, verre	mag	
CE89-1C	0,20	825 ± 7	426	ACE	qtz, pl, bt, opx, crd, verre	mag	
CE89-1D	0,20	859 ± 7	331	ACE	qtz, pl, opx, crd, verre	mag, ilm	
CE90-6	0,30	804 ± 5	350	ACE	qtz, pl, opx, hc	op	
CE90-4A	0,30	805 ± 5	607	ACE	qtz, pl, bt, verre	mag, ti-mag	
CE90-3A	0,30	810 ± 4	346	ACE	qtz, pl, bt, opx, verre	mag	
CE90-4B	0,30	833 ± 5	470	ACE	qtz, pl, bt, opx, crd, verre	mag	
CE90-4C	0,30	853 ± 5	351	ACE	qtz, pl, bt, opx, crd, verre	mag, ilm	
CE90-5	0,30	875 ± 5	96	ACE	qtz, pl, opx, hc, verre	ilm	

Références	P (GPa)	T (°C)	t (h)	M.O.	Assemblage		Commentaires
PC2-91-13	0,50	800 ± 8	428	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
A117-C	0,50	809 ± 11	350	ACI	qtz, pl, bt, grt, verre	mag	
A99	0,50	851 ± 7	425	ACI	qtz, pl, opx, verre	mag, ti-mag	
A117-B	0,50	867 ± 8	350	ACI	qtz, pl, bt, opx, grt, hc, verre	mag	
A97	0,50	883 ± 8	285	ACI	qtz, pl, opx, verre	ti-mag	
A117-A	0,50	898 ± 7	350	ACI	qtz, pl, opx, hc, verre	mag	
PC1-91-19	0,75	830 ± 8	412	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
A118-C	0,80	805 ± 12	451	ACI	qtz, pl, bt, ged	op	produits non analysés
A109-C	0,80	855 ± 9	305	ACI	qtz, pl, bt, ged, grt, verre	mag, ti-mag	
A118-B	0,80	864 ± 11	451	ACI	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	ilm	produits non analysés
A115-C	0,80	875 ± 9	362	ACI	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	mag, ti-mag	
A109-B	0,80	879 ± 8	305	ACI	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	ti-mag	
A109-A	0,80	886 ± 8	305	ACI	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	op	produits non analysés
A118-A	0,80	913 ± 9	451	ACI	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	mag, ilm	
A115-A	0,80	942 ± 9	362	ACI	qtz, pl, opx, grt, verre	ti-mag	
A104	0,80	1026 ± 9	306	ACI	qtz, opx, verre	ti-mag	
A113-C	1,00	803 ± 13	403	ACI	qtz, pl, bt, st, verre	mag, ti-mag	
PC2-91-12	1,00	850 ± 8	333	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
A114-C	1,00	860 ± 15	278	ACI	qtz, pl, bt, grt, verre	ti-mag	
A114-B	1,00	885 ± 14	278	ACI	qtz, pl, bt, grt, verre	ti-mag	
A153-C	1,00	890 ± 10	120	ACI	qtz, pl, f.alc, bt, grt, opx, verre		produits non analysés
A120-C	1,00	922 ± 17	240	ACI	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	(hc ?)	
PC1-91-21	1,00	930 ± 8	304	PC	qtz, pl, f.alc, bt, opx, grt, verre	rt	
A153-B	1,00	950 ± 10	120	ACI	qtz, pl, f.alc, bt, grt, opx, verre		produits non analysés
PCJRH-92-3	1,00	960 ± 8	293	PC	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	rt	produits non analysés
PCJRH-92-6	1,00	960 ± 8	235	PC	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	rt	
A153-A	1,00	970 ± 10	120	ACI	qtz, pl, f.alc, bt, grt, opx, verre		produits non analysés
PC2-92-4	1,00	980 ± 8	237	PC	qtz, pl, bt, opx, grt, verre		produits non analysés
PC1-92-20	1,00	1000 ± 8	288	PC	qtz, pl, opx, grt, verre	rt	

Références	P (GPa)	T (°C)	t (h)	M.O.	Assemblage		Commentaires
PC2-91-11	1,25	850 ± 8	238	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
PC2-91-1	1,25	900 ± 8	168	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
PC2-91-4	1,25	950 ± 8	164	PC	qtz, pl, f.alc, bt, opx, grt, verre	rt	
PC2-2003-3	1,50	750 ± 8	341	PC 3/4	qtz, pl, bt, grt, (cpx)		échantillon : CEVPQM
PC2-2002-26	1,50	800 ± 8	211	PC 3/4	qtz, pl, bt, grt, verre		échantillon : CEVPQM
PC2-91-9	1,50	850 ± 8	264	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
PC2-91-14	1,50	850 ± 8	306	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
PC2-2002-24	1,50	850 ± 8	430	PC 3/4	qtz, pl, bt, grt, verre		échantillon : CEVPQM
PC2-2000-25	1,50	900 ± 8	146	PC 3/4	qtz, pl, bt, grt, verre		
PC2-2002-23	1,50	900 ± 8	335	PC 3/4	qtz, pl, bt, grt, verre		échantillon : CEVPQM
PC2-2002-28	1,50	950 ± 8	115	PC 3/4	qtz, pl, bt, grt, verre	rt	échantillon : CEVPQM
PC2-91-5	1,50	1000 ± 8	143	PC	qtz, pl, f.alc, opx, grt, verre	rt	
PC2-2003-1	1,50	1000 ± 8	64	PC 3/4	qtz, pl, opx, grt, verre	rt	échantillon : CEVPQM
PC3-2003-4	1,65	875 ± 8	256	PC 1/2	qtz, pl, bt, grt, verre		échantillon : CEVPQM produits non analysés
PC3-2003-7	1,65	925 ± 8	206	PC 1/2	qtz, pl, bt, grt, verre	rt	échantillon : CEVPQM
PC2-91-10	1,70	850 ± 8	184	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
PC2-91-8	1,70	1000 ± 8	97	PC	qtz, pl, f.alc, opx, grt, verre	rt	
PC3-2002-1	1,80	850 ± 8	351	PC 1/2	qtz, pl, bt, grt, verre	rt	
PC3-2002-4	1,80	850 ± 8	215	PC 1/2	qtz, pl, bt, grt, verre	rt	échantillon : CEVP + graphite
PC3-2002-5	1,80	900 ± 8	265	PC 1/2	qtz, pl, f.alc, bt, grt, verre	rt	
PC3-2001-13	1,90	800 ± 8	228	PC 1/2	qtz, pl, bt, phg, grt, verre	rt	
PCJRH-91-2	2,00	850 ± 8	184	PC	qtz, pl, bt, grt, verre, (phg)		
PCJRH-92-5	2,00	900 ± 8	192	PC	qtz, pl, bt, f.alc, grt, verre	rt	
PCJRH-92-4	2,00	950 ± 8	168	PC	qtz, pl, grt, verre	rt	
PC3-2001-12	2,10	800 ± 8	228	PC 1/2	qtz, pl, bt, cpx, phg, grt, verre		
PC3-2000-6B	2,10	880 ± 8	135	PC 1/2	qtz, pl, bt, grt, verre	rt	
PC3-2000-11B	2,20	880	118	PC 1/2	qtz, pl, bt, grt, verre	rt	
PC3-2000-9B	2,20	900	113	PC 1/2	qtz, pl, f.alc, bt, grt, verre	rt	
PC3-2001-7	2,20	900	162	PC 1/2	qtz, pl, f.alc, bt, grt, verre, (cpx)	rt	
PC3-2000-13B	2,30	850	256	PC 1/2	qtz, pl, bt, grt, phg, cpx, verre	rt	Répartition hétérogène des phases
PC3-2001-1	2,30	850	198	PC 1/2	qtz, pl, f.alc, bt, grt, phg, cpx, verre	rt	
PC3-2000-5	2,40	800	238	PC 1/2	qtz, cpx, phg, grt, verre, (bt)	rt	
PC3-2000-8	2,40	850	162	PC 1/2	qtz, cpx, phg, grt, verre, (bt)	rt	
PC3-2001-16	2,40	850	181	PC 1/2	qtz, cpx, phg, grt, verre, (bt)	rt	
PC3-2001-11	2,40	870	164	PC 1/2	qtz, cpx, phg, grt, verre	rt	échantillon : CEVPQM
PC3-2000-10	2,40	900	140	PC 1/2	qtz, cpx, phg, grt, verre	rt	
PC3-2000-11	2,40	950	141	PC 1/2	qtz, f.alc, cpx, grt, ky, verre	rt	
PC3-2000-7	2,80	800	159	PC 1/2	qtz, cpx, phg, grt	rt	
PC3-2000-12	2,80	900	136	PC 1/2	qtz, cpx, phg, grt, verre	rt	
PC3-2000-3	2,80	950	48	PC 1/2	qtz, cpx, phg, grt, verre	rt	
PC3-2001-10	3,30	900	169	PC 1/2	coes, cpx, phg, grt, verre	rt	
ME36	4,00	790	141	ME	coes, cpx, phg, grt	rt	expériences discutées dans Schmidt, Vielzeuf et Auzanneau (2004) Echantillon : CEVPQM
ME35	4,00	850	96	ME	coes, cpx, phg, grt	rt	
ME32	4,00	900	60	ME	coes, cpx, phg, grt, verre	rt	
ME40	4,00	950	122	ME	coes, cpx, phg, grt, verre	rt	
ME33	4,00	1000	46	ME	coes, grt, ky, verre	rt	
ME317	4,00	1000	78	ME	coes, grt, ky, verre	rt	échantillon : CEVPQM
ME207	5,00	850	143	ME	coes, cpx, phg, grt	rt	
ME142	5,00	900	162	ME	coes, cpx, phg, grt, verre	rt	
ME202	5,00	900	59	ME	coes, cpx, phg, grt, verre	rt	échantillon : CEVPQM
ME320	5,00	950	149	ME	coes, cpx, grt, ky, verre	rt	
ME318	5,00	1000	74	ME	coes, cpx, grt, ky, verre	rt	
ME208	6,00	850	168	ME	coes, cpx, phg, grt, (carb)	rt	
ME204	6,00	900	143	ME	coes, cpx, phg, grt	rt	
ME219	6,00	900	124	ME	coes, cpx, phg, grt	rt	échantillon : CEVPQM
ME209	7,00	850	190	ME	coes, cpx, phg, grt	rt	
ME205	7,00	900	142	ME	coes, cpx, phg, grt	rt	
ME237	8,00	850	211	ME	coes, cpx, phg, grt, (law)	rt	
ME211	8,00	900	214	ME	coes, cpx, phg, grt	rt	
Echecs							
A113-B	1,00	858 ± 11	403	ACI	qtz, pl, bt, grt, verre	ti-mag	X_{Fe} du grt anormalement bas
A113-A	1,00	874 ± 9	403	ACI	qtz, pl, bt, grt, verre	ti-mag	X_{Fe} du grt anormalement bas
ME231	4,00	850	209	ME	coes, cpx, phg, grt, verre		échantillon : CEVPQM Compositions des phases hétérogènes et assemblages minéralogiques anormaux
ME218	4,00	900	122	ME	coes, f.alc, cpx, grt, verre		
ME290	4,00	950	123	ME	coes, grt, verre		

Les variations d'assemblages minéralogiques en fonction des conditions expérimentales permettent de localiser les courbes d'apparition et de disparition des principales phases dans l'espace pression-température (figure III.1). Ces phases sont au nombre de dix : quartz/coésite, biotite, plagioclase, feldspath alcalin, orthopyroxène, grenat, phengite, clinopyroxène, disthène et verre. Ces phases ainsi que certains minéraux accessoires sont présentés dans les paragraphes suivants.

Les descriptions qui suivent sont illustrées par des images de charges réparties en six planches. Pour permettre des comparaisons, les planches d'images représentent des coupes à pression (1,5 - 2,4 et 5,0 GPa) ou à température (800 - 850 et 900°C) constante :

Tableau III.2 : Liste des images de produits d'expérience présentées dans les planches III.1 à III.6.

Pression constante			n° images
Planche III.1	P = 1,5 GPa	T = 750°C	1.A et 1.B
		T = 800°C	2.A et 2.B
		T = 850°C	3.A et 3.B
		T = 900°C	4.A et 4.B
		T = 950°C	5.A et 5.B
		T = 1000°C	6.A et 6.B
Planche III.2	P = 2,4 GPa	T = 800°C	7.A et 7.B
		T = 850°C	8.A et 8.B
		T = 870°C	9.A et 9.B
		T = 900°C	10.A et 10.B
		T = 950°C	11.A et 11.B
Planche III.3	P = 5,0 GPa	T = 900°C	12.A et 12.B
		T = 950°C	13.A et 13.B

Température constante			n° images
Planche III.4	T = 800°C	P = 1,5 GPa	14.A et 14.B
		P = 1,9 GPa	15.A et 15.B
		P = 2,1 GPa	16.A et 16.B
		P = 2,4 GPa	17.A et 17.B
		P = 2,8 GPa	18.A et 18.B
Planche III.5	T = 850°C	P = 1,5 GPa	19.A et 19.B
		P = 1,8 GPa	20.A et 20.B
		P = 2,3 GPa	21.A et 21.B
		P = 2,4 GPa	22.A et 22.B
		P = 5,0 GPa	23.A et 23.B
Planche III.6	T = 900°C	P = 1,5 GPa	24.A et 24.B
		P = 2,2 GPa	25.A et 25.B
		P = 2,4 GPa	26.A et 26.B
		P = 5,0 GPa	27.A et 27.B
		P = 7,0 GPa	28.A et 28.B

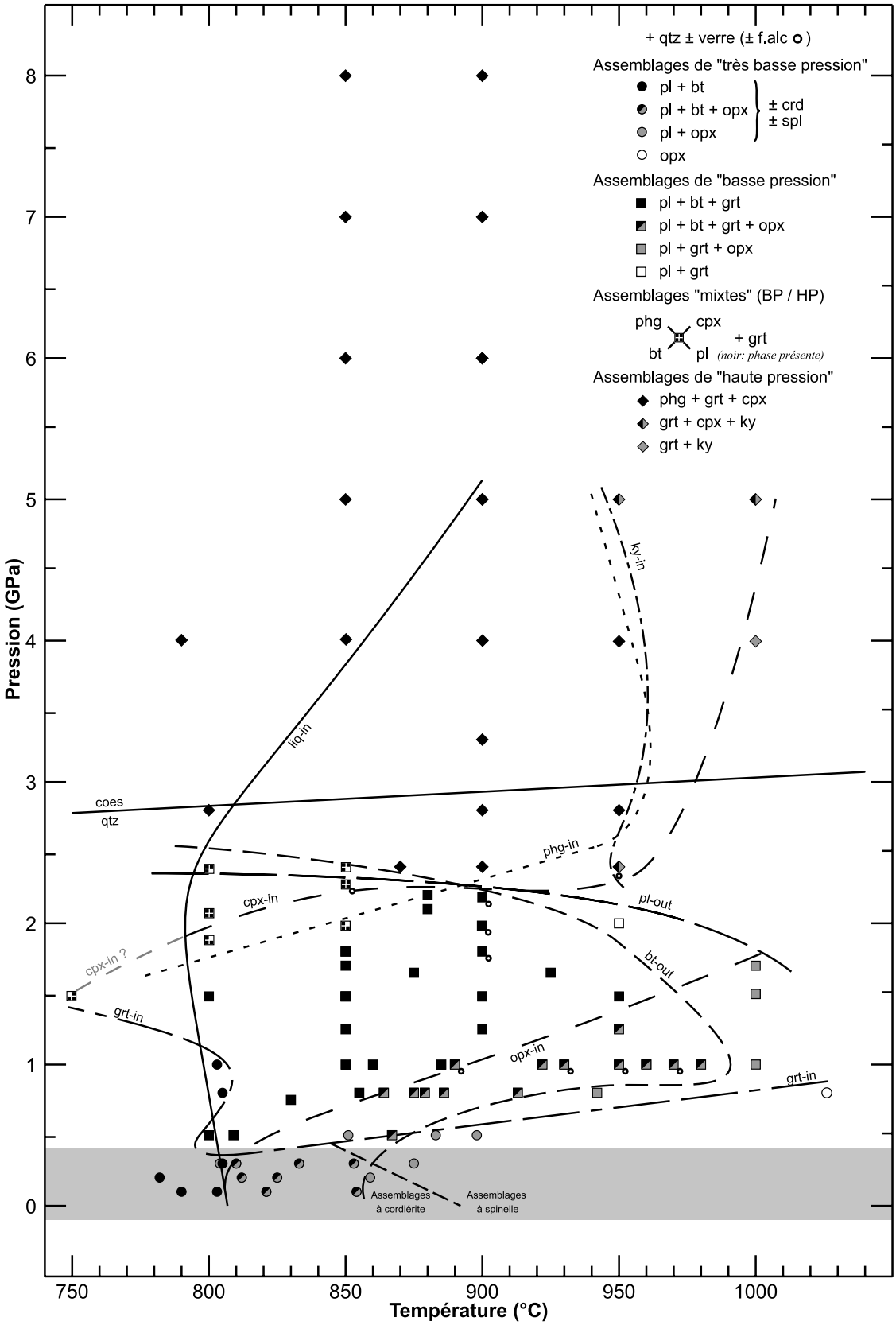
Les images permettent d'apprécier l'homogénéité de l'assemblage minéralogique dans une charge, d'observer les textures et la morphologie des grains, et enfin de visualiser les variations des proportions de certaines phases et les changements d'assemblages. Les six planches d'images sont regroupées à la fin de la partie III.1.1.

III.1.1 Présentation des phases et des domaines de stabilité

III.1.1.1. Polymorphes de la silice (quartz et coésite)

Du quartz ou de la coésite est abondamment présent dans toutes les charges. Les grains de quartz sont généralement globulaires et leurs tailles varient de 5 à 10 µm (planche III.6 images 24.B à 26.B). Dans les produits des expériences réalisées à très haute pression en multi-enclumes, la taille des cristaux de coésite augmente avec la pression et peut atteindre 20 µm. Leur forme évolue aussi : les grains deviennent tabulaires et plus ou moins allongés (planche III.6 - images 27.B et 28.B).

Figure III.1 : Localisation dans l'espace pression-température des limites de stabilité des principales phases (échantillon CEV). *Les limites reportées dans ce diagramme sont uniquement descriptives et n'ont pas de signification pétrogénétique. Les expériences situées dans la zone grise ne sont pas discutées dans ce mémoire. Transition quartz/coésite d'après Hemingway et al. (1998).*



III.1.1.2. Biotite

La biotite est le minéral hydraté de basse pression. En fonction de la section visible, elle se présente sous la forme de fines baguettes ou de petits grains tabulaires plus ou moins allongés (planche III.6 - images 24.B et 25.B) et plus rarement sous la forme de grains hexagonaux (section basale : planche III.6 - image 25.B). Dans l'ensemble des charges, les grains de biotite sont de petite taille et n'excédent pas 5 µm de long et 3 µm de large. Son champ de stabilité, vaste et complexe, est délimité à haute température par un domaine où le verre est la seule phase hydratée et à haute pression par un domaine où la phengite devient le minéral hydraté stable (± verre). A 0,5 GPa, la température de disparition de la biotite est proche de 880°C. Avec l'augmentation de pression, la température de disparition de la biotite croît rapidement et atteint environ 990°C à 1,0 GPa. Pour des pressions supérieures à 1,2 GPa, la température de disparition de la biotite diminue avec l'accroissement de la pression et atteint environ 920°C à 2,2 GPa. Enfin, à haute pression et pour des températures inférieures à 900°C, la biotite disparaît et la phengite devient alors la seule phase solide hydratée. Cette limite de stabilité présente une pente légèrement négative : par exemple, à 2,4 GPa et 800°C, bien que faiblement abondante, la biotite demeure présente; à 850°C, quelques grains de biotite subsistent et enfin celle-ci est absente à 870°C.

A 1,0 GPa, la présence de la biotite jusqu'à 990°C confère au domaine de stabilité de la biotite une forme particulière. Cet aspect étiré est fortement contraint par six expériences réalisées entre 950 et 1000°C et ne peut être remis en cause. Par ailleurs, les expériences réalisées à 1,0 GPa ont été conduites soit en autoclave à chauffage interne, soit en piston cylindre. La cohérence entre les deux types d'expériences apporte une validation mutuelle des résultats et souligne la faible influence des variations de fugacité de l'oxygène d'un appareil à l'autre.

III.1.1.3. Plagioclase

Le plagioclase est une phase de basse pression. Hormis à 0,8 GPa 1026°C, il est présent dans tous les produits des expériences réalisées à des pressions inférieures à 2,4 GPa. Dans les charges expérimentales, les cristaux sont automorphes et de forme tabulaire plus ou moins trapue. Leurs tailles varient de quelques µm à 10 µm (planche III.6 - images 24.B et 25.B). La limite de stabilité du plagioclase n'a pas été atteinte à haute température : il est toujours présent dans les produits d'expériences réalisées à 0,5 GPa 898°C, 1,0 GPa 1000°C, 1,5 GPa 1000°C, 1,7 GPa 1000°C et 2,0 GPa 950°C. Une seule charge (0,8 GPa 1026°C) est dépourvue de plagioclase : les contraintes sont donc insuffisantes pour pouvoir

localiser sa limite de stabilité à haute température. Le plagioclase n'est pas une phase stable à haute pression. Dans le cas des expériences réalisées à 2,4 GPa entre 800 et 950°C, le plagioclase est toujours absent mais il demeure présent dans les produits des expériences réalisées à 2,3 GPa-850°C, 2,2 GPa-880°C et 2,2 GPa-900°C. Ainsi entre 800 et 900°C, la limite du domaine de stabilité du plagioclase montre une pente quasi-nulle.

III.1.1.4. Feldspath alcalin

Du feldspath alcalin a clairement été identifié dans dix charges. Cependant, cet ensemble de dix expériences n'est peut-être pas exhaustif : les grains sont très similaires aux grains de plagioclase ce qui rend difficile la discrimination entre les deux feldspaths (planche III.6 - image 25.B). De plus, les feldspaths alcalins sont généralement peu abondants et peuvent passer inaperçus lors des séances d'analyse à la microsonde.

La répartition des dix expériences dans l'espace pression-température ne définit pas un domaine continu (figure III.1). Les problèmes de reconnaissance mentionnés précédemment peuvent être à l'origine de cette dispersion mais ils ne constituent vraisemblablement pas l'unique explication. En effet, Swanson (1977) et Li et al. (2000) ont constaté des retards de nucléation au cours des expériences. Dans le cadre d'une étude consacrée au développement des textures dans les granites, Swanson a noté des retards de nucléation supérieurs à 48h (T = 800°C, P = 0,8 GPa). Par la suite, Li et al. ont observé un retard de 18h à 700°C et de 6h à 650°C (P = 0,1 GPa). Ainsi, l'absence de feldspath alcalin dans certaines charges pourrait être le résultat de la non-nucléation des cristaux au cours de l'expérience. Un troisième point important doit également être pris en considération : la présence de feldspath alcalin est contrôlée par la limite de solubilité de l'orthose dans le plagioclase; le feldspath alcalin n'est pas une nouvelle phase qui apparaît à la faveur d'une réaction minéralogique. Les plagioclases expérimentaux sont plus riches en composant orthose que le plagioclase de départ. On en conclut que la présence de feldspath alcalin dans certaines charges résulte bien de la saturation du plagioclase en composant orthose. En fonction des conditions de pression-température, la composition du plagioclase évolue et la limite de solubilité de l'orthose dans le plagioclase change. Il y a donc une "compétition" entre la variation de la composition du plagioclase et l'évolution de la limite de solubilité. Ces deux dernières n'évoluent pas de façon linéaire dans l'espace pression-température, ce qui rend la caractérisation du domaine de stabilité du feldspath alcalin encore plus difficile.

L'expérience réalisée à 2,4 GPa - 950°C constitue un cas à part car le feldspath alcalin ne coexiste pas avec du plagioclase. En plus du feldspath alcalin, l'assemblage comprend du grenat, du clinopyroxène, du disthène et du verre. D'après Hermann et Green (2001), lorsqu'un "excès de H_2O" est présent dans la roche, le feldspath alcalin ne peut pas coexister

avec ces phases. La roche présente un "excès de H_2O" si son rapport (H_2O/K_2O) est supérieur au rapport (H_2O/K_2O) des micas. Le rapport (H_2O/K_2O) des micas est proche de 0,45 et celui de l'échantillon CEV est égal à 0,59. Selon la définition de Hermann et Green, l'échantillon CEV possède un excès de H_2O et le feldspath alcalin ne devrait pas être stable dans cette charge : sa présence pourrait témoigner d'une perte en eau au cours de l'expérience.

III.1.1.5. Orthopyroxène

Les grains d'orthopyroxène sont reconnaissables à leur forme allongée (planche III.1 - image 6.B). La taille des grains est d'environ 10 µm de long et 3 µm de large. L'orthopyroxène est une phase de "basse pression et haute température". Sa courbe d'apparition présente une pente positive : à 0,5 GPa, il apparaît à environ 820°C puis sa température d'apparition augmente avec la pression et atteint 1000°C à 1,8 GPa.

III.1.1.6. Grenat

Le grenat est une phase ubiquiste dans les charges. Les grains sont toujours arrondis mais la taille et la texture sont variables (planches III.1 et III.6). Dans les expériences réalisées en piston cylindre, les cristaux ont une taille homogène (10 µm) et ils renferment fréquemment de nombreuses inclusions de quartz et/ou de verre. Ces textures pœcilitiques témoignent d'une croissance rapide favorisée par la présence d'un verre silicaté. Dans des conditions subsolidus (planche III.1 - images 1.B - 1,5 GPa 750°C), les grains sont plus petits et renferment peu d'inclusions. L'absence d'inclusions dans les grenats ne coexistant pas avec un verre a aussi été observée dans les expériences réalisées en multi-enclumes (planche III.6 - image 28.B). Cependant, les grenats présents dans les produits des expériences réalisées en multi-enclumes ont un aspect différent des grains produits en piston-cylindre : ils sont nombreux, plus petits et leur taille est hétérogène (planche III.6 - images 27.B et 28.B). De plus, dans les charges riches en verre, les inclusions sont moins abondantes (planche III.3 - image 13.B). Le grand nombre de petits cristaux révèle la formation de nombreux nucléus dès le début de l'expérience. Cette différence par rapport aux expériences réalisées en piston cylindre peut être due au changement de protocole expérimental (cf. chapitre II). Dans le cas des expériences réalisées en multi-enclumes, la pression et la température ne sont pas atteintes simultanément : la charge est mise en pression puis chauffée rapidement. Le lancement de l'expérience en deux temps pourrait avoir provoqué la nucléation abondante du grenat. D'autre part, au début des expériences réalisées à très haute pression, le système est loin des conditions d'équilibre et une enthalpie libre élevée pourrait aussi favoriser une nucléation abondante.

A très basse pression (expériences réalisées entre 0,1 et 0,3 GPa), le grenat n'est pas stable, il n'apparaît qu'à partir de 0,4 GPa à 800°C. Sa pression d'apparition augmente avec la température et atteint 1,0 GPa à 1000°C. Au-dessus de cette limite, le grenat est présent dans la plupart des charges (y compris à 1,5 GPa 750°C) sauf deux : 0,8 GPa 805°C et 1,0 GPa 803°C. L'absence de grenat dans ces deux charges explique la courbure de la limite de stabilité du grenat à basse température.

III.1.1.7. Phengite

Dans les charges expérimentales, les grains de phengite sont de forme tabulaire plus ou moins allongée. Comme l'illustrent les images de la planche III.6, la taille des grains varie de façon importante en fonction des conditions expérimentales. Dans les produits des expériences réalisées en piston-cylindre (planche III.6 - image 26.B), les grains de phengite sont homogènes et de petite taille (5×3 µm). A 5,0 GPa (planche III.6 - image 27.B), la texture est différente des précédentes : les phengites sont légèrement plus grandes et la taille des grains est moins homogène. A plus haute pression, la taille des cristaux est davantage hétérogène, certains deviennent très grands (25×15 µm) et de plus en plus pœcilitiques (planche III.6 - images 28.A et B - expériences subsolidus). Cette évolution peut-être associée à la présence d'un fluide et à l'augmentation de la pression dans les expériences réalisées entre 6,0 et 8,0 GPa.
La phengite est le minéral hydraté de haute pression. Pour des températures comprises entre 800 et 950°C, la courbe d'apparition de la phengite présente une pente positive (1,8 GPa à 800°C - 2,0 GPa à 850°C - 2,3 GPa à 900°C - 2,5 GPa à 950°C). Entre 800 et 900°C, la biotite et la phengite coexistent dans un intervalle de pression qui se réduit avec l'accroissement de la température. Vers 900°C et 2,3 GPa, les limites de stabilité de la biotite et de la phengite se recoupent. A plus haute température, les deux micas ne coexistent jamais et la déstabilisation de la phengite se fait à la faveur du verre silicaté qui devient alors la seule phase hydratée. Au-delà de 950°C, la pente se redresse et s'inverse : à 4,0 GPa, la phengite disparaît entre 950 et 1000°C alors qu'à 5,0 GPa, elle disparaît entre 900 et 950°C. La limite de stabilité vers les hautes pressions n'a pas été déterminée. Les deux séries d'expériences réalisées à 850 et 900°C montrent que la phengite demeure stable jusqu’à 8,0 GPa au moins.

III.1.1.8. Clinopyroxène

Dans les charges expérimentales, le clinopyroxène se présente sous la forme de grains tabulaires. En fonction de la section visible et de la charge expérimentale, les grains peuvent

être trapus (planche III.2 - image 7.B) ou très allongés (planche III.2 - image 11.B). Contrairement au grenat et à la phengite, la taille des grains varie peu : les cristaux de clinopyroxène restent de petite taille (5 à 10 µm de long). Le clinopyroxène est une phase de haute pression. Quelques grains de clinopyroxène ont été observés dans le produit de l'expérience réalisée à 1,5 GPa 750°C. Cette expérience se situe vraisemblablement sur la limite de stabilité du clinopyroxène. Entre 750°C et 850°C, la pression d'apparition du clinopyroxène augmente et atteint 2,3 GPa à 850°C. A plus haute température et jusqu'à 950°C, la pression d'apparition du clinopyroxène est constante (2,3 GPa). Au-delà de 950°C, la limite de stabilité se redresse fortement : à 1000°C le clinopyroxène n'est pas stable à des pressions inférieures à 4,5 GPa.

III.1.1.9. Disthène

Du disthène a été observé en faible quantité (environ 1,0 % en poids) dans quatre charges : 2,4 GPa 950°C, 4 GPa 1000°C, 5 GPa 950 et 1000°C. Les cristaux ont une forme tabulaire plus ou moins allongée et montrent fréquemment des bords irréguliers (Planche III.3 - image 13.B). Dans une charge, la taille des grains varie entre 5 et 15 µm. Son domaine de stabilité est limité à des conditions de haute pression (P ≥ 2,4 GPa) et haute température (T ≥ 950°C), hors du domaine de stabilité de la phengite.

III.1.1.10. Phases mineures

Quelques phases accessoires, initialement présentes dans la poudre de départ, subsistent dans les charges (monazite, apatite, sulfure de fer, zircon). D'autres apparaissent au cours des expériences :

Les minéraux hydratés

Staurotide : présente dans une seule charge (1,0 GPa 803°C).

Gédrite (amphibole alumineuse ferromagnésienne) : présente dans deux charges (0,8 GPa 805 et 0,8 GPa 855°C)

Lawsonite : présente dans une seule charge (8,0 GPa 850°C). Les grains sont automorphes (section losangique) et de grande taille (50 µm). Le zonage des grains et la présence de nombreuses inclusions révèlent une croissance rapide. Les grains sont peu abondants et se concentrent uniquement dans une zone de la charge à proximité des parois de la capsule.

Les oxydes

Spinelles (titano-magnétite, hercynite et magnétite) et ilménite : ces oxydes sont présents uniquement dans les expériences réalisées en autoclave.

Rutile : cette phase est présente dans de nombreuses charges. Les grains sont fréquemment petits et arrondis (1 µm) mais ils peuvent aussi former des baguettes très fines ou des cristaux tabulaires (planche III.6 image 25.B). Le rutile est uniquement présent dans les expériences réalisées en piston-cylindre ou en multi-enclumes. Entre 1,0 et 1,6 GPa, il apparaît à des températures supérieures à 900°C; à plus haute pression, il est à quelques exceptions près toujours présent.

Autres

Scheelite (Wolframate de calcium $CaWO_4$) : ce minéral a été identifié dans certaines charges mais il est très probablement présent dans toutes. Il résulte vraisemblablement de l'utilisation d'un mortier en tungstène pour broyer grossièrement l'échantillon de départ.

Carbonate Fe-Mg : quelques grains de grande taille (50 µm) sont présents dans une charge (6 GPa 850°C). Les cristaux sont automorphes (section en losange), pœcilitiques et zonés.

III.1.1.11. Verre silicaté

Lorsque le verre est visible, il forme des plages plus ou moins grandes (planche II.1 du chapitre II.). Pour les faibles taux de fusion (< 20 % en poids), le verre se localise aux joints de grains et forme des films peu visibles. Cependant la texture de l'échantillon (planche III.1 - comparaison des images 1.B et 2.B) et le piégeage du verre permettent de déterminer la présence ou l'absence de verre et ainsi de localiser le solidus dans l'espace pression-température.

A 0,5 GPa, la fusion partielle débute à environ 800°C et le solidus présente une pente négative : la température du solidus décroît légèrement avec l'augmentation de pression. Le verre piégé dans les grains de quartz Marina au cours de l'expérience réalisée à 1,5 GPa 800°C représente une contrainte forte : à cette pression la fusion partielle débute à une température inférieure à 800°C. Au-delà de 2,4 GPa, la pente du solidus devient positive. Là aussi, les expériences réalisées à partir de l'échantillon CEVPQM permettent de localiser le solidus dans l'espace pression-température : à 4,0 GPa-850°C et 6,0 GPa-900°C le verre est absent et à 4,0 GPa-900°C, 5 GPa-900°C du verre a été piégé dans les grains de quartz.

III.1.1.12. Synthèse : les assemblages minéralogiques

Les courbes d'apparition et de disparition des différentes phases découpent l'espace pression-température en trois domaines :

1- Un domaine de "basse pression" caractérisé par l'absence de clinopyroxène et de phengite. Cet espace est recoupé par les courbes d'apparition du grenat, du verre et de l'orthopyroxène et la courbe de disparition de la biotite. En fonction des conditions de pression et de température, quatre assemblages majeurs se distinguent :

	P < 1,8 GPa	P > 1,8 GPa
↓ T croissante	qtz + bt + pl ± grt ± verre	
	qtz + bt + pl ± grt + opx + verre	qtz + pl + grt + verre
	qtz ± pl ± grt + opx + verre	

2- Un domaine de "haute pression" caractérisé par l'absence des phases de "basse pression" (biotite, feldspath et orthopyroxène). Il est recoupé par les courbes de disparition de la phengite et du clinopyroxène à haute température et par la courbe du solidus à basse température. En fonction des conditions de pression et de température les assemblages majeurs sont :

qtz/coes + phg + cpx + grt ± verre

qtz/coes ± cpx + grt + ky + verre

3- Un domaine "intermédiaire" où coexistent les phases "de basse et haute pression" (qtz + bt + phg ± cpx ± pl + grt + verre). Cet espace est en forme de biseau : il est limité à "basse pression" par les courbes d'apparition de la phengite et à "haute pression" par les courbes de disparition de la biotite. Les courbes d'apparition du clinopyroxène et de disparition de plagioclase recoupent ce domaine.

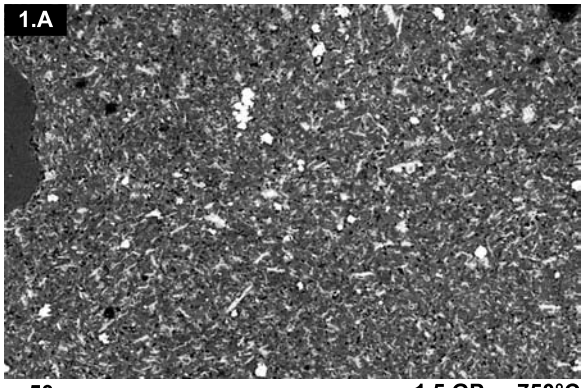
Par souci de clarté, on parlera désormais d'assemblages

- de basse pression pour les assemblages dépourvus de clinopyroxène et de phengite.
- de haute pression pour les assemblages dépourvus de biotite, de plagioclase et d'orthopyroxène.
- mixtes ou intermédiaires pour les assemblages à qtz + bt + phg ± cpx ± pl + grt + verre.

Planches III.1 à III.6

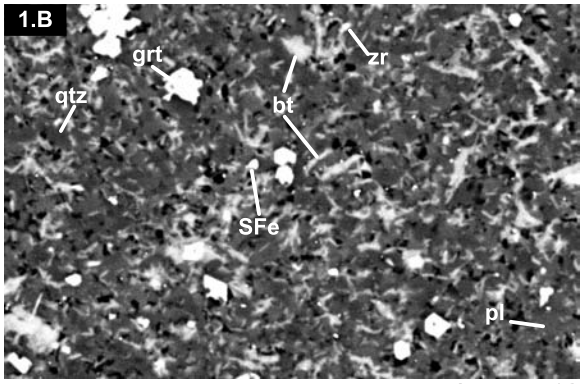
Planche III.1 :

Métagrauwacke CEV - P = 1,5 GPa - T = 750 - 1000°C.



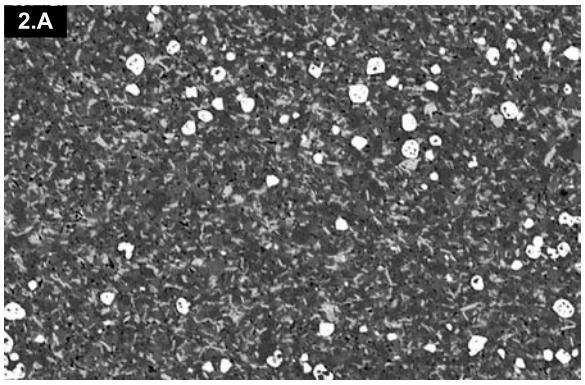
50 µm

1,5 GPa - 750°C
PC2-2003-3



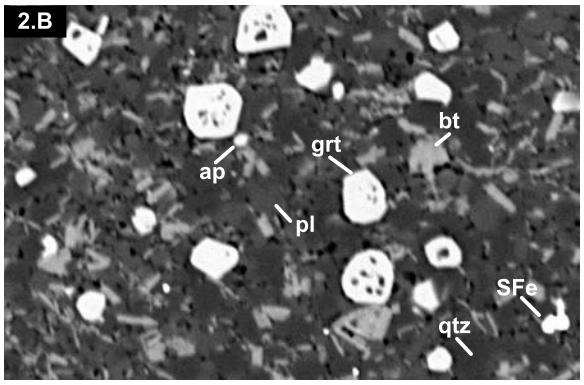
10 µm

1,5 GPa - 750°C
PC2-2003-3



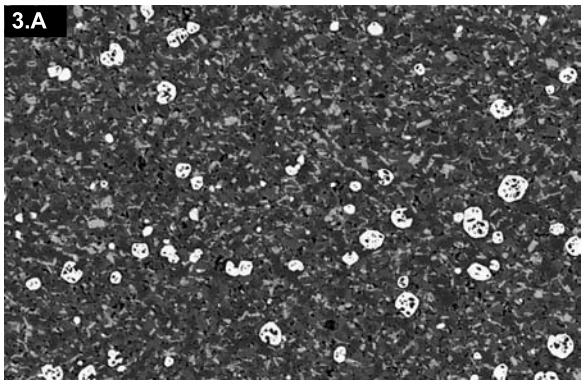
50 µm

1,5 GPa - 800°C
PC2-2002-26



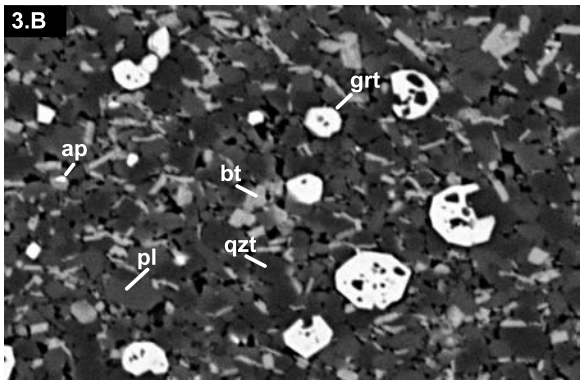
10 µm

1,5 GPa - 800°C
PC2-2002-26



50 µm

1,5 GPa - 850°C
PC2-2002-24

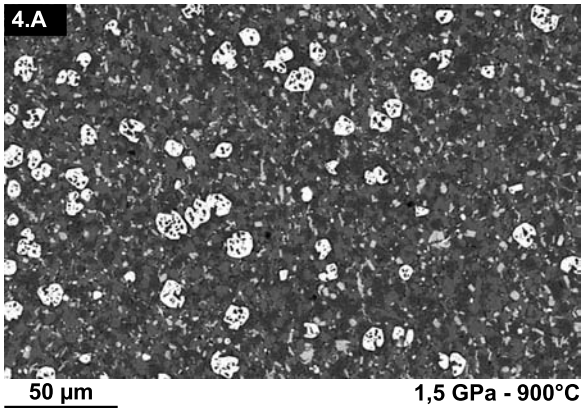


10 µm

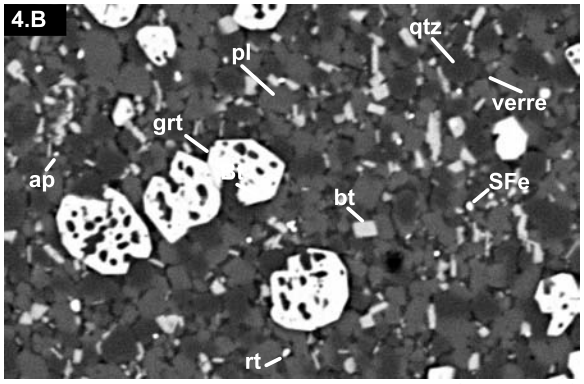
1,5 GPa - 850°C
PC2-2002-24

Planche III.1 :

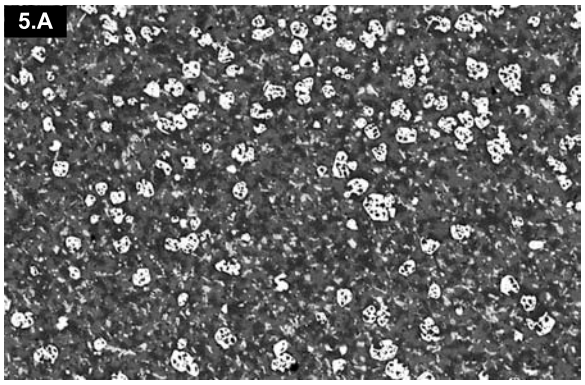
Métagrauwacke CEV - P = 1,5 GPa - T = 750 - 1000°C.



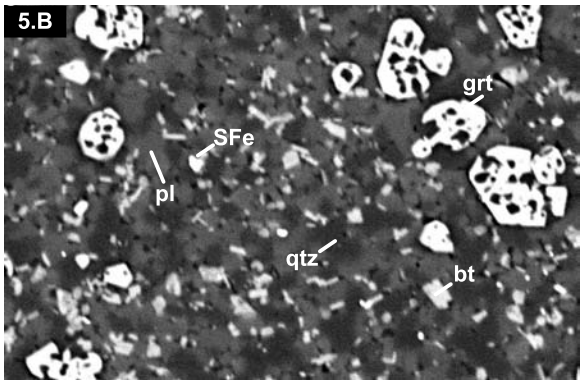
1,5 GPa - 900°C
PC2-2002-23



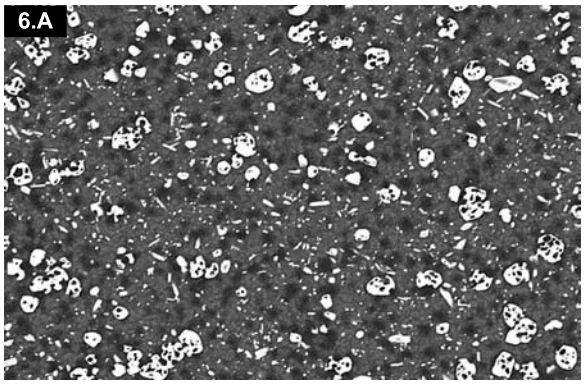
1,5 GPa - 900°C
PC2-2002-23



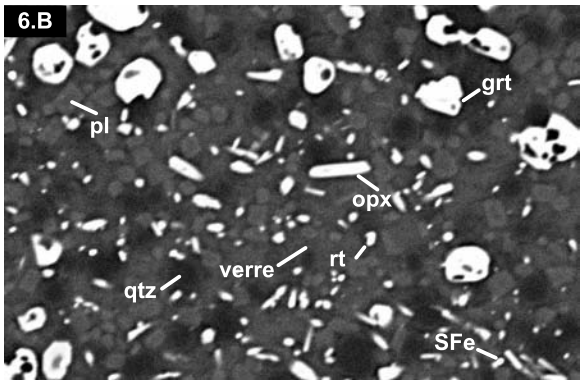
1,5 GPa - 950°C
PC2-2002-28



1,5 GPa - 950°C
PC2-2002-28



1,5 GPa - 1000°C
PC2-2003-1



1,5 GPa - 1000°C
PC2-2003-1

Commentaires :

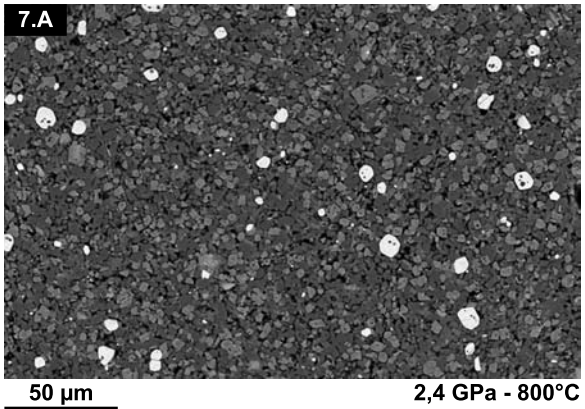
A 1,5 GPa et 750°C, la texture de la charge démontre qu'aucun liquide silicaté n'est présent: les cristaux sont petits et les grains de grenat ne renferment pas d'inclusion, enfin les grains de quartz Marina sont dépourvus de verre (non visible sur l'image). A cette température, la biotite est abondante et le grenat est encore peu représenté.

Entre 800°C et 950°C, on note une diminution progressive de l'abondance des grains de biotite et un enrichissement marqué en grenat. En raison du faible contraste de teinte entre le quartz, le verre (qui est souvent réparti de façon hétérogène dans la charge) et le plagioclase, il est difficile d'estimer les proportions relatives de ces phases et de visualiser leur évolution: enrichissement progressif en verre et décroissance de la proportion de quartz et de plagioclase.

Entre 950°C et 1000°C, la biotite disparaît, l'orthopyroxène apparaît et la proportion de grenat diminue nettement.

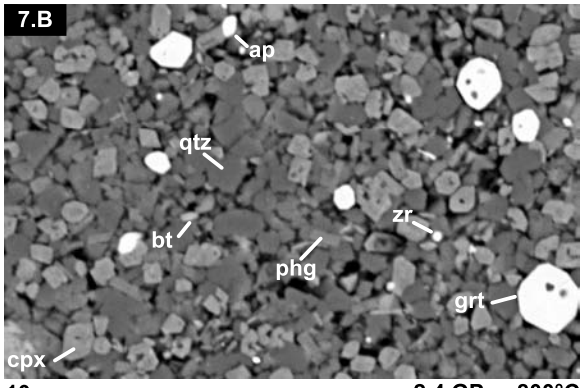
Planche III.2 :

Métagrauwacke CEV - P = 2,4 GPa - T = 800 - 950°C.



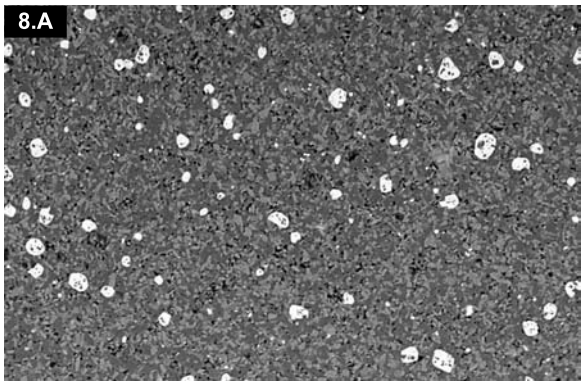
50 µm

2,4 GPa - 800°C
PC3-2000-5



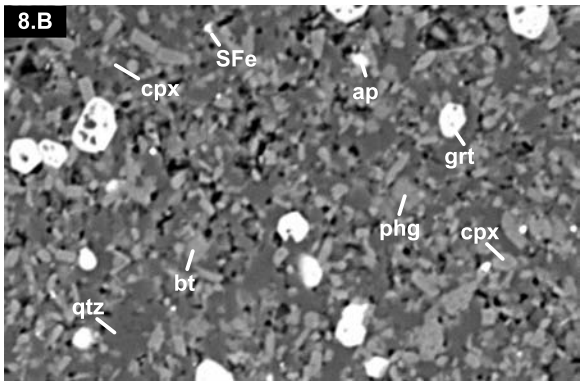
10 µm

2,4 GPa - 800°C
PC3-2000-5



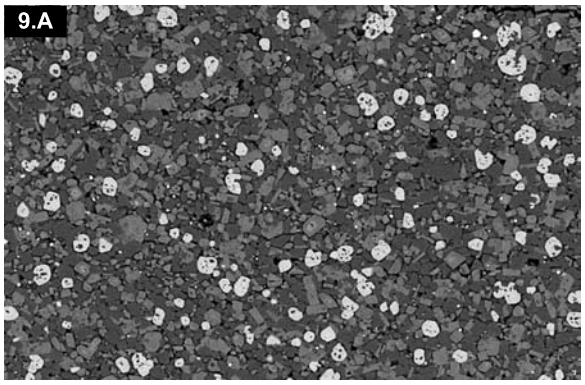
50 µm

2,4 GPa - 850°C
PC3-2001-16



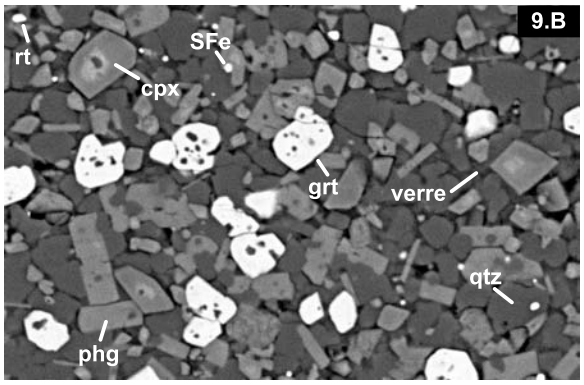
10 µm

2,4 GPa - 850°C
PC3-2001-16



50 µm

2,4 GPa - 870°C
PC3-2001-11

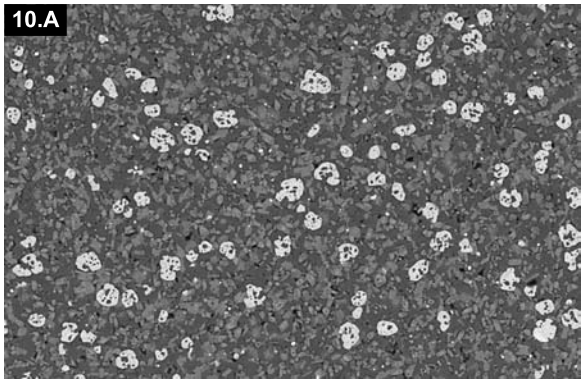


10 µm

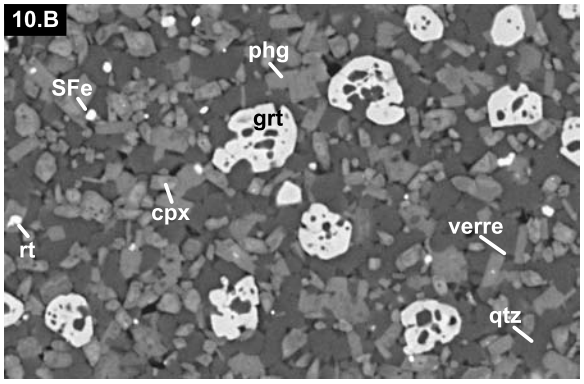
2,4 GPa - 870°C
PC3-2001-11

Planche III.2 :

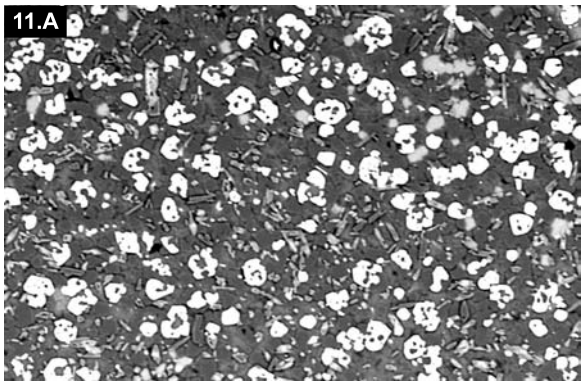
Métagrauwacke CEV - P = 2,4 GPa - T = 800 - 950°C.



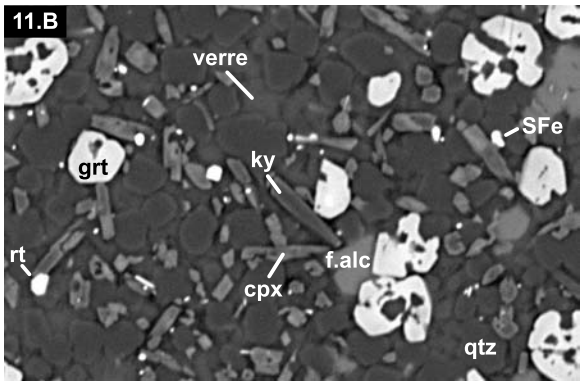
2,4 GPa - 900°C
PC3-2000-10



2,4 GPa - 900°C
PC3-2000-10



2,4 GPa - 950°C
PC3-2000-11



2,4 GPa - 950°C
PC3-2000-11

Commentaires :

A 2,4 GPa, les variations des proportions massiques calculées démontrent que l'accroissement de la température provoque la déstabilisation de la phengite, du clinopyroxène et du quartz mais favorise la production de liquide silicaté et de grenat. Une observation plus détaillée des résultats révèle des variations en "marche d'escalier" associées à la disparition de la biotite (T ≈ 850-860°C) et de la phengite (T ≈ 920°C). Cette série d'images permet de visualiser certaines de ces évolutions (le manque de contraste ne permet cependant pas d'estimer les proportions modales du clinopyroxène et de la phengite) :

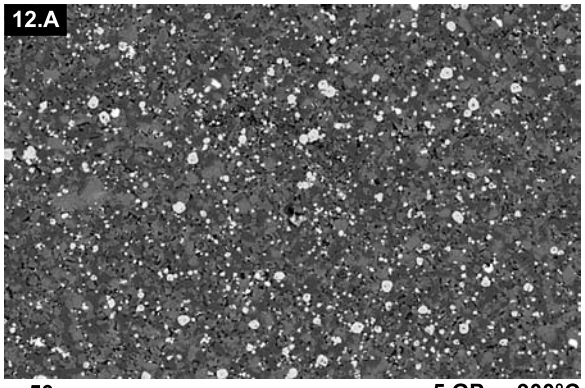
La disparition de la biotite est marquée par une augmentation du mode du grenat (images 8A et 9A) et du verre (images 8B et 9B).

A plus haute température, la disparition de la phengite est accompagnée par une diminution de la proportion de clinopyroxène (peu abondant sur les images 11A et 11B) et un fort enrichissement en grenat (images 10A et 11A) et en verre (images 10B et 11B).

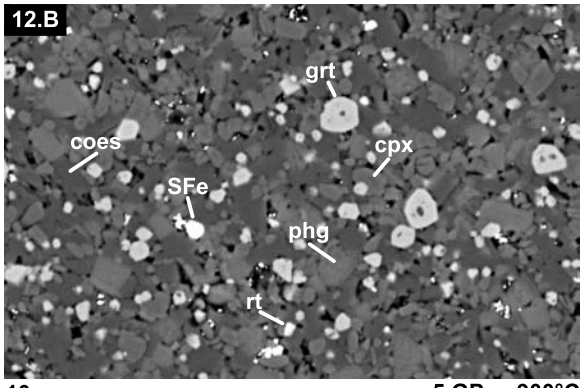
Sur ces cinq images, les grains de clinopyroxène présentent deux morphologies différentes : trapue (7B - 10B) et allongée (11B). Les grains montrent aussi des variations de teinte qui soulignent un zonage de la composition.

Planche III.3 :

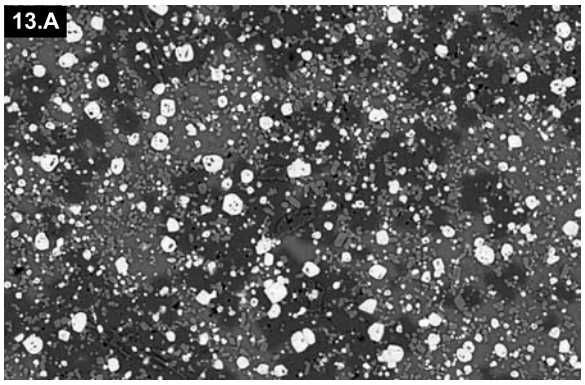
Métagrauwacke CEV - P = 5,0 GPa - T = 900 - 950°C.



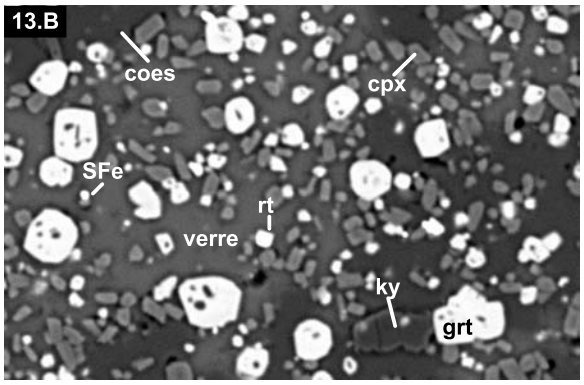
5 GPa - 900°C
ME202



5 GPa - 900°C
ME202



5 GPa - 950°C
ME320



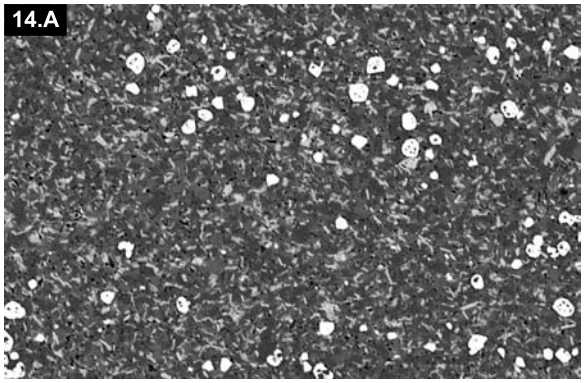
5 GPa - 950°C
ME320

Commentaires :

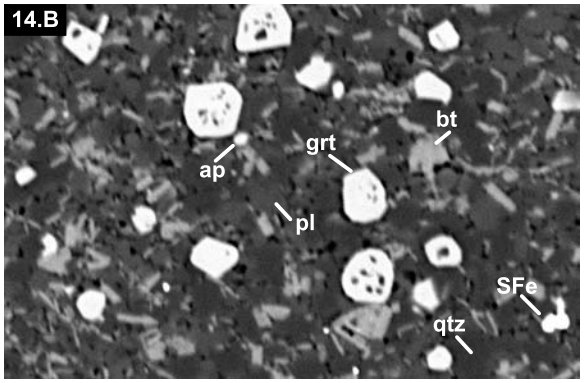
Malgré le faible écart de température qui sépare ces deux expériences, les deux charges ont un aspect très différent. Ainsi, dans un intervalle de température restreint, la phengite - encore abondante à 900°C - disparaît rapidement et le disthène apparaît (grains sombres tabulaires et allongés à bordures irrégulières). De plus, les proportions de grenat et liquide augmentent fortement et la quantité de clinopyroxène diminue.

A 950°C, malgré l'abondance du verre, on note que les grenats sont beaucoup moins pœcilitiques que ceux produits dans les expériences conduites en piston-cylindre (voir images planche III.1).

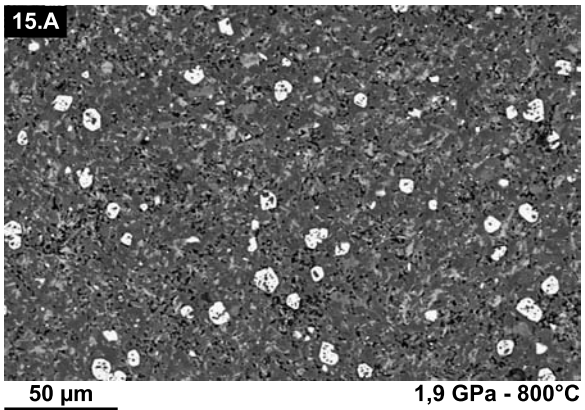
Planche III.4 :
Métagrauwacke CEV - T = 800°C - P = 1,5 - 2,8 GPa.



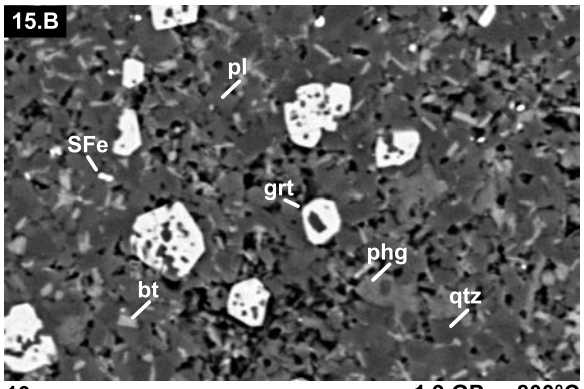
50 µm — **1,5 GPa - 800°C** PC2-2002-26



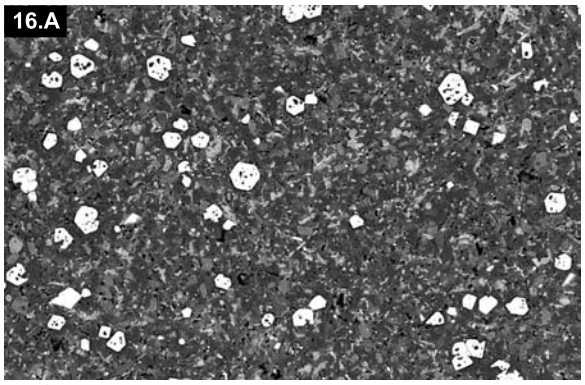
10 µm — **1,5 GPa - 800°C** PC2-2002-26



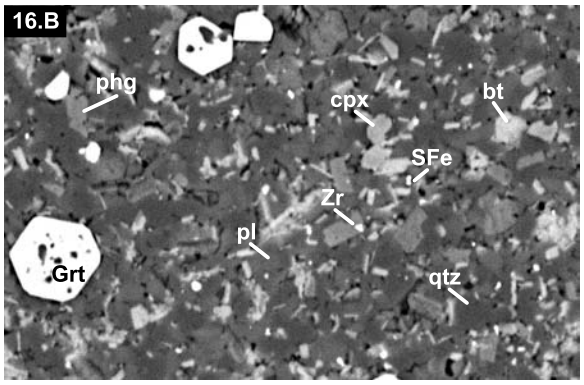
50 µm — **1,9 GPa - 800°C** PC2-2001-13



10 µm — **1,9 GPa - 800°C** PC2-2001-13



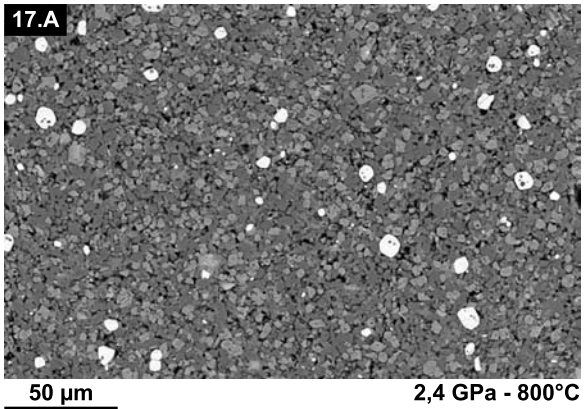
50 µm — **2,1 GPa - 800°C** PC2-2001-12



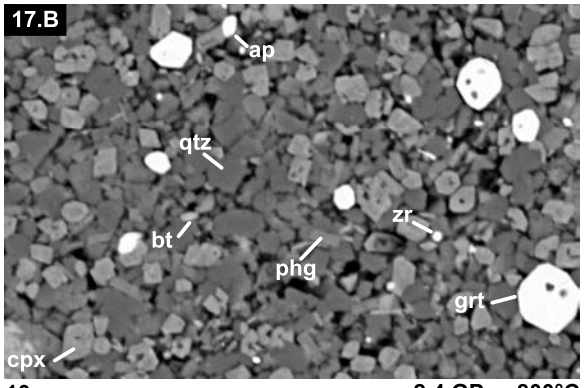
10 µm — **2,1 GPa - 800°C** PC2-2001-12

Planche III.4 :

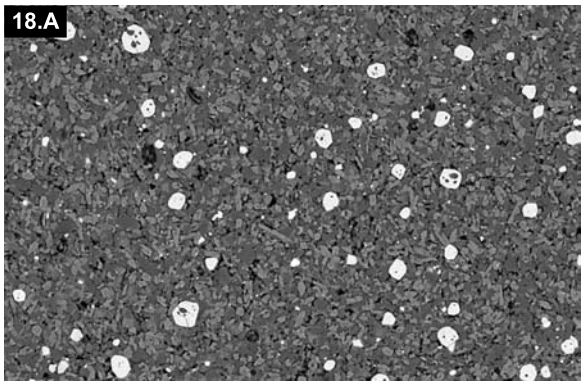
Métagrauwacke CEV - T = 800°C - P = 1,5 - 2,8 GPa.



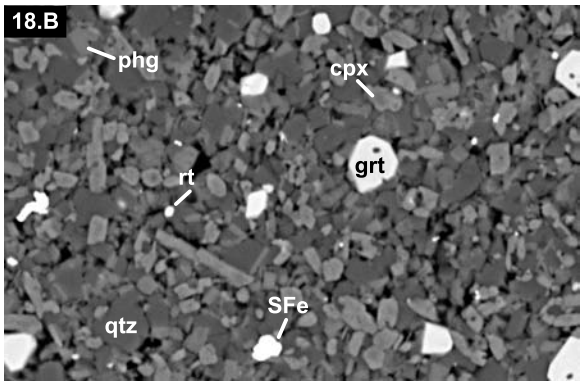
2,4 GPa - 800°C
PC3-2000-5



2,4 GPa - 800°C
PC3-2000-5



2,8 GPa - 800°C
PC3-2000-7



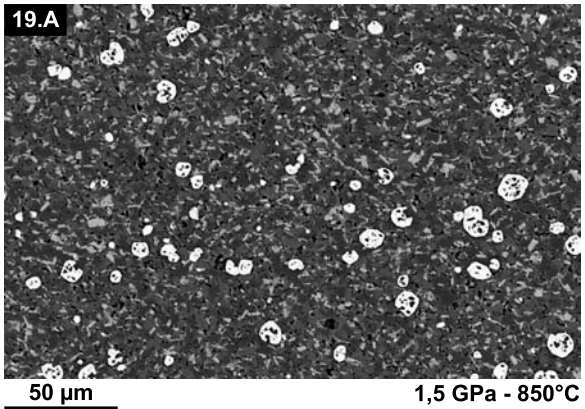
2,8 GPa - 800°C
PC3-2000-7

Commentaires :

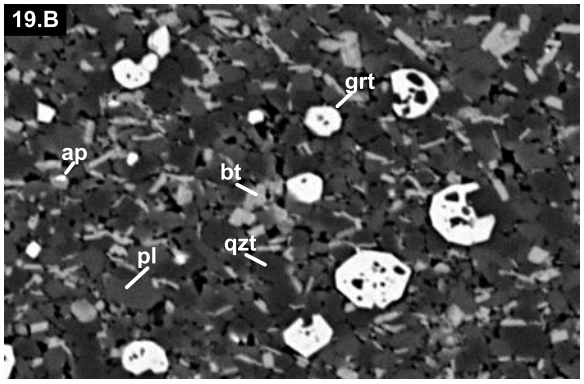
Cette série d'images illustre les changements d'assemblage minéralogique survenant entre 1,5 GPa et 2,8 GPa, à 800°C. A 1,5 GPa (images 14A et B), la biotite est le seul minéral hydraté stable. Elle est abondante et coexiste avec du plagioclase, du quartz, du grenat et un liquide silicaté. Entre 1,5 et 2,1 GPa, la phengite puis le clinopyroxène apparaissent successivement mais ces deux phases demeurent peu abondantes (images 16A et B). Parallèlement, dans cet intervalle de pression, la biotite, le quartz et le plagioclase se déstabilisent progressivement alors que les proportions de grenat et de verre augmentent : en comparant les images 14A (1,5 GPa) et 16A (2,1 GPa), on note une augmentation du mode du grenat et une diminution de la proportion de biotite. Malgré une déstabilisation progressive, le plagioclase est encore abondant à 2,1 GPa mais il disparaît rapidement avec l'augmentation de la pression et n'est plus présent à 2,4 GPa. Simultanément, les proportions de clinopyroxène, de phengite et de quartz augmentent (images 17A et B) alors que les quantités de grenat, de biotite et de liquide silicaté diminuent. A plus haute pression, ces deux dernières phases disparaissent alors que la proportion de grenat croît à nouveau (images 17A et 18A).

Planche III.5 :

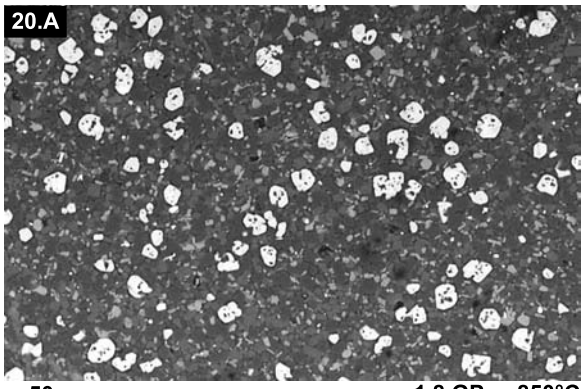
Métagrauwacke CEV - T = 850°C - P = 1,5 - 5,0 GPa.



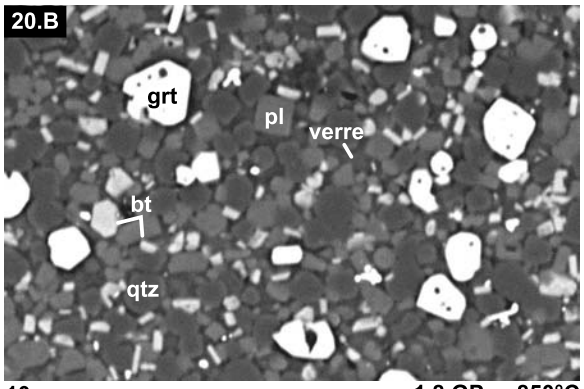
1,5 GPa - 850°C
PC2-2002-24



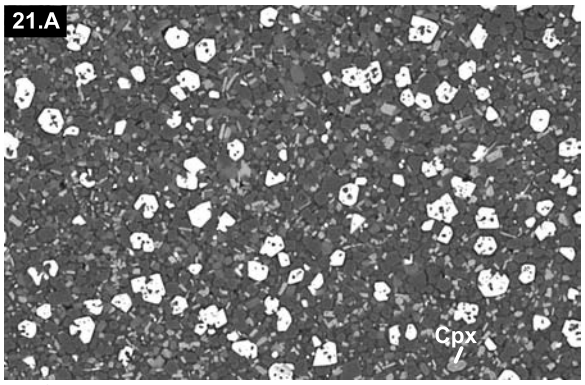
1,5 GPa - 850°C
PC2-2002-24



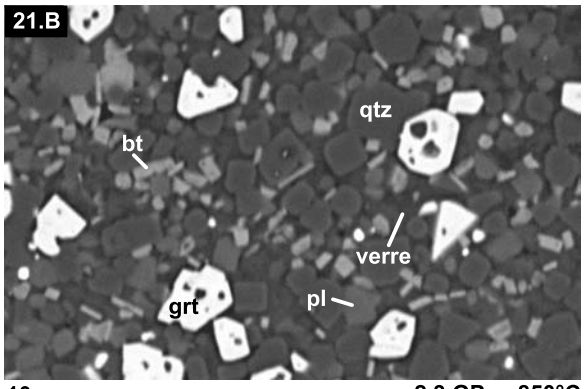
1,8 GPa - 850°C
PC3-2002-1



1,8 GPa - 850°C
PC3-2002-1



2,3 GPa - 850°C
PC3-2000-13B

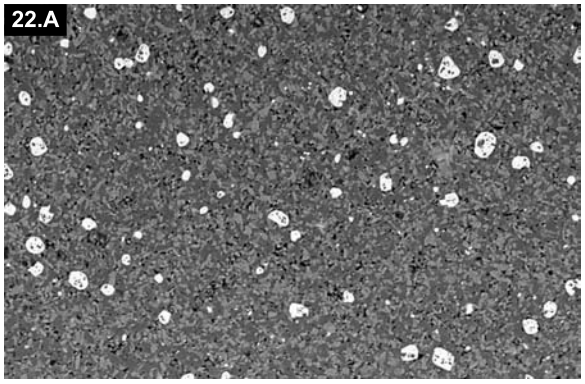


2,3 GPa - 850°C
PC3-2000-13B

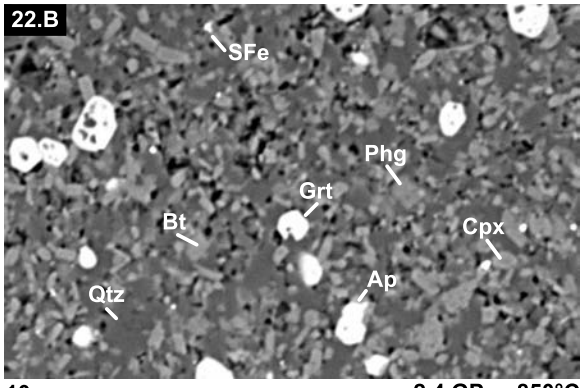
Cette charge contient également de la phengite et du clinopyroxène. En raison d'une répartition hétérogène des phases, la phengite n'est pas visible dans cette zone et le clinopyroxène est visible uniquement dans l'image à faible grossissement (21.A).

Planche III.5 :

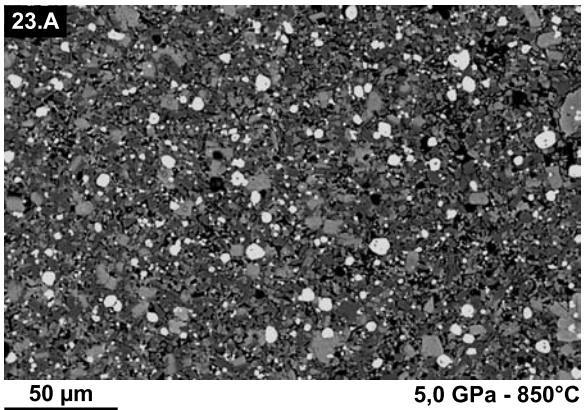
Métagrauwacke CEV - T = 850°C - P = 1,5 - 5,0 GPa.



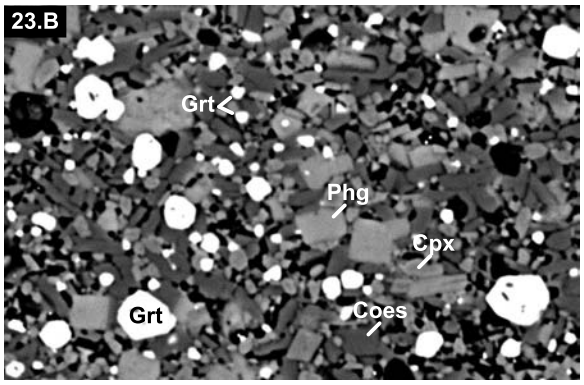
2,4 GPa - 850°C
PC3-2001-16



2,4 GPa - 850°C
PC3-2001-16



5,0 GPa - 850°C
ME207



5,0 GPa - 850°C
ME207

Commentaires :

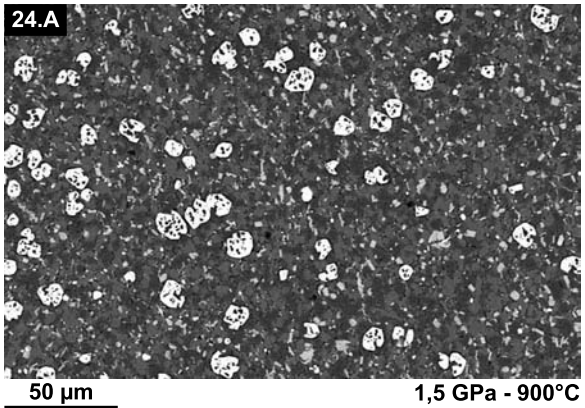
L'ensemble des images présente les changements de paragenèse et de proportion de phases à 850°C entre 1,5 GPa et 5,0 GPa. En comparant les images 19 à 21, il apparaît que les modes du grenat et du verre augmentent alors que les proportions de biotite et de plagioclase diminuent entre 1,5 et 2,3 GPa. Ces observations sont en accord avec les calculs de bilans de masse. Malgré l'apparition de la phengite puis du clinopyroxène (respectivement vers 2,0 et 2,2 GPa), cette évolution se poursuit jusqu'à 2,3 GPa.

A 2,3 GPa, la phengite et le clinopyroxène sont peu abondants (non visible sur les images 21A et B) et leurs proportions augmentent brusquement entre 2,3 et 2,4 GPa (images 22A et B). Parallèlement, le plagioclase disparaît et les proportions de grenat, de biotite et de verre chutent.

L'image 23 n'est pas directement comparable avec l'image 22 car un trop grand écart de pression les sépare. Cependant, elles illustrent l'enrichissement en grenat à plus haute pression et soulignent la monotonie de l'assemblage minéralogique (phg + cpx + grt + qtz/coes) au-delà de 2,4 GPa.

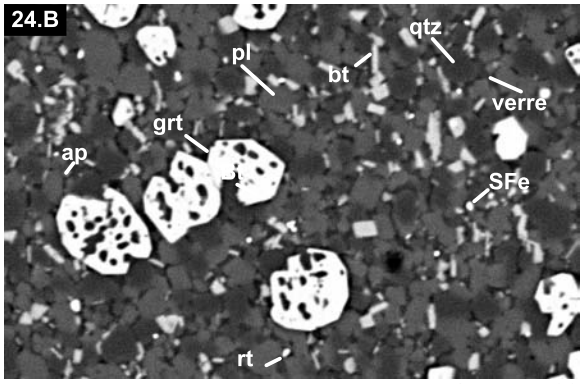
Planche III.6 :

Métagrauwacke CEV - T = 900°C - P = 1,5 - 7,0 GPa.



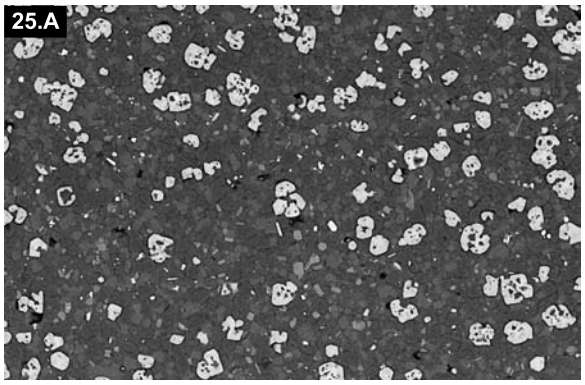
50 µm

1,5 GPa - 900°C
PC2-2002-23



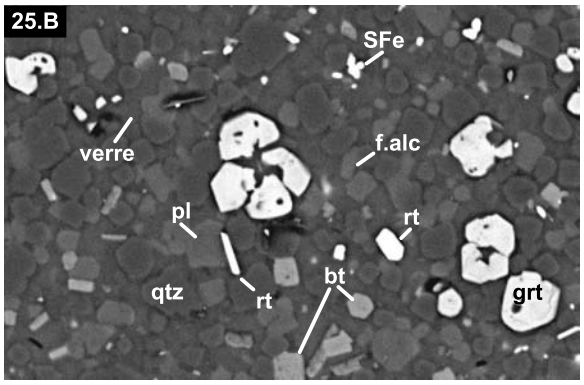
10 µm

1,5 GPa - 900°C
PC2-2002-23



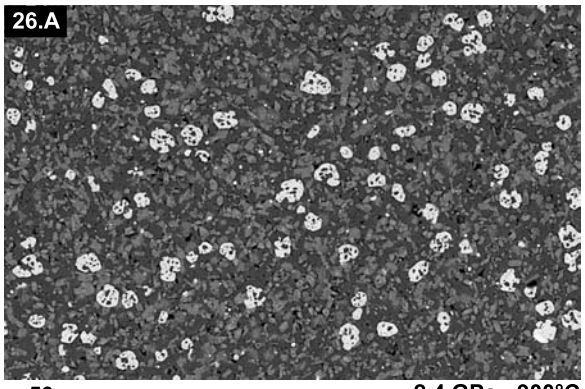
50 µm

2,2 GPa - 900°C
PC3-2001-7



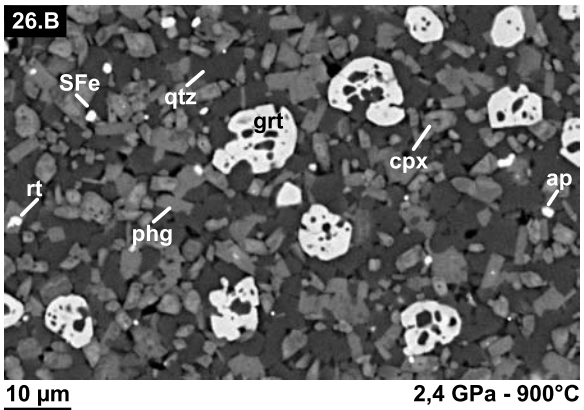
10 µm

2,2 GPa - 900°C
PC3-2001-7



50 µm

2,4 GPa - 900°C
PC3-2000-10

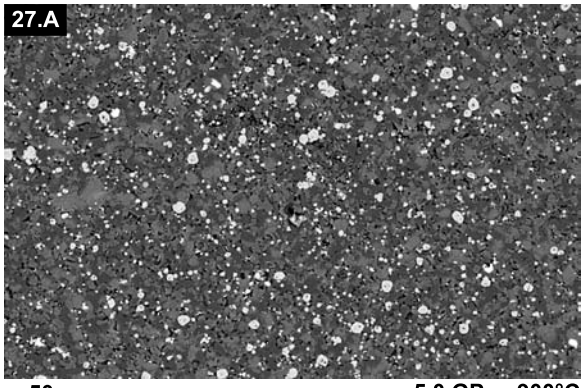


10 µm

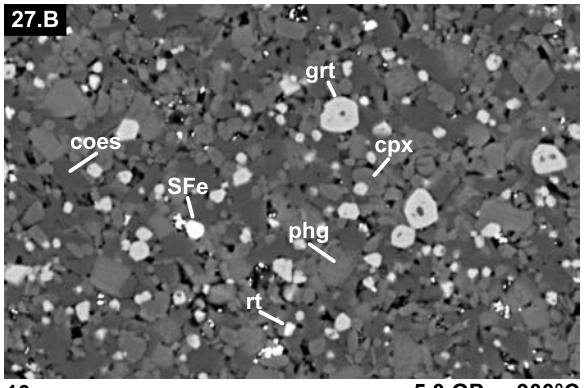
2,4 GPa - 900°C
PC3-2000-10

Planche III.6 :

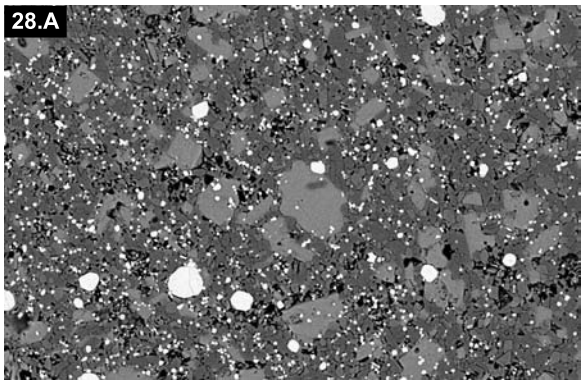
Métagrauwacke CEV - T = 900°C - P = 1,5 - 7,0 GPa.



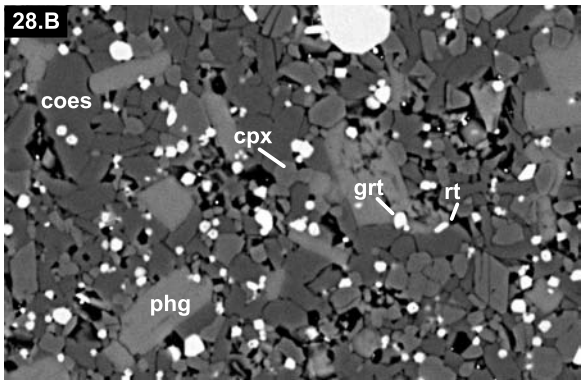
5,0 GPa - 900°C
ME202



5,0 GPa - 900°C
ME202



7,0 GPa - 900°C
ME205



7,0 GPa - 900°C
ME205

Commentaires :

Les images 24 et 25 de cette coupe à température constante (900°C) illustrent la déstabilisation progressive de la biotite, du plagioclase et du quartz avec l'augmentation de la pression ainsi que l'enrichissement en grenat et en liquide silicaté.

Entre 2,2 GPa (images 25A et B) et 2,4 GPa (images 26A et B), dans un intervalle de pression restreint, la biotite et le plagioclase disparaissent à la faveur du clinopyroxène et de la phengite. Parallèlement, les proportions de verre et de grenat diminuent significativement.

Hormis le disthène et l'orthopyroxène, toutes les phases présentées dans ce chapitre figurent dans ces images. Chacune de ces phases possède des caractéristiques particulières :

- Les grenats, reconnaissables à leur teinte blanche et à leurs formes arrondies, présentent des tailles de grains et des textures variables suivant le mode opératoire : en multi-enclumes (grains petits - taille hétérogène - peu d'inclusions - images 27 et 28) ou en piston-cylindre (gros grains - homogènes - pœcilitiques - images 24 à 26).
- Suivant la section visible, la biotite se présente sous la forme de fines baguettes, de grains tabulaires plus ou moins allongés ou de grains hexagonaux (images 24B et 25B).
- Par leur forme tabulaire plus ou moins trapue, leur taille et leur teinte, les plagioclases et les feldspaths alcalins sont similaires (images 24B et 25 B).
- Les grains de quartz (images 24 à 26) sont généralement globulaires alors que les grains de coésite (images 27 et 28) sont moins émoussés. A très haute pression, ces derniers deviennent plus grands, tabulaires et leur taille devient hétérogène (images 28A).
- Les grains de phengite sont généralement tabulaires et plus ou moins allongés. L'accroissement de la pression favorise le développement des grands cristaux pœcilitiques.
- Les clinopyroxènes forment des grains généralement tabulaires et trapus mais les cristaux peuvent aussi présenter une forme allongée (planche III.2 - image 11B).
- Des minéraux accessoires tels que le rutile (image 25B), l'apatite, le zircon, la monazite ou encore des sulfures de fer ont été identifiés et sont annotés sur l'ensemble des images (voir les autres planches).

III.1.2 Evolution des proportions massiques des phases dans l'espace pression-température.

Les résultats obtenus à partir des bilans de masse sont présentés sous forme de graphiques : les proportions massiques d'une phase sont reportées en fonction de la pression (température sub-constante) ou en fonction de la température (pression sub-constante). Les changements d'assemblage minéralogique sont aussi pris en considération : les apparitions et disparitions de phase sont signalées dans les diagrammes.
Afin d'éviter une surcharge d'information, chaque diagramme comporte une seule série de données (à pression ou température constante). Les graphiques sont donc nombreux; ils ne couvrent cependant pas l'intégralité des résultats : seules les coupes représentatives et significatives sont présentées et commentées dans le texte. La localisation des coupes sélectionnées est donnée sur le diagramme pression-température de l'annexe 1 et l'ensemble des données numériques est regroupé dans l'annexe 2.

III.1.2.1. Biotite

Parmi les expériences réalisées dans le domaine de stabilité de la biotite, deux ont été réalisées dans des conditions de subsolidus (0,5 GPa 800°C et 1,5 GPa 750°C). Dans ces deux charges, la proportion de biotite est respectivement de 23,3 ± 0,8 % en poids et 25,1 ± 0,7 % en poids. Lorsque la biotite coexiste avec un verre silicaté, la proportion est systématiquement inférieure à ces valeurs. Le début de la déstabilisation de la biotite, qui est le seul minéral hydraté à basse pression, coïncide donc avec le début de la fusion partielle.

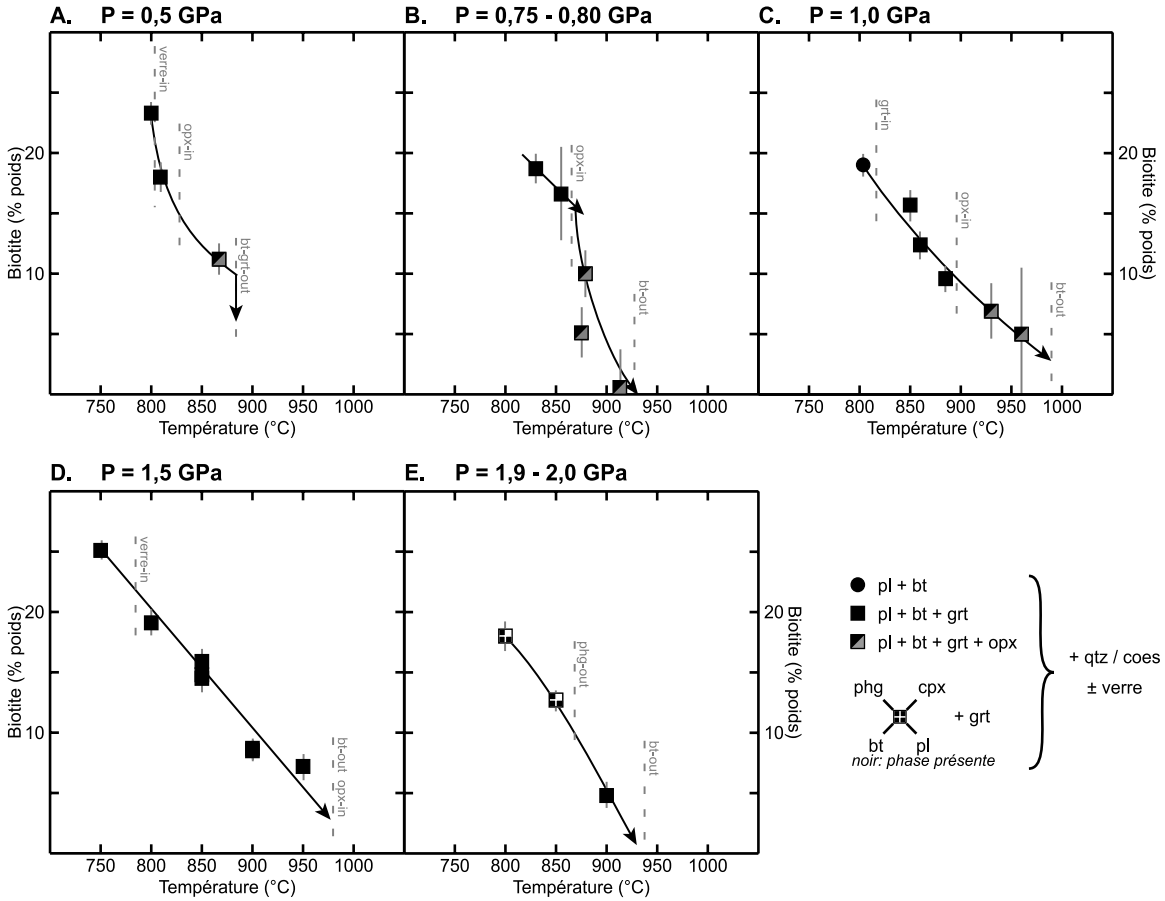
Pour l'ensemble des pressions considérées, la déstabilisation de la biotite avec l'augmentation de température est continue jusqu'à sa disparition ultime (figure III.2). Le domaine de stabilité de la biotite étant recoupé par la courbe d'apparition de l'orthopyroxène (figure III.1), une distinction entre assemblages à biotite et assemblages à biotite + orthopyroxène doit être faite.

Parmi les cinq diagrammes, le graphique C de la figure III.2 où sont reportées les données obtenues à 1,0 GPa, est le plus instructif. Il montre que la déstabilisation progressive de la biotite débute avant l'apparition de l'orthopyroxène et se poursuit de façon continue lorsque ce dernier est présent.

A 0,5 et 0,8 GPa (diagrammes A et B), l'intervalle de température dans lequel coexistent la biotite et l'orthopyroxène est plus restreint (environ 50°C) et la proportion de biotite décroît très rapidement après l'apparition de l'orthopyroxène. Par ailleurs, à 0,5 GPa, la disparition de la biotite est soudaine et coïncide avec la disparition du grenat.

Les diagrammes D (P = 1,5 GPa) et E (P = 2,0 GPa) confirment l'observation faite à partir du graphique C : malgré l'absence d'orthopyroxène, la proportion de biotite décroît de façon continue jusqu'à sa disparition.

Figure III.2 : Evolution de la proportion de biotite (% pondéraux) en fonction de la température à cinq pressions.
Barres verticales : barres d'erreur.



En fonction des conditions de pression et de température, la nature des phases coexistant avec la biotite est variable et le comportement de la biotite avec l'augmentation de pression est plus complexe (figure III.3) :

A 800°C (diagramme A), entre 0,5 GPa et 2,1 GPa, la quantité de biotite décroît progressivement sans que l'apparition de la phengite puis du clinopyroxène n'aient de conséquence notable sur la tendance générale. Au-delà de 2,1 GPa, le plagioclase disparaît et la proportion de biotite chute. A 2,4 GPa, la biotite demeure présente mais en faible quantité (< 5 % en poids - estimation). Au-delà de cette pression, la biotite n'est plus stable.

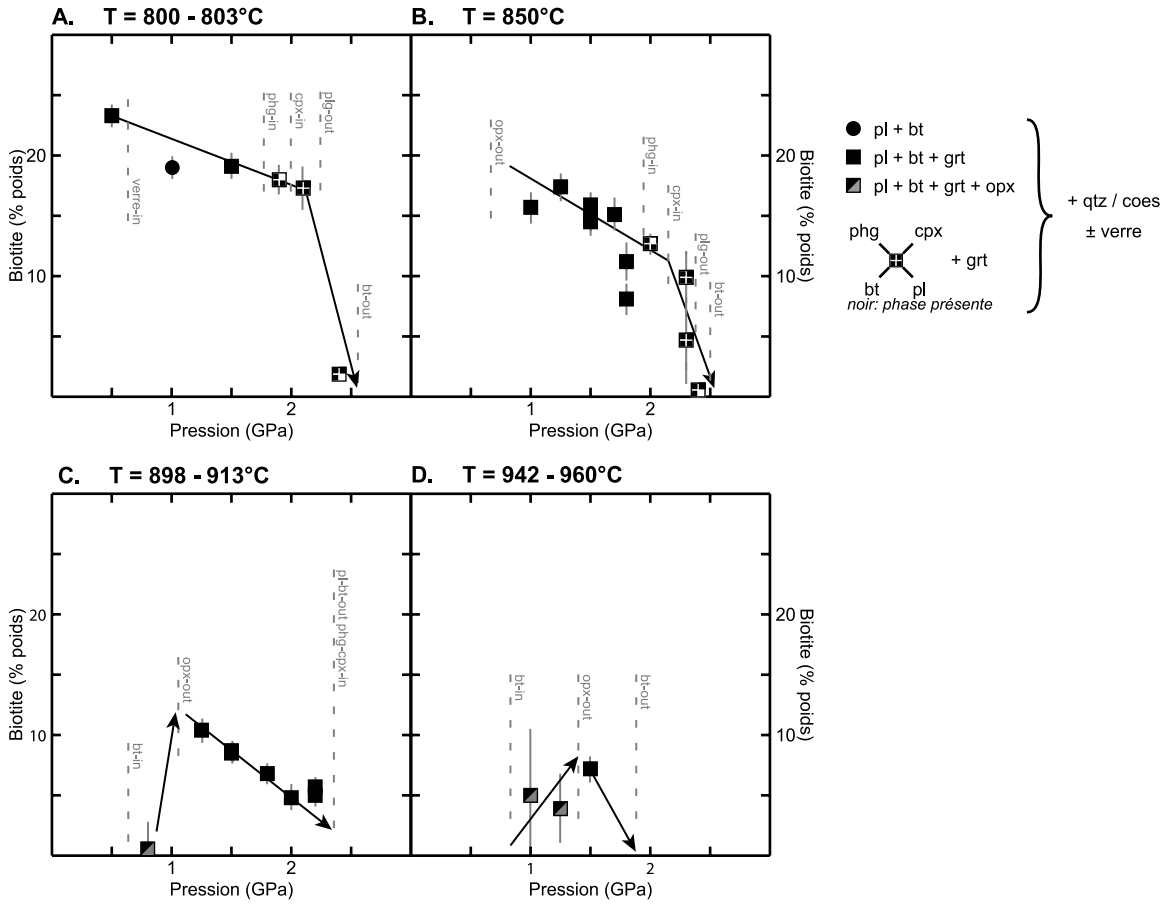
A 850°C (diagramme B), entre 1,0 GPa et 2,0 GPa, l'évolution est semblable mais avec une plus grande dispersion des points. Entre 2,0 GPa et 2,4 GPa, la phengite puis le clinopyroxène apparaissent et enfin le plagioclase disparaît. Dans cet intervalle de pression,

la proportion de biotite décroît très rapidement : à 2,4 GPa, la quantité de biotite est très faible; seuls quelques grains sont présents dans la charge.

A 900°C (diagramme C), la biotite est stable à partir de 0,7 GPa et coexiste avec de l'orthopyroxène jusqu'à environ 1,0 GPa. Dans cet intervalle de pression, la proportion de biotite augmente et atteint une valeur maximale lorsque l'orthopyroxène disparaît. Au-delà de 1,0 GPa, la quantité de biotite diminue régulièrement avec l'augmentation de pression jusqu'à sa disparition vers 2,3 GPa.

Pour des températures proches de 950°C (diagramme D), peu de données sont disponibles mais l'évolution de la proportion de biotite avec l'augmentation de pression n'est pas contradictoire avec celle décrite précédemment. La quantité de biotite, minéral qui apparaît à environ 0,9 GPa, augmente progressivement avec la pression tant qu'elle coexiste avec de l'orthopyroxène. Au-delà de la limite de stabilité de l'orthopyroxène, la proportion de biotite décroît de façon continue jusqu'à sa disparition à environ 1,9 GPa.

Figure III.3 : Evolution de la proportion de biotite (% pondéraux) en fonction de la pression à quatre températures.



Synthèse

Pour des pressions comprises en 0,5 GPa et 2,0 GPa, le début de la déstabilisation de la biotite coïncide avec le début de la fusion partielle. Au fur et à mesure que la température augmente, la proportion de biotite décroît de façon continue jusqu'à sa disparition. Pour des pressions inférieures à 1,0 GPa, l'apparition de l'orthopyroxène (puis du grenat) précipite la déstabilisation de la biotite.

Pour une température donnée, le comportement de la biotite dépend de la nature des phases qui coexistent avec elle. Lorsqu'elle coexiste avec de l'orthopyroxène (+ pl + grt + qtz + verre), l'augmentation de la pression favorise la cristallisation de la biotite. Si l'orthopyroxène n'est pas présent, l'accroissement de la pression provoque la déstabilisation continue de la biotite. Par ailleurs, pour des températures comprises entre 800 et 900°C, la proportion de biotite décroît très rapidement avec l'augmentation de la pression lorsque celle-ci coexiste avec du clinopyroxène et de la phengite (+ grt + qtz + verre) et lorsque le plagioclase disparaît.

L'observation directe des produits d'expériences souligne le caractère continu de la déstabilisation de la biotite. La série d'expériences réalisée à 1,5 GPa et à des températures comprises entre 750 et 1000°C montre clairement une diminution progressive de l'abondance de la biotite avec l'augmentation de la température (Planche III.1). La pression est aussi un paramètre de premier ordre : pour une température donnée, l'accroissement de la pression favorise la déstabilisation progressive de la biotite (Planche III.5, comparaison des images 19.A à 21.A).

III.1.2.2. Plagioclase

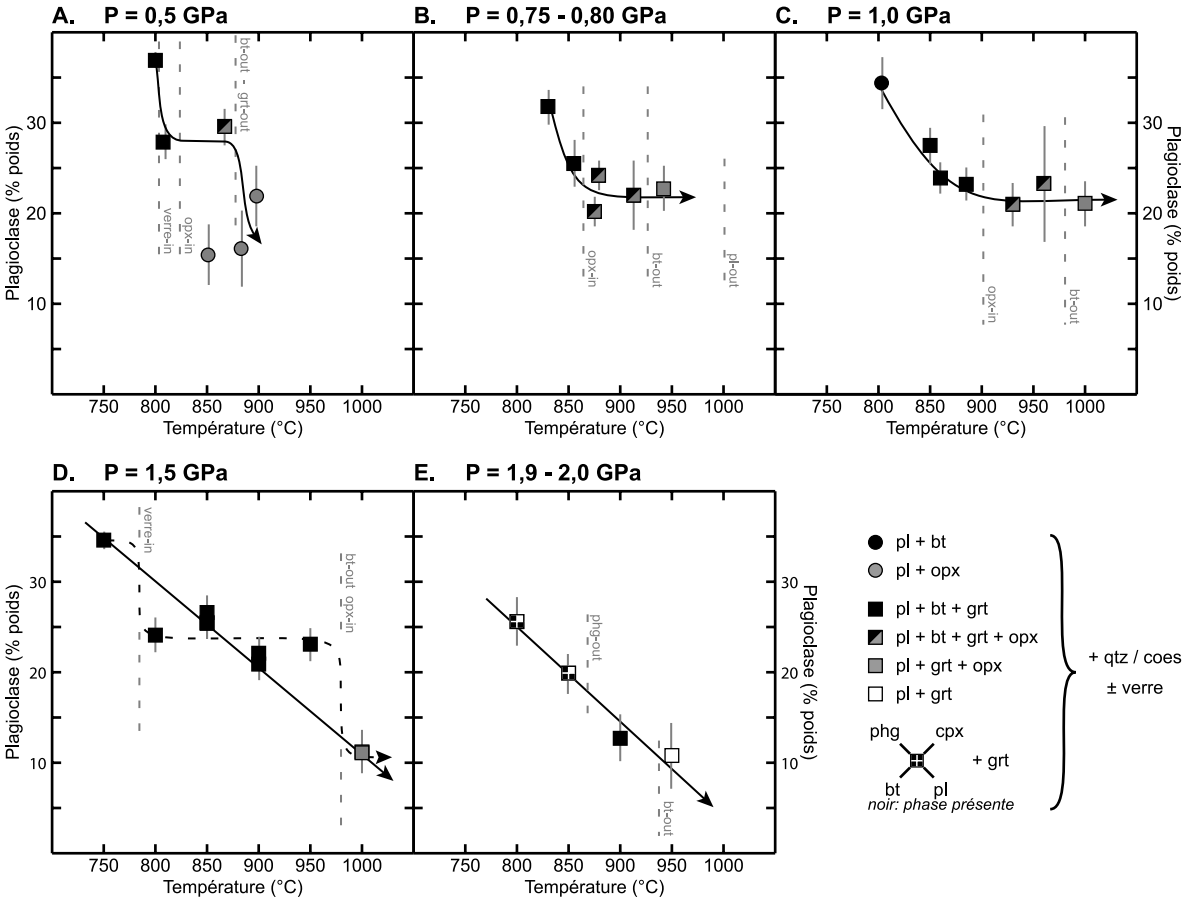
Les diagrammes regroupés dans les figures III.4 montrent l'évolution de la proportion de plagioclase en fonction de la température pour cinq pressions données.

A une pression de 0,5 GPa (diagramme A), son comportement n'est pas bien contraint. Cependant, il apparaît que le franchissement du solidus, entre 800 et 809°C, est marqué par une importante diminution de la quantité de plagioclase. A plus haute température, l'orthopyroxène apparaît et la proportion de plagioclase demeure stable malgré l'augmentation de la température jusqu'à la disparition de la biotite et du grenat. Au-delà de cette limite, la quantité de plagioclase diminue fortement.

A 0,8 GPa et 1,0 GPa (diagrammes B et C), l'évolution est similaire : la proportion de plagioclase décroît jusqu'à l'apparition de l'orthopyroxène puis atteint une valeur plateau. Pour ces deux pressions, la disparition de la biotite à haute température n'est pas marquée par un changement significatif de la quantité de plagioclase.

A 1,5 GPa (diagramme D), les données obtenues à 750, 850, 900 et 1000°C pourraient témoigner de la diminution continue de la proportion de plagioclase avec l'augmentation de température. Les résultats obtenus à 800 et 950°C ne sont pas en accord avec cette interprétation et semblent montrer que la proportion de plagioclase demeure constante entre 800 et 950°C. Cependant, les valeurs acquises à 0,8; 1,0 et 2,0 GPa (diagramme E) soulignent l'aspect continu de la déstabilisation du plagioclase tant que l'orthopyroxène n'est pas stable.

Figure III.4 : Evolution de la proportion de plagioclase (% pondéraux) en fonction de la température.



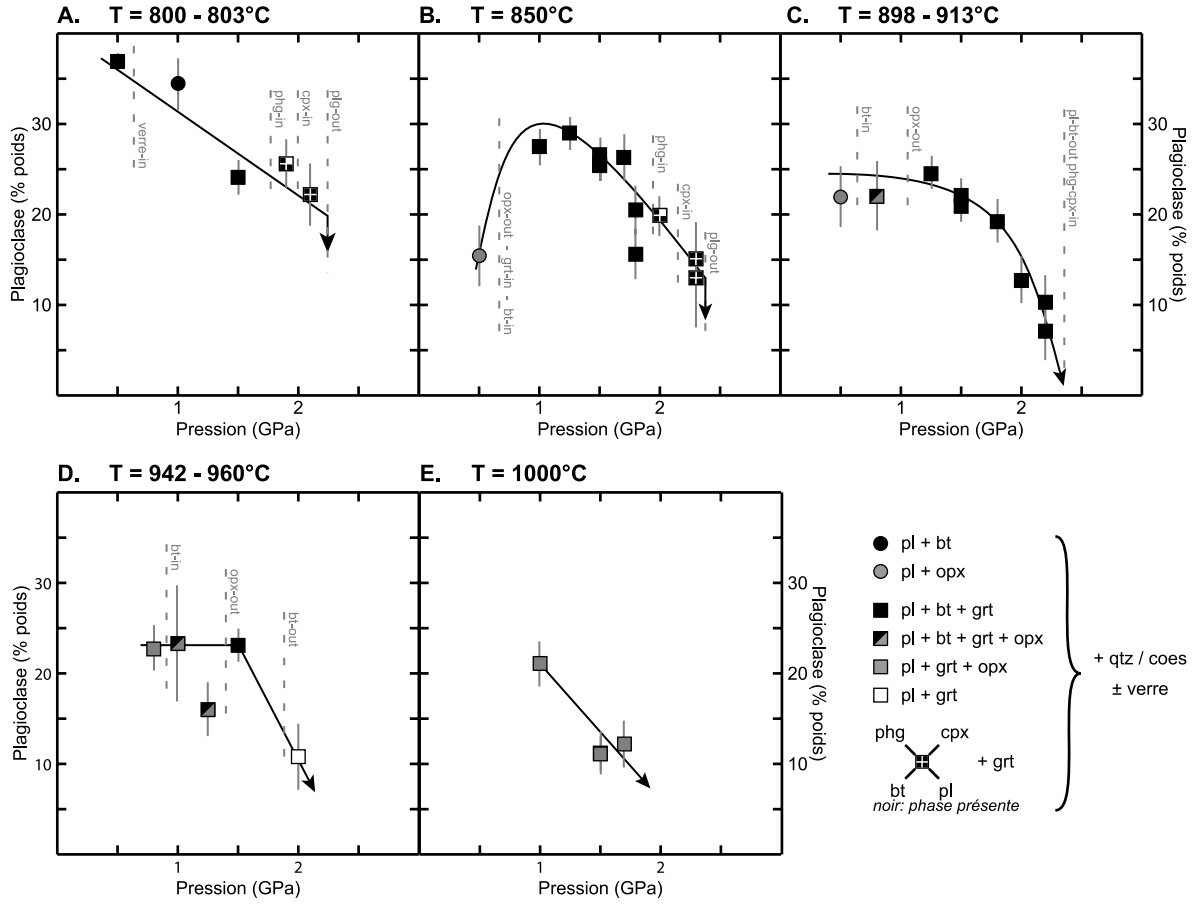
Les diagrammes de la figure III.5 illustrent les effets de l'augmentation de la pression à cinq températures données :

A 800°C (diagramme A), l'accroissement de la pression favorise la diminution progressive de la proportion de plagioclase sans que l'apparition de la phengite puis du clinopyroxène ne perturbe cette évolution. Malgré son abondance à 2,1 GPa, le plagioclase disparaît soudainement vers 2,3 GPa.

A 850°C (diagramme B), l'apparition de la biotite, du grenat puis la disparition de l'orthopyroxène sont marquées par une forte augmentation de la proportion de plagioclase.

Entre 1,0 GPa et 1,8 GPa, le plagioclase coexiste avec de la biotite, du grenat, un verre silicaté et du quartz. Dans cet intervalle de pression, la quantité de plagioclase décroît de façon continue. A plus haute pression, l'apparition de la phengite, puis du clinopyroxène ne modifie pas la tendance : la diminution de la proportion de plagioclase demeure continue au fur et à mesure de l'accroissement de la pression. Bien que sa proportion demeure significative à 2,3 GPa, le plagioclase disparaît promptement et n'est plus présent à 2,4 GPa.

Figure III.5 : Evolution de la proportion de plagioclase (% pondéraux) en fonction de la pression.



A 900°C (diagramme C) et 950°C (diagramme D), la quantité de plagioclase reste constante jusqu'à la disparition de l'orthopyroxène puis décroît avec l'augmentation de la pression.

A 1000°C (diagramme E), la biotite n'est jamais présente et le plagioclase coexiste avec de l'orthopyroxène, du grenat, du liquide silicaté et du quartz. Peu de données contraignent le comportement du plagioclase à cette température. Cependant, les données montrent globalement que l'augmentation de pression favorise la déstabilisation du plagioclase.

Synthèse

Lorsque le plagioclase coexiste avec de l'orthopyroxène (+ grt + qtz + verre ± bt) , la proportion demeure stable malgré l'augmentation de la température. Cependant, on note que la disparition du grenat et de la biotite engendre une diminution importante de la teneur en plagioclase. Dans les cas où l'orthopyroxène n'est pas stable, l'augmentation de la température favorise la déstabilisation continue du plagioclase.

Le comportement du plagioclase, à pression croissante, dépend lui aussi de la nature de phases coexistantes. Lorsque le plagioclase coexiste avec de l'orthopyroxène et du grenat (+ qtz + verre ± bt), sa quantité reste constante malgré l'augmentation de la pression. Dans les cas où l'orthopyroxène n'est pas stable, l'augmentation de la pression entraîne sa déstabilisation continue. Par ailleurs, les données montrent que pour des températures comprises entre 800 et 900°C, le plagioclase disparaît soudainement après l'apparition de la phengite et du clinopyroxène.

En raison du manque de contraste sur les images de charge, il est difficile d'apprécier l'évolution du mode du plagioclase. Seules les images 24.A et 25.A de la Planche III.6 attestent de la diminution de la quantité de plagioclase entre 1,5 GPa et 2,2 GPa à 900°C (assemblage : qtz + bt + pl + grt + qtz + verre).

III.1.2.3. Orthopyroxène

Pour cette composition, l'orthopyroxène est une phase stable à basse pression et haute température. Les diagrammes de la figure III. 6 présentent les variations de la proportion massique d'orthopyroxène en fonction de la température à trois pressions différentes.

A 0,5 GPa (diagramme A), la quantité d'orthopyroxène, phase qui apparaît vers 820°C, augmente rapidement avec la température jusqu'à la disparition de la biotite et du grenat puis demeure constante.

A 0,8 GPa (diagramme B) et 1,0 GPa (diagramme C), l'évolution est cohérente avec celle décrite précédemment : la quantité augmente jusqu'à la disparition de la biotite (grenat présent) puis reste stable.

L'évolution de la proportion d'orthopyroxène en fonction de la pression est présentée dans les diagrammes de la figure III.7.

A environ 900°C (diagramme A) et 950°C (diagramme B), la quantité d'orthopyroxène décroît de façon continue jusqu'à sa disparition. Cette évolution, particulièrement nette sur le diagramme B, semble être initiée par l'apparition de la biotite.

A 1000°C (diagramme C), l'assemblage minéralogique reste inchangé entre 1,0 et 1,7 GPa : l'orthopyroxène coexiste avec du plagioclase, du grenat, du quartz et du liquide

silicaté. Dans cet intervalle de température, malgré la monotonie de la paragenèse et l'absence de biotite, la proportion d'orthopyroxène décroît rapidement avec l'augmentation de pression.

Figure III.6 : Evolution de la proportion d'orthopyroxène (% pondéraux) en fonction de la température.

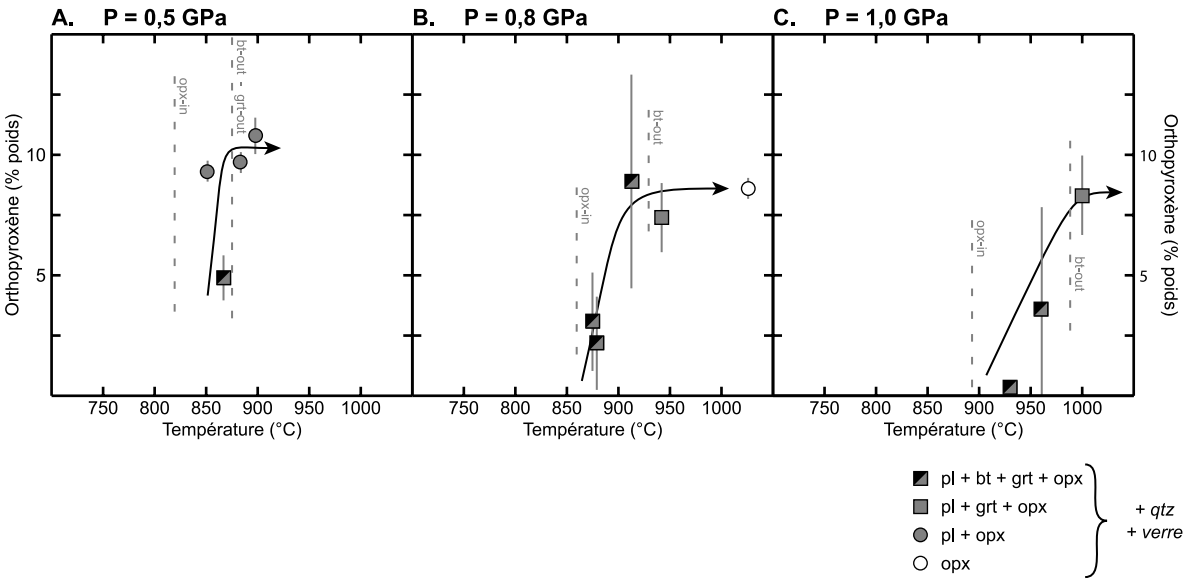
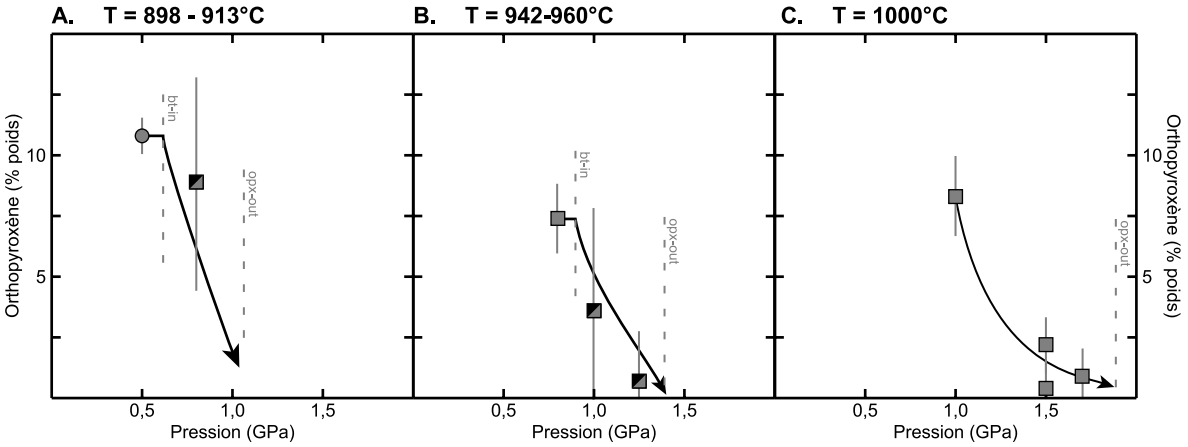


Figure III.7 : Evolution de la proportion d'orthopyroxène (% pondéraux) en fonction de la pression. (légende : voir figure III.6)



<u>Synthèse</u>

Tant que la biotite est stable, la proportion d'orthopyroxène croît progressivement avec l'augmentation de la température.

Lorsque l'orthopyroxène coexiste avec de la biotite et du grenat (+ pl + qtz + verre), sa proportion décroît progressivement avec l'augmentation de la pression, jusqu'à sa

disparition. A haute température (1000°C), malgré l'absence de la biotite (grenat stable), l'orthopyroxène se déstabilise progressivement avec l'augmentation de la pression.

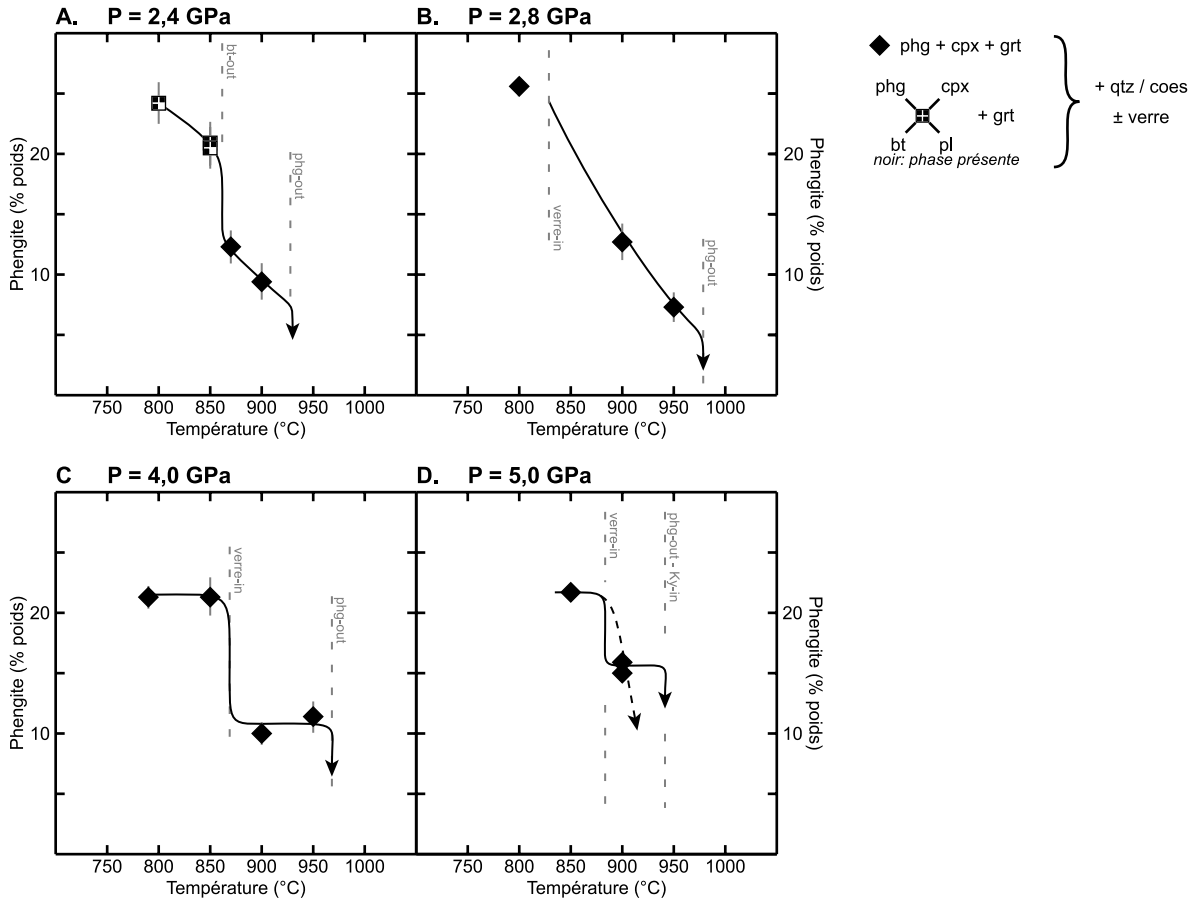
III.1.2.4. Phengite

Les quatre diagrammes de la figure III.8 présentent l'évolution de la proportion de phengite en fonction de la température à différentes pressions.

A 2,4 GPa (diagramme A), entre 800 et 920°C, la phengite coexiste toujours avec un liquide silicaté et sa proportion décroît avec l'augmentation de la température. Entre 800 et 860°C, les deux micas coexistent (biotite très peu abondante) et la proportion de phengite décroît légèrement jusqu'à la disparition de la biotite puis elle diminue fortement. Au-delà de cette limite, la quantité de phengite diminue rapidement et devient nulle vers 920°C.

A 2,8 GPa (diagramme B), une fois le solidus franchi (T ≈ 820°C), la phengite se déstabilise progressivement et disparaît rapidement vers 970°C.

Figure III.8 : Evolution de la proportion de phengite (% pondéraux) en fonction de la température.



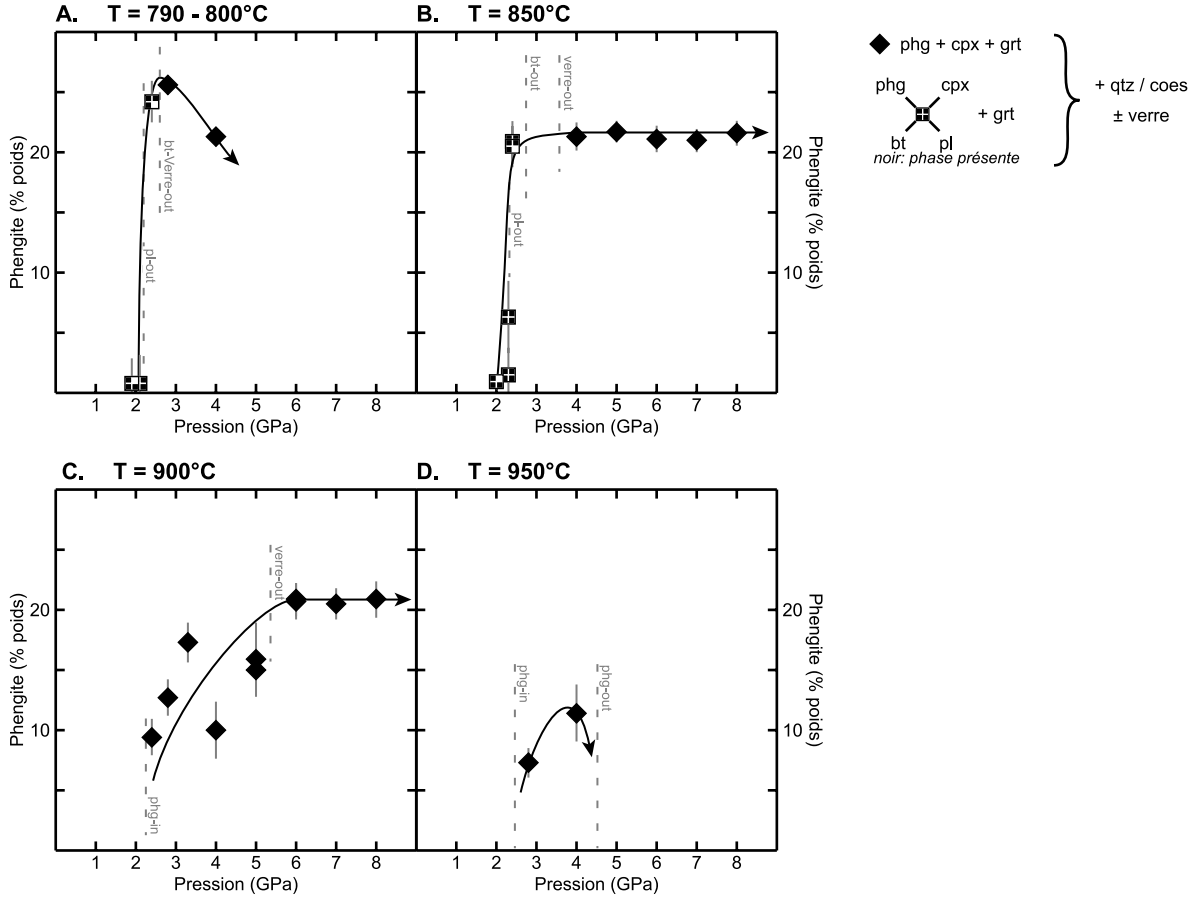
A 4,0 GPa (diagramme C), le début de la fusion partielle s'accompagne d'une diminution marquée de la proportion de phengite. Au-delà de cette limite et malgré l'augmentation de la température, la quantité demeure constante. Ainsi, la phengite encore abondante à 950°C disparaît soudainement entre 950°C et 1000°C.

A 5,0 GPa (diagramme D), la phengite coexiste avec le liquide silicaté dans un intervalle de température restreint : la fusion partielle débute vers 890°C et la phengite disparaît vers 940°C. Dans cet intervalle, le comportement de la phengite est peu contraint. Les données ne permettent pas d'établir si la déstabilisation du mica est progressive (comme à 2,8 GPa - diagramme B) ou discontinue (comme à 4,0 GPa - diagramme C).

Le comportement de la phengite en fonction de la pression est présenté dans les quatre graphiques de la figure III.9.

A 800°C (diagramme A), la phengite, qui apparaît vers 1,8 GPa, reste peu abondante tant qu'elle coexiste avec du plagioclase et de la biotite. Au-delà de 2,3 GPa, le plagioclase n'est plus présent et la quantité de phengite s'est fortement accrue. L'enrichissement se poursuit jusqu'à la disparition de la biotite et du liquide silicaté (P ≈ 2,5 GPa) puis la proportion de phengite décroît avec la pression.

Figure III.9 : Evolution de la proportion de phengite (% pondéraux) en fonction de la pression



A 850°C (diagramme B), dans un faible intervalle de pression, entre 2,0 et 2,4 GPa, le clinopyroxène apparaît, le plagioclase disparaît et la proportion de phengite augmente fortement. A plus haute pression, la biotite puis le liquide silicaté disparaissent et la proportion de phengite atteint alors un maximum puis demeure constante jusqu'à 8,0 GPa.

A 900°C (diagramme C), les domaines de stabilité des phases de basse pression (biotite et plagioclase) et de haute pression (phengite et clinopyroxène) ne se recouvrent pas : la phengite apparaît vers 2,3 GPa et ne coexiste ni avec de la biotite, ni avec du plagioclase. La seule phase potassique hydratée coexistante est le liquide silicaté qui demeure présent jusqu'à environ 5,2 GPa. Malgré la dispersion des points dans le graphique, les données montrent que dans cet intervalle de pression, la proportion de phengite augmente. A plus haute pression, le liquide est absent et la proportion de phengite ne varie plus avec l'augmentation de pression.

A 950°C (diagramme D), la phengite est stable à partir de 2,6 GPa puis disparaît vers 4,5 GPa. Dans cet intervalle de pression, la proportion de phengite suit une évolution en cloche : elle augmente puis décroît et disparaît rapidement.

Synthèse

Pour des pressions comprises entre 2,4 et 5,0 GPa, l'accroissement de la température favorise la déstabilisation de la phengite lorsque celle-ci coexiste avec un liquide silicaté (+ cpx + grt + qtz/coes). En fonction de la pression considérée, la quantité de phengite varie progressivement (ex : à 2,8 GPa) ou alors montre une évolution en "marche d'escalier" (ex : à 4 GPa). Ainsi, la disparition de la biotite ou le début de la fusion partielle sont marquées par des diminutions importantes de la proportion de phengite. Pour l'ensemble des pressions considérées, la phengite disparaît soudainement à haute température.

Entre 800 et 850°C, dans un faible intervalle de pression, la phengite apparaît puis le plagioclase disparaît et la quantité de phengite augmente fortement. A plus haute pression, pour des températures comprises entre 800 et 900°C, l'accroissement de la pression favorise la cristallisation progressive de la phengite jusqu'à la disparition du liquide silicaté (sauf à 950°C). Au-delà de cette pression, la proportion de phengite demeure constante.

III.1.2.5. Clinopyroxène

L'évolution de la proportion de clinopyroxène en fonction de la température est présentée dans les quatre diagrammes de la figure III.10.

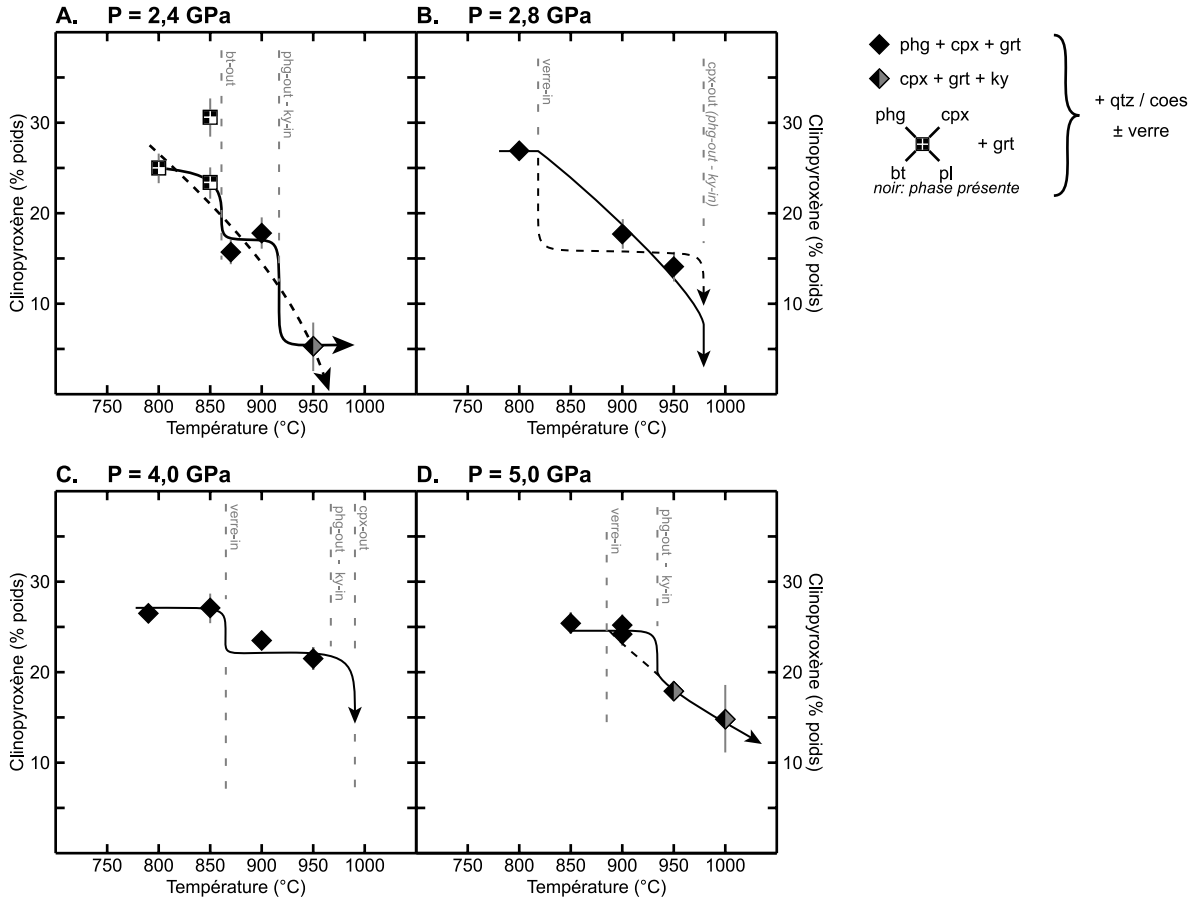
A 2,4 GPa (diagramme A), l'accroissement de la température favorise la déstabilisation du clinopyroxène. Tout comme pour la phengite, on note que cette déstabilisation suit une évolution en marche d'escalier : la disparition de la biotite vers 860°C

puis celle de la phengite vers 920°C sont marquées par de fortes diminutions de la proportion de clinopyroxène.

A 2,8 GPa (diagramme B), la tendance générale est la même : la proportion de clinopyroxène tend à diminuer avec la température. Cependant, le caractère continu ou discontinu de la déstabilisation du clinopyroxène n'est pas contraint. Le clinopyroxène, encore abondant à 950°C, disparaît brusquement vers 980°C.

A 4,0 GPa (diagramme C), le début de la fusion partielle s'accompagne d'une faible diminution de la proportion de clinopyroxène. Au-delà de cette limite et malgré l'augmentation de la température, la quantité d'omphacite demeure constante. Ainsi, le clinopyroxène est encore très abondant à 950°C et il disparaît soudainement vers 990°C.

Figure III.10 : Evolution de la proportion de clinopyroxène (% pondéraux) en fonction de la température.



A 5,0 GPa (diagrammes D), la proportion de clinopyroxène décroît avec l'augmentation de la température mais le caractère continu ou discontinu de cette déstabilisation n'est pas marqué. Plusieurs observations doivent être soulignées. Tout d'abord, le début de la fusion partielle vers 880°C n'entraîne ni la cristallisation ni la déstabilisation du clinopyroxène. Ensuite, entre 900 et 950°C, la proportion d'omphacite

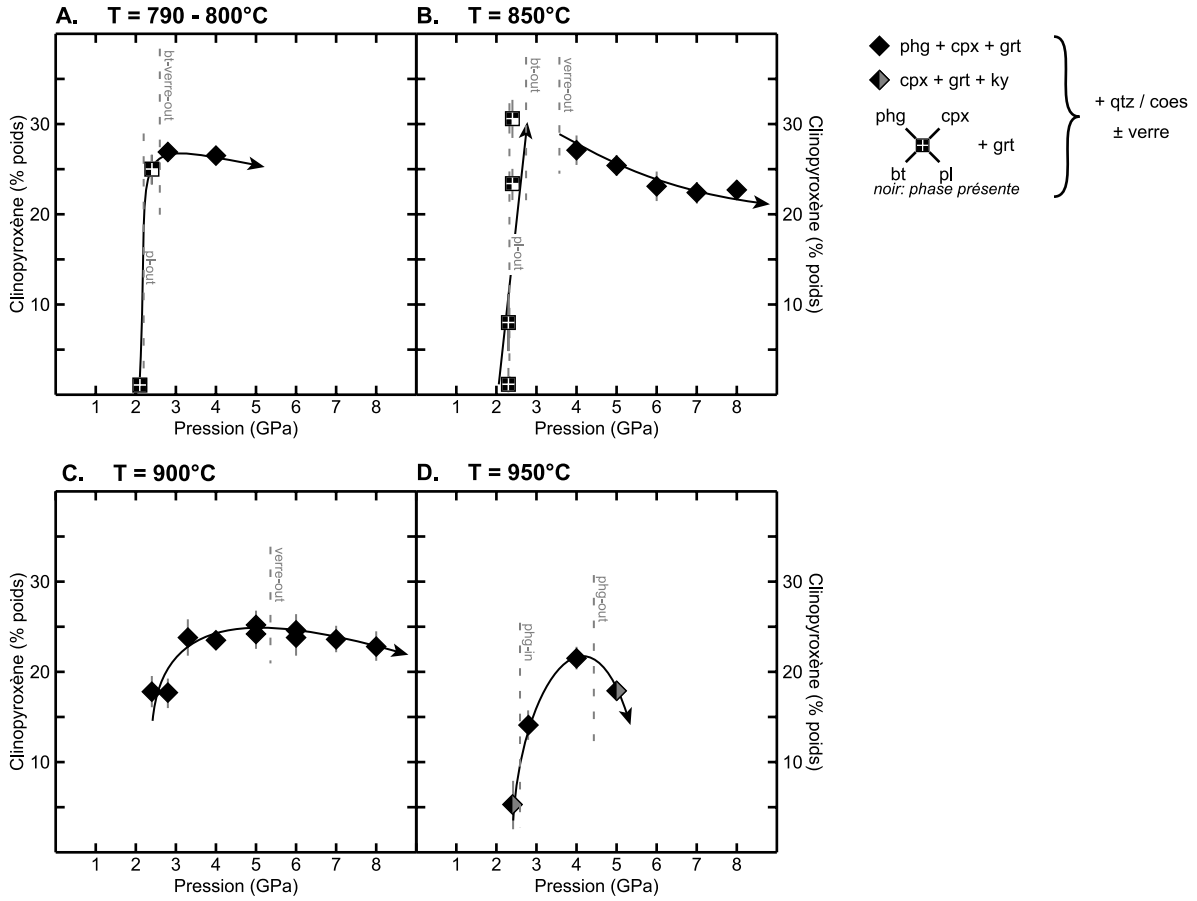
décroît de façon significative. La diminution peut être associée soit à la disparition de la phengite (évolution en marche d'escalier) soit à une réaction de fusion partielle continue (diminution progressive). Enfin, les données obtenues à 950 et 1000°C montrent que la déstabilisation du clinopyroxène se poursuit au-delà de la limite de stabilité de la phengite.

Les variations de proportion de clinopyroxène en fonction de la pression sont illustrées par les quatre graphiques de la figure III.11.

A 800°C (diagramme A), le clinopyroxène apparaît à 2,0 GPa et sa proportion massique augmente rapidement jusqu'à la disparition du plagioclase. A plus haute pression, la biotite et le liquide silicaté disparaissent et la quantité de clinopyroxène atteint un maximum puis demeure constant jusqu'à 4,0 GPa.

A 850°C (diagramme B), dans un intervalle de pression très faible, entre 2,2 et 2,4 GPa, le clinopyroxène apparaît puis le plagioclase disparaît et la proportion d'omphacite augmente fortement. A plus haute pression, la biotite puis le liquide silicaté disparaissent : la proportion de clinopyroxène atteint un maximum puis décroît progressivement entre 4,0 et 8,0 GPa.

Figure III.11 : Evolution de la proportion de clinopyroxène (% pondéraux) en fonction de la pression.



A 900°C (diagramme C), le clinopyroxène, apparu vers 2,3 GPa, est déjà très abondant à 2,4 GPa. Sa fraction massique continue de croître jusqu'à 3,3 GPa et demeure constante jusqu'à 5,0 GPa. A plus haute pression, les variations des proportions sont comprises dans les barres d'erreur. Cependant, on devine une légère diminution de la quantité de clinopyroxène jusqu'à 8,0 GPa.

A 950°C (diagramme D) et entre 2,4 et 5,0 GPa, phengite et disthène coexistent à tour de rôle avec le clinopyroxène : les associations cpx + ky; cpx + phg puis cpx + ky (+ grt + qtz/coes + verre) se succèdent avec l'augmentation de pression. Dans cet intervalle, la courbe d'évolution du clinopyroxène est en forme de cloche : sa proportion augmente jusqu'à la disparition de la phengite, puis décroît.

Synthèse

Le comportement du clinopyroxène est en de nombreux points similaire à celui de la phengite. Pour des pressions comprises entre 2,4 et 5,0 GPa, sa proportion décroît avec l'augmentation de la température lorsque celui-ci coexiste avec un liquide silicaté (± phg + grt + coes/qtz) mais le caractère continu ou discontinu de la déstabilisation du clinopyroxène n'est pas clairement défini. Les franchissements de limites de stabilité (disparition de la biotite, début de fusion partielle, disparition de la phengite et apparition du disthène) sont marqués par une diminution plus ou moins forte de la proportion de clinopyroxène. A haute température, la disparition du clinopyroxène est rapide : à une température proche de sa limite de stabilité, le clinopyroxène demeure abondant puis il disparaît soudainement.

Entre 800 et 850°C, dans un intervalle de pression très restreint, le clinopyroxène apparaît puis le plagioclase disparaît et la proportion de clinopyroxène augmente fortement.

Pour des pressions supérieures à 2,4 GPa, l'accroissement de la pression favorise la cristallisation progressive du clinopyroxène jusqu'à la disparition du liquide silicaté (sauf à 950°C). Au-delà de cette limite, la proportion de clinopyroxène décroît avec l'augmentation de la pression.

III.1.2.6. Grenat

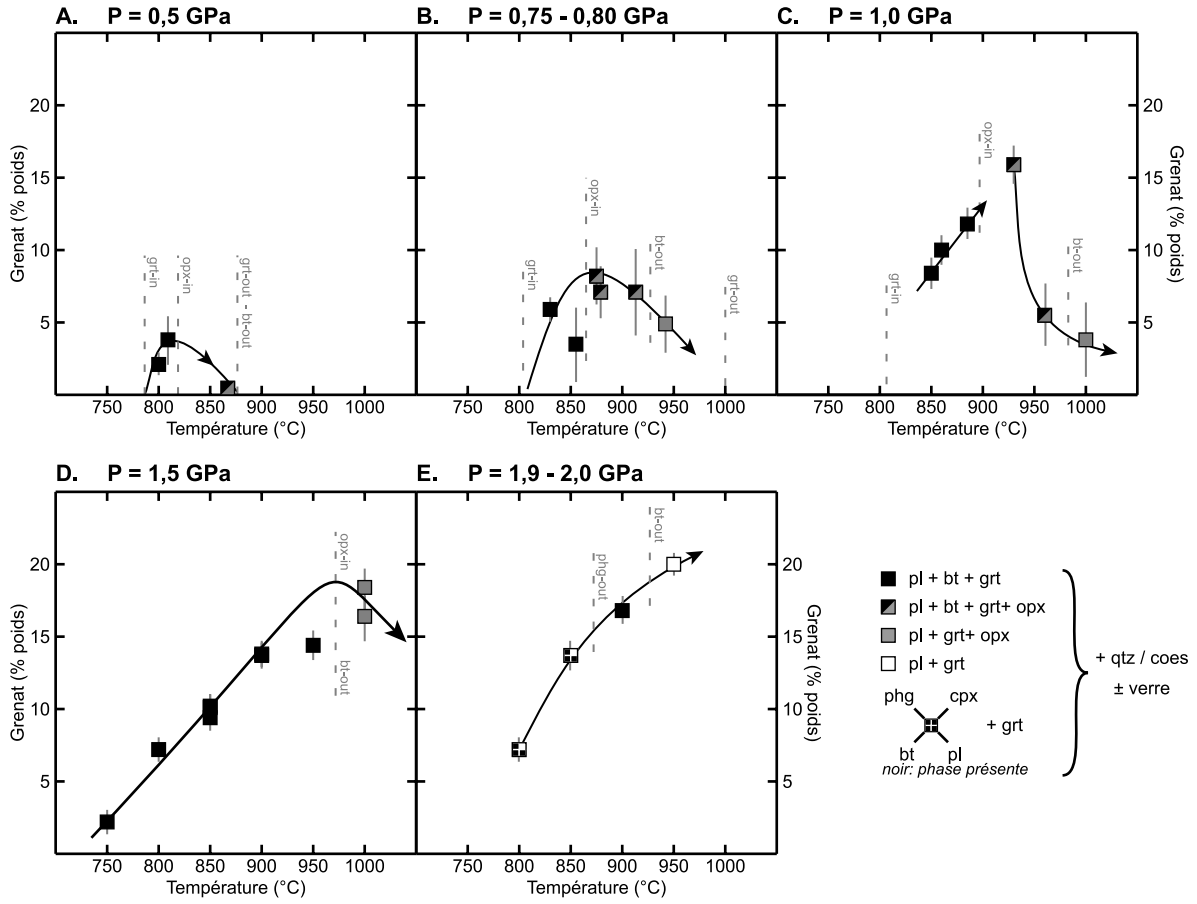
L'évolution de la proportion de grenat en fonction de la température est présentée dans les neuf diagrammes de la figure III.12.

Les cinq premiers diagrammes (A à E) présentent les données acquises entre 0,5 GPa et 2,0 GPa. Dans cet intervalle de pression, le grenat coexiste avec des phases de basse pression (pl ± bt ± opx + qtz ± verre) :

Pour des pressions comprises entre 0,5 et 1,5 GPa (diagrammes A à D), la quantité de grenat augmente progressivement avec la température jusqu'à l'apparition de

l'orthopyroxène puis décroît. Les données acquises à 2,0 GPa (diagrammes E) montrent aussi que la roche s'enrichit en grenat avec la température sans que la disparition de la biotite ne perturbe cette tendance.

Figure III.12 - diagrammes A à E : Evolution de la proportion de grenat (% pondéraux) en fonction de la température.



Au-delà de 2,4 GPa, (diagramme F à H), le grenat coexiste avec des phases de haute pression (cpx + phg + qtz/coes ± verre).

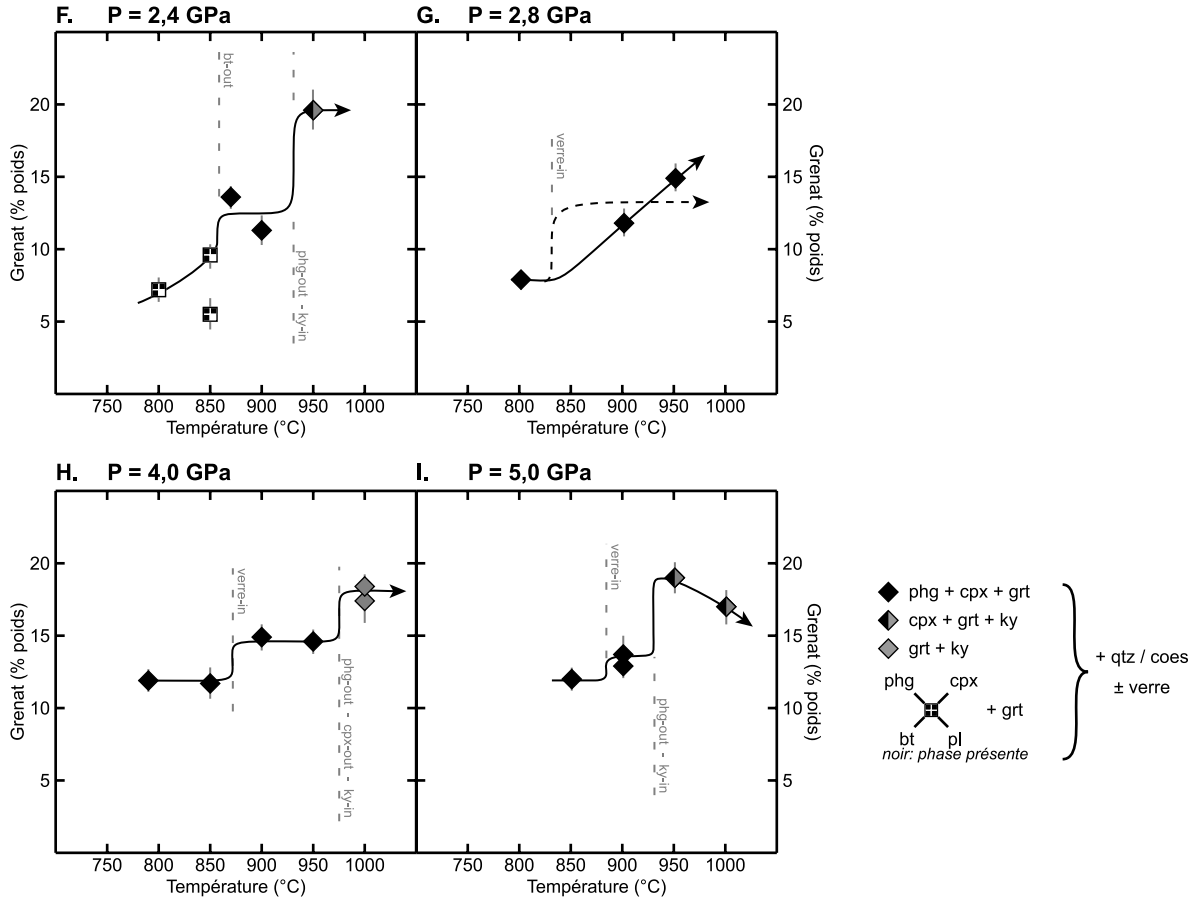
A 2,4 GPa (diagramme F), malgré la dispersion des points, l'enrichissement en grenat avec l'augmentation de température est clairement visible. La série d'images de la planche III.2 illustre bien cette évolution et souligne une progression en "marche d'escalier" : entre 800 et 850°C (images 7.A et 8.A), l'assemblage minéralogique demeure inchangé (bt + phg + cpx + grt + qtz + verre) et la proportion de grenat augmente légèrement. A plus haute température, entre 850°C et 870°C (images 8.A et 9.A), la biotite disparaît et le mode du grenat croît de façon marquée. Ensuite, la proportion de grenat évolue peu (image 10.A - 900°C) jusqu'à la disparition de la phengite et l'apparition du disthène. A 950°C (images 11.A), la phengite n'est plus présente et le disthène coexiste avec le grenat (+ cpx + qtz + verre) dont la proportion s'est fortement accrue.

Dans le diagramme G (P = 2,8 GPa), la tendance générale est encore nette : la proportion de grenat augmente avec la température.

A 4,0 (diagramme H), la proportion de grenat évolue en marche d'escalier : le début de la fusion partielle est marqué par un enrichissement en grenat puis un second saut à lieu lorsque la phengite et le clinopyroxène disparaissent et que le disthène apparaît.

A 5,0 GPa (diagramme I), malgré le début de la fusion partielle (T ≈ 880°C), la proportion de grenat n'augmente que très légèrement entre 850 et 900°C puis augmente fortement entre 900 et 950°C. Dans cet intervalle de température, la phengite disparaît et le disthène apparaît (T ≈ 940°C). Par analogie avec les observations établies ci-dessus (4,0 GPa), ce changement d'assemblage minéralogique peut-être associé à ce brusque enrichissement (évolution en marche d'escalier). A plus haute température, la quantité de grenat décroît légèrement jusqu'à 1000°C.

Figure III.12 - (suite) diagrammes F à H : Evolution de la proportion de grenat (% pondéraux) en fonction de la température.



Le comportement du grenat en fonction de la pression est présenté dans les cinq graphiques de la figure III.13 :

A 800, 850 et 900°C (diagrammes A, B et C), l'augmentation de la pression favorise la production de grenat jusqu'à la disparition du plagioclase (entre 2,3 et 2,4 GPa) qui est marquée par une brusque diminution de la proportion de grenat. Au-delà de la limite de stabilité du plagioclase, la proportion de grenat augmente à nouveau avec la pression.

Pour des températures proches de 950°C (diagramme D), malgré l'apparition et la disparition de diverses phases entre 0,8 GPa et 2,4 GPa, la proportion de grenat augmente de façon continue avec la pression jusqu'à l'apparition de la phengite et la disparition du disthène (entre 2,4 et 2,8 GPa). Cette discontinuité minéralogique est marquée par une diminution soudaine de la quantité de grenat. A plus haute pression, entre 4,0 et 5,0 GPa, la phengite disparaît et le disthène réapparaît : une évolution inverse se produit et la quantité de grenat augmente. Dans l'intervalle de pression compris entre 2,8 et 4,0 GPa, le comportement du grenat est insuffisamment contraint.

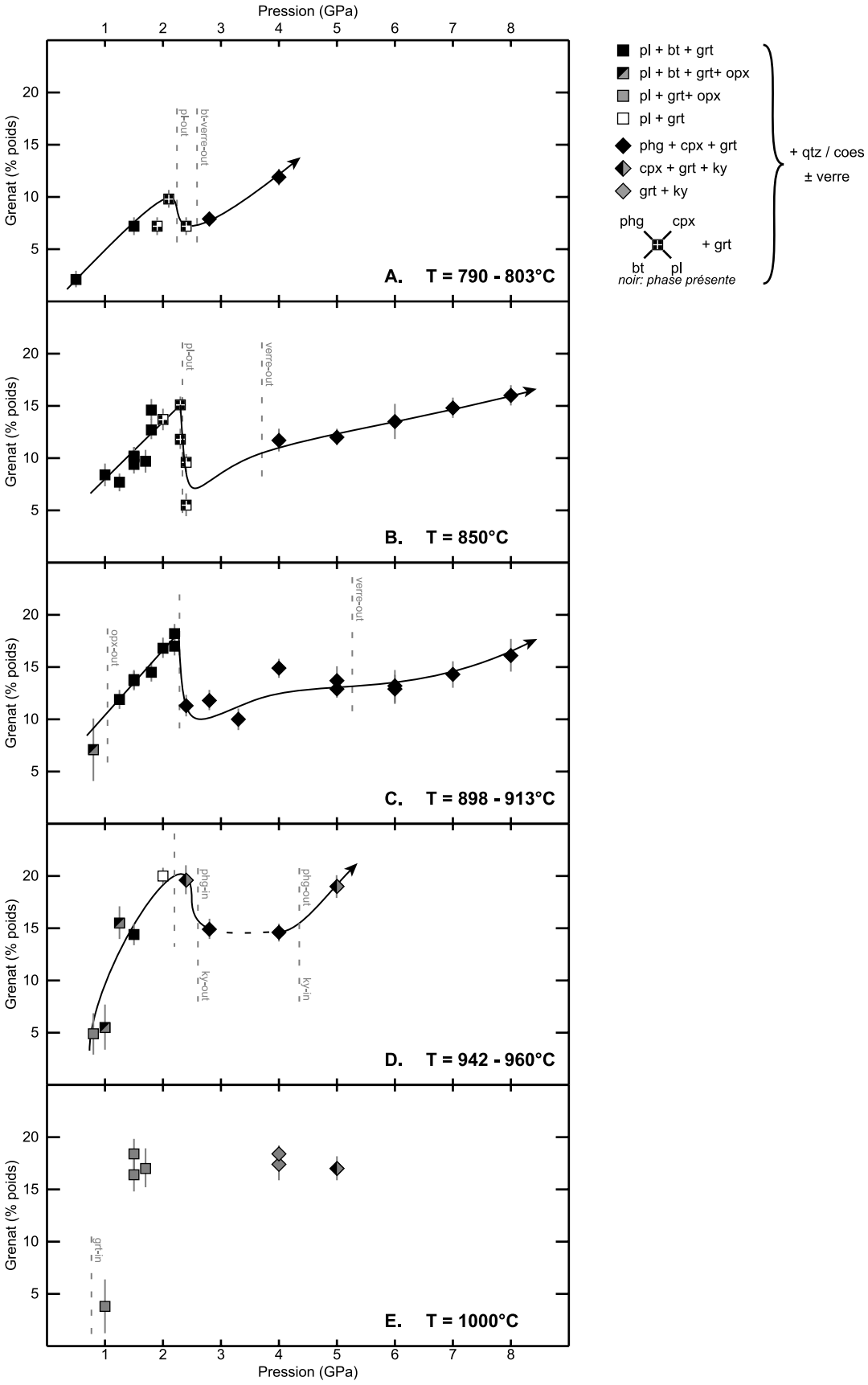
A 1000°C (diagramme E), le grenat apparaît à une pression proche de 1,0 GPa et sa proportion augmente rapidement avec la pression jusqu'à 1,5 GPa. A plus haute pression, les données fragmentaires ne permettent pas de définir précisément l'évolution de la proportion massique de grenat. Cependant, la proportion de grenat reste élevée.

Synthèse

Pour l'ensemble des pressions considérées, l'augmentation de la température favorise généralement la production de grenat. Cet enrichissement est particulièrement visible sur l'ensemble des images regroupées dans les planches III.1 à III.3. Cependant, lorsqu'il coexiste avec de l'orthopyroxène (± bt + pl + qtz + liq), l'augmentation de la température engendre une déstabilisation du grenat (planche III.1 image 6.A). Par ailleurs, pour des pressions comprises entre 0,5 et 2,3 GPa (assemblages de basse pression à pl ± bt ± opx + qtz + liq / ± *phg* ± *cpx mineurs*), les variations sont progressives. A partir de 2,4 GPa (assemblages de haute pression à phg + cpx + grt + qtz/coes ± bt ± liq), l'enrichissement en grenat suit dans l'ensemble une évolution en marche d'escalier contrôlée par les limites de stabilité d'autres phases (début de la fusion partielle; disparition de la biotite; disparition de la phengite et apparition du disthène).

L'évolution du grenat en fonction de la pression est plus complexe. Entre 800 et 1000°C, tant que grenat et plagioclase coexistent, la proportion de grenat croît de façon continue avec l'augmentation de pression. Pour des températures comprises entre 800 et 900°C, la disparition du plagioclase (entre 2,3 et 2,4 GPa) est marquée par une brusque diminution de la quantité de grenat. A 950°C, cette diminution survient à plus haute pression lorsque la

Figure III.13 : Evolution de la proportion de grenat (% pondéraux) en fonction de la pression.



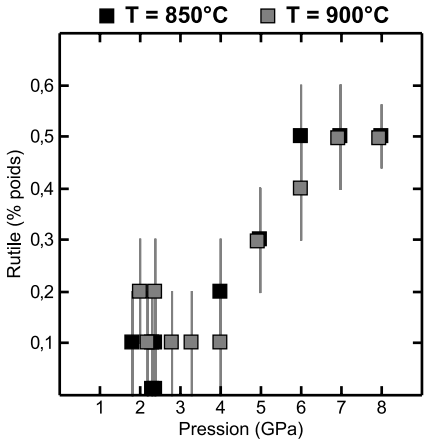
phengite apparaît. Au-delà de 2,4 GPa, l'accroissement de la pression entraîne une augmentation de la proportion de grenat et le franchissement du solidus n'a pas d'effet notable sur cette évolution.

Les variations de proportion sont souvent visibles sur les images de charges regroupées dans les planches III.1 à III.6 (voir commentaires de chaque planche).

III.1.2.7. Rutile

Le rutile est une phase accessoire omniprésente au-delà de 1,5 GPa. Pour des pressions inférieures à 4,0 GPa, la proportion massique de rutile demeure comprise entre 0,1 et 0,3 ± 0,1 % en poids et aucune variation en fonction de la température ou de la pression n'est observable. Entre 4,0 et 8,0 GPa et pour des températures comprises entre 850 et 900°C, la quantité de rutile augmente et atteint 0,5 ± 0,1 % en poids (figure III.14). Le rutile est la seule phase accessoire pour laquelle nous avons identifié de telles variations d'abondance dans l'espace pression température.

Figure III.14 : Evolution de la proportion de rutile (% pondéraux) en fonction de la pression.



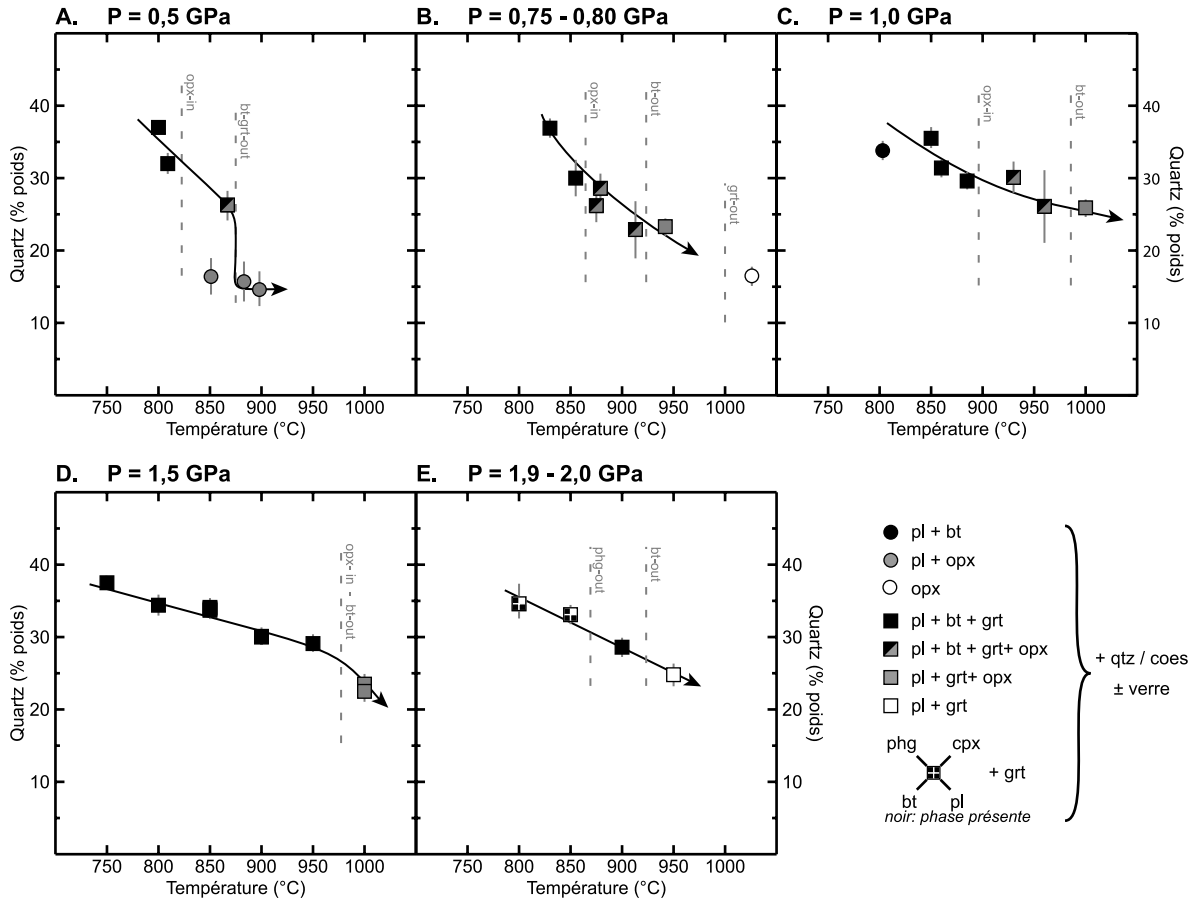
III.1.2.8. Polymorphes de la silice (quartz et coésite)

Les neuf diagrammes de la figure III.15 illustrent la progression de la proportion massique des polymorphes de la silice (quartz/coésite) en fonction de la température à différentes pressions.

Pour des pressions comprises entre 0,5 et 2,0 GPa (diagrammes A à E), le quartz coexiste avec des phases de basse pression (pl, bt, opx). Dans cet intervalle, le quartz décroît progressivement lorsque que la température augmente sans que l'apparition de l'orthopyroxène et la disparition de la biotite n'aient d'effet notable. Par ailleurs, entre 0,5 et

0,8 GPa (diagrammes A et B) la disparition du grenat à haute température (ronds gris et blancs) est marquée par une forte diminution de la quantité de quartz.

Figure III.15 - diagramme A à E : Evolution de la proportion de quartz/coésite (% pondéraux) en fonction de la température.



A partir de 2,4 GPa, les phases typiques de haute pression sont stables (phg, cpx, ky) et le plagioclase n'est jamais présent. L'ensemble des données recueillies montre que l'accroissement de la température provoque la déstabilisation du quartz/coésite :

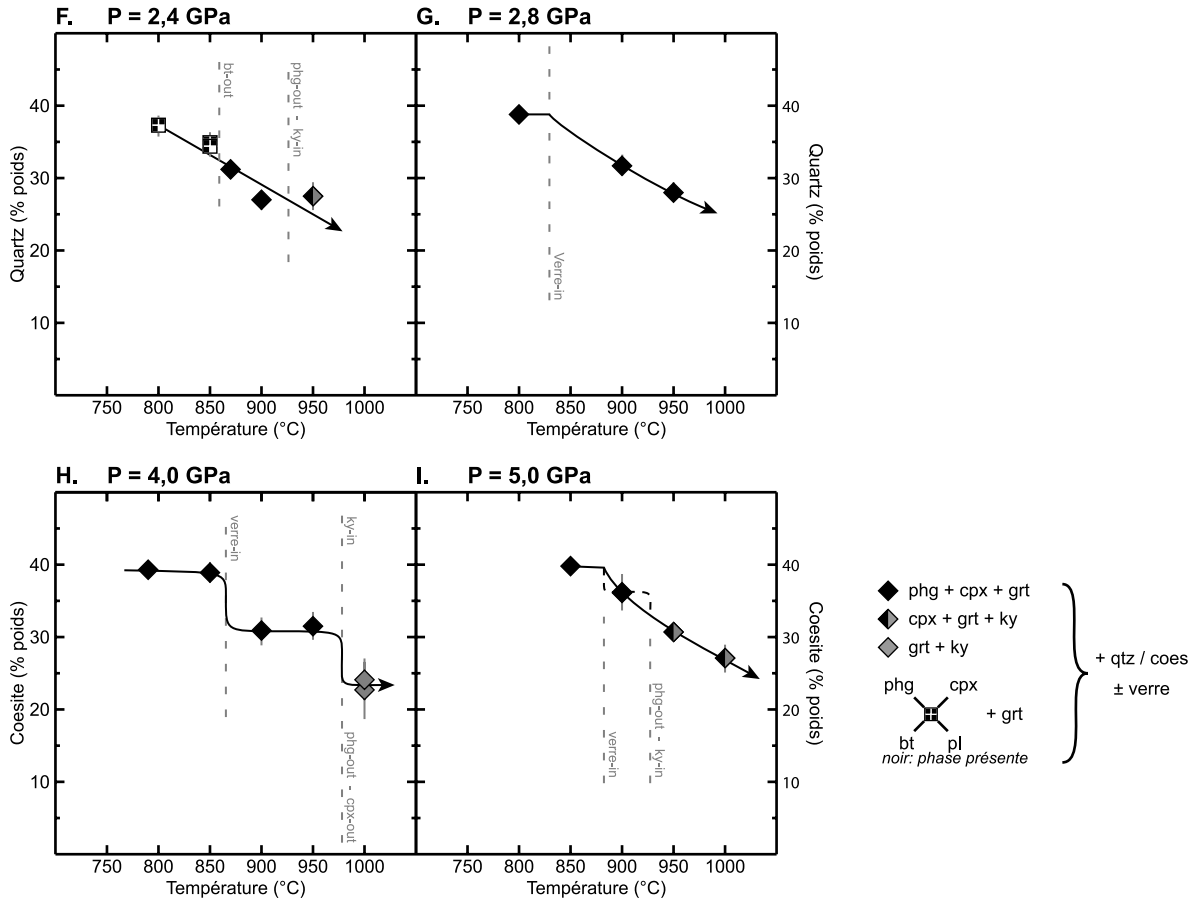
A 2,4 GPa (diagramme F), contrairement aux autres phases (phg, cpx, grt, liq), le quartz n'est pas sensible à la disparition de la biotite puis de la phengite et sa proportion massique diminue de façon continue jusqu'à 950°C. Cette diminution progressive est aussi notée à 2,8 GPa (diagramme G).

A 4 GPa (diagramme H), la quantité de coésite décroît nettement lorsque le verre apparaît puis reste constante tant que le clinopyroxène et la phengite sont stables. A plus haute température, la disparition de ces deux phases et l'apparition du disthène sont marquées par une brusque diminution de la quantité de coésite.

A 5,0 GPa (diagramme I), sans pouvoir établir le caractère progressif ou discontinu de l'évolution, on note, là encore, que la proportion de coésite décroît lorsque la température

augmente. Par ailleurs, au-delà de 930°C environ, la phengite n'est plus stable et la déstabilisation continue de la coésite se poursuit.

Figure III.15 - (suite) diagramme F à I : Evolution de la proportion de quartz/coésite (% pondéraux) en fonction de la température.

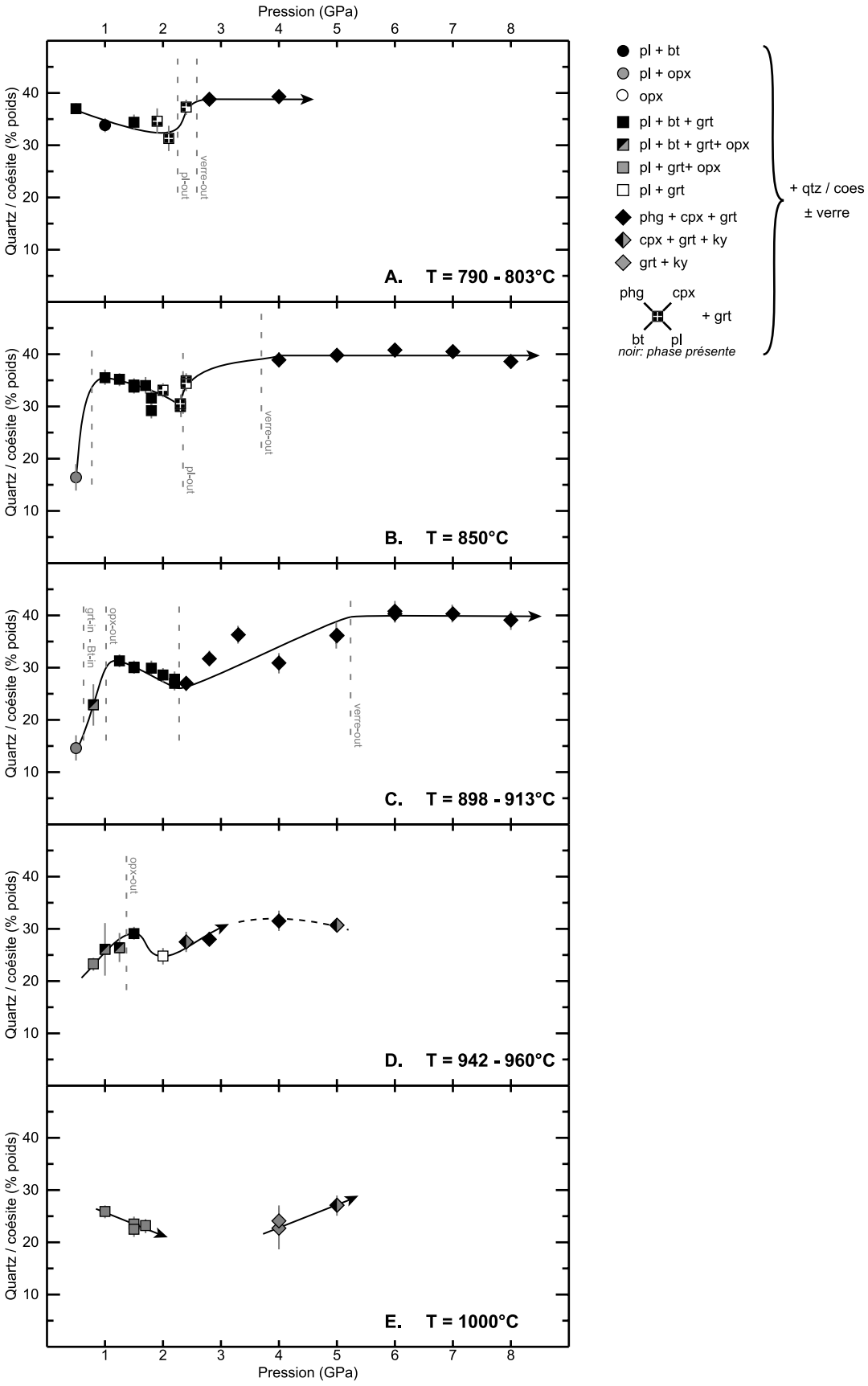


L'évolution de la proportion massique du quartz / coésite en fonction de la pression est présentée dans les cinq graphiques de la figure III.16 :

A 800°C (diagramme A), sans que l'apparition du clinopyroxène puis de la phengite n'aient d'effet notable, on note que la quantité de quartz décroît progressivement jusqu'à la disparition du plagioclase qui est marquée par un enrichissement en quartz. Au-delà de cette limite, la proportion de quartz augmente légèrement jusqu'à la disparition du liquide silicaté puis elle reste constante.

A 850°C (diagramme B), entre 0,5 et 1,0 GPa, l'apparition de la biotite et du grenat ainsi que la disparition de l'orthopyroxène s'accompagnent d'une importante augmentation de la proportion de quartz. A plus haute pression, l'abondance du quartz décroît progressivement jusqu'à la disparition du plagioclase. Au-delà de cette limite, la proportion de quartz croît jusqu'à la disparition du verre puis demeure constante jusqu'à 8,0 GPa.

Figure III.16 : Evolution de la proportion de quartz/coésite (% pondéraux) en fonction de la pression.



A 900°C (diagramme C), l'évolution est similaire à celle décrite à 850°C. Cependant, la transition entre l'assemblage de basse pression (à biotite et plagioclase) et l'assemblage de haute pression (à phengite et clinopyroxène) n'est pas marquée par une augmentation de la teneur en quartz comme observé à 800 et 850°C.

Pour des températures proches de 950°C (diagramme D), on note, là encore, que l'apparition de la biotite puis la disparition de l'orthopyroxène s'accompagnent d'un enrichissement en quartz. Au-delà de la limite de stabilité de l'orthopyroxène, la proportion de quartz décroît avec la pression. Pour des pressions comprises entre 2,4 GPa et 5,0 GPa, le quartz puis la coésite coexistent avec des phases de haute pression (cpx ± phg ± ky + verre). Dans cet intervalle, les proportions augmentent puis diminuent suivant les apparitions et disparitions successives de la phengite et du disthène.

A 1000°C (diagramme E), les données disponibles sont trop fragmentaires pour décrire avec précision l'évolution du quartz en fonction de la pression.

III.1.2.9. Verre silicaté

Les neuf diagrammes de la figure III.17 présentent l'évolution de la proportion de verre en fonction de la température à différentes pressions :

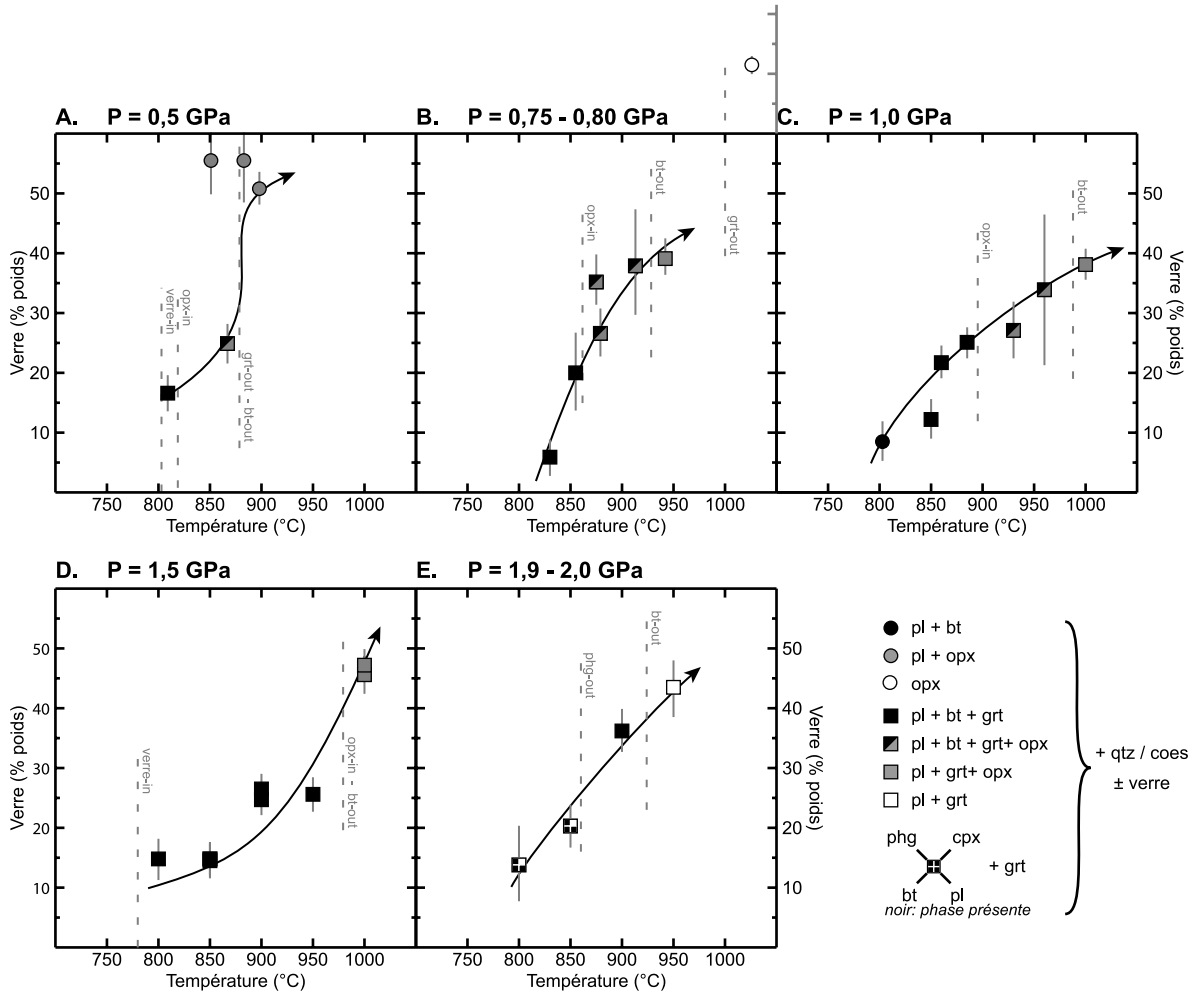
Entre 0,5 et 2,0 GPa (diagrammes A à E), le liquide silicaté coexiste avec les phases de basse pression (pl ± bt ± opx ± grt + qtz). Dans cet intervalle de pression, l'accroissement de la température favorise l'augmentation de la proportion de liquide silicaté et l'ensemble des données souligne l'aspect continu de cet enrichissement : l'apparition de l'orthopyroxène et la disparition de la biotite n'ont pas d'effet notable. Cependant, pour des pressions comprises entre 0,5 et 0,8 GPa (diagrammes A et B) la disparition du grenat (biotite absente - ronds gris ou blancs) est marquée par une brusque augmentation du taux de fusion.

A plus haute pression, entre 2,4 et 5,0 GPa, le liquide silicaté coexiste avec des paragenèses de haute pression (grt ± phg ± cpx ± ky + qtz/coes) et l'accroissement de la température entraîne là aussi une augmentation du taux de fusion (diagrammes F à I) :

A 2,4 GPa (diagramme F), entre 800 et 850°C, le liquide silicaté coexiste avec de la biotite - peu abondante - et de la phengite (+ cpx + grt + qtz). Dans cet intervalle de température, le taux de fusion augmente faiblement jusqu'à la disparition de la biotite puis croît fortement alors que la quantité de phengite diminue. A plus haute température, la proportion de liquide augmente jusqu'à la disparition de la phengite.

A 2,8 GPa (diagramme G), la fusion partielle débute vers 820°C. Le liquide silicaté coexiste avec de la phengite (+cpx + grt + qtz) jusqu'à 950°C, au moins, et le taux de fusion augmente progressivement.

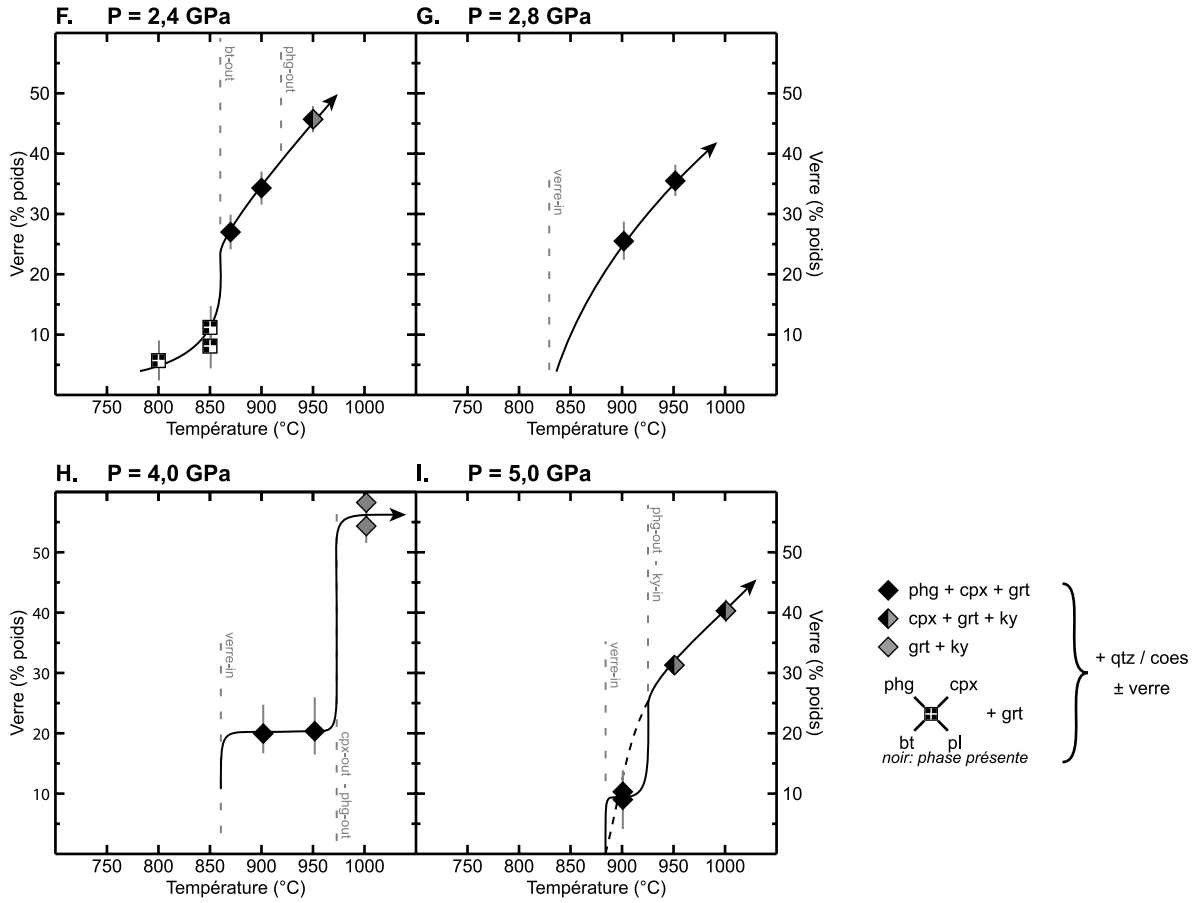
Figure III.17 - diagramme A à E : Evolution de la proportion de liquide silicaté (% pondéraux) en fonction de la température.



A 4,0 GPa (diagramme H), le début de la fusion partielle vers 860°C est associé à une rapide augmentation de la proportion de liquide silicaté. A plus haute température, celle-ci demeure constante tant que le liquide coexiste avec le clinopyroxène et la phengite. La disparition de ces deux phases et l'apparition du disthène vers 970°C sont marquées par un brusque accroissement de la quantité de verre.

A 5,0 GPa (diagramme I), la fusion partielle débute vers 890°C et la proportion de liquide augmente très rapidement car l'intervalle de température dans lequel coexistent la phengite et le verre est restreint (planche III.3). Le caractère progressif ou discontinu de cet enrichissement ne peut être établi. Cependant, par analogie avec les observations faites à 4,0 GPa, on peut faire l'hypothèse d'une évolution en marche d'escalier. Au-delà de 930°C, le liquide silicaté coexiste avec du grenat, de la coésite, du clinopyroxène et du disthène et sa proportion continue d'augmenter avec la température malgré l'absence de phengite.

Figure III.17 - (suite) diagramme F à I : Evolution de la proportion de liquide silicaté (% pondéraux) en fonction de la température.



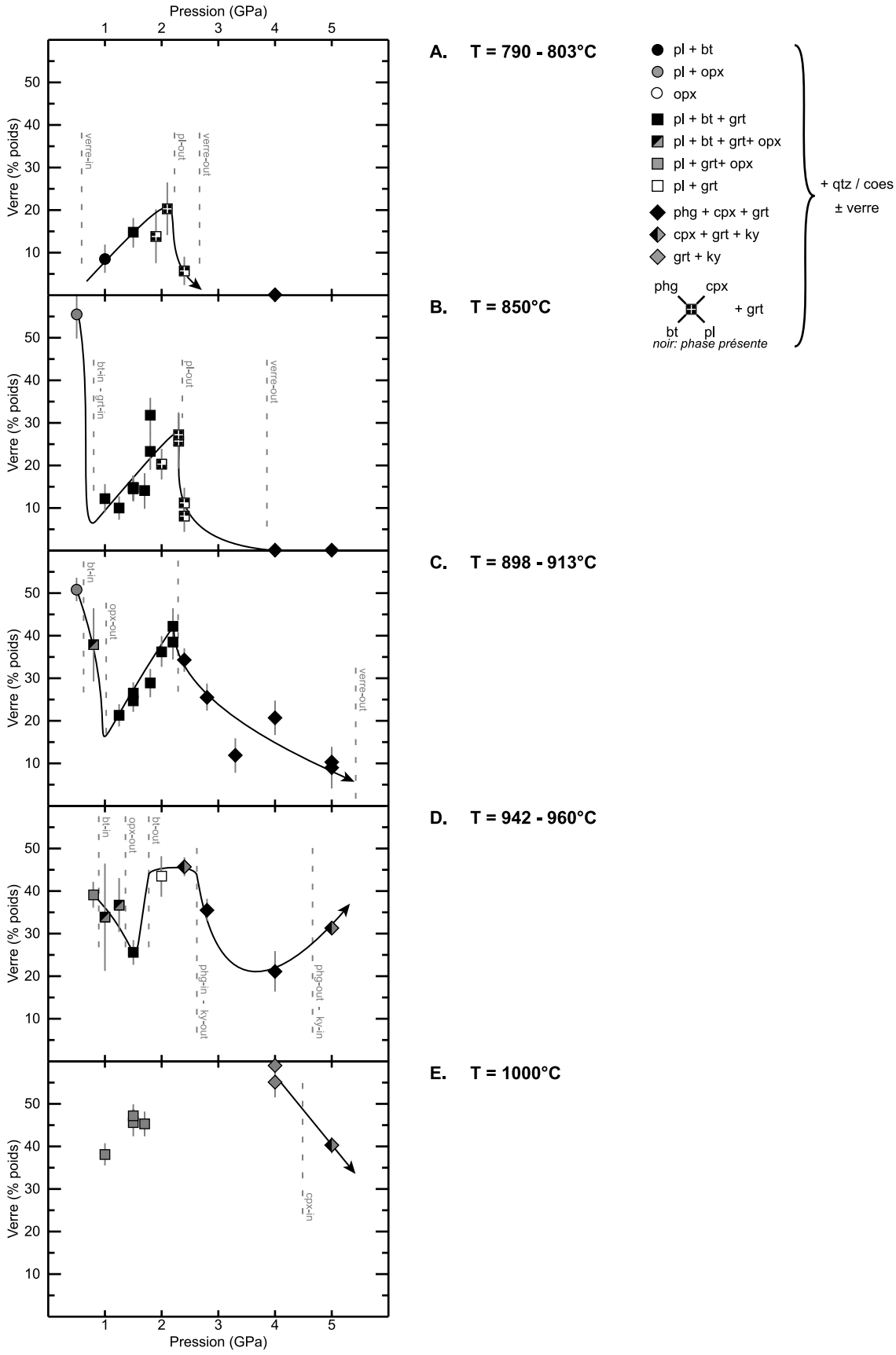
Autant l'évolution de la proportion de liquide silicaté en fonction de la température est prévisible, autant l'influence de la pression sur le taux de fusion est mal connue. Un effort tout particulier est porté dans ce sens et l'évolution de la proportion de liquide silicaté en fonction de la pression à différentes températures est présentée dans les graphiques de la figure III.18 :

A 800°C (diagramme A), la quantité de verre augmente progressivement avec la pression jusqu'à la disparition du plagioclase puis décroît fortement.

A 850°C (diagramme B), la disparition de l'orthopyroxène et l'apparition du grenat et de la biotite sont marquées par une forte diminution de la proportion de verre. Ensuite le taux de fusion croît de façon continue avec la pression jusqu'à la disparition du plagioclase. A ce niveau, la proportion de verre diminue fortement et soudainement. Les apparitions de la phengite (2,0 GPa) puis du clinopyroxène (2,3 GPa) n'ont pas d'effet notable sur cette évolution.

A 900°C (diagramme C), l'évolution est similaire : l'apparition de la biotite et du grenat puis la disparition de l'orthopyroxène sont marquées par une diminution importante de la

Figure III.18 : Evolution de la proportion de liquide silicaté (% pondéraux) en fonction de la pression.



proportion de liquide. Au-delà de la limite de stabilité de l'orthopyroxène, le taux de fusion augmente progressivement avec la pression jusqu'à la disparition de la biotite et du plagioclase. A partir de 2,4 GPa, le verre coexiste avec l'assemblage minéralogique de haute pression (phg + cpx + grt + coes). La transition entre l'assemblage de basse pression et de haute pression est marquée par une légère diminution de la proportion de verre (images 21B et 22B de la planche III.6). Enfin, entre 2,4 GPa et environ 5,5 GPa, le taux de fusion diminue progressivement avec la pression jusqu'à la disparition du verre.

A 950°C (diagramme D), au fur et à mesure que la pression augmente, la biotite apparaît puis l'orthopyroxène disparaît et la proportion de verre décroît. Au-delà de 1,0 GPa, le taux de fusion augmente avec la pression jusqu'à la disparition de la biotite. Entre 1,8 GPa et 2,5 GPa, aucun minéral hydraté n'est stable et la proportion de verre demeure constante. Au-delà de 2,5 GPa et jusqu'à environ 4,5 GPa, le liquide coexiste avec la phengite. Dans cet intervalle de pression, bien que l'assemblage minéralogique reste inchangé (phg + cpx + grt + coes), le taux de fusion décroît puis augmente de nouveau jusqu'à la disparition de la phengite et l'apparition du disthène.

A 1000°C (diagramme E), les données disponibles ne sont pas suffisantes pour décrire convenablement l'évolution du taux de fusion en fonction de la pression. On notera cependant, qu'entre 4,0 et 5,0 GPa, l'apparition du clinopyroxène s'accompagne d'une diminution de la quantité de liquide silicaté dans l'échantillon.

Synthèse

Pour l'ensemble des pressions considérées, et comme attendu, l'augmentation de la température favorise la fusion partielle. Entre 0,5 et 2,0 GPa, les assemblages minéralogiques contiennent des phases de basse pression (bt, pl, opx) et la fraction de liquide silicaté augmente avec la température de façon continue (voir planche III.1). A partir de 2,4 GPa, les phases de haute pression sont stables (phg, cpx, grt, qtz/coes, $\pm$ *bt*) et la fusion partielle suit pour l'essentiel une évolution en marche d'escalier contrôlée par l'apparition ou la disparition de phases (début de la fusion partielle; disparition de la biotite; disparition de la phengite et apparition du disthène).

Suivant la nature des phases qui coexistent avec le liquide silicaté, l'augmentation de la pression favorise soit un accroissement soit une diminution du taux de fusion. Pour des températures comprises entre 800 et 950°C, lorsque orthopyroxène, grenat et biotite (+ pl + qtz) coexistent, la proportion de verre décroît jusqu'à la disparition de l'orthopyroxène. Au-delà de cette limite, le taux de fusion augmente de façon continue jusqu'à la disparition du plagioclase (planche III.5 - images 19.B à 21.B; planche III.6 - images 24.B et 25.B). Pour des températures inférieures à 900°C, la disparition du plagioclase est marquée par une

diminution de la proportion de verre (planche III.5 - images 21.B et 22.B; planche III.6 - images 25.B et 26.B). A partir de 2,4 GPa, lorsque clinopyroxène, phengite, grenat et coésite coexistent avec le liquide, le taux de fusion décroît avec la pression (sauf à 950°C).

III.2. La pélite (échantillon CO)

Lors de l'étude sur la fusion sans fluide des roches pélitiques, Vielzeuf et Holloway (1988) ont réalisé 19 expériences à partir de l'échantillon CO. La gamme des températures couverte par cette étude est large et s'étend au-delà de 1000°C. Ainsi les cinq expériences réalisées entre 1050°C et 1250°C ne sont pas discutées en détail dans notre travail mais elles sont reportées dans le tableau regroupant les résultats expérimentaux (tableau III.3). Les quatorze autres expériences ont été complétées par une nouvelle série de 28 expériences. Parmi cet ensemble figurent cinq expériences qui ont échoué (notées à la fin du tableau III.3). L'une d'elles a été refaite et les quatre autres (série conduite à 4,0 GPa) sont tirées d'un travail publié par Schmidt, Vielzeuf et Auzanneau (2004). Enfin, quatre parmi les nouvelles expériences montrent des signes de déshydratation de la charge. Ce point sera abordé plus en détail dans les paragraphes suivants.
Les paramètres et les résultats de chaque expérience sont regroupés dans le tableau III.3 et la figure III.19. L'espace pression-température couvert par nos 38 expériences est vaste : les pressions sont comprises entre 0,7 et 8,0 GPa et les températures se répartissent entre 750 et 1000°C. Cependant entre 2,0 et 3,5 GPa, une seule expérience a été réalisée et cette zone demeure inexplorée. Malgré ces lacunes, les variations d'assemblage minéralogique en fonction des conditions expérimentales permettent de localiser de façon plus ou moins précise, dans l'espace pression-température, les courbes d'apparition et de disparition des principales phases (figure III.19). Les neuf principales phases identifiées dans les charges sont le quartz / la coésite, la biotite, le plagioclase, le feldspath alcalin, le grenat, la phengite, le clinopyroxène, le disthène / la sillimanite et le liquide silicaté. Ces phases ainsi que certains minéraux accessoires sont présentés dans les paragraphes suivants.

Les résultats expérimentaux sont aussi illustrés par quatre planches regroupant des images de charges (liste donnée dans le tableau III.4). Afin de suivre les changements d'assemblage minéralogique et l'évolution des proportions modales des différentes phases en fonction des conditions de pression et de température, les planches d'images représentent des coupes à pression (1,5 et 5,0 GPa) ou à température (900°C) constantes.
Pour de nombreuses charges (P = [0,7-1,8 GPa] - T = [750-850°C] ; P = 2,4 GPa - T = 900°C), le verre n'a pas pu être analysé et le bilan de masse n'a pas été calculé. Une

Tableau III.3 : Résultats expérimentaux de l'échantillon C.O.

Abréviations :
M.O. : mode opératoire; PC½ : piston cylindre ½" pouce; PC¾ : piston cylindre ¾" de pouce; ME : multi-enclumes; t : durée de l'expérience en heure.
bt : biotite; **carb** : carbonate; **cpx** : clinopyroxène; **grt** : grenat; **f.alc** : feldspath alcalin; **ky** : disthène; **phg** : phengite; **pl** : plagioclase; **qtz** : quartz; **rt** : rutile; **sill** : sillimanite

Autres phases accessoires présentes dans toutes les charges (P = 1,5 à 8,0 GPa) : monazite, apatite, sulfure de fer, zircon, scheelite.

Références	P (GPa)	T (°C)	t (h)	M.O.	Assemblage	Commentaires
PC27	0,70	850	168	PC ½	qtz, sill, pl, bt, grt, verre	
PC24	0,70	875	168	PC ½	qtz, sill, pl, grt, verre	
PC21	1,00	750	168	PC ½	qtz, ky, pl, bt, grt, verre	
PC04	1,00	800	168	PC ½	qtz, ky, pl, bt, grt, verre	
PC05	1,00	830	144	PC ½	qtz, ky, pl, bt, grt, verre	
PC11	1,00	850	168	PC ½	qtz, ky, sill, pl, bt, grt, verre	
PC18	1,00	862	144	PC ½	qtz, sill, pl, grt, verre	
PC17	1,00	875	132	PC ½	qtz, sill, pl, grt, verre	
PC20	1,00	887	120	PC ½	qtz, sill, pl, grt, verre	Vielzeuf et Holloway (1988)
PC03	1,00	900	96	PC ½	qtz, sill, grt, verre, (pl)	
PC02	1,00	950	24	PC ½	qtz, sill, grt, verre	
PC06	1,00	1000	24	PC ½	qtz, sill, grt, verre	
PC07	1,00	1050	24	PC ½	qtz, sill, grt, verre	
PC08	1,00	1100	2	PC ½	qtz, grt, sp, verre	Expériences non prises en considération dans la présente étude
PC09	1,00	1150	30 min	PC ½	qtz, sill, sp, verre	
PC10	1,00	1200	20 min	PC ½	sill, verre, (qtz)	
PC01	1,00	1250	30 min	PC ½	verre	
PC16	1,20	950	15	PC ½	qtz, ky, grt, verre, (sill)	
PC15	1,20	975	14	PC ½	qtz, ky, grt, verre, (sill)	
PC2-2003-3	1,50	750	341	PC ¾	qtz, ky, pl, bt, phg, grt	Phases non analysées
PC2-2002-26	1,50	800	211	PC ¾	qtz, ky, pl, bt, phg, grt, verre	Bilan de masse non calculé
PC2-2002-24	1,50	850	430	PC ¾	qtz, ky, pl, bt, grt, verre	Idem
PC2-2003-4	1,50	850	456	PC ¾	qtz, ky, pl, bt, grt, verre	Idem
PC2-2002-23	1,50	900	335	PC ¾	qtz, ky, pl, f.alc, grt, verre	Présence de plagioclase : pertes en H_2O
PC2-2002-28	1,50	950	115	PC ¾	qtz, ky, grt, verre	
PC2-2003-1	1,50	1000	64	PC ¾	qtz, ky, pl, grt, verre	Réapparition du pl : pertes en H_2O
PC3-2003-4	1,65	875	256	PC ½	qtz, ky, grt, verre	
PC3-2003-7	1,65	925	206	PC ½	qtz, ky, pl, f.alc, grt, verre	Réapparition du pl : pertes en H_2O
PC3-2002-1	1,80	850	351	PC ½	qtz, ky, pl, f.alc, bt, phg, grt, verre	Bilan de masse non calculé
PC3-2002-4	1,80	850	215	PC ½	qtz, ky, f.alc, bt, grt, verre	Idem
PC3-2002-5	1,80	900	265	PC ½	qtz, ky, f.alc, pl, grt, verre	Réapparition du pl : pertes en H_2O
PC3-2002-6	2,40	900	207	PC ½	qtz, ky, cpx, phg, grt, verre	Bilan de masse non calculé
ME36	4,00	790	141	ME	coes, ky, cpx, phg, grt, (rt)	
ME35	4,00	850	96	ME	coes, ky, cpx, phg, grt, (rt)	expériences réalisées dans le cadre du travail
ME32	4,00	900	60	ME	coes, ky, cpx, phg, grt, verre, (rt)	publié par Schmidt, Vielzeuf et Auzanneau (2004)
ME40	4,00	950	122	ME	coes, ky, cpx, phg, grt, verre, (rt)	
ME33	4,00	1000	46	ME	coes, ky, grt, verre, (rt)	
ME207	5,00	850	143	ME	coes, ky, cpx, phg, grt, (rt)	
ME202	5,00	900	59	ME	coes, ky, cpx, phg, grt, verre, (rt)	
ME320	5,00	950	149	ME	coes, ky, grt, verre, (rt)	
ME318	5,00	1000	74	ME	coes, ky, grt, verre, (rt)	
ME208	6,00	850	168	ME	coes, ky, cpx, phg, grt, (carb, rt)	
ME219	6,00	900	124	ME	coes, ky, cpx, phg, grt, (rt)	
ME209	7,00	850	190	ME	coes, ky, cpx, phg, grt, (rt)	
ME205	7,00	900	142	ME	coes, ky, cpx, phg, grt, (rt)	
ME237	8,00	850	211	ME	coes, ky, cpx, phg, grt, (rt)	
ME211	8,00	900	214	ME	coes, ky, cpx, phg, grt, (rt)	
					Echecs	
ME231	4,00	850	209	ME	coes, ky, cpx, phg, grt, verre	
ME218	4,00	900	122	ME	coes, ky, grt, verre	Compositions hétérogènes des phases et assemblages incohérents.
ME290	4,00	950	123	ME	ky, grt, verre	
ME317	4,00	1000	78	ME	coes, ky, grt, verre	
ME204	6,00	900	143	ME	coes, ky, phg, grt	Absence de phase sodique.

approche qualitative reposant sur l'observation et la comparaison de certaines images de charges a été cependant conduite (planche III.10).
Les quatre planches d'images sont regroupées à la fin de la partie III.2.1.

Tableau III.4 : Liste des images de charges présentées dans les planches III.7 à III.10.

Pression constante			n° image
Planche III.7	P = 1,5 GPa	T = 750°C	29.A et 29.B
		T = 800°C	30.A et 30.B
		T = 850°C	31.A et 31.B
		T = 950°C	32.A et 32.B
Planche III.8	P = 5,0 GPa	T = 850°C	33.A et 33.B
		T = 900°C	34.A et 34.B
		T = 950°C	35.A et 35.B
		T = 1000°C	36.A et 36.B

Température constante			n° image
Planche III.9	T = 900°C	P = 2,4 GPa	37.A et 37.B
		P = 5,0 GPa	38.A et 38.B
		P = 6,0 GPa	39.A et 39.B
		P = 7,0 GPa	40.A et 40.B

Mixte			n° image
Planche IIII.10	P = 1,0 GPa	T = 800°C	41
		T = 850°C	42
		T = 875°C	43
	P = 1,5 GPa	T = 750°C	44
		T = 800°C	45
		T = 850°C	46

Contrairement au métagrauwacke, la métapélite est saturée en silicate d'alumine. Cette différence majeure induit des comportements très distincts pour ces deux types de roches à basse pression (P < 2,0 GPa) : par rapport au grauwacke, la fusion partielle intensive de la pélite et la déstabilisation de la biotite surviennent à plus basse température; l'orthopyroxène n'est jamais observé et la phengite apparaît à plus basse pression. En revanche, à haute pression, entre 4,0 et 8,0 GPa, les résultats expérimentaux montrent un comportement des deux échantillons moins contrasté. A basse température (T < 900°C), les assemblages minéralogiques sont presque identiques : phengite + clinopyroxène + grenat + coésite + rutile (+ disthène pour la pélite). Cependant, les deux échantillons se distinguent par des proportions et des compositions de phases différentes : par rapport au métagrauwacke, la métapélite est significativement moins riche en clinopyroxène et en coésite mais plus riche en phengite et en grenat. Pour des températures plus élevées et pour des pressions comprises entre 4,0 et 5,0 GPa, les échantillons présentent quelques dissemblances (ex : dans le grauwacke, le clinopyroxène est stable à plus haute température) mais ils suivent une évolution similaire : la phengite, le clinopyroxène et la coésite se déstabilisent pour produire du grenat, du disthène et du liquide silicaté.

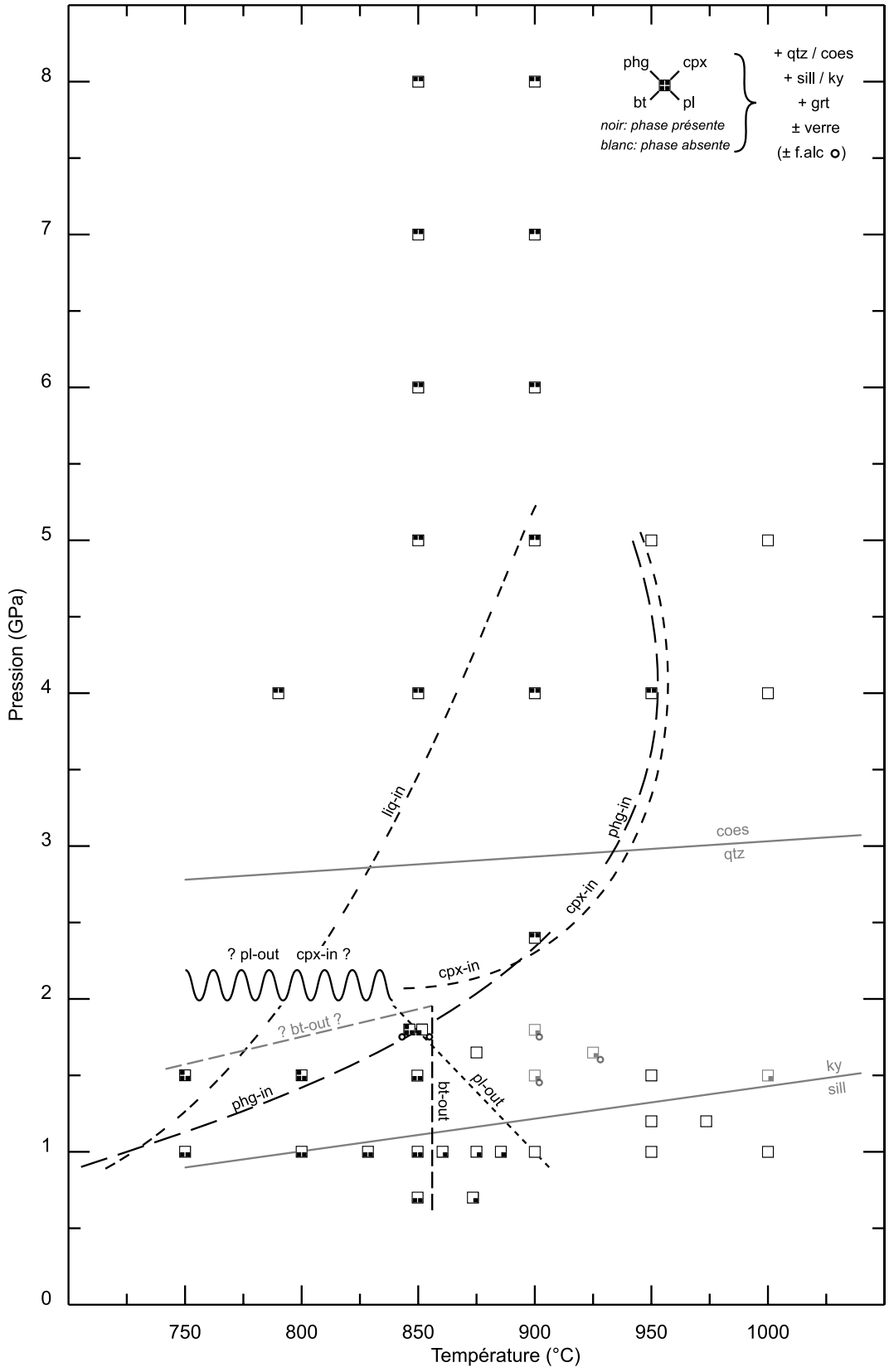
III.2.1 Présentation des phases et des domaines de stabilité

III.2.1.1. Polymorphes de la silice (quartz et coésite)

Du quartz ou de la coésite est abondamment présent dans toutes les charges. Les grains de quartz sont globulaires et leur taille croît avec la température et l'enrichissement en liquide silicaté de la charge (3 à 8 µm – planche III.7). En fonction des conditions de pression et de température, la taille et la forme des grains de coésite est variable (planche III.8 et III.9). Les

Figure III.19 : Localisation dans l'espace pression-température des limites de stabilité des principales phases (échantillon CO).

Les limites reportées dans ce diagramme sont uniquement descriptives et n'ont pas de signification pétrogénétique. Transition quartz/coésite d'après Hemingway et al. (1998). Transition sillimanite/disthène d'après Bohlen et al. (1991).



cristaux peuvent être globulaires ou tabulaires et plus ou moins trapus. Leur taille varie de quelques µm à plusieurs dizaines de µm.

III.2.1.2. Silicates d'alumine (sillimanite et disthène)

La pélite de départ est saturée en silicate d'alumine. Ainsi du disthène ou de la sillimanite est présent dans l'ensemble des charges. Les grains de disthène sont généralement de forme tabulaire plus ou moins allongée et leur taille varie de quelques µm à une dizaine de µm.

III.2.1.3. Biotite

Dans les charges expérimentales, en fonction de la section visible, les biotites se présentent soit en baguette soit sous la forme de grains tabulaires plus ou moins allongés (planche III.7). Entre 0,7 et 1,8 GPa, la température de disparition de la biotite ne dépend pas de la pression et reste égale à 860°C. Les résultats expérimentaux obtenus à 2,4 et 4,0 GPa confirment que la biotite n'est pas stable à haute pression mais la localisation de la limite de stabilité dans l'espace pression-température est peu contrainte. Sa position a été estimée à partir des arguments suivants :

- à 750°C, entre 1,0 et 1,5 GPa, l'accroissement de la pression entraîne la déstabilisation de la biotite à la faveur de la phengite. Ainsi, à 1,5 GPa (planche III.7 - image 29.A), la faible abondance de la biotite témoigne de l'imminence de sa disparition ($P \approx 1,6$ GPa).
- à 850°C, l'augmentation de la pression favorise aussi la déstabilisation de la biotite. Ainsi, à 1,8 GPa, la faible proportion modale de la biotite par rapport à l'expérience conduite à 1,5 GPa témoigne là aussi d'une disparition imminente ($P \approx 1,9$ GPa).

Ces deux observations conduisent à penser que pour des températures comprises entre 750°C et 850°C, la limite de stabilité de la biotite vers les hautes pressions présente une pente légèrement positive.

III.2.1.4. Plagioclase

Les grains de plagioclase présents dans les charges sont tabulaires, trapus et de petite taille (4 à 8 µm - planche III.7 – image 29.B à 31.B). Pour des pressions comprises entre 0,7 et 1,8 GPa, la limite de stabilité du plagioclase vers les hautes températures présente une pente négative : à 1,0 GPa le plagioclase disparaît à 900°C et à plus haute pression, la température de disparition décroît et atteint 850°C à 1,8 GPa. Cette limite est fermement contrainte par trois expériences :

- à 1,0 GPa-900°C, le plagioclase est une phase mineure de l'assemblage minéralogique.
- à 1,8 GPa-850°C, deux expériences ont été réalisées dans ces conditions. La première renferme du plagioclase en faible quantité (+ bt + phg + f.alc + grt + qtz + ky + liq) et la seconde en est dépourvue (bt + f.alc + grt + qtz + ky + liq).

Cependant, cette limite n'est pas en accord avec les données obtenues à partir de quatre autres expériences (1,5 GPa-900°C; 1,5 GPa-1000°C; 1,65 GPa-925°C et 1,8 GPa-900°C). La présence de plagioclase dans ces charges témoigne d'après Patiño Douce et Beard (1994) d'une déshydratation au cours de l'expérience et n'invalide pas la localisation de la limite de stabilité dans l'espace pression température.

Les expériences réalisées au-delà de 2,0 GPa montrent que le plagioclase n'est jamais présent dans ces conditions de haute pression mais la limite du domaine de stabilité n'est pas déterminée. Seules les expériences réalisées à 1,5 GPa 750°C et 800°C montrent qu'à ces températures, le plagioclase disparaît à plus haute pression.

III.2.1.5. Feldspath alcalin

Comme dans le cas du métagrauwacke CEV, les expériences refermant du feldspath alcalin ne définissent pas un domaine de stabilité continu. Du feldspath alcalin est présent dans trois des quatre charges affectées par la déshydratation mais aussi dans deux charges d'expériences réalisées toutes les deux à 1,8 GPa - 850C°. Dans la première de ces expériences (PC3-2002-1) le feldspath alcalin coexiste avec du plagioclase (+ bt + phg + pl + grt + qtz + liq + ky) et il résulte vraisemblablement de la saturation du plagioclase en composante orthose. Dans la seconde charge (PC3-2002-4), le plagioclase et la phengite ne sont plus présents. Le feldspath alcalin coexiste avec de la biotite, du grenat, du quartz, du disthène et un liquide silicaté et pourrait donc résulter d'une perte en H_2O en cours d'expérience.

III.2.1.6. Grenat

De nombreux petits grains arrondis de grenat sont présents dans l'ensemble des charges. L'abondance et la petite taille (1 à 5 µm) des cristaux sont dues à la préexistence de minuscules fragments de grenat dans la poudre de départ. Ces fragments ont constitué de nombreux germes et forment dans certains cristaux un cœur hérité. Dans le cas des expériences réalisées en multi-enclumes, la taille des grains est hétérogène (1 à 10 µm) et les cœurs hérités sont rares.

III.2.1.7. Phengite

La phengite est présente dans de nombreuses charges et forme des grains tabulaires plus ou moins allongés. La taille des grains varie de quelques µm à 10 µm et peut atteindre 30 µm dans les expériences réalisées en multi-enclumes (planches III.7 et III.9).

La phengite n'est pas stable à haute température. Pour des pressions inférieures à 2,0 GPa, elle coexiste avec la biotite (± liq) et elle se déstabilise à la faveur de ces deux phases avec l'augmentation de la température. Son domaine de stabilité est ainsi délimité à haute température par un domaine où biotite et liquide silicaté deviennent les deux seules phases potassiques hydratées. Cette limite présente une pente positive : à 1,0 GPa, la phengite disparaît vers 720°C et la température de déstabilisation croît avec la pression et atteint 850°C à 1,8 GPa.

A plus haute pression, la biotite n'est plus stable et la phengite devient le seul minéral hydraté. Son domaine de stabilité est alors délimité vers les hautes températures par un domaine où le liquide silicaté est la seule phase hydratée. La limite de stabilité conserve une pente positive et la température de disparition de la phengite continue de croître avec la pression pour atteindre environ 960°C à 4,0 GPa. Dans cet intervalle de pression, la limite se redresse fortement et la pente s'inverse au-delà de 4,0 GPa. La température de disparition de la phengite décroît alors légèrement et atteint environ 940°C à 5,0 GPa. A plus haute pression, la stabilité de la phengite n'est pas contrainte. Seules les deux séries d'expériences réalisées à 850°C et 900°C entre 5,0 et 8,0 GPa montrent que dans cet intervalle de température, la phengite demeure stable au-delà de 8,0 GPa.

III.2.1.8. Clinopyroxène

Dans les charges expérimentales, le clinopyroxène se présente sous la forme de grains tabulaires trapus. La taille des grains tend à augmenter avec la pression mais elle demeure inférieure à 10 µm dans l'ensemble des charges (planche III.9).

Le domaine de stabilité du clinopyroxène n'est pas délimité précisément. Cependant, les expériences réalisées à 1,5 GPa 750°C et 1,5 GPa 800°C démontrent que le clinopyroxène n'est pas stable dans ces conditions et qu'il apparaît donc au-delà de 1,5 GPa pour des températures comprises entre 750 et 800°C. Les expériences réalisées à 1,8 ; 2,4 ; 4,0 et 5,0 GPa apportent davantage de contraintes : pour des températures comprises entre 850 et 900°C, le clinopyroxène est stable à partir de 2,0 GPa. A plus haute température, la limite du domaine de stabilité du clinopyroxène se redresse : il n'est pas stable à haute température et se déstabilise lors de la fusion partielle. Jusqu'à 4,0 GPa, l'augmentation de la pression favorise la stabilité du clinopyroxène et sa température de disparition croît et atteint environ 960°C à 4,0 GPa. Au-delà de 4,0 GPa, la pente s'inverse et la température de disparition du

clinopyroxène décroît légèrement avec l'augmentation de la pression et atteint environ 940°C à 5,0 GPa. Enfin les deux séries d'expériences réalisées à 850 et 900°C entre 4,0 et 8,0 GPa montrent qu'à ces températures, le clinopyroxène est stable au-delà 8,0 GPa.

III.2.1.9. Phases mineures

Quelques phases accessoires, initialement présentes dans la poudre de départ, subsistent dans les charges (monazite, apatite, sulfure de fer, zircon). Du rutile et de la scheelite ont aussi été identifié dans l'ensemble des nouvelles charges. Enfin, quelques grands grains (50 µm) losangiques, pœcilitiques et zonés de carbonate ferro-magnésien sont présents dans une seule charge (6 GPa 850°C).

III.2.1.10. Verre silicaté

Hormis dans les cas où le taux de fusion partielle est élevé (50%), le verre n'est pas décelable dans les charges (planche III.7). Cette caractéristique rend difficile la localisation du solidus dans l'espace pression-température. Sa position a été estimée à partir des arguments suivants :

- à 1,0 GPa, la phengite disparaît à une température inférieure à 750°C en produisant une faible quantité de liquide silicaté (Vielzeuf et Holloway, 1988).

- le changement de texture entre les charges produites à 1,5 GPa 750°C et 800°C (planche III.7 images 29 et 30 - voir commentaires) témoigne du début de la fusion partielle dans cet intervalle de température.

- le verre piégé dans des grains de quartz à 4,0 GPa 900°C démontre qu'à cette pression, la fusion partielle débute entre 850°C et 900°C.

- à 5,0 GPa, la texture des charges produites à 850 et 900°C (planche III.8 - images 33 et 34 - voir commentaires) permet de localiser le solidus entre ces deux températures.

Pour des pressions comprises entre 1,0 et 5,0 GPa, le solidus présente une pente positive. A 1,0 GPa, le liquide silicaté apparaît à une température inférieure à 750°C. A plus haute pression, la température du solidus croît et atteint environ 890°C à 5,0 GPa.

III.2.1.11. Synthèse : les assemblages minéralogiques

Le découpage utilisé pour l'échantillon CEV peut-être repris pour la métapélite CO :

1- Le domaine de basse pression est caractérisé par l'absence de clinopyroxène et de phengite. Cet espace est traversé par les courbes de disparition de la biotite et du plagioclase à haute température. Par ordre de température croissante, on peut distinguer quatre assemblages :

bt + pl + grt + qtz + sill/ky + verre

pl + grt + qtz + sill/ky + verre (P < 1,7 GPa)

bt + grt + qtz + sill/ky + verre (P > 1,7 GPa – domaine très restreint)

grt + qtz + sill/ky + verre

Dans l'espace pression-température, ce domaine est délimité du côté des hautes pressions par la courbe d'apparition de la phengite qui présente une pente nettement positive.

2- Le domaine de haute pression est caractérisé par l'absence de biotite et de plagioclase. Il est recoupé par le solidus et les courbes de disparition de la phengite et du clinopyroxène à haute température. En fonction des conditions de pression et de température les assemblages sont :

cpx + phg + grt + qtz + sill/ky ± verre

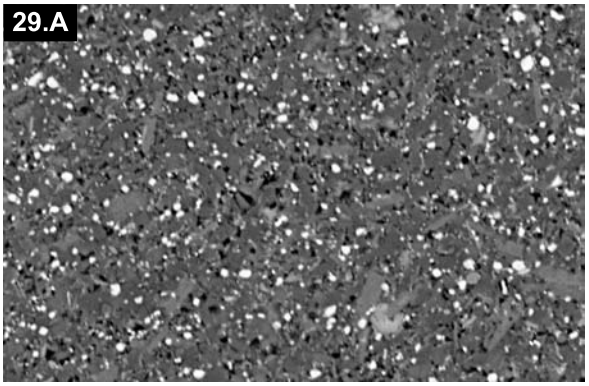
grt + qtz + sill/ky + verre

3- Ces deux premiers domaines sont séparés par un domaine intermédiaire caractérisé par la coexistence des phases de basse et haute pression. La limite inférieure de ce domaine de transition est marquée par l'apparition de la phengite (pente positive). La limite supérieure de ce domaine n'est pas définie pour des températures inférieures à 850°C car les courbes d'apparition du clinopyroxène et de disparition du plagioclase n'ont pas été localisées dans l'espace pression-température.

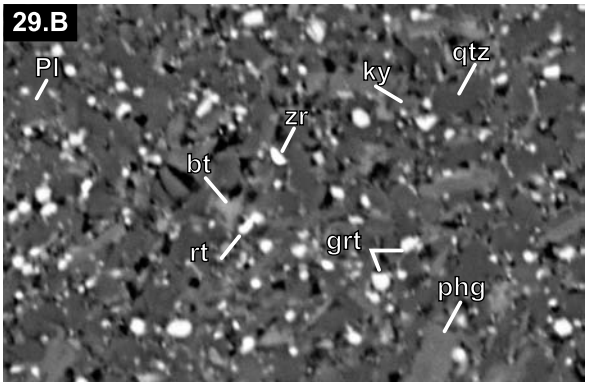
Planches III.7 à III.10

Planche III.7 :

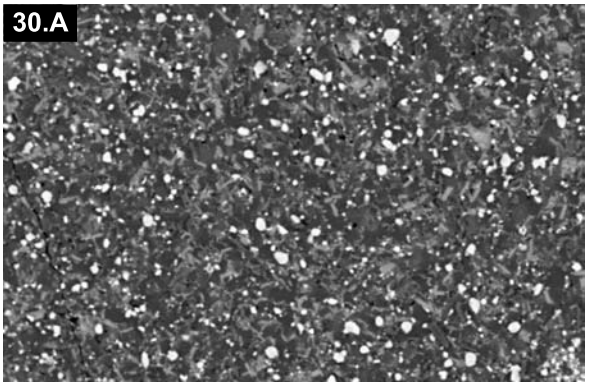
Métapélite CO - P = 1,5 GPa - T = 750 - 950°C.



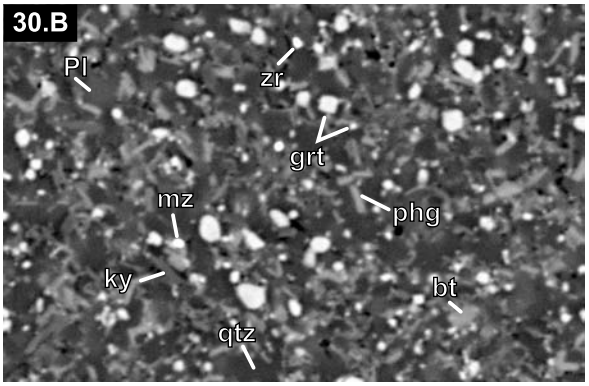
20 µm — **1,5 GPa - 750°C**
PC2-2003-3



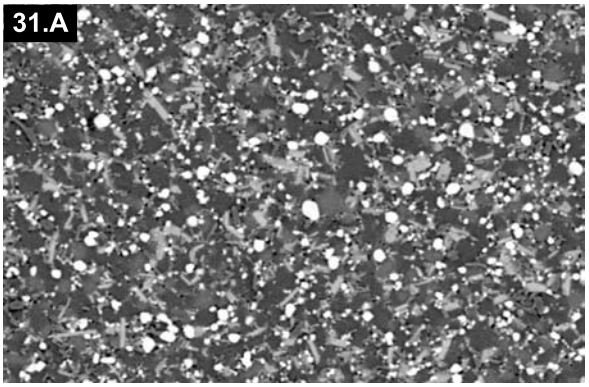
10 µm — **1,5 GPa - 750°C**
PC2-2003-3



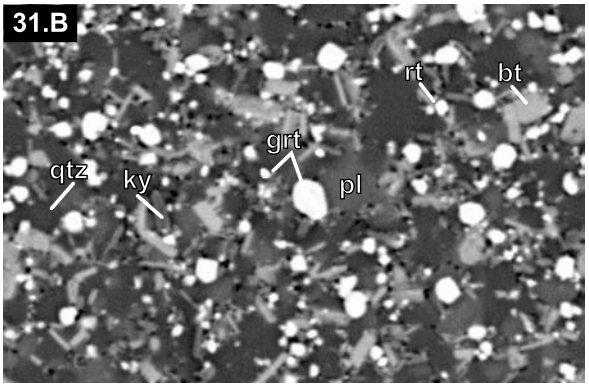
20 µm — **1,5 GPa - 800°C**
PC2-2002-26



10 µm — **1,5 GPa - 800°C**
PC2-2002-26



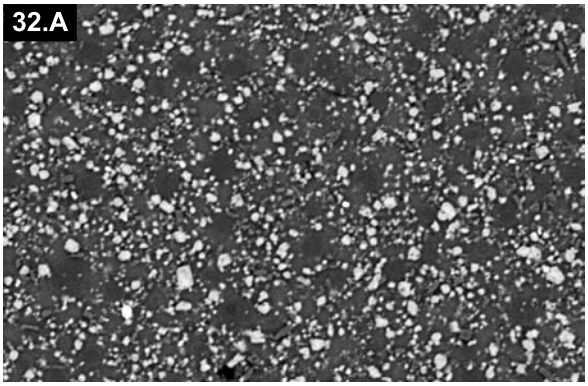
20 µm — **1,5 GPa - 850°C**
PC2-2002-24



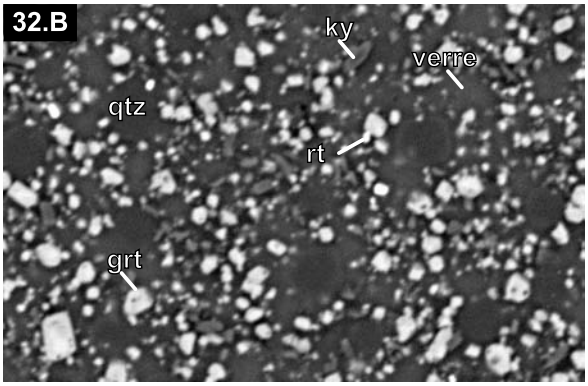
10 µm — **1,5 GPa - 850°C**
PC2-2002-24

Planche III.7 :

Métapélite CO - P = 1,5 GPa - T = 750 - 950°C.



20 µm **1,5 GPa - 950°C**
PC2-2002-28



10 µm **1,5 GPa - 950°C**
PC2-2002-28

Commentaires :

Les données acquises à 1,5 GPa n'ont pas permis de calculer le bilan de masse pour chacune des expériences. Il n'est donc pas possible de suivre l'évolution des proportions massiques en fonction de la température. Cependant, l'observation comparative d'images de charge permet d'obtenir des informations qualitatives.

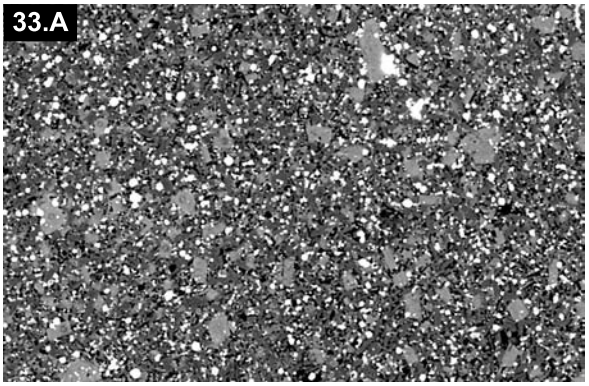
A 750°C (images 29.A et B), la phengite est abondante et se présente sous la forme de grands cristaux tabulaires allongés. Elle coexiste avec de la biotite (cristaux peu abondants reconnaissables à leur teinte claire), du grenat, du plagioclase, du quartz et du disthène. A 800°C (images 30.A et B), la phengite demeure présente mais en quantité moindre. On note aussi que les baguettes de biotite (plus claires que les grains de phengite) et les grains arrondis de grenat sont plus abondants. A 850°C (images 31.A et B), la phengite n'est plus présente et les proportions de biotite et de grenat se sont nettement accrues.

Dans cet intervalle de température, le verre n'est jamais visible et la position du solidus dans l'espace pression-température est difficile à établir. Cependant, entre 750 et 850°C, la texture de la charge évolue : la cohésion entre les grains augmente (la porosité due à des arrachements de grains durant le polissage diminue) et la taille des cristaux croît. Ces changements témoignent du début de la fusion partielle (vraisemblablement vers 800°C) et de l'augmentation de la proportion de liquide silicaté. Celui-ci reste tout de même peu abondant tant que la biotite est stable. Par ailleurs, en raison de la petite taille des grains et du manque de contraste entre les différentes phases, les comportements du quartz - grains globulaires -, du plagioclase - grains tabulaires trapus - et du disthène ne peuvent être définis.

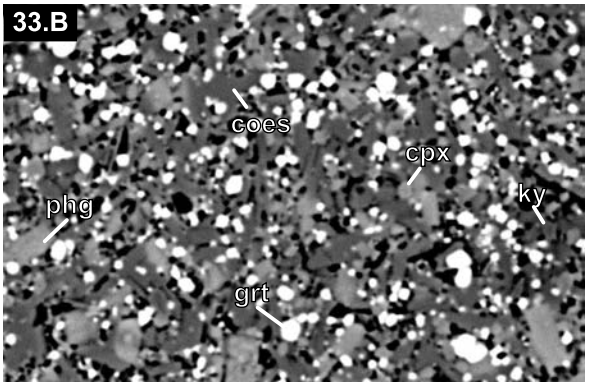
Au-delà de 850°C, l'accroissement de la température provoque la disparition de la biotite puis du plagioclase. Ainsi à 950°C, le grenat, devenu le seul minéral ferro-magnésien et le verre sont très abondants. Par ailleurs, malgré l'abondance du liquide silicaté, les grains de grenat, phase présente dans la poudre de départ, sont nombreux, de petite taille et non pœcilitiques.

Planche III.8 :

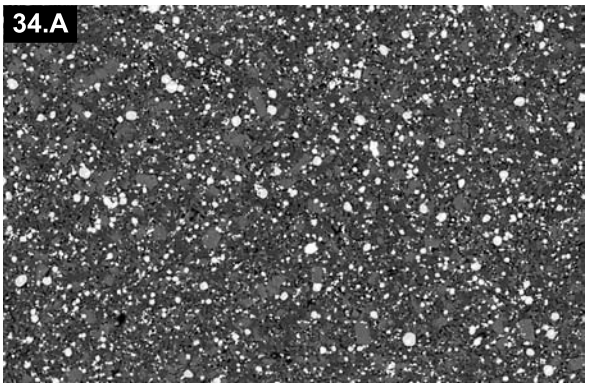
Métapélite CO - P = 5,0 GPa - T = 850 - 1000°C.



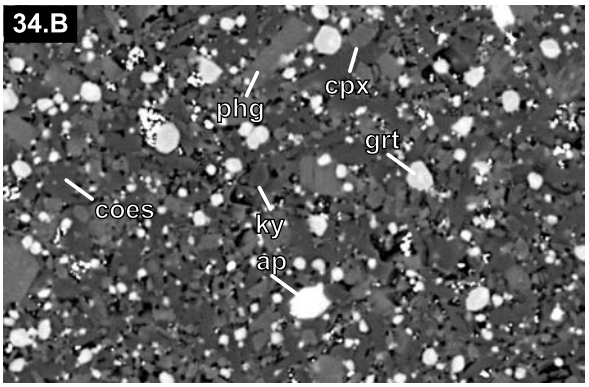
50 µm — **5,0 GPa - 850°C**
ME207



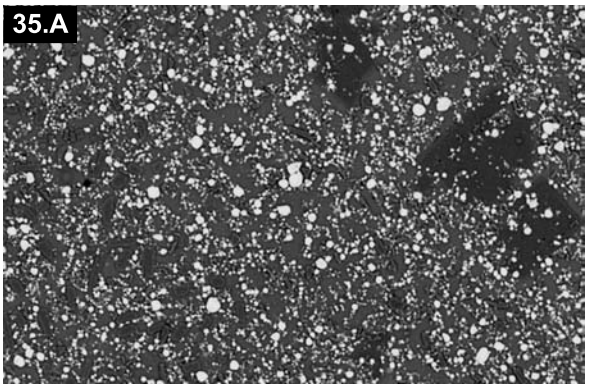
10 µm — **5,0 GPa - 850°C**
ME207



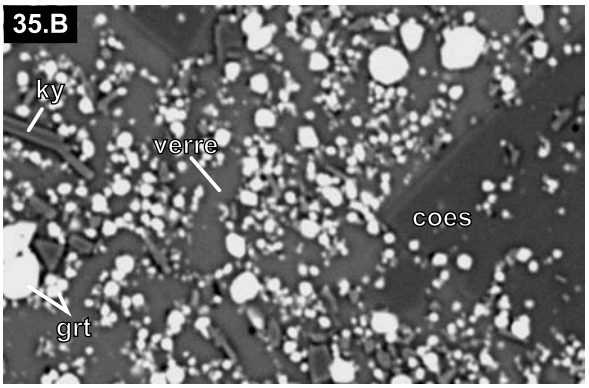
50 µm — **5,0 GPa - 900°C**
ME202



10 µm — **5,0 GPa - 900°C**
ME202



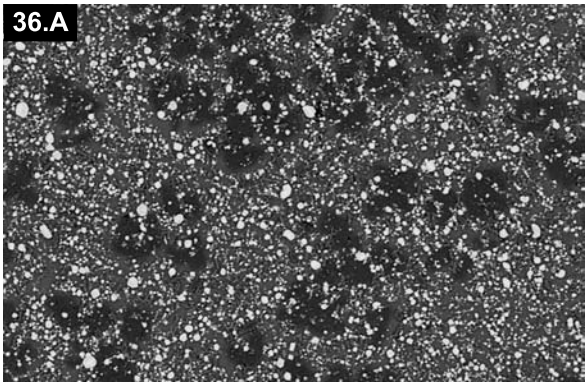
50 µm — **5,0 GPa - 950°C**
ME320



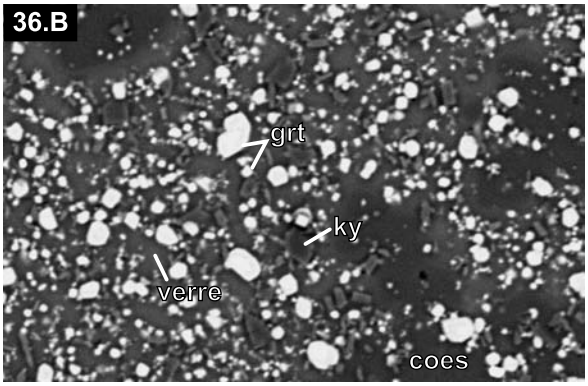
10 µm — **5,0 GPa - 950°C**
ME320

Planche III.8 :

Métapélite CO - P = 5,0 GPa - T = 850 - 1000°C.



50 µm — **5,0 GPa - 1000°C** ME318



10 µm — **5,0 GPa - 1000°C** ME318

Commentaires :

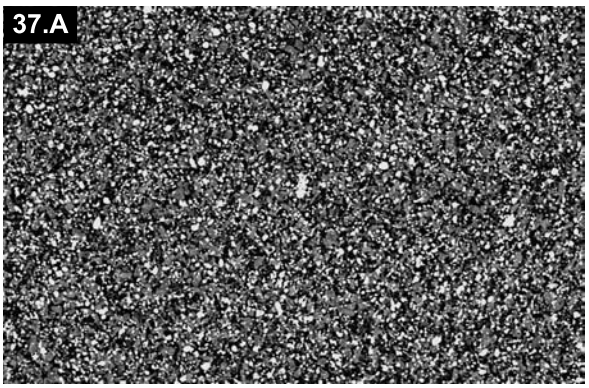
Les images des quatre expériences réalisées à 5,0 GPa illustrent les changements d'assemblages et les variations modales entre 850°C et 1000°C :

En comparant les images 33 et 34 (respectivement à 850°C et 900°C), on note que le début de la fusion partielle n'est marqué ni par une variation significative de la proportion de grenat ni par une forte production de liquide silicaté. Parallèlement, les bilans de masse montrent que les quantités de phengite, de clinopyroxène et de coésite diminuent alors que la proportion de disthène croît légèrement.

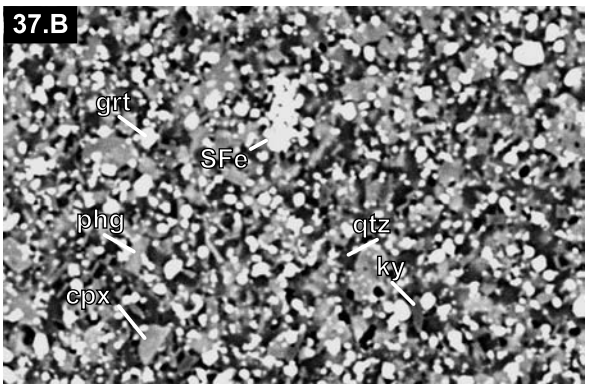
Entre 900°C et 950°C (images 34 et 35), le clinopyroxène et la phengite disparaissent dans un intervalle de température restreint. La déstabilisation de ces phases engendre une forte production de liquide silicaté, de grenat et de disthène mais aussi une nette diminution de la quantité de coésite. Au-delà de cette limite et malgré l'augmentation de la température, les bilans de masse calculés à 950°C et 1000°C indiquent une stagnation des proportions de verre, de grenat, de coésite et de disthène. Les images 35 et 36 soulignent bien la monotonie de l'assemblage mais la répartition hétérogène des phases fausse l'estimation des proportions modales. Par ailleurs, ces charges riches en verre sont caractérisées le développement de grands grains globulaires ou géométriques de coésite riches en inclusion de grenat et de disthène. Conformément aux observations faites sur la planche III.7, malgré l'abondance du liquide silicaté, les grains de grenat demeurent nombreux et de petite taille.

Planche III.9 :

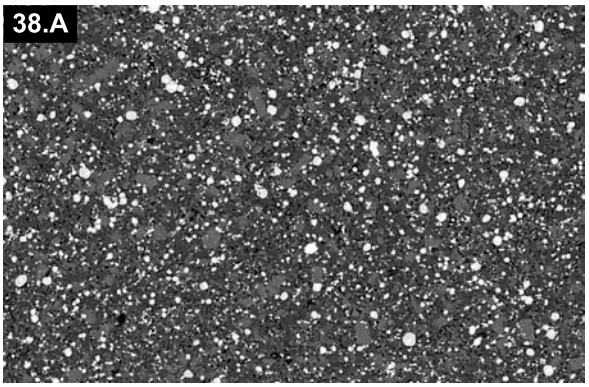
Métapélite CO - T = 900°C - P = 2,4 à 7,0 GPa.



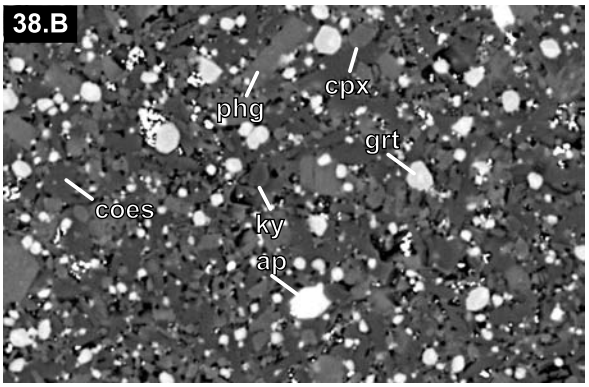
50 µm — **2,4 GPa - 900°C**
PC3-2002-6



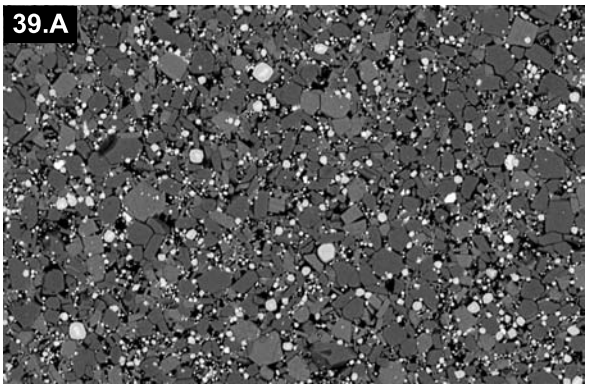
10 µm — **2,4 GPa - 900°C**
PC3-2002-6



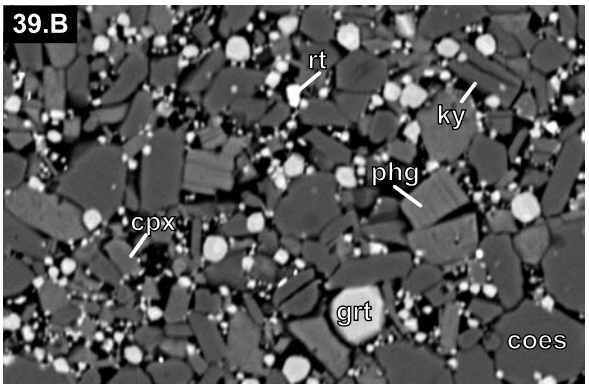
50 µm — **5,0 GPa - 900°C**
ME202



10 µm — **5,0 GPa - 900°C**
ME202



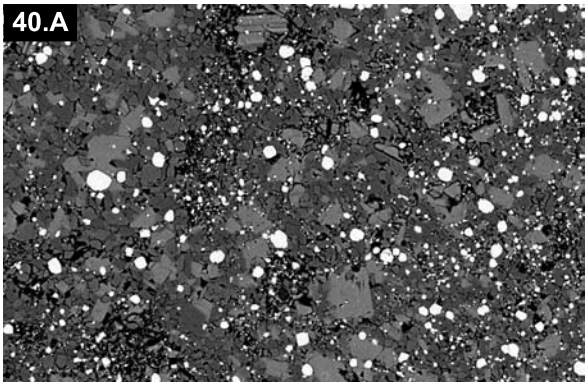
50 µm — **6,0 GPa - 900°C**
ME219



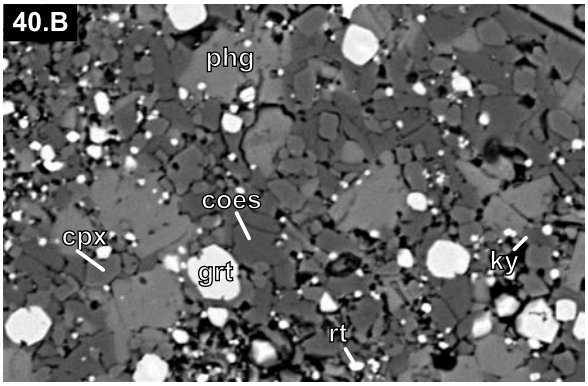
10 µm — **6,0 GPa - 900°C**
ME219

Planche III.9 :

Métapélite CO - T = 900°C - P = 2,4 à 7,0 GPa.



50 µm **7,0 GPa - 900°C**
ME205



10 µm **7,0 GPa - 900°C**
ME205

Commentaires :

Les expériences produites à 900°C entre 2,4 et 8,0 GPa révèlent la monotonie de l'assemblage minéralogique qui se compose de phengite, clinopyroxène, grenat, quartz/coésite, et disthène. Par ailleurs, dans cet intervalle de pression, la texture des charges évolue avec l'accroissement de la pression : entre 5,0 et 6,0 GPa, la taille des cristaux croît significativement et la cohésion entre les grains diminue (il y a davantage d'arrachements à 6,0 GPa - image 40). Ce changement résulte vraisemblablement de la disparition du liquide silicaté et de l'apparition d'un fluide favorisant la croissance des grains.

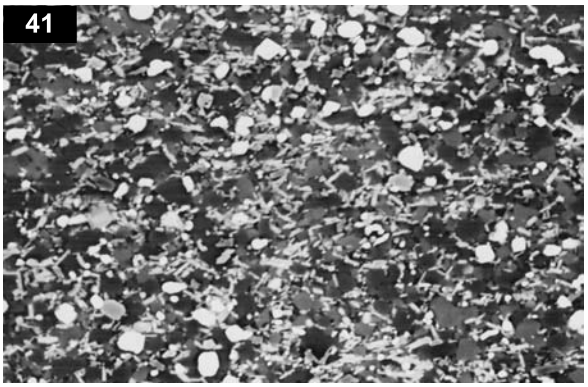
Le manque de contraste entre certaines phases, les arrachements des grains durant le polissage de la charge et l'hétérogénéité de la taille des cristaux rendent les comparaisons et l'estimation des proportions de phase difficiles. Cependant, on peut observer que la proportion modale de grenat varie peu entre 5,0 et 7,0 GPa (images 38 à 40). Parallèlement, les bilans de masse sont en accord avec cette observation mais ils montrent aussi que la disparition du liquide silicaté entre 5,0 et 6,0 GPa se fait au profit de la phengite, du clinopyroxène et de la coésite. A plus haute pression, au-delà du solidus, les valeurs calculées par bilans de masse mettent en évidence de faibles variations : la quantité de disthène augmente légèrement alors que la proportion de clinopyroxène tend à diminuer.

Planche III.10 :

Commentaires :

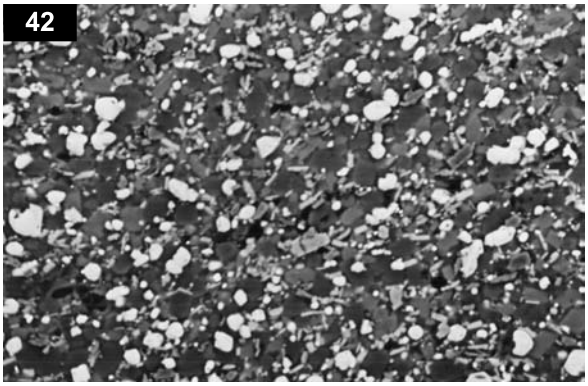
Sur cet ensemble d'images, les changements d'assemblage et les variations modales peuvent être suivis en fonction de la pression ou de la température.

A 1,0 GPa, l'accroissement de la température favorise la déstabilisation de la biotite (baguettes claires) à la faveur du liquide silicaté et du grenat (grains arrondis et blancs). Entre 850 et 875°C, la biotite disparaît promptement, la proportion de liquide croît fortement et les quantités de plagioclase (cristaux tabulaires gris) et de quartz (grains globulaires foncés) diminue nettement.



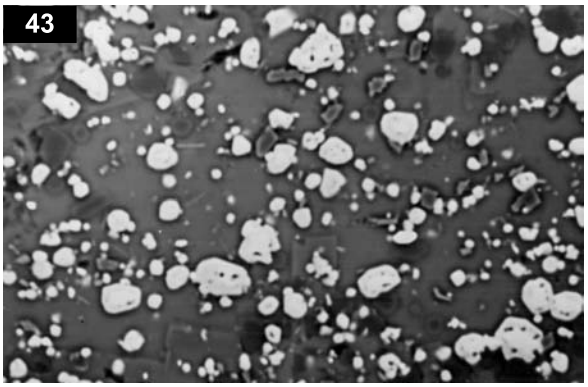
20 µm — **1,0 GPa - 800°C**

Bt + Pl + Grt + Qtz + Ky + Verre (non visible) — PC04



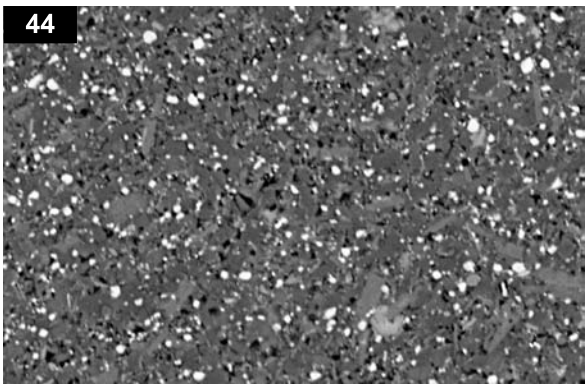
20 µm — **1,0 GPa - 850°C**

Bt + Pl + Grt + Qtz + Ky/Sill + Verre — PC11



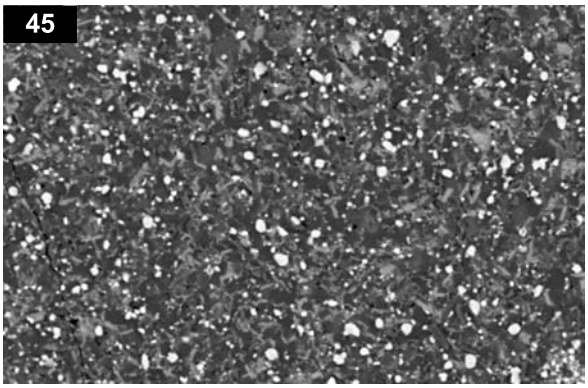
20 µm — **1,0 GPa - 875°C**

Pl + Grt + Qtz + Sill + Verre — PC17



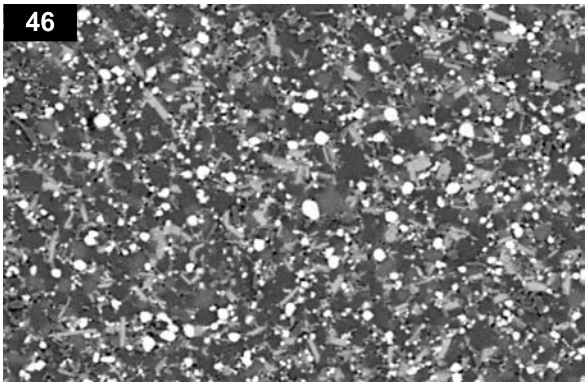
20 µm — **1,5 GPa - 750°C**

Bt + Phg + Pl + Grt + Qtz + Ky — PC2-2003-3



20 µm — **1,5 GPa - 800°C**

Bt + Phg + Pl + Grt + Qtz + Ky + Verre — PC2-2002-26



20 µm — **1,5 GPa - 850°C**

Bt + Pl + Grt + Qtz + Ky + Verre — PC2-2002-24

Commentaires (suite) **:**

A 750°C, l'augmentation de la pression favorise la déstabilisation de la biotite à la faveur de la phengite. Cette dernière est absente à 1,0 GPa (pas d'image disponible) puis abondante à 1,5 GPa alors que la biotite (amas clairs) devient très rare. A 800°C, l'évolution est similaire mais la déstabilisation de la biotite est moins avancée à 1,5 GPa.

III.2.2 Evolution des proportions massiques des phases dans l'espace pression-température.

La présentation des résultats obtenus à partir des bilans de masse est identique à celle faite dans la partie III.1.2 (échantillon CEV). La localisation des coupes sélectionnées est reportée sur le diagramme pression-température de l'annexe 3 et l'ensemble des données numériques est regroupé dans l'annexe 4.

III.2.2.1. Biotite

Le bilan de masse n'a été calculé pour aucune des charges renfermant de la biotite. Les variations dans l'espace pression-température des proportions massiques ne peuvent donc être directement établies. Pour cette phase, les images de charges regroupées dans la planche III.10 constituent le seul support disponible.

Pour les pressions comprises entre 0,7 et 1,8 GPa, la biotite n'est pas stable à haute température et disparaît vers 860°C. A une pression donnée et pour des températures croissantes, les images de charges montrent que le comportement de la biotite varie en fonction de la nature des phases coexistantes :

- à 1,0 GPa, entre 750°C et 850°C, l'assemblage demeure inchangé : la biotite coexiste avec du plagioclase, du silicate d'alumine, du grenat, du quartz et un liquide silicaté. Les images 41 et 42 de la planche III.10 témoignent de la déstabilisation de la biotite avec l'augmentation de la température. De plus, malgré l'abondance de la biotite à 850°C (image 41), elle disparaît rapidement vers 860°C.

- à 1,5 GPa, la déstabilisation de la phengite est marquée par un enrichissement en biotite (images 44 à 46). Au-delà de la limite de stabilité de la phengite, la biotite, devenue la seule phase minérale hydratée, coexiste avec du plagioclase, du silicate d'alumine, du grenat, du quartz et un liquide silicaté. Son comportement devient probablement similaire à celui décrit précédemment pour une pression égale à 1,0 GPa : la biotite se déstabilise progressivement avec l'accroissement de la température. Là aussi, malgré l'abondance de la biotite à 850°C (image 46), elle disparaît rapidement vers 860°C.

Les images et les changements d'assemblage nous renseignent aussi sur le comportement de la biotite à une température donnée et à pression croissante :

- à 750°C, l'augmentation de la pression favorise la déstabilisation de la biotite à la faveur de la phengite. Cette dernière est absente à 1,0 GPa puis abondante à 1,5 GPa alors que la biotite devient très rare (planche III.10 - image 44).

- à 800°C, l'évolution est similaire : l'augmentation de la pression favorise la déstabilisation de la biotite à la faveur de la phengite (planche III.10 - images 41 et 45).

- à 850°C, entre 0,7 et environ 1,7 GPa, la biotite coexiste avec du plagioclase, du silicate d'alumine, du grenat, du quartz et du liquide silicaté. Malgré l'étude des images 42 et 46 de la planche III.10, il n'est pas possible de déterminer l'évolution de la proportion de biotite dans cet intervalle de pression. A 1,8 GPa, les limites de stabilité de la phengite (phg-in) et du plagioclase (pl-out) sont recoupées. Les deux expériences réalisées à 1,8 GPa 850°C présentent deux assemblages différents : le premier à bt + phg + pl + f.alc + grt + qtz + ky + liq et le second à bt + f.alc + grt + qtz + ky + liq. Dans ces deux charges, la biotite est peu abondante et on note là encore que l'augmentation de la pression favorise la déstabilisation de la biotite.

Synthèse

A une pression donnée, l'accroissement de la température favorise :

- la production de biotite si celle-ci coexiste avec de la phengite (bt + phg + pl + grt + ky + qtz ± liq)

- la déstabilisation de la biotite si la phengite n'est pas stable (bt + pl + grt + ky + qtz ± liq)

Pour des pressions comprises entre 0,7 et 1,5 GPa, la biotite demeure abondante à 850°C et disparaît promptement vers 860°C.

A une température donnée, les effets de l'accroissement de la pression sont moins simples :

- dans le domaine de stabilité de la phengite, l'augmentation de la pression favorise la déstabilisation de la biotite à la faveur de la phengite.

- hors du domaine de stabilité de la phengite, le comportement de la biotite n'est pas contraint.

III.2.2.2. Plagioclase

Les proportions massiques de plagioclase ne sont pas connues et le manque de contraste sur les images MEB empêche toute estimation de proportion modale. Cependant, quelques informations peuvent être déduites des expériences : il apparaît que la disparition de la biotite à 1,0 GPa 860°C est marquée par une diminution importante de la proportion de plagioclase (planche III.10). Au-delà de cette limite, le plagioclase coexiste avec du grenat, de la sillimanite, du quartz et un liquide silicaté. Sa proportion décroît alors progressivement jusqu'à sa disparition vers 900°C. Ainsi, l'accroissement de la température favorise la déstabilisation du plagioclase lorsqu'il coexiste avec grt + ky + qtz + liq ± bt. Par ailleurs, la pente négative de la limite de stabilité du plagioclase dans l'espace pression-température

démontre que l'accroissement de la pression favorise sa déstabilisation lorsqu'il coexiste avec grt + ky + qtz + liq ± bt.

III.2.2.3. Phengite

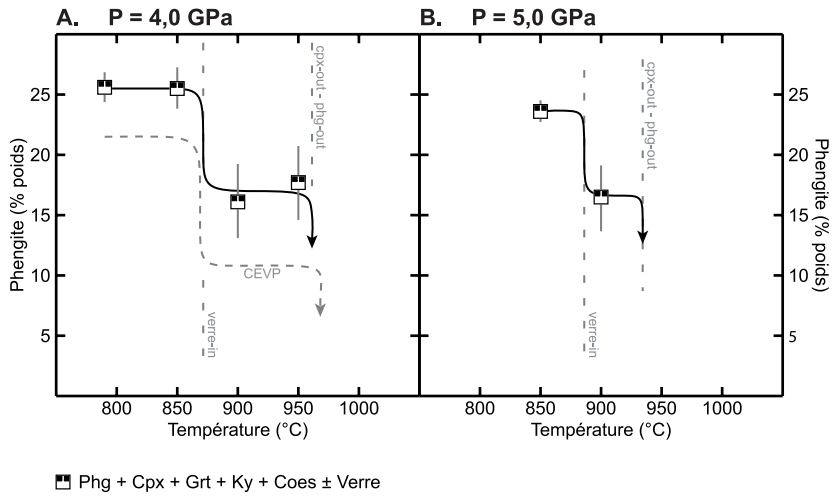
Les images de la planche III.10 illustrent de façon qualitative le comportement de la phengite pour des pressions comprises entre 1,0 et 1,5 GPa. Dans cet intervalle de pression, lorsque la phengite est stable, elle coexiste avec des phases de basse pression (biotite et plagioclase). Pour des températures égales à 750°C et 800°C, l'augmentation de la pression favorise la cristallisation de la phengite au détriment de la biotite. De plus, la série d'expériences réalisées à 1,5 GPa prouve la déstabilisation progressive de la phengite au profit de la biotite qui demeure stable à plus haute température.

A plus haute pression, la phengite coexiste avec un assemblage éclogitique à clinopyroxène et grenat. Les deux diagrammes de la figure III.20 montrent l'évolution de la proportion de phengite en fonction de la température à 4,0 et 5,0 GPa :

A 4,0 GPa (diagramme A), le début de la fusion partielle (vers 870°C) s'accompagne d'une diminution marquée de la proportion de phengite. Au-delà de cette limite et malgré l'augmentation de la température, la quantité demeure constante. Ainsi, la phengite encore abondante à 950°C disparaît soudainement entre 950°C et 1000°C.

A 5,0 GPa (diagramme B), l'évolution est similaire. Le franchissement de solidus est marqué par une nette diminution de la proportion de phengite et celle-ci disparaît promptement entre 900 et 950°C.

Figure III.20 : Evolution de la proportion de phengite (% pondéraux) dans l'échantillon CO en fonction de la température à 4,0 et 5,0 GPa.

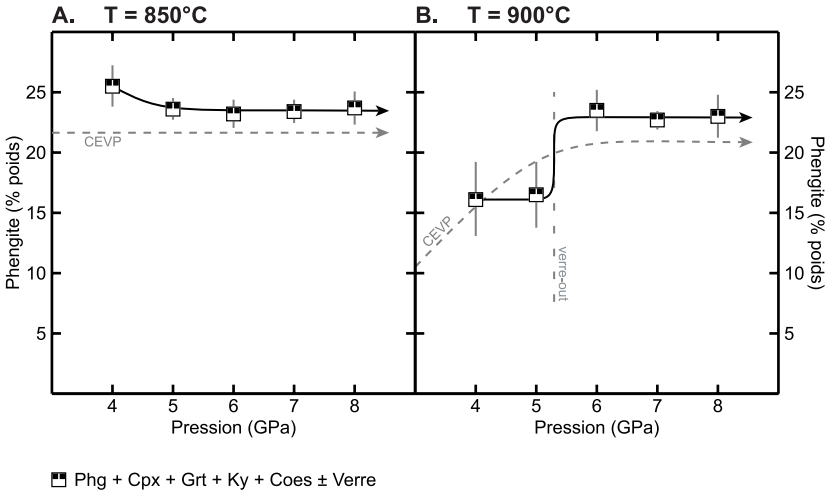


Les variations de proportions de phengite en fonction de la pression sont illustrées par les deux graphiques de la figure III.21 :

A 850°C (diagramme A), entre 4,0 et 8,0 GPa, le liquide silicaté n'est jamais présent et la phengite est la seule phase potassique hydratée stable. Entre 4,0 et 5,0 GPa, la proportion de phengite décroît légèrement puis demeure constante jusqu'à 8,0 GPa.

A 900°C (diagramme B), pour des pressions comprises entre 4,0 et 8,0 GPa, la proportion massique de phengite montre une évolution en marche d'escalier. Le recoupement du solidus entre 5,0 et 6,0 GPa est marqué par un net enrichissement en phengite. De part et d'autre de cette limite, les proportions de phengite sont constantes.

Figure III.21 : Evolution de la proportion de phengite (% pondéraux) dans l'échantillon CO en fonction de la pression à 850 et 900°C.



Synthèse

Pour l'ensemble des pressions considérées, l'accroissement de la température favorise la déstabilisation de la phengite :

- A basse pression (assemblage à biotite et plagioclase), cette déstabilisation est progressive et se fait au profit de la biotite et du liquide silicaté (planche III.10).

- A haute pression (assemblage éclogitique), l'évolution est discontinue. Le début de la fusion partielle provoque une nette diminution de la quantité de phengite puis celle-ci disparaît promptement à plus haute température (planche III.8).

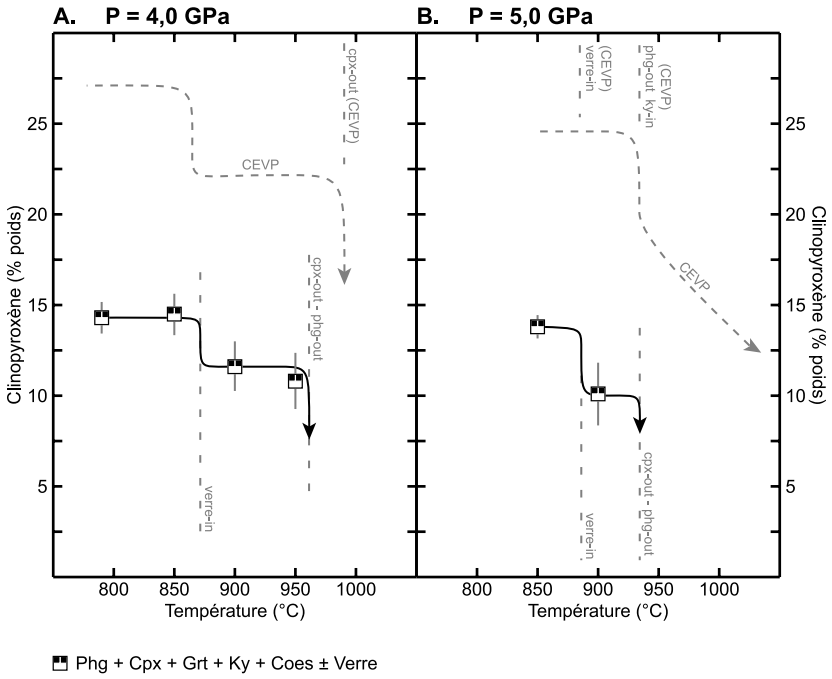
L'accroissement de la pression à une température donnée stabilise la phengite :

- A basse pression, la phengite cristallise au dépend de la biotite (planche III.10).

- A haute pression, l'évolution est discontinue : lorsque le liquide silicaté disparaît, la proportion de phengite augmente nettement puis reste constante jusqu'à 8,0 GPa (planche III.9).

Les diagrammes de la figure III.22 illustrent les effets de l'augmentation de la température à deux pressions données. Les deux graphiques soulignent des évolutions discontinues et révèlent des similitudes de comportement entre phengite et clinopyroxène. Le début de la fusion partielle est en effet associé à une diminution (plus marquée à 4,0 GPa qu'à 5,0 GPa) de la proportion de clinopyroxène. A plus haute température, malgré l'abondance du clinopyroxène, celui-ci disparaît soudainement. Ces deux diagrammes mettent aussi en évidence les similitudes de comportement entre le grauwacke CEVP (qui est nettement plus riche en clinopyroxène) et la pélite CO.

Figure III.22 : Evolution de la proportion de clinopyroxène (% pondéraux) dans l'échantillon CO en fonction de la température à 4,0 et 5,0 GPa.



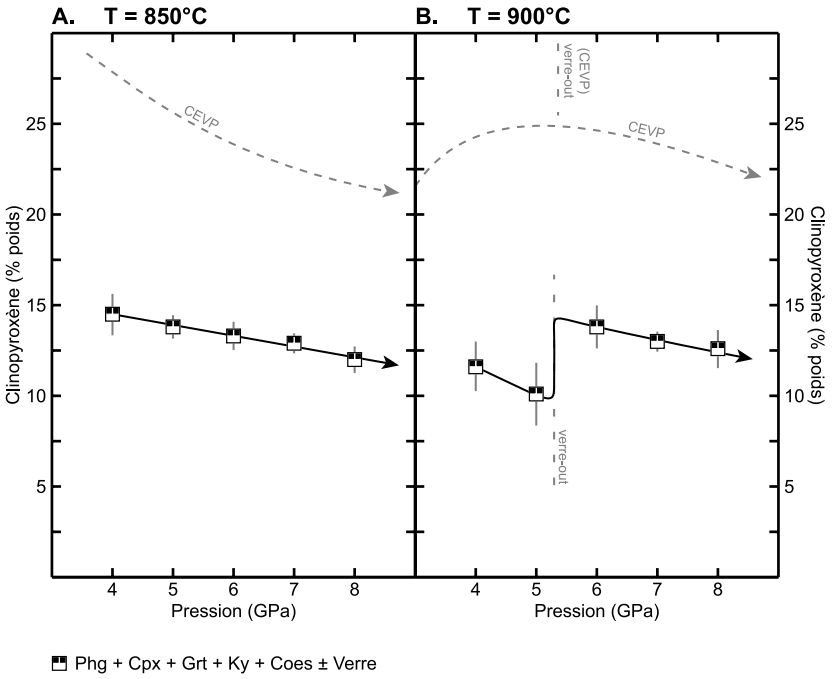
L'évolution de la proportion massique du clinopyroxène en fonction de la pression est présentée au travers des deux graphiques de la figure III.23 :

A 850°C (diagramme A), le liquide silicaté n'est jamais présent et la proportion de clinopyroxène décroît de façon continue entre 4,0 et 8,0 GPa.

A 900°C (diagramme B), entre 4,0 et environ 5,3 GPa, la proportion massique de clinopyroxène décroît jusqu'à la disparition du liquide puis augmente soudainement. Au-delà de cette limite, la proportion de clinopyroxène décroît progressivement quand la pression augmente.

Là aussi, les deux diagrammes soulignent des similitudes entre le grauwacke et la pélite : l'accroissement de la pression favorise pour les deux échantillons une diminution de la proportion de clinopyroxène dans la roche.

Figure III.23 : Evolution de la proportion de clinopyroxène (% pondéraux) dans l'échantillon CO en fonction de la pression.



III.2.2.5. Grenat

Les images de charges regroupées dans les planches III.7 et III.10 montrent comment évolue le mode du grenat pour des pressions égales à 1,0 et 1,5 GPa. Les deux séries d'expériences témoignent d'un enrichissement progressif en grenat avec la déstabilisation des micas au fur et à mesure que la température croît. Ainsi, la disparition brusque de la biotite vers 860°C est marquée par une augmentation importante de la proportion de grenat (planche III.10 - image 43). Au-delà de la limite de stabilité de la biotite, les proportions massiques calculés par bilan de masse montrent que le grenat se déstabilise progressivement avec l'augmentation de la température (P = 1,0 GPa - 875°C : 24 % en poids - 1000°C : 18 % en poids).

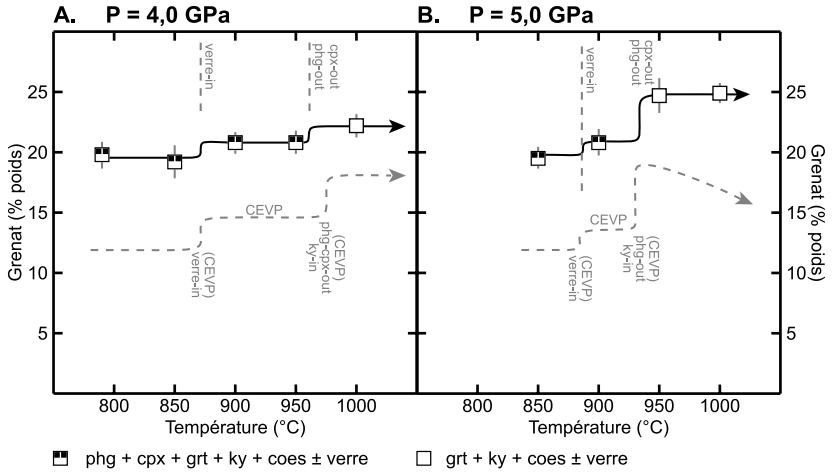
Les deux séries d'expériences réalisées en multi-enclumes à 4,0 et 5,0 GPa permettent de suivre l'évolution de la proportion massique du grenat en fonction de la température.

A 4,0 GPa (figure III.24 - diagramme A), la quantité de grenat augmente très légèrement avec la température. L'enrichissement en grenat suit une évolution en petites

marches d'escalier : le début de la fusion partielle puis les disparitions de la phengite et du clinopyroxène soulignent ces discontinuités.

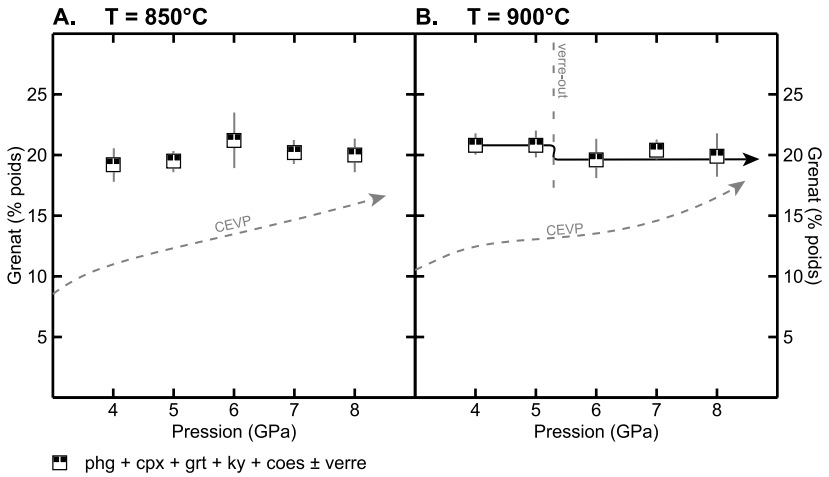
A 5,0 GPa (figure III.24 - diagramme B), l'évolution est similaire mais les disparitions du clinopyroxène et de la phengite sont associées à un enrichissement en grenat plus marqué.

Figure III.24 : Evolution de la proportion de grenat (% pondéraux) dans l'échantillon CO en fonction de la température à 4,0 et 5,0 GPa.



Les variations de proportions massiques de grenat en fonction de la pression sont illustrées par les deux graphiques de la figure III.25 : contrairement au métagrauwacke (moins riche en grenat), pour des températures égales à 850 et 900°C, les diagrammes montrent que la quantité de grenat change peu ou pas entre 4,0 et 8,0 GPa. De plus, à 900°C (diagramme B), le franchissement du solidus, entre 5,0 et 6,0 GPa est associé à un appauvrissement en grenat peu marqué.

Figure III.25 : Evolution de la proportion de grenat (% pondéraux) dans l'échantillon CO en fonction de la pression à 850 et 900°C.



Synthèse

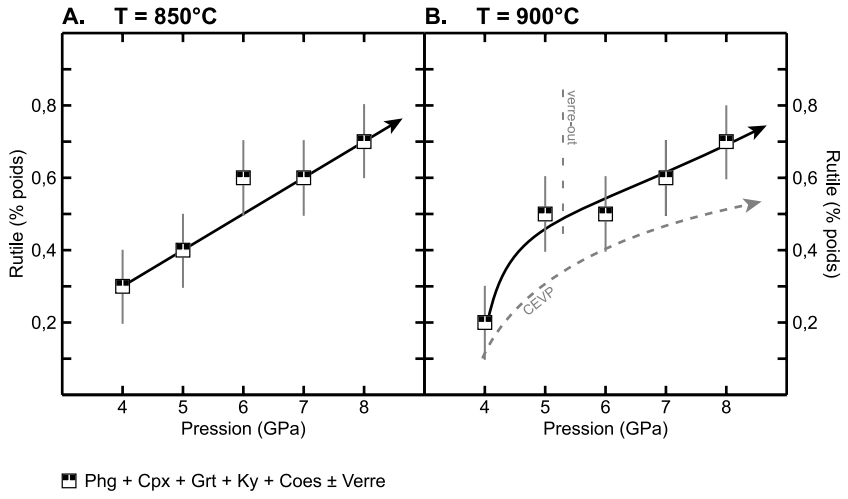
Pour des pressions comprises entre 0,7 et 1,8 GPa (planche III.10 et III.7), l'accroissement de la température favorise la cristallisation du grenat tandis que les micas (principalement la biotite) se déstabilisent. Par contre, dans cet intervalle de pression, les effets de l'accroissement de la pression demeurent méconnus.

A plus haute pression, à 4,0 et 5,0 GPa, l'augmentation de la température provoque un enrichissement discontinu : le début de la fusion partielle n'est pas marqué par un enrichissement significatif alors que les disparitions du clinopyroxène et de la phengite amènent une augmentation marquée de la quantité de grenat (planche III.8). A 850 et 900°C, l'accroissement de la pression est sans effet notable que la quantité de grenat (planche III.9).

III.2.2.6. Rutile

Pour des pressions comprises entre 4,0 et 8,0 GPa et des températures égales à 850 et 900°C, la quantité de rutile augmente progressivement avec la pression (figure III.26).

Figure III.26 : Evolution de la proportion de rutile (% pondéraux) dans l'échantillon CO en fonction de la pression à 850 et 900°C.



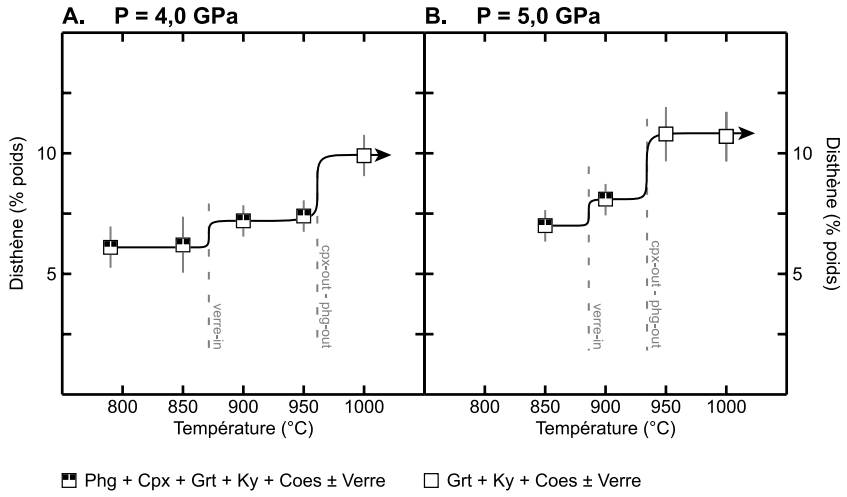
III.2.2.7. Silicates d'alumine (sillimanite et disthène)

En raison du manque de données, le comportement des silicates d'alumine à basse pression ne peut être décrit.

A haute pression, les données obtenues à 4,0 et 5,0 GPa et présentées dans la figure III.27 montrent que le disthène est un produit de la fusion partielle. A ces deux pressions, le disthène suit une évolution comparable à celle suivie par le liquide silicaté. Le début de la fusion partielle est marqué par un léger enrichissement en silicate d'alumine puis malgré l'augmentation de la température, la proportion de disthène reste constante jusqu'à la

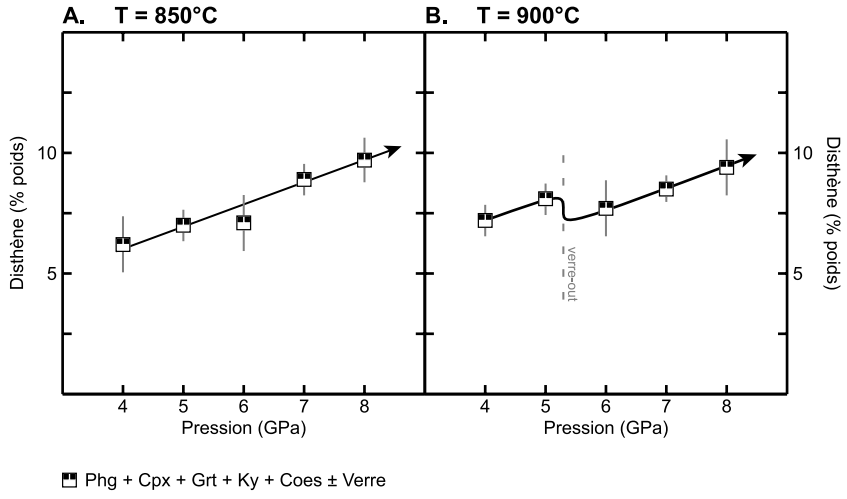
disparition de la phengite et du clinopyroxène. La quantité de disthène croît alors fortement puis demeure constante jusqu'à 1000°C.

Figure III.27 : Evolution de la proportion de disthène (% pondéraux) dans l'échantillon CO en fonction de la température à 4,0 et 5,0 GPa.



Le disthène est une phase sensible aux variations de pression (figure III.28). Entre 4,0 et 8,0 GPa et pour une température donnée, la proportion de disthène tend à augmenter avec la pression. A 900°C (diagramme B), cet enrichissement est perturbé entre 5,0 et 6,0 GPa par le franchissement du solidus qui provoque une légère diminution de la proportion de disthène.

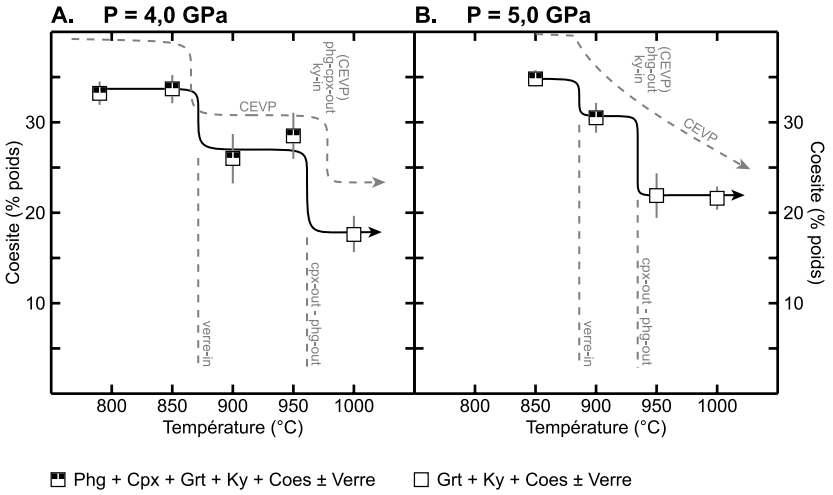
Figure III.28 : Evolution de la proportion de disthène (% pondéraux) dans l'échantillon CO en fonction de la pression.



Pour des pressions comprises entre 0,7 et 1,8 GPa, peu de données sont disponibles et le manque de contraste sur les images rend difficile l'estimation des proportions modales. Cependant, il apparaît que la disparition de la biotite à 1,0 GPa 860°C est marquée par une diminution importante de la proportion de quartz (planche III.10).

A haute pression, les données obtenues à 4,0 et 5,0 GPa sont reportées dans les deux graphiques de la figure III.29. Cette figure souligne le caractère discontinu de la déstabilisation de la coésite au fur et à mesure que la température augmente. Le début de la fusion partielle est associé à une diminution plus ou moins importante de la proportion massique de coésite. A plus haute température, malgré le réchauffement, la proportion de coésite demeure constante jusqu'à la disparition de la phengite et du clinopyroxène puis diminue fortement (planche III.8). Enfin, au-delà de cette limite, la quantité de coésite est stationnaire jusqu'à 1000°C au moins.

Figure III.29 : Evolution de la proportion de coésite (% pondéraux) dans l'échantillon CO en fonction de la température à 4,0 et 5,0 GPa.

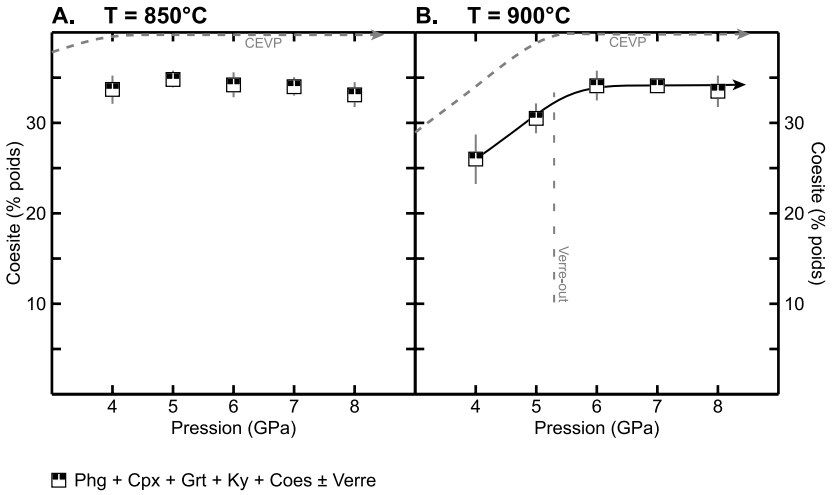


Les deux diagrammes de la figure III.30 présentent les résultats obtenus à 850°C et 900°C et permettent de suivrent les variations de la quantité de coésite entre 4,0 et 8,0 GPa :

A 850°C (diagramme A), le liquide silicaté n'est jamais présent et la proportion de coésite ne varie pas avec l'accroissement de la pression.

A 900°C (diagramme B), de la coésite se forme au fur et à mesure que la pression augmente jusqu'à la disparition du liquide silicaté. Au-delà de cette limite, la quantité reste constante jusqu'à 8,0 GPa au moins.

Figure III.30 : Evolution de la proportion de coésite (% pondéraux) dans l'échantillon CO en fonction de la pression à 850 et 900°C.

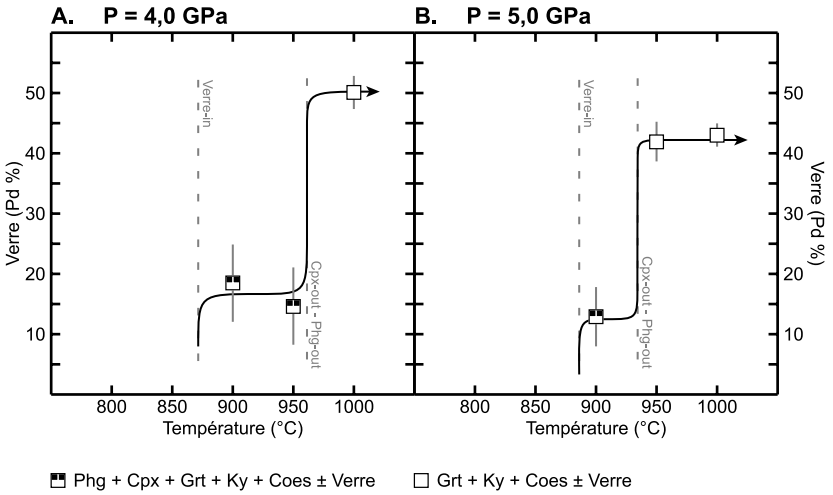


III.2.2.9. Verre silicaté

Pour des pressions comprises entre 0,7 et 1,8 GPa, peu de données sont disponibles. Cependant, les images des planches III.7 et III.10 témoignent d'une augmentation progressive du taux de fusion au fur et à mesure que la température croît et que la biotite se déstabilise. Pour cette gamme de pression, la disparition de la biotite vers 860°C est marquée par une forte production de liquide silicaté (planche III.10 - image 43). Dans ce domaine de l'espace pression-température, les effets de l'augmentation de la pression sont indéterminables à partir des images de charges.

Les résultats recueillis à 4,0 et 5,0 GPa (figure III.31) montrent que pour ces deux pressions, les évolutions du taux de fusion en fonction de la température présentent les mêmes

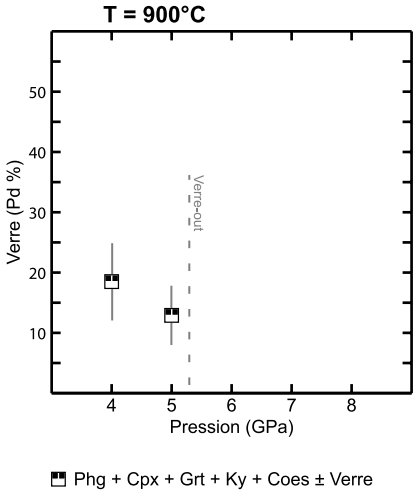
Figure III.31 : Evolution de la proportion de liquide silicaté (% pondéraux) dans l'échantillon CO en fonction de la température à 4,0 et 5,0 GPa.



caractéristiques. L'enrichissement en liquide silicaté est discontinu : une faible quantité de liquide est produite lorsque le solidus est franchi puis la fraction fondue demeure constante jusqu'à la disparition quasi-simultanée de la phengite et du clinopyroxène. Une quantité importante de liquide est alors produite (planche III.8). Au-delà de cette limite, la proportion de liquide silicaté semble rester constante jusqu'à 1000°C.

Les expériences réalisées entre 4,0 et 8,0 GPa montrent qu'à 900°C, le solidus est recoupé entre 5,0 et 6,0 GPa. Entre 4,0 et 5,0 GPa (figure III.32), la proportion de liquide est faible et varie peu sous l'effet de l'augmentation de la pression (voire décroît légèrement).

Figure III.32 : Evolution de la proportion de liquide silicaté (% pondéraux) dans l'échantillon CO entre 4,0 et 6,0 GPa à 900°C.



IV. Résultats expérimentaux : composition des phases

IV.1. Le grauwacke (échantillon CEVP)

IV.1.1 Les biotites

Les biotites sont des micas trioctaédriques dont la formule simplifiée peut s'écrire :

$I\ M_3\ T_4\ O_{10}\ A_2$

Site interfoliaire I : Cs^+, **K^+**, **Na^+**, NH_4^+, Rb^+, Ba^{2+} et **Ca^{2+}**
Sites octaédriques M : Li^+, **Fe^{2+}**, **Fe^{3+}**, **Mg^{2+}**, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Zn^{2+}, **Al^{3+}**, Cr, V, **Ti^{4+}**
Sites tétraédriques T : Be^{2+}, **Al^{3+}**, B^{3+}, **Fe^{3+}**, **Si^{4+}**
Anions A : Cl^-, **F^-**, **OH^-**, O^{2-}, S^{2-}
(en gras les éléments les plus communs)

La diversité des éléments chimiques pouvant se loger dans les différents sites cristallographiques et l'ensemble des substitutions proposées par divers auteurs (tableau IV.1) témoignent de la complexité de cette solution solide. Il a été montré d'une part que les biotites peuvent considérablement dévier du plan idéal défini par les pôles annite (ann - $K\ Fe^{2+}_3\ Si_3Al\ O_{10}\ (OH)_2$), phlogopite (phl - $K\ Mg_3\ Si_3Al\ O_{10}\ (OH)_2$), sidérophyllite (sid - $K\ Fe^{2+}_2Al\ Si_2Al_2\ O_{10}\ (OH)_2$) et eastonite (eas - $K\ Mg_2Al\ Si_2Al_2\ O_{10}\ (OH)_2$), et d'autre part que la stœchiométrie idéale ($I\ M_3\ T_4\ O_{10}\ A_2$) peut ne pas être respectée. Des lacunes dans les sites octaédriques et interfoliaires, ainsi que des déficits et des excès en hydrogène et en oxygène ont été mis en évidence par diverses études qui ont mené à des conclusions souvent contradictoires (références : voir le tableau IV.1). Malgré la divergence des résultats obtenus, l'ensemble de ces études démontre qu'une formule structurale exacte ne peut être déterminée que si l'analyse est complète. Dans le cas des analyses réalisées avec une

microsonde électronique, le fer ferrique (Fe_{total} = Fe^{2+}), l'hydrogène et l'oxygène ne sont pas mesurés et les formules structurales calculées sont seulement approchées. Les paragraphes suivants présentent les corrections effectuées pour quantifier le fer ferrique et décrivent les précautions à prendre pour interpréter les formules structurales.

Guidotti et Dyar (1991) ont montré que la proportion de fer ferrique dans les biotites ne dépend pas du gradient métamorphique et de l'assemblage minéralogique mais qu'elle varie uniquement en fonction des conditions d'oxydoréduction. Dans un milieu peu oxydant,

Tableau IV.1 : Liste des principales substitutions pour la solution solide des biotites.

Substitutions "simples"		
1	$(Mg^{2+})^{VI} = (Fe^{2+})^{VI} = (Mn^{2+})^{VI}$	
2	$(Al^{3+})^{VI} = (Fe^{3+})^{VI} / (Al^{3+})^{IV} = (Fe^{3+})^{IV}$	
3	$(K^{+})^{XII} = (Na^{+})^{XII}$	
4	$(OH)^{-} = (F^{-}, Cl^{-})$	
5	$(R^{2+})^{VI} + (Si^{4+})^{IV} = (Al^{3+})^{VI} + (Al^{3+})^{IV}$	
6	$(R^{2+})^{VI} + (Si^{4+})^{IV} = (Fe^{3+})^{VI} + (Al^{3+})^{IV}$	*(6) = (5) + (2)*
7	$(R^{2+})^{VI} + 2\,(Si^{4+})^{IV} = (Ti^{4+})^{VI} + 2\,(Al^{3+})^{IV}$	
Création de lacunes		
	Lacunes octaédriques	
8	$3\,(R^{2+})^{VI} = 2\,(Al^{3+})^{VI} + (\square)^{VI}$	
9	$3\,(R^{2+})^{VI} = 2\,(Fe^{3+})^{VI} + (\square)^{VI}$	*(9) = (8) + 2 (2)*
10	$2\,(R^{2+})^{VI} = (Ti^{4+})^{VI} + (\square)^{VI}$	*(10) = (7) - 2 (5) + (8)*
	Lacunes interfoliaires	
11	$(K^{+})^{XII} + (Al^{3+})^{IV} = (\square)^{XII} + (Si^{4+})^{IV}$	
Déshydrogénation		
12	$(R^{2+})^{VI} + (OH)^{-} = (Al^{3+})^{VI} + O^{2-} + ½\,H_2$	
13	$(Fe^{2+})^{VI} + (OH)^{-} = (Fe^{3+})^{VI} + O^{2-} + ½\,H_2$	
14	$(R^{2+})^{VI} + 2\,(OH)^{-} = (Ti^{4+})^{VI} + 2(O^{2-}) + H_2$	*(14) = (7) + 2 (12) - 2 (5)*
Hydratation		
15	$(K^{+})^{XII} = (H_3O^{+})^{XII}$	
16	$(K^{+})^{XII} = (H_2O)^{XII}$	

□ : lacune; R^{2+} : cation divalent.

Références :

6 White et al. (2000).
7 Czamanske et Wones (1973); Robert (1976); Guidotti et al. (1977); Tracy (1978); Bohlen et al. (1980); Abrecht et Hewitt (1988); Brigatti et al (1991); Henry et Guidotti (2005).
8 Foster (1960a-b); Rutherford (1973); Labotka (1983); Dymek (1983); Holdaway et al. (1988); Patiño Douce (1993); Patiño Douce et al. (1993); Patiño Douce et McCarthy (1998); Henry et Guidotti (2002).
9 Rebbert et al. (1995).
10 Dahl (1969); Forbes et Flower (1974); Dymek et Albee (1977); Dymek (1983); Abrecht et Hewitt (1988); Holdaway et al. (1988); Brigatti et al. (1991); Guidotti et Dyar (1991); Patiño Douce (1993); Patiño Douce et al. (1993); White et al. (2000); Henry et Guidotti (2002).
11 Dymek (1983); Holdaway et al. (1988).
12 Dyar et al. (1991); Dyar et al. (1993).
13 Eugster et Wones (1962); Wones et Eugster (1965); Wones (1963); Dyar et al. (1991); Dyar et al. (1993); Rancourt et al. (1994); Virgo et Popp (2000).
14 Bohlen et al. (1980); Dymek (1983); Dyar et al. (1991); Dyar et al. (1993); Cruciani et Zanazzi (1994); Virgo et Popp (2000); Waters et Charnley (2002); Cesare et al. (2003); Henry et Guidotti (2005).
15 Brown et Norrish (1952); Evans et Guidotti (1966); Eugster et al. (1972); Dyar (1988); Hervig et Peacock (1989); Dyar et al. (1991); Guidotti et Dyar (1991); Fortier et Giletti (1991); Dyar et al. (1993).
16 Dyar et al. (1991); Dyar et al. (1993).

lorsque les biotites coexistent avec du graphite ou de l'ilménite par exemple, le fer ferrique représente en moyenne 12 % du fer total (avec $(Fe^{3+})^{IV}$ = 8 % Fe_{total} et $(Fe^{3+})^{VI}$ = 4 % Fe_{total}). Dans des conditions plus oxydantes, la biotite coexiste avec de la magnétite et en moyenne 20 % du fer total est sous forme de fer ferrique (avec $(Fe^{3+})^{IV}$ = 8 % Fe_{total} et $(Fe^{3+})^{VI}$ = 12 % Fe_{total}). Ces résultats ont ensuite été étayés par les données de Dyar et al. (2002). Par ailleurs, Cesare et al. (2003) ont confirmé que le fer ferrique représente en moyenne 12 % du fer total dans des conditions peu oxydantes mais ils notent qu'il occupe uniquement les sites octaédriques. Néanmoins, les travaux de Rancourt et al. (1994) sur des minéraux synthétiques attestent du partage du fer ferrique entre les sites octaédriques et tétraédriques. Ainsi, sur la base des travaux de Guidotti et Dyar (1991), la proportion de fer ferrique dans les biotites expérimentales est fixée en fonction de l'appareil utilisé (autoclave : Fe^{3+} = 20 % Fe_{total}; piston-cylindre : Fe^{3+} = 12 % Fe_{total}) et la répartition entre les sites tétraédriques et octaédriques a été respectée.

L'ensemble des biotites expérimentales (annexe 5) présente des caractères communs : elles sont relativement riches en silicium, en aluminium et en titane mais pauvres en fer et en magnésium (tableau IV.2). Ces particularités impliquent qu'une partie de l'$(Al^{3+})^{VI}$, du $(Fe^{3+})^{VI}$ et du $(Ti^{4+})^{VI}$ n'est pas équilibrée par l'$(Al^{3+})^{IV}$. En d'autres termes, si tous les cations trivalents présents dans les sites octaédriques (R^{3+} : Fe^{3+} et Al^{3+}) étaient équilibrés par les substitutions n°5 et 6 - $(R^{2+})^{VI} + (Si^{4+})^{IV} = (R^{3+})^{VI} + (R^{3+})^{IV}$ - alors la relation $(R^{3+})^{VI} = (R^{3+})^{IV} - 1$ devrait être vérifiée. De même, dans un diagramme $(R^{3+})^{VI}$ *vs*. $(R^{3+})^{IV}$ (figure IV.1.A), les points devraient se placer sur la droite en pointillés qui matérialise cette relation. A l'exception de deux points, tous se situent au dessus de cette droite, indiquant qu'une partie des cations trivalents n'est pas équilibrée par l'aluminium tétraédrique. La même approche peut-être suivie pour

Tableau IV.2 : Composition moyenne des biotites expérimentales (Echantillon CEVP).

Tableau de gauche : moyenne des analyses (unité : % en poids d'oxyde). Tableau de droite : moyenne des formules structurales (normalisées à 11 oxygènes) - $X_{Fe} = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg)$.

	Moyenne	Ecart moyen
SiO_2	39,48	0,97
TiO_2	4,48	0,81
Al_2O_3	17,79	1,21
Fe_2O_3	1,85	0,57
FeO	10,19	1,81
MnO	0,03	0,03
MgO	12,11	1,49
CaO	0,09	0,06
Na_2O	0,75	0,16
K_2O	9,08	0,37

	Moyenne	Ecart moyen
Si	3,85	0,05
Al^{IV}	1,09	0,04
$Fe^{3+\ IV}$	0,06	0,01
Al^{VI}	0,42	0,11
$Fe^{3+\ VI}$	0,04	0,02
Ti	0,24	0,04
Fe^{2+}	0,62	0,11
Mn	0,00	0,00
Mg	1,30	0,15
K	0,84	0,03
Na	0,11	0,02
Ca	0,01	0,00
X Fe	0,32	0,06

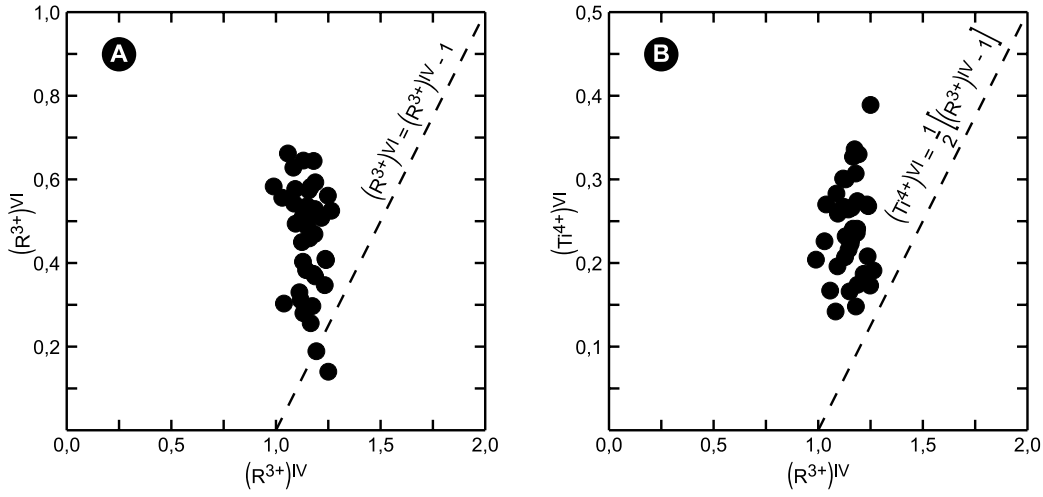
démontrer que le titane n'est pas équilibré par l'aluminium tétraédrique. En effet, si le titane était équilibré par la substitution n°6 - $(R^{2+})^{VI}$ + 2 $(Si^{4+})^{IV}$ = $(Ti^{4+})^{VI}$ + 2 $(R^{3+})^{IV}$ - la relation $(Ti^{4+})^{VI}$ = ½ $[(R^{3+})^{IV}$ - 1] devrait être vérifiée. Enfin, dans un diagramme $(Ti^{4+})^{VI}$ versus $(R^{3+})^{IV}$ (figure IV.1.B), les points devraient se placer sur la droite en pointillés.

Figure IV.1 : Relations entre $(R^{3+})^{VI}$ et $(R^{3+})^{IV}$ et entre $(Ti^{4+})^{VI}$ et $(R^{3+})^{IV}$ dans les biotites expérimentales de l'échantillon CEVP.

A : $(R^{3+})^{VI}$ vs. $(R^{3+})^{IV}$ (atomes par unité formulaire).
Avec $(R^{3+})^{VI} = (Al^{3+})^{VI} + (Fe^{3+})^{VI}$ et $(R^{3+})^{IV} = (Al^{3+})^{IV} + (Fe^{3+})^{IV}$

B : $(Ti^{4+})^{VI}$ vs. $(R^{3+})^{IV}$ (atomes par unité formulaire).
Avec $(R^{3+})^{IV} = (Al^{3+})^{IV} + (Fe^{3+})^{IV}$

Formules structurales calculées sur la base de 11 oxygènes par unité formulaire.



L'excès local de charge produit par la présence de cations à forte charge (R^{3+} et R^{4+}) dans les sites octaédriques n'est pas totalement compensé par un enrichissement en cations R^{3+} (Al^{3+} et Fe^{3+}) dans les sites tétraédriques aux dépens du silicium. Cet excès de charge est équilibré soit par des lacunes principalement localisées dans les sites octaédriques (substitutions n°8 à 11) soit par un déficit en hydrogène (substitutions n°12 à 14). Au vu de la littérature (références : voir tableau IV.1), l'hypothèse des lacunes paraît moins étayée que l'hypothèse du déficit en hydrogène : ces travaux reposent pour la plupart sur des analyses partielles de biotites et ne prennent pas en considération l'hydrogène, l'oxygène et le fer ferrique. Cependant, les travaux de Brigatti et al. (1991) et de Rebbert et al. (1995) apportent des arguments forts et démontrent que les substitutions n° 10 et 9 seraient majeures. Malgré les faiblesses de certaines études qui ont mis en évidence les mécanismes de substitution n° 8 à 10, l'hypothèse de la présence de lacunes ne peut être écartée. Ainsi, pour chaque cation "non équilibré" (Al^{3+}, Fe^{3+} ou Ti^{4+}), deux substitutions paraissent possibles mais les connaissances actuelles ne permettent pas d'adopter l'un ou l'autre des modèles et les

formules structurales des biotites expérimentales ont été calculées suivant les deux normalisations communément utilisées :

A. On considère que les sites sont entièrement remplis :

$$\text{Total des cations IV + VI = 7,0 et Total des cations XII = 1,0}$$

Ceci équivaut à considérer que les excès de charge sont équilibrés par un déficit en hydrogène. Le nombre d'hydrogènes manquants par unité formulaire est :

$$H^{+}_{manquants} = (R^{3+})^{VI}_{Ex} + 2\,Ti + Ca$$

Avec $(R^{3+})^{VI}_{Ex} = (R^{3+})^{VI} - (3 - Si)$: nombre de cations 3+ non équilibrés par les substitutions n° 5 et 6.

B. On considère dix oxygènes et deux groupements $(OH)^{-}$ par unité formulaire :

$$\Sigma \text{ charges} = 22,0$$

Les cations Al^{3+}, Fe^{3+} ou Ti^{4+} non équilibrés par les substitutions n° 5 à 7 sont compensés par des lacunes. En considérant les lacunes interfoliaires et le calcium comme négligeables, le nombre de sites vacants par unité formulaire est :

$$\square^{VI} \approx ½\,(R^{3+})^{VI}_{Ex} + Ti$$

Avec $(R^{3+})^{VI}_{Ex} = (R^{3+})^{VI} - (3 - Si)$: nombre que cations 3+ non équilibrés par les substitutions n° 5 et 6.

Chaque normalisation donne une formule structurale différente : la première permet d'estimer un déficit maximum en hydrogène et la seconde quantifie la proportion maximale de sites vacants dans le minéral. La normalisation A montre qu'il manquerait en moyenne

Tableau IV.3 : Composition d'une biotite expérimentale (1,5 GPa 850°C - PC2-2002-24) et comparaison des formules structurales calculées.

1,5 GPa 850°C - PC2-2002-24	(% en poids d'oxyde)
SiO_2	39,49
TiO_2	3,97
Al_2O_3	18,58
Fe_2O_3	1,71
FeO	11,30
MnO	0,02
MgO	10,96
CaO	0,07
Na_2O	0,53
K_2O	9,41

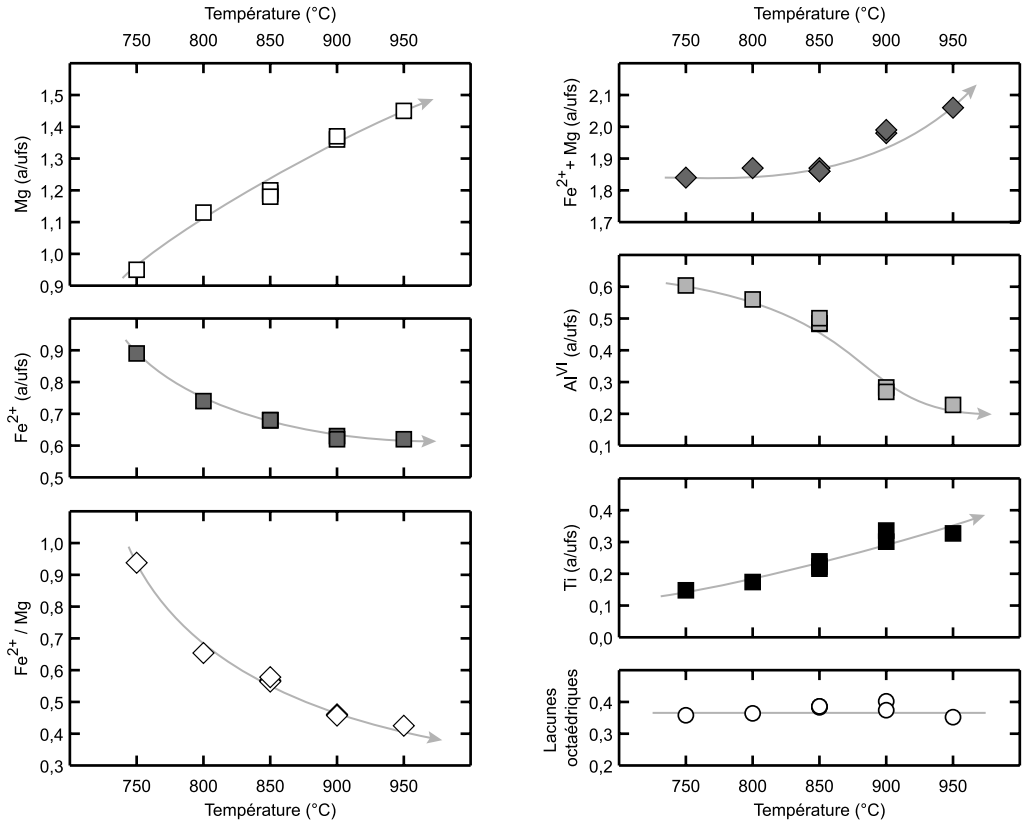
	Formules structurales	
	Norm. A.	Norm. B.
Si	**3,02**	**2,86**
Al^{IV}	**0,91**	**1,08**
$Fe^{3+\ IV}$	0,07	0,06
Al^{VI}	**0,76**	**0,50**
$Fe^{3+\ VI}$	0,03	0,03
Ti	0,23	0,22
Fe^{2+}	0,72	0,68
Mn	0,00	0,00
Mg	1,25	1,18
$\square^{VI}$	**0,00**	**0,39**
K	0,92	0,87
Na	0,08	0,07
Ca	0,01	0,01
OH^{-}	**0,72**	**2,00**

plus de 60% de l'hydrogène dans les biotites expérimentales et la normalisation B montre qu'en moyenne plus de 10% des sites octaédriques seraient vacants. Par ailleurs, pour une même analyse, les deux formules structurales calculées présentent un remplissage des sites différents (tableau IV.3). Le rapport $(Si/Al)^{IV}$ et la quantité d'Al^{VI} sont significativement plus élevés si la formule structurale est calculée avec la normalisation A. Malgré ces différences, les tendances observées dans des diagrammes "élément-élément", "élément-température" ou "élément-pression" sont similaires. Pour la présentation des résultats, la normalisation B est généralement utilisée.

IV.1.1.1 Evolution de la composition des biotites expérimentales en fonction de la température

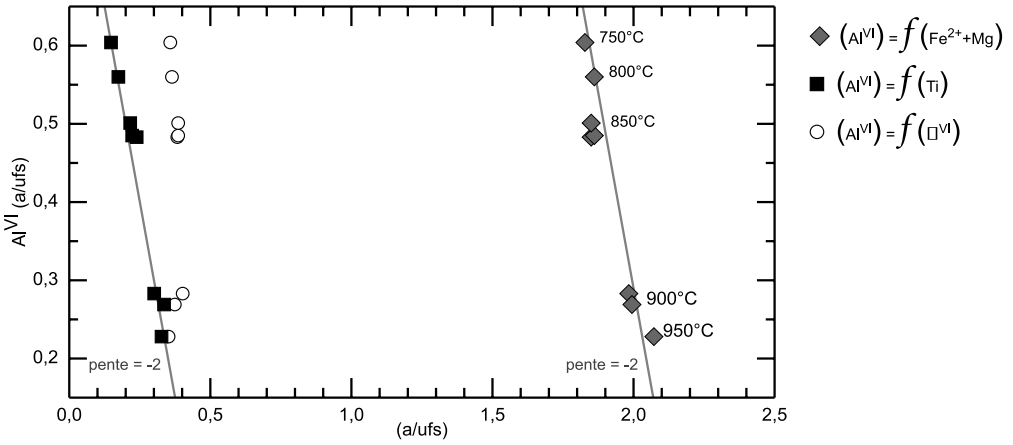
Pour une pression donnée, l'augmentation de la température favorise un enrichissement en Mg et en Ti alors que les teneurs en Fe^{2+} et Al^{VI} diminuent. Le rapport Fe^{2+}/Mg décroît mais l'enrichissement en Mg est plus important que l'appauvrissement en Fe^{2+} et la somme des éléments ferromagnésiens augmente avec la température. Grâce au large intervalle de température couvert par la série d'expériences réalisées à 1,5 GPa, ces données, regroupées dans les diagrammes de la figure IV.2, constituent l'exemple le plus complet et permettent de suivre ces variations entre 750 et 950°C.

Figure IV.2 : Evolution de la composition des biotites en fonction de la température (pression = 1,5 GPa).
(*Formules structurales calculées sur la base de 11 oxygènes par unité formulaire).*



Le Ti stabilise la biotite à haute température (Dymek, 1983; Guidotti, 1984; Stevens et al., 1997) et l'existence d'une corrélation positive entre la quantité de Ti et la température est une caractéristique communément observée (Robert, 1976; Guidotti et al., 1977). Les résultats présentés ci-dessus sont donc en accord avec les observations antérieures mais elles mettent en évidence une substitution négligée dans les précédentes études. Les données acquises à 1,5 GPa et reportées dans la figure IV.3 démontrent qu'il existe une corrélation négative entre $(Al^{3+})^{VI}$ et $(Ti^{4+})^{VI}$ mais aussi entre $(Al^{3+})^{VI}$ et $(R^{2+})^{VI}$ (pentes ≈ -2). Ces corrélations sont indépendantes de la normalisation utilisée pour le calcul des formules structurales et elles mettent en évidence la substitution 2 $(Al^{3+})^{VI} = (Ti^{4+})^{VI} + (R^{2+})^{VI}$ qui paraît être un mécanisme majeur. Cette substitution a été proposée par Dymek (1983) mais est habituellement considérée comme mineure. Pour autant, les résultats présentés ici n'invalident pas les modèles proposés antérieurement (substitutions 7,10 et 14). Ces contradictions soulignent la complexité de la solution solide des biotites et démontrent qu'un résultat est difficilement généralisable. Les effets conjugués de la composition de la roche et des conditions du métamorphisme sur la composition des biotites apparaissent complexes et il est probable que les différents schémas existent dans la nature.

Figure IV.3 : Mise en évidence de la substitution 2 $(Al^{3+})^{VI} = (Ti^{4+})^{VI} + (R^{2+})^{VI}$.
(Formules structurales calculées sur la base de 11 oxygènes - a/pfu : atomes par unité formulaire)

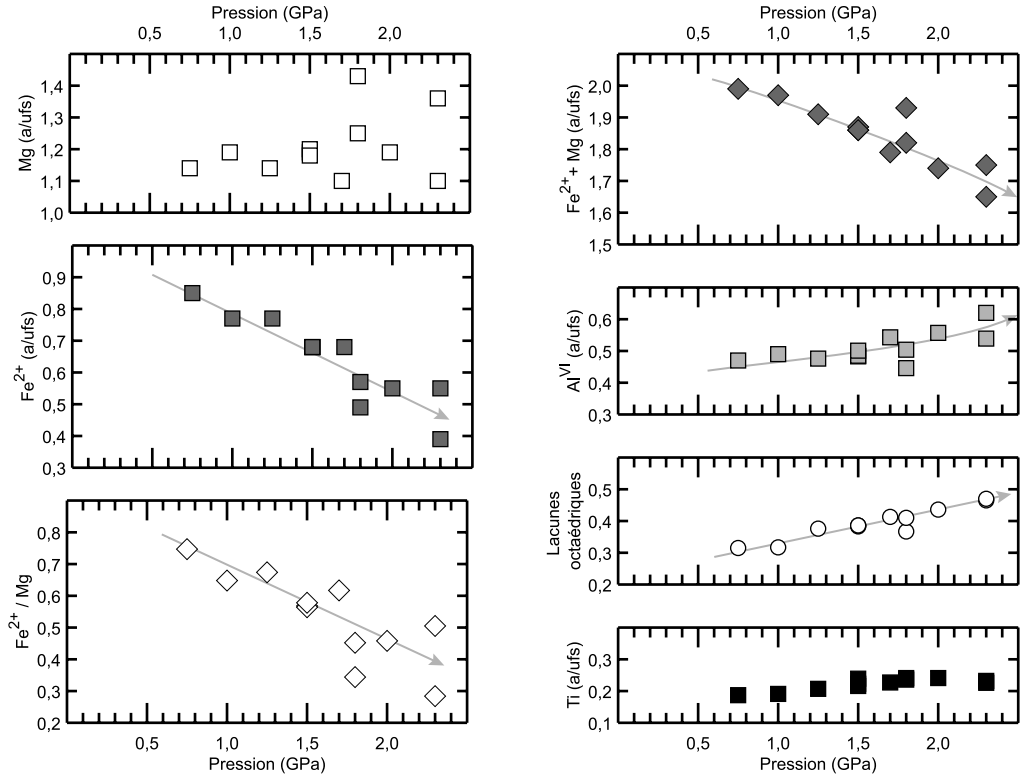


IV.1.1.2 Evolution de la composition des biotites expérimentales en fonction de la pression

Les données acquises à 830-850°C représentent l'ensemble le plus complet et le moins bruité entre 0,75 et 2,30 GPa. A cette température, l'Al^{VI} et les lacunes octaédriques augmentent avec la pression aux dépens des éléments ferromagnésiens (figure IV.4 - normalisation basée sur 11 oxygènes par unité formulaire). Par ailleurs, l'accroissement de la pression est associé à une diminution du rapport Fe^{2+}/Mg due à une décroissance de la quantité de Fe^{2+} alors que la proportion de Mg varie peu. Contrairement à ce qui aurait pu

être attendu, le rapport Si/Al^{IV} n'augmente pas avec la pression et la substitution de Tschermak n'est pas majeure.

Figure IV.4 : Evolution de la composition des biotites en fonction de la pression (température = 830-850°C). *Formules structurales calculées sur la base de 11 oxygènes par unité formulaire.*



Si on fait abstraction des données acquises à 0,75 et 1,00 GPa, les corrélations négatives d'une part entre (Fe^{2+}+Mg) et Al^{VI} et d'autre part entre (Fe^{2+}+Mg) et $(\square)^{VI}$ présentent respectivement des pentes proches de -1,5 et -3 (figure IV.5). Ceci démontre que l'augmentation de la pression favorise un enrichissement "apparent" en composant dioctaédrique (substitution n°8 - 3 $(R^{2+})^{VI}$ = 2 $(Al^{3+})^{VI}$ + $(\square)^{VI}$). Patinõ Douce et McCarthy (1998) ont aussi observé une augmentation du nombre de lacune avec la pression : à 3,0 GPa (assemblage à cpx + grt + bt + qtz), les lacunes représentent 0,5 sites par unité formulaire. En reprenant l'hypothèse de Green (1981), les auteurs suggèrent que des micas de composition intermédiaire entre trioctaédrique et dioctaédrique puissent être communs dans les roches métamorphiques de ultra-haute pression même si celle-ci sont dépourvues de micas dioctaédriques.

Cependant, nos résultats qui reposent sur la normalisation B peuvent être erronés car des lacunes sont induites par ce mode de calcul des formules structurales. Si celles-ci sont calculées à partir de la normalisation A, alors les sites sont remplis, les tendances sont inchangées mais on observe une diminution de la quantité de groupements OH^- avec l'augmentation de la pression. Bien que certains points soient dispersés, la figure IV.6 met en

évidence des corrélations d'une part entre (Fe^{2+} + Mg) et Al^{VI} et d'autre part entre (Fe^{2+} + Mg) et OH^- qui présentent des pentes voisines respectivement de -1 et +1. Cette approche démontre que la substitution n°12 [$(R^{2+})^{VI}$ + $(OH)^-$ = $(Al^{3+})^{VI}$ + O^{2-} + ½ H_2] permet aussi de modéliser les variations de composition des biotites en fonction de la pression à température constante.

Figure IV.5 : Mise en évidence de la substitution 3 $(R^{2+})^{VI}$ = 2 $(Al^{3+})^{VI}$ + $(□)^{VI}$.
(Formules structurales calculées sur la base de 11 oxygènes – a/ufs : atomes par unité formulaire)

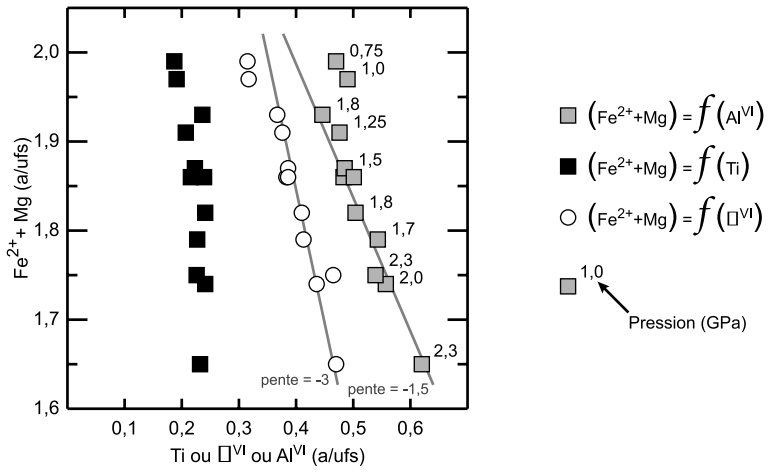
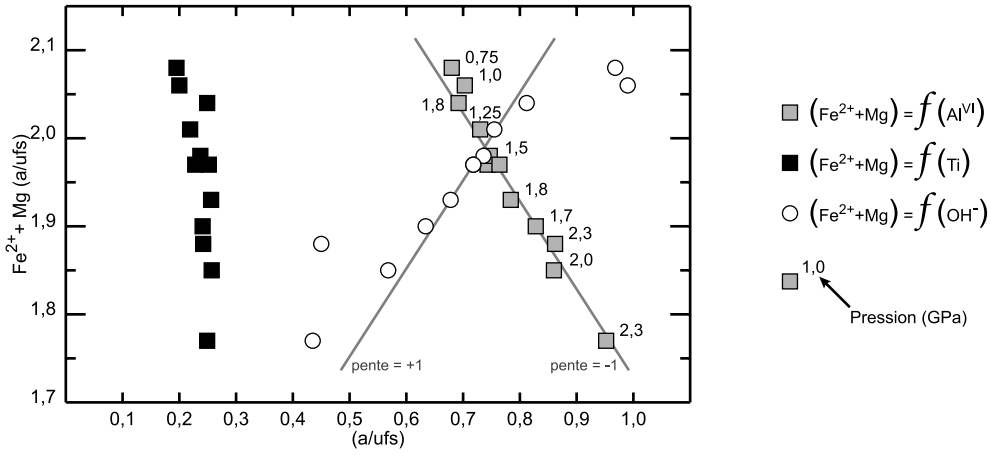


Figure IV.6 : Mise en évidence de la substitution $(R^{2+})^{VI}$ + $(OH)^-$ = $(Al^{3+})^{VI}$ + O^{2-} + ½ H_2.
(Formules structurales calculées sur la base de 11 oxygènes – a/ufs : atomes par unité formulaire)



Pour des températures différentes, les données acquises ne montrent pas une aussi bonne cohérence. La dispersion des valeurs peut être rapportée à des problèmes analytiques et à des contaminations. Cependant, les résultats obtenus à 830-850°C sont en accord avec les données de Patinõ Douce et McCarthy (1998).

Le double traitement des données démontre que des précautions doivent être prises pour pouvoir interpréter correctement les variations de composition des biotites. Grâce à cette

double approche, deux substitutions qui dépendent de la pression ont été mises en évidence :

n°8 $3\,(R^{2+})^{VI} = 2\,(Al^{3+})^{VI} + (\square)^{VI}$

ou n°12 $(R^{2+})^{VI} + (OH)^{-} = (Al^{3+})^{VI} + O^{2-} + ½\,H_2$

Les implications découlant des deux modèles sont différentes mais dans l'état actuel des connaissances, aucun ne peut être écarté.

IV.1.2 Les plagioclases

Parmi les 50 analyses de plagioclases (annexe 6), 23 présentent un excès significatif en silicium et 13 en aluminium. Au total, 25 analyses ne sont pas très bonnes. L'excès d'aluminium ne peut provenir d'une contamination au cours de l'analyse car le plagioclase est la phase la plus alumineuse présente dans les charges. Quant aux excès de silicium, ils pourraient résulter d'une contamination par le quartz. Pour autant, ces anomalies ne perturbent pas le calcul des fractions molaires d'albite, anorthite et orthose. Les 25 meilleures analyses permettent de caractériser plus en détail les compositions des plagioclases. Proches de limites de détection, les concentrations en TiO_2 (valeur moyenne : 0,04 % en poids), en MnO (valeur moyenne : 0,01 % en poids) et en MgO (valeur moyenne : 0,05 % en poids) sont négligeables. Les concentrations en FeO sont significatives (0,17 - 0,32 % en poids) mais aucune corrélation avec la pression ou la température n'a été mise en évidence (Skjerlie et Johnston, 1996). En négligeant les faibles teneurs en FeO, la composition des plagioclases peut être décrite en terme de fractions molaires d'albite, anorthite et orthose.

Lorsqu'il est présent dans le matériel de départ, le plagioclase montre fréquemment des difficultés à atteindre un nouvel équilibre (ex : cœurs hérités, grains zonés - Patiño Douce et Beard, 1996; Stevens et al., 1997). Outre les informations contribuant à la compréhension des processus pétrologiques, les variations cohérentes de composition en fonction des conditions de pression et de température témoignent aussi du rééquilibrage du plagioclase au cours des expériences. Par ailleurs, les plagioclases qui coexistent avec du feldspath alcalin (tableau des compositions présenté dans l'annexe 7) s'inscrivent dans la tendance générale et ne montrent pas de singularité.

IV.1.2.1 Evolution de la composition des plagioclases en fonction de la température

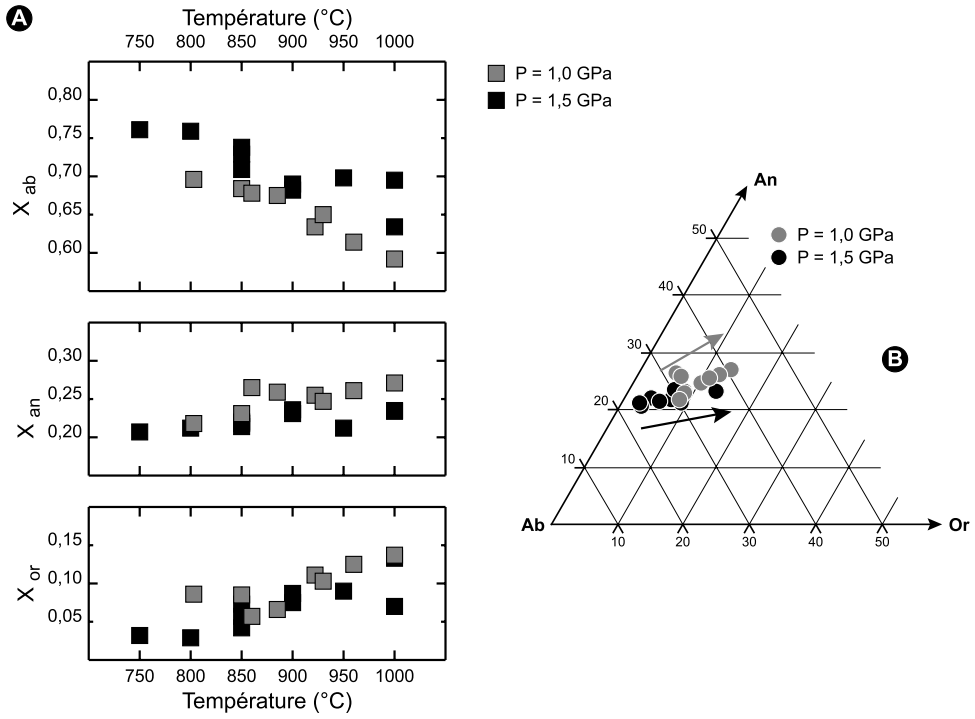
A une pression donnée, le plagioclase s'enrichit en composant orthose et anorthite aux dépens du composant albite avec l'augmentation de la température. Cette évolution, déjà observée par Stevens et al. (1997) ou encore par Skjerlie et Johnston (1996) est illustrée par

les diagrammes de la figure IV.7. Les données acquises à 1,0 et 1,5 GPa et présentées dans ces graphiques couvrent une large gamme de température et permettent de suivre les variations de composition entre 750 et 1000°C.

Figure IV.7 : Evolution de la composition des plagioclases en fonction de la température (pression = 1,0 et 1,5 GPa).

A. Fraction molaire des constituants albite, anorthite et orthose en fonction de la température.

B. Compositions des plagioclases projetées sur le plan Ab-Or-An. Les flèches indiquent l'évolution des compositions avec l'augmentation de la température à une pression donnée (grise : 1,0 GPa et noire : 1,5 GPa).



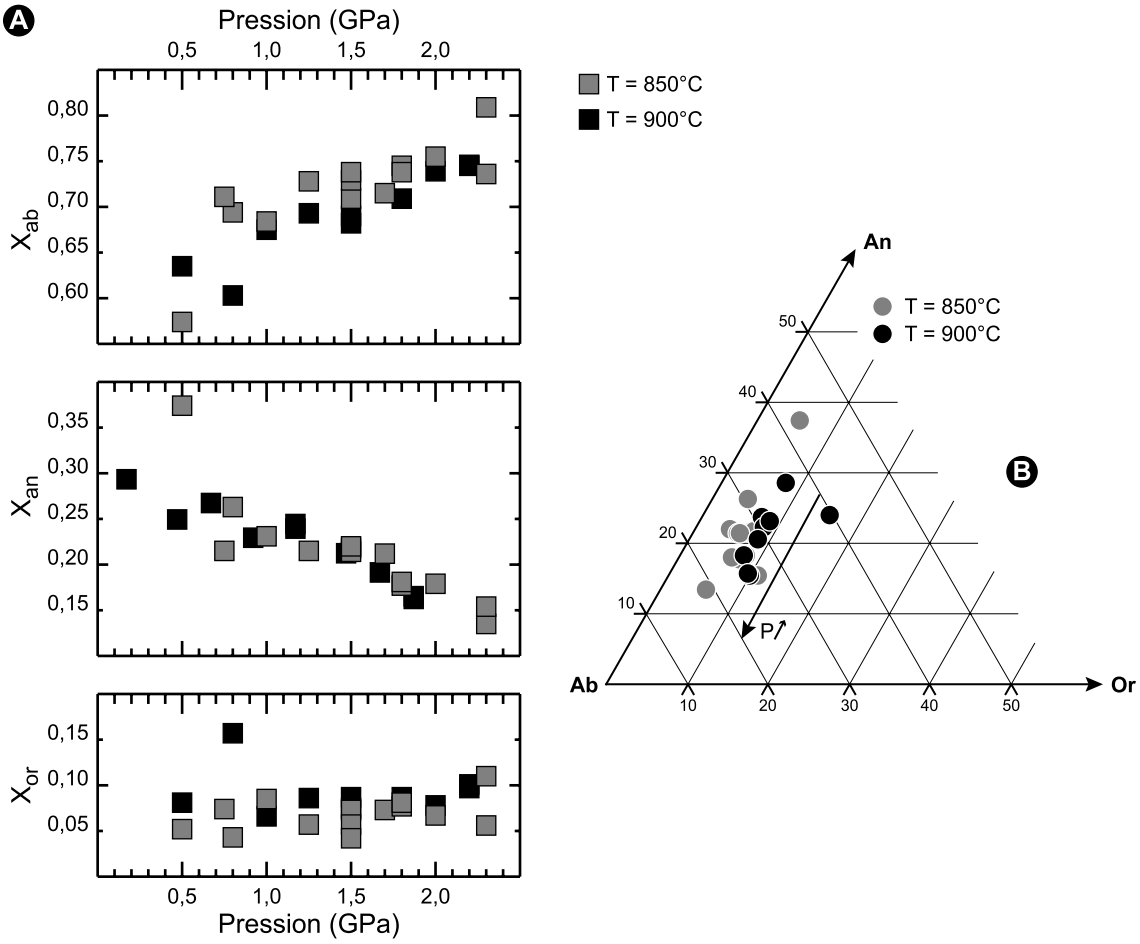
IV.1.2.2 Evolution de la composition des plagioclases en fonction de la pression

La pression est un paramètre majeur qui influence fortement la composition des plagioclases. A une température donnée, l'accroissement de la pression provoque un enrichissement en composant albite compensé par un appauvrissement en anorthite. Ces corrélations entre pression et composition des plagioclases ont été observées sur l'ensemble des données disponibles et sont en accord avec les résultats de Patiño Douce et Beard (1996). Cependant à basse température (750-800°C), les tendances sont moins nettes et témoignent peut-être d'un rééquilibrage incomplet des plagioclases au cours des expériences. Les données recueillies à 850-900°C et présentées dans les diagrammes de la figure IV.8 permettent de suivre les variations de composition sur un large intervalle de pression.

Figure IV.8 : Evolution de la composition des plagioclases en fonction de la pression (température = 850°C et 900°C).

A. Fraction molaire des constituants albite, anorthite et orthose en fonction de la pression.

B. Compositions des plagioclases projetées sur le plan ab-or-an. La flèche indique l'évolution des compositions avec l'augmentation de la pression.



IV.1.3 Les orthopyroxènes

Les orthopyroxènes sont des hypersthènes alumineux pauvres en MnO, CaO et TiO_2 (concentrations moyennes respectives : 0,35; 0,30 et 0,12 % en poids). Les fortes teneurs en aluminium (Al_20_3 = 6,9 à 12,5 % en poids) sont compatibles avec les températures élevées auxquelles ils ont cristallisé mais elles imposent de considérer un composant fictif. Les compositions des orthopyroxènes sont donc décrites en considérant trois constituants : un pôle enstatite (en : $Mg_2Si_20_6$); un pôle ferrosilite (fs : $Fe_2Si_2O_6$) et un pôle alumineux (px-Al : $Al_2Al_2O_6$).

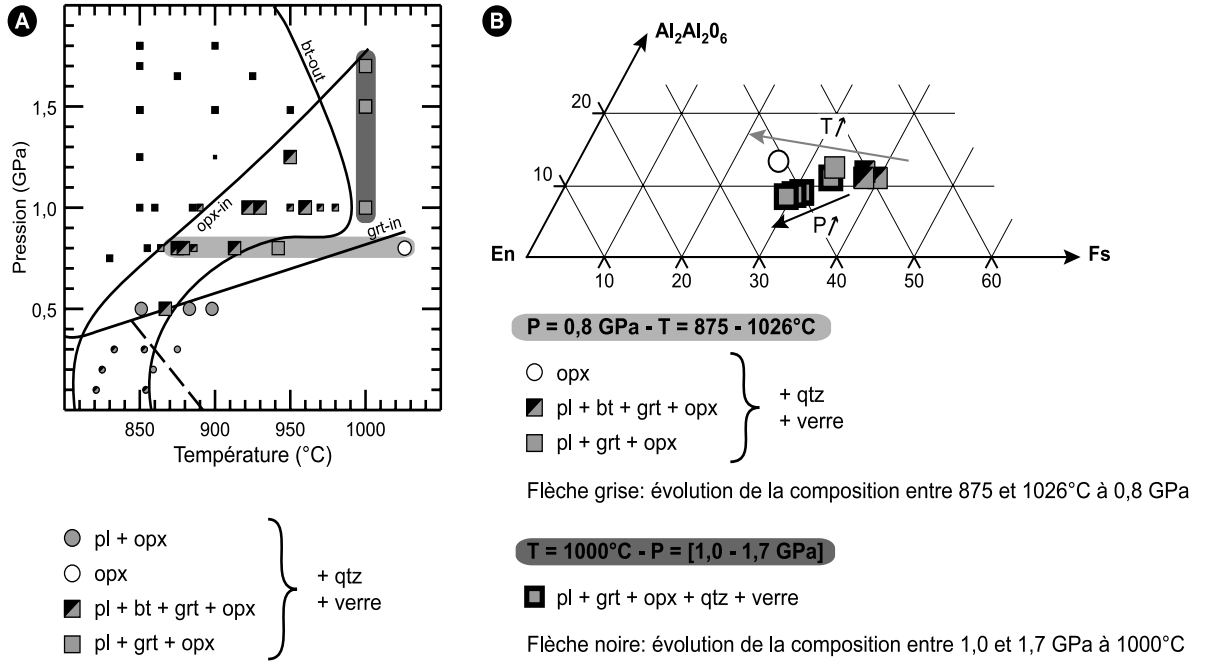
La base de données regroupe 17 compositions d'orthopyroxène dont il est difficile d'extraire des informations (annexe 8). Phase de "basse pression" et de "haute température", l'orthopyroxène apparaît à des températures d'autant plus élevées que la pression

augmente. Les 17 compositions recueillies dans un large intervalle de température (851°C - 1026°C) et à des pressions comprises entre 0,5 et 1,7 GPa sont donc réparties de façon hétérogène dans cet espace (figure IV.9A). De ce fait, Il est rarement possible de suivre les variations de composition en fonction de la pression à une température donnée. Par ailleurs, en fonction des conditions de pression et de température, l'orthopyroxène coexiste avec différentes phases (A. pl + grt + qtz + verre; B. qtz + verre; C. bt + grt + pl + qtz + verre; D. grt + pl + qtz + verre). La diversité des assemblages minéralogiques complique la lecture des données (ex : ci-dessous - P = 0,8 GPa). Enfin, les grains sont fréquemment zonés et les analyses présentent des imprécisions gênant la lecture de tendance (ex : à 0,5 GPa et 1,0 GPa). Cependant, certaines évolutions ont été mises en évidence :

- à 0,8 GPa, l'augmentation de la température, de 875°C à 1026°C, est marquée par un enrichissement en Al_2O_3 (9,43 - 12,39 % en poids) et en MgO (17,40 - 22,20 % en poids). Parallèlement, la concentration en FeO décroît (23,22 - 16,86 % en poids) et le rapport X_{Fe} diminue (0,43 - 0,30). En d'autres termes, l'orthopyroxène s'appauvrit en composant ferrosilite et s'enrichit en composants $Al_2Al_2O_6$ et enstatite (figure IV.9 - diagramme B). A cette pression, l'accroissement de la température

Figure IV.9 : Evolution de la composition des orthopyroxènes en fonction de la pression et de la température.

A. Localisation dans l'espace pression-température des charges analysées (signalées par des symboles plus gros) et des données reportées dans le diagramme B.
B. Compositions projetées sur le plan en-fs-$Al_2Al_2O_6$. Les données reportées permettent de suivrent l'évolution de la composition de l'orthopyroxène en fonction de la température (P = 0,8 GPa - tendance indiquée par la flèche grise) et en fonction de la pression (T = 1000°C - tendance indiquée par la flèche noire).



provoque aussi la disparition de la biotite puis la disparition du grenat et du plagioclase. Ces changements d'assemblage compliquent la lecture des données. A partir d'un nombre limité d'analyses, il n'est pas possible de préciser si les variations de composition sont directement liées au réchauffement (évolution continue) ou si elles peuvent être attribuées aux changements d'assemblages successifs (évolution discontinue). Cependant, d'autres études expérimentales rapportent des évolutions de compositions similaires associées à l'accroissement de la température (Skjerlie et Johnston, 1996 - opx moins riches en Al_2O_3; Patiño Douce et Beard, 1996; Nair et Chacko, 2002).

- à 1000°C (figure IV.9B), l'assemblage reste inchangé entre 1,0 GPa et 1,7 GPa (qtz + pl + grt + opx + verre). Dans cet intervalle de pression, la teneur en MgO augmente (19,51 - 21,54 % en poids), les concentrations en Al_2O_3 et FeO diminuent (respectivement 9,92 - 7,45 % en poids et 21,30 - 18,12 % en poids) et le rapport X_{Fe} décroît (0,38 – 0,32).

IV.1.4 Les phengites

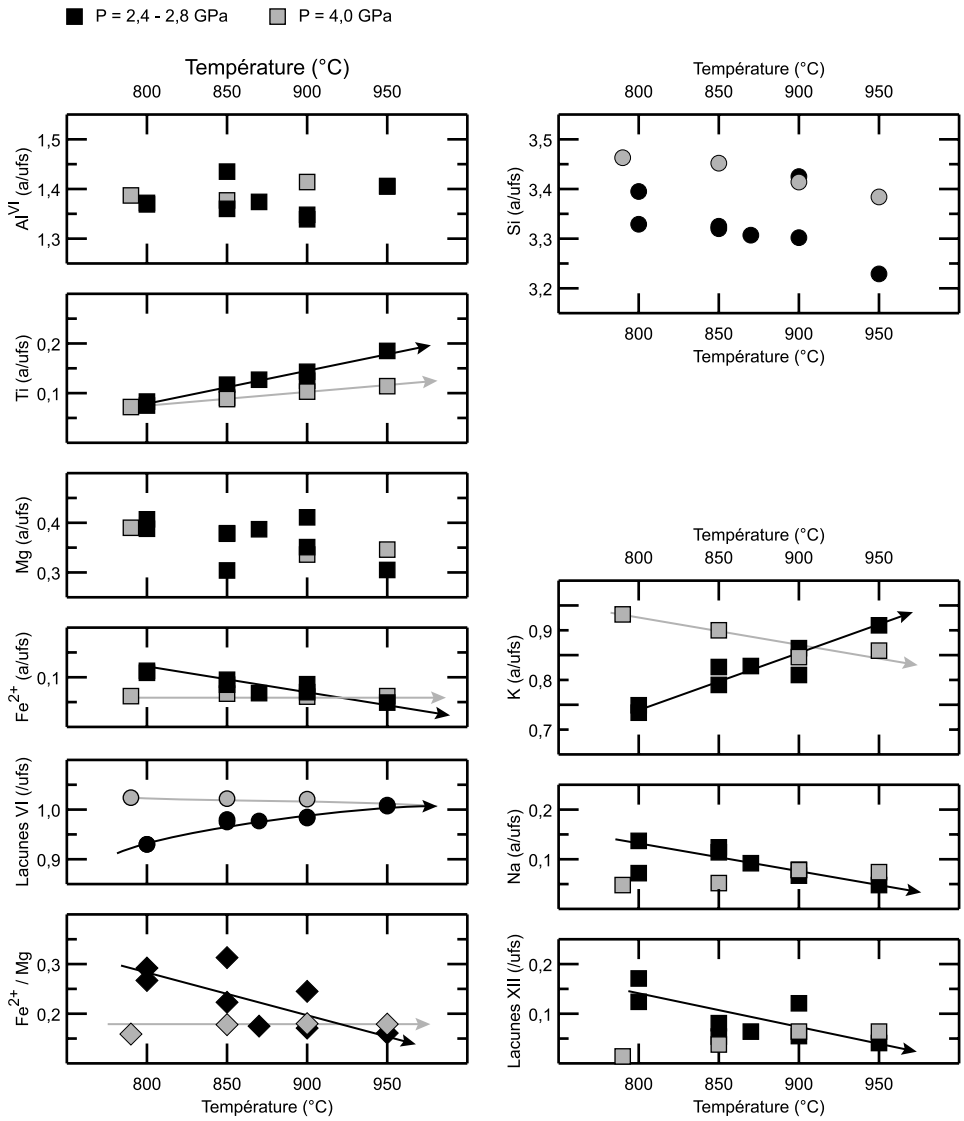
Tout comme pour les biotites, les conditions d'oxydoréduction contrôlent l'état d'oxydation du fer dans les micas dioctaédriques. Cependant, contrairement aux autres silicates, même si les conditions sont réductrices, la proportion de fer ferrique est importante (valeur moyenne : $(Fe^{3+})^{VI}$ = 50 % Fe_{total} - Guidotti et Sassi, 1998a) et ne peut être négligée sous peine de surestimer largement le rapport Fe^{2+}/Mg (Guidotti et al., 1994; Guidotti et Sassi, 2002). Ces mesures réalisées sur des muscovites ont été confirmées par les analyses réalisées sur les phengites d'une éclogite de ultra-haute pression (Schmid et al., 2003 - $(Fe^{3+})^{VI}$ = 60 % Fe_{total}). Ainsi, la valeur moyenne $(Fe^{3+})^{VI}$ = 50 % Fe_{total} est retenue pour le calcul des formules structurales (normalisation à 11 oxygènes). Les compositions moyennes et les formules structurales sont regroupées dans l'annexe 9.

Les phengites expérimentales présentent de faibles concentrations en sodium (Na_2O = 1,24 à 0,01 % en poids) et en calcium (CaO = 0,22 à 0,01 % en poids) qui montrent que les composantes paragonite et margarite sont mineures. La somme des cations interfoliaires (0,93 $\pm$ 0,04) se situe dans la gamme des valeurs naturelles (Guidotti et Sassi, 2002). La somme des cations octaédriques, proche de 2,00 (2,01 $\pm$ 0,04), démontre que la composante trioctaédrique est négligeable.

Les effets de l'accroissement de la température sont variables selon la pression considérée (figure IV.10) :

♦ à 2,4-2,8 GPa (figure IV.10 - points noirs), entre 800 et 950°C, on note un enrichissement en Ti, un appauvrissement en Fe^{2+} et une augmentation du nombre de lacunes "apparentes" dans les sites octaédriques. Malgré la dispersion des valeurs, les diagrammes montrent aussi que les quantités de Mg et d'Al^{VI} varient peu et que le rapport Fe^{2+}/Mg diminue (0,27 à 0,16). Par ailleurs, l'accroissement de la température est marqué par un enrichissement en K, un appauvrissement en Na et une diminution du nombre de lacunes "apparentes" dans les sites interfoliaires. Enfin, entre 800 et 950°C, la quantité de Si décroît.

Figure IV.10 : Evolution de la composition des phengites en fonction de la température.



♦ à 4,0 GPa (figure IV.10 - points gris), entre 790 et 950°C, les variations de composition sont moins marquées. L'enrichissement en Ti est moindre et les variations en Fe^{2+}, Mg et Al^{VI} sont comprises dans les barres d'erreur. De même, les variations en K et Na ainsi que l'évolution du nombre de lacunes dans les sites interfoliaires sont mineures. Enfin, on observe une diminution de la quantité de Si.

Les différences entre les deux séries de données empêchent la généralisation des résultats obtenus et la complexité des variations observées à 2,4-2,8 GPa rend difficile l'interprétation des données en terme de substitution. Malgré ces divergences, un caractère commun émerge : l'enrichissement en Ti avec l'accroissement de la température. Pour des roches saturées en Ti (rutile toujours présent dans nos expériences), un tel enrichissement est communément observé dans les muscovites (Guidotti, 1978). Il témoigne de l'augmentation de la limite de saturation en Ti au fur et à mesure que la température augmente. Cependant le détail des mécanismes de substitution demeure méconnu (Guidotti et Sassi, 2002).

IV.1.4.2 Evolution de la composition des phengites en fonction de la pression

A 850 et 900°C, entre 2,3 et 8,0 GPa (figure IV.11), l'accroissement de la pression entraîne un enrichissement en Mg et un appauvrissement en Ti. Parallèlement, la quantité de Fe^{2+} demeure constante et le rapport Fe^{2+}/Mg diminue donc régulièrement. Jusqu'à 7,0 GPa, la quantité de Al^{VI} est constante puis elle diminue entre 7,0 et 8,0 GPa. Contrairement à ce qui pourrait être attendu, l'évolution du Si est découplée de l'Al^{VI} et le Si augmente de façon continue avec la pression. Le découplage entre Al^{VI} et Si démontre que pour des pressions inférieures à 7,0 GPa, la substitution de Tschermak est mineure. Le diagramme Al^{VI} versus (Al^{IV}/Si) de la figure IV.12.A est une illustration de ce phénomène. En permettant de visualiser les pôles purs et les vecteurs de substitution, il montre d'une part que les points ne se situent pas tous sur le joint muscovite-aluminocéladonite et que les phengites présentent des rapports (Al^{IV}/Si) relativement élevés. D'autre part, entre 2,3 et 7,0 GPa, les points évoluent parallèlement à l'axe des abscisses ce qui confirme que la substitution de Tschermak ne contrôle pas la composition des phengites dans cet intervalle de pression. La diminution du rapport (Al^{IV}/Si) avec la pression et les corrélations mises en évidence dans le diagramme B de la figure IV.12 démontrent que la substitution

$$Ti + 2\ Al^{IV} = (Fe^{2+} + Mg) + 2\ Si$$

permet d'expliquer les variations de composition observées entre 2,3 et 7,0 GPa. Dans cet intervalle de pression, la composition des phengites est donc largement contrôlée par la limite de saturation en Ti. Au-delà de 7,0 GPa, la substitution de Tschermak devient majeure et la composante muscovite décroît au profit de la composant aluminocéladonite. Par ailleurs, entre 2,3 et 7,0 GPa, la quantité de Na décroît et la quantité de K augmente avec la

Figure IV.11 : Evolution de la composition des phengites en fonction de la pression.

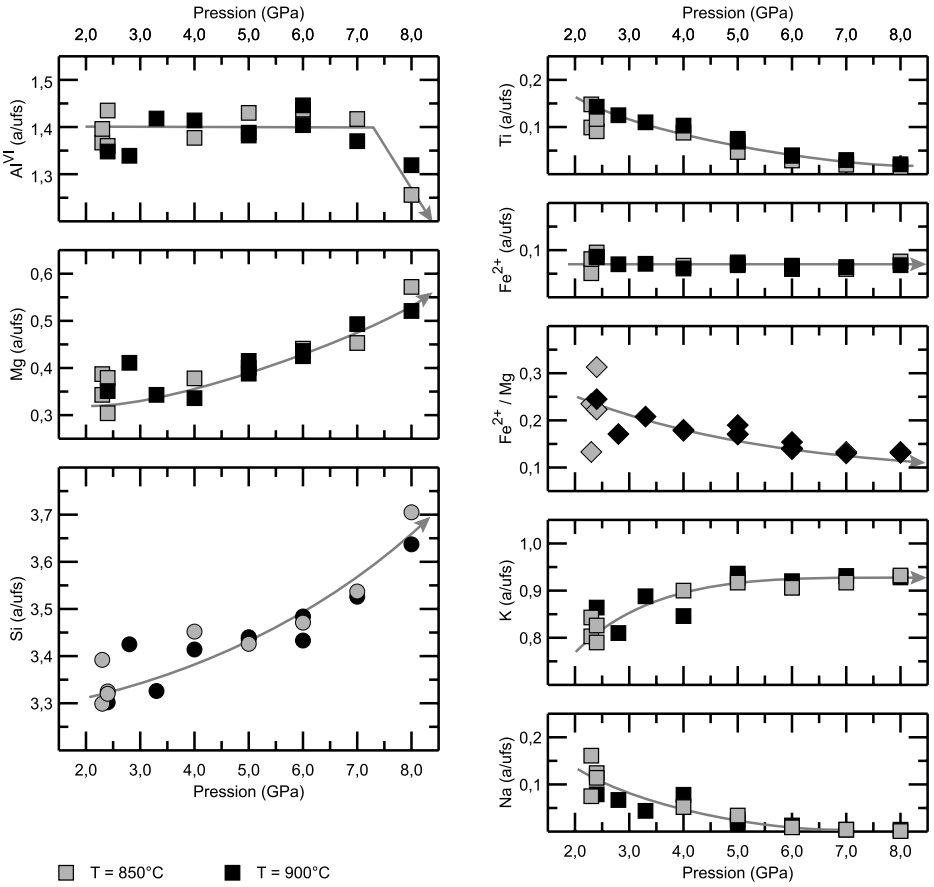
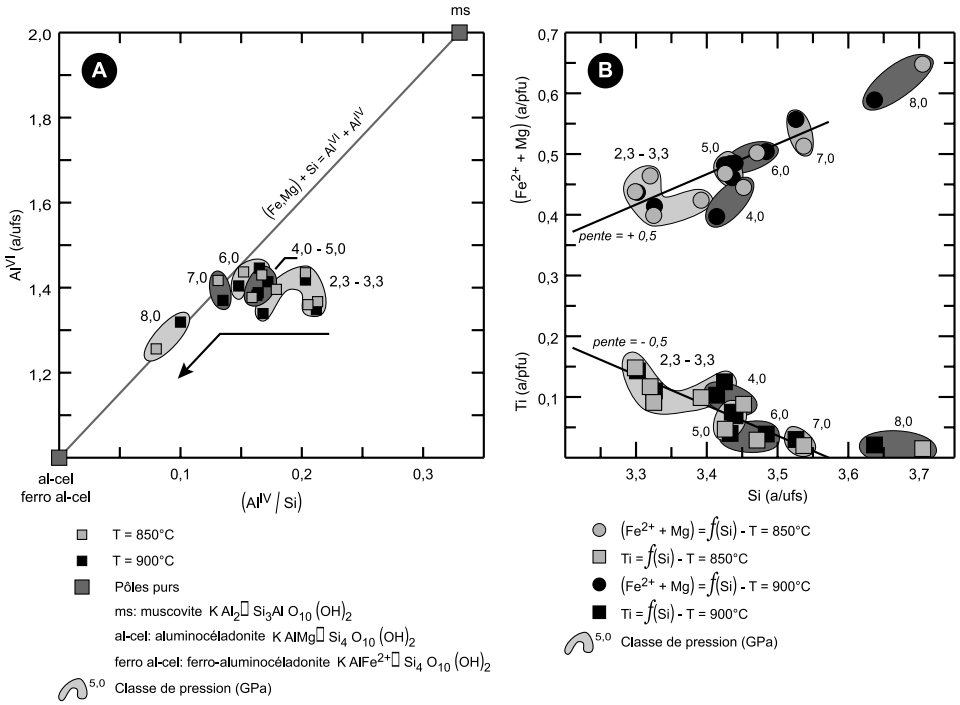


Figure IV.12 : **A.** Al^{VI} en fonction du rapport (Al^{IV}/Si) et de la pression - **B.** Ti et (Fe^{2+} + Mg) en fonction de Si dans les phengites et de la pression.

Ces deux diagrammes montrent que pour des pressions comprises entre 2,3 et 7,0 GPa, la substitution de Tschermak est mineure (diagramme A). Par ailleurs, la corrélation positive entre (Fe^{2+} + Mg) et Si (pente ≈ 0,5) et la corrélation négative entre Ti et Si (pente ≈ -0,5) mettent en évidence la substitution Ti + 2 Al^{IV} = (Fe^{2+} + Mg) + 2 Si (diagramme B).



pression (respectivement : 0,11 à 0,00 a/ufs - 0,82 à 0,93 a/ufs - figure IV.11). Cette évolution est liée à l'élargissement de l'espace interfoliaire produit par l'enrichissement en éléments ferromagnésiens. Ainsi, le Na, plus petit que le K, est de moins en moins accepté au fur est à mesure que la pression augmente (Guidotti et Sassi, 1998a).

IV.1.5 Les clinopyroxènes

Les clinopyroxènes sont des omphacites riches en jadéite, avec des teneurs significatives en diopside-hédenbergite, clinoenstatite-clinoferrosilite et Ca-Eskolaite (valeurs moyennes respectives : 0,68 - 0,12 - 0,09 - 0,09). Les composants Ca-Tschermak et $CaTiAl_2O_6$ sont mineurs et leurs fractions molaires sont généralement inférieures à 0,02. Les compositions moyennes et les formules structurales sont regroupées dans l'annexe 10.

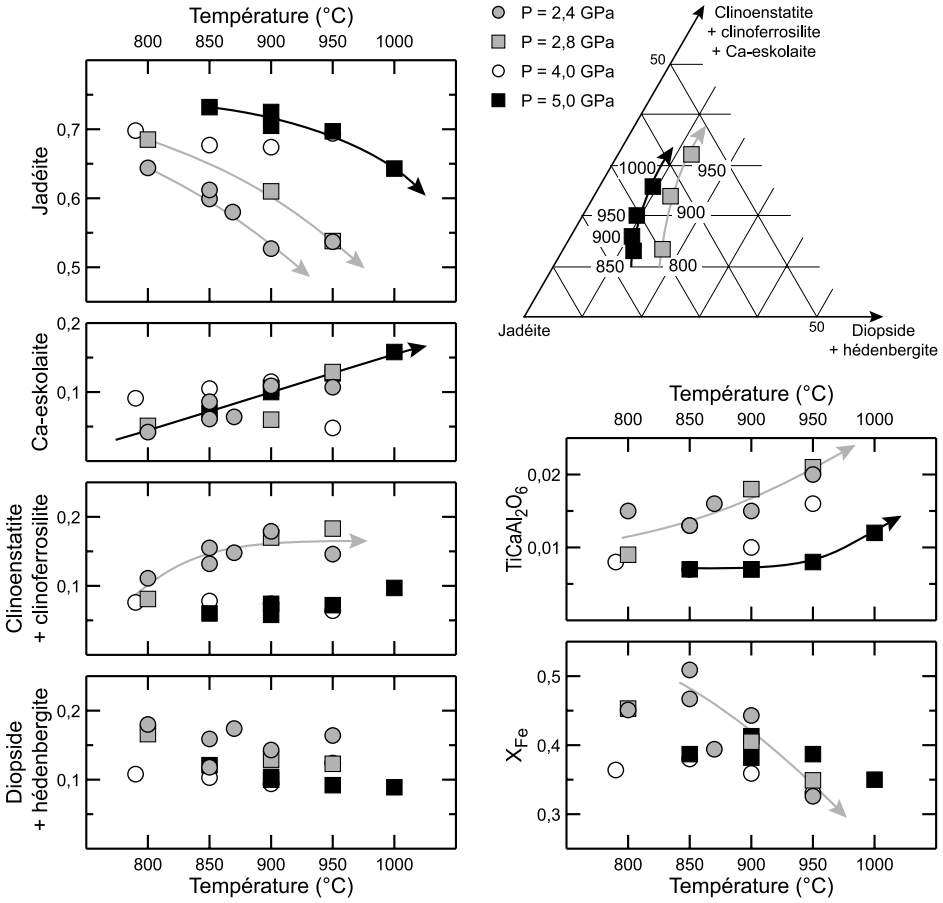
La composition des omphacites varie en fonction des conditions pression-température mais elle est aussi sensible à la nature des phases coexistantes. Ainsi, à basse pression et basse température (2,1 GPa - 800°C et 2,3 GPa - 850°C), lorsque le plagioclase est présent dans l'assemblage minéralogique, les clinopyroxènes présentent des compositions significativement différentes. Par rapport à des clinopyroxènes produits dans des conditions voisines (P = 2,4 GPa) mais ne coexistant pas avec du plagioclase, ils sont plus riches en composant diopside-hédenbergite, moins jadéitiques et le rapport X_{Fe} est plus bas (figure IV.14).
La disparition du plagioclase constitue donc une discontinuité dans l'évolution des compositions. Pour cette raison, seuls les clinopyroxènes ne coexistant pas avec le plagioclase ($P \geq 2,4$ GPa) sont pris en considération dans les discussions suivantes.

IV.1.5.1 Evolution de la composition des clinopyroxènes en fonction de la température

L'accroissement de la température à une pression donnée entraîne un enrichissement en composant Ca-Eskolaite et un appauvrissement en jadéite (figure IV.13). Par ailleurs, on note un léger enrichissement en composant $TiCaAl_2O_6$. Pour des pressions comprises entre 2,8 et 5,0 GPa, les évolutions sont continues et le franchissement du solidus n'entraîne pas de changement significatif de la composition des clinopyroxènes.
Les effets de l'augmentation de la température sont généralement plus marqués à 2,4-2,8 GPa. Outre un appauvrissement en jadéite plus important, on note pour cette gamme de pression, un enrichissement en clinoenstatite-clinoferrosilite, un appauvrissement en diopside-hédenbergite et une diminution du rapport X_{Fe} qui n'apparaissent pas à 4,0 et 5,0 GPa.

Figure IV.13 : Evolution de la composition des clinopyroxènes en fonction de la température.

Jadéite : $NaAlSi_2O_6$
Ca-Eskolaite : $Ca_{0,5}\ \square_{0,5}AlSi_2O_6$
Clinoenstatite-clinoferrosilite : $(Fe,Mg)_2Si_20_6$
Diopside-hédenbergite : $Ca(Fe,Mg)Si_20_6$



IV.1.5.2 Evolution de la composition des clinopyroxènes en fonction de la pression

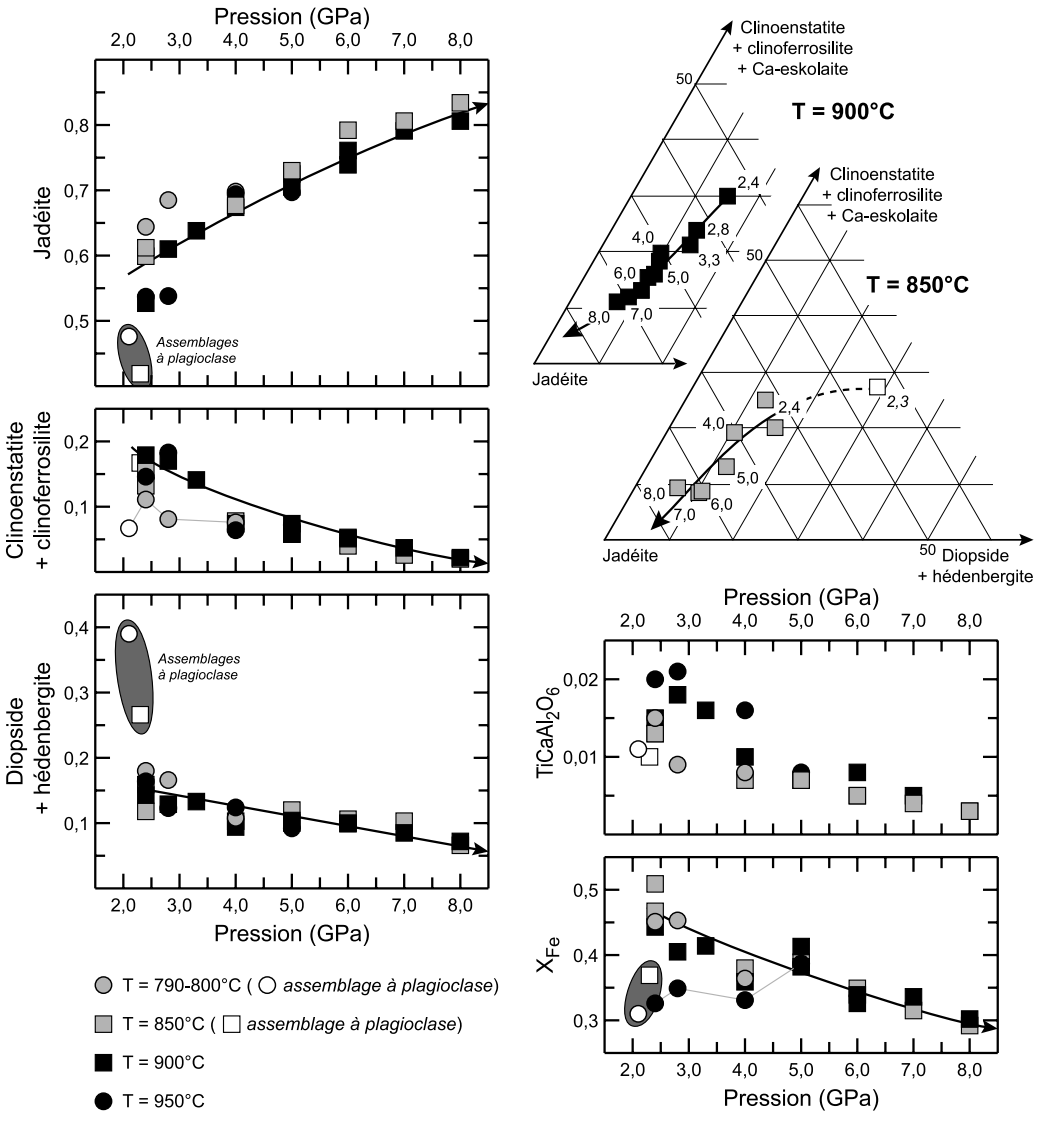
L'accroissement de la pression entraîne un enrichissement en jadéite dont la fraction molaire croît de 0,61 à 0,83 entre 2,4 et 8,0 GPa à 850°C (figure IV.14). Cet enrichissement s'accompagne d'un appauvrissement en clinoenstatite-clinoferrosilite et en diopside-hédenbergite. A 850°C, entre 2,4 et 8,0 GPa, les fractions molaires de ces derniers composants passent respectivement de 0,14 à 0,02 et de 0,14 à 0,07. Dans cet intervalle de pression, on note aussi une diminution du rapport X_{Fe} (0,49 à 0,29) et un appauvrissement en composant $TiCaAl_2O_6$ qui devient insignifiant à 8,0 GPa (fraction molaire : 0,003).

Le composant Ca-Eskolaite qui constitue un marqueur du métamorphisme de ultra-haute pression pourrait représenter, selon Katayama et al. (2000), un nouveau géobaromètre pour les roches métamorphiques. En effet, des exsolutions de quartz observées dans les clinopyroxènes de roches naturelles mettent en évidence une réaction rétrograde du type : $2\ Ca_{0,5}\square_{0,5}AlSi_2O_6 = CaAl_2SiO_6 + 3\ SiO_2$. Par ailleurs, la présence d'hydroxyle dans les

lacunes octaédriques associées au composant Ca-Eskolaite (Smyth et al., 1991; Katayama et Nakashima, 2003) motive un grand intérêt pour cette phase qui pourrait transporter une quantité non négligeable d'eau à des profondeurs mantelliques. Contrairement à ce qui pouvait être attendu, les données expérimentales ne montrent pas de corrélation entre la concentration de Ca-Eskolaite et la pression. Enfin, le potassium pourrait être un autre indicateur du métamorphisme de ultra-haute pression (Liou et al., 1998). Cependant, les concentrations mesurées sont faibles (moyenne : 0,13 % en poids) et aucune corrélation avec la pression n'a été mise en évidence.

Figure IV.14 : Evolution de la composition des clinopyroxènes en fonction de la pression.

En plus de mettre en évidence les effets de l'accroissement de la pression sur la composition des clinopyroxènes, ces diagrammes démontrent l'influence de l'assemblage minéralogique. A 800-850°C, la disparition du plagioclase est marquée par un brusque enrichissement en jadéite, un appauvrissement en diopside-hédenbergite et une augmentation du rapport X_{Fe}. Les clinopyroxènes de basse pression (2,1 GPa 800°C et 2,3 GPa 850°C) qui coexistent avec du plagioclase sont signalés par des figurés blancs.



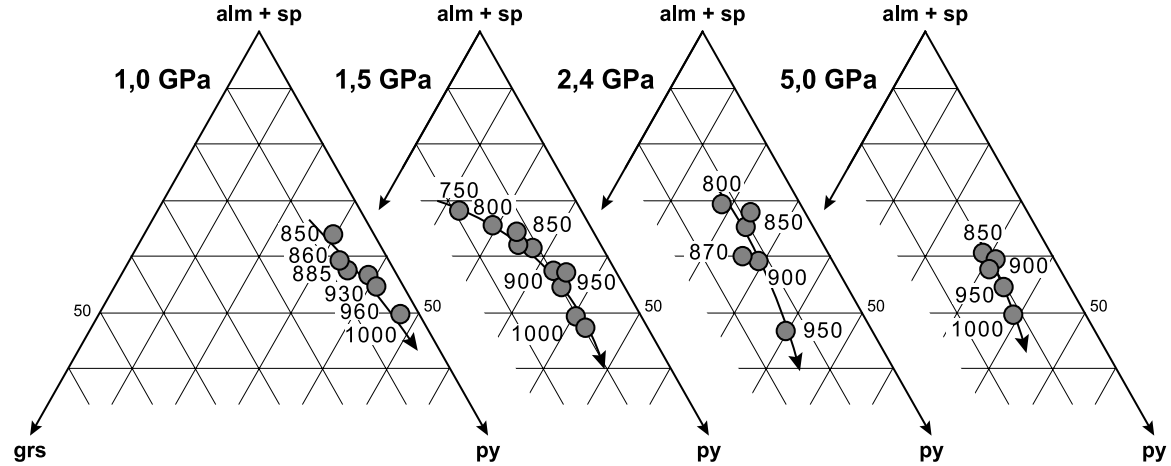
IV.1.6 Les grenats

Parmi toutes les phases observées, le grenat est l'une des plus intéressantes car il est le témoin de la transition entre assemblages de basse pression et de haute pression. Dans le vaste domaine pression-température couvert par les expériences, les grenats sont alumineux et présentent de faibles concentrations en TiO_2, Na_2O et P_2O_5 (valeurs moyennes respectives : 0,19 - 0,84 et 0,55 % en poids - P_2O_5 analysé uniquement dans cinq charges). En accord avec les résultats obtenus par Dyar et al. (2002), les formules structurales calculées sur la base de 16 cations montrent que la proportion de Fe^{3+} est négligeable. Par ailleurs, le nombre d'atomes de Si par unité formulaire (proche de 6,00) démontre, que même à très haute pression, la composante majorite est négligeable (Mg_3 $MgSi^{VI}$ Si^{IV}_4 O_{12}). Ceci nous autorise à décrire la composition des grenats en terme de fractions molaires d'almandin, pyrope, grossulaire et spessartine. Les compositions moyennes et les formules structurales sont regroupées dans l'annexe 11. De toutes les phases majeures présentes dans les charges expérimentales, le grenat est la plus riche en fer. Quel que soit l'assemblage minéralogique, il présente le rapport X_{Fe2+} le plus élevé (assemblages de basse pression : $X_{Fe2+}^{grt} >> X_{Fe2+}^{opx} > X_{Fe2+}^{bt}$ - assemblages de haute pression : $X_{Fe2+}^{grt} >> X_{Fe2+}^{cpx} > X_{Fe2+}^{phg}$).

IV.1.6.1 Evolution de la composition des grenats en fonction de la température

Pour une pression donnée, l'augmentation de la température entraîne un enrichissement en pyrope, un appauvrissement en almandin et donc une forte diminution du rapport X_{Fe2+} (figure IV.15). On note aussi un léger enrichissement en titane à haute température (P = 1,5 GPa - à 750°C, TiO_2 = 0,82 % en poids; à 1000°C, TiO_2 = 1,27 % en poids).

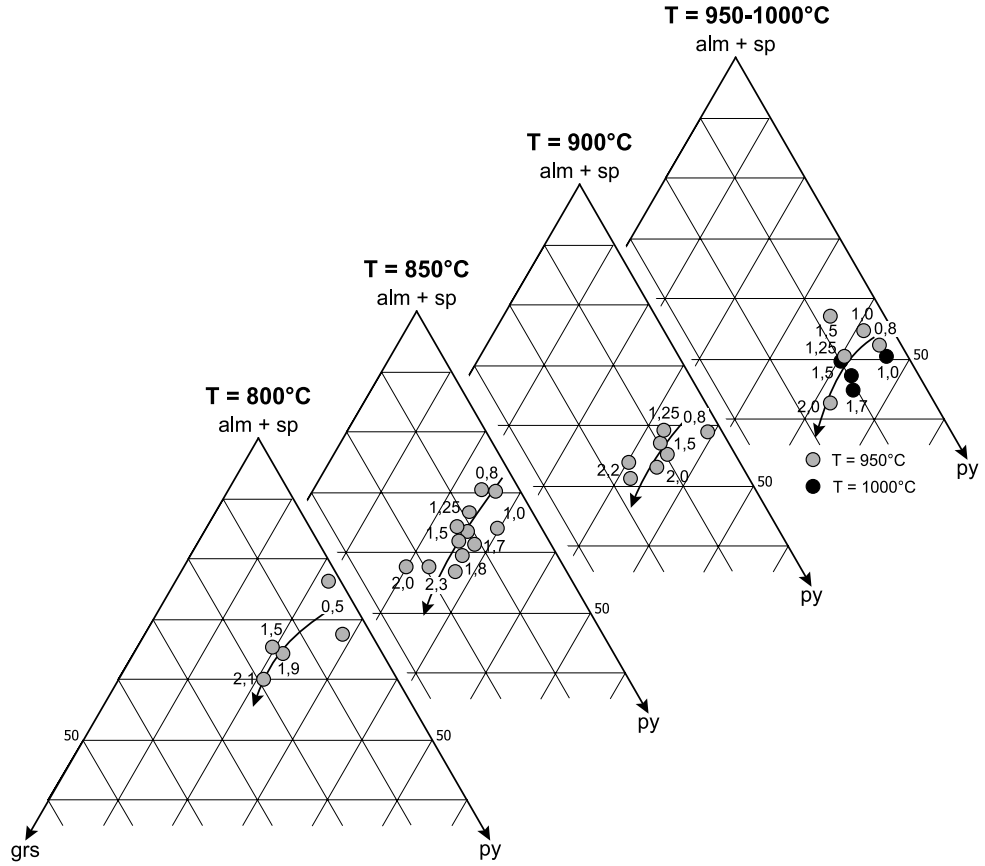
Figure IV.15 : Evolution de la composition des grenats en fonction de la température à quatre pressions données.



Entre 0,5 et 8,0 GPa, les grenats présentent des variations de composition remarquables qui démontrent l'importance du paramètre pression. La nature des phases coexistantes est un autre paramètre important. Ainsi, à une température donnée, la transition entre assemblage de basse pression (à plagioclase ± biotite) et assemblage de haute pression (à clinopyroxène ± phengite) est marquée par un important changement de composition. Afin de dissocier les effets de la pression et les effets liés aux changements d'assemblage minéralogique sur la composition du grenat, les résultats sont présentés en trois parties. La première partie présente les résultats obtenus entre 0,5 et 2,3 GPa ; la seconde décrit les changements de composition observés lors du changement d'assemblage minéralogique ; enfin, la troisième partie présente les données obtenues entre 2,4 et 8,0 GPa.

Entre 0,5 et 2,3 GPa, quelle que soit la température considérée, l'augmentation de la pression entraîne un enrichissement en grossulaire et un appauvrissement en almandin-pyrope (figure IV.16 et IV.18). Bien que l'appauvrissement en almandin soit net, les évolutions de la fraction molaire de pyrope et du rapport X_{Fe} en fonction de la pression sont moins évidentes. La teneur en pyrope diminue faiblement et le rapport X_{Fe} ne varie pas de

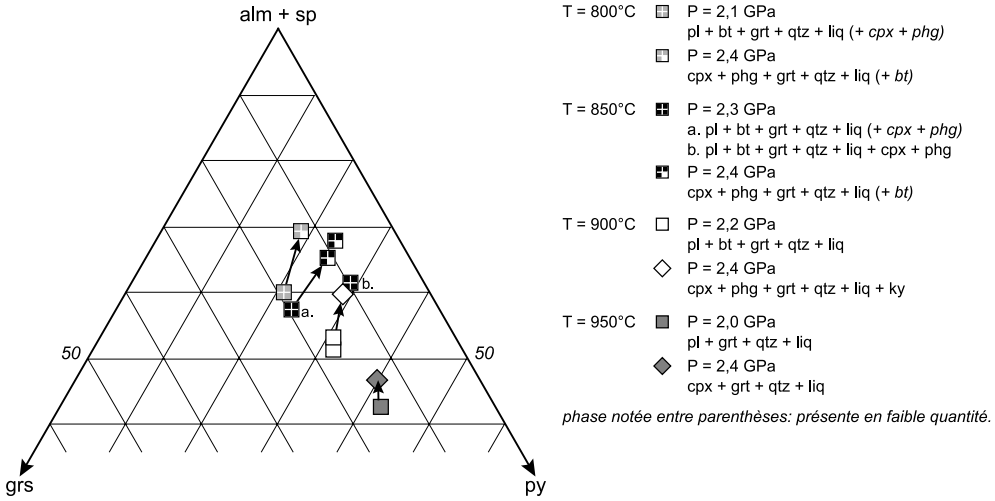
Figure IV.16 : Evolution de la composition des grenats en fonction de la pression entre 0,5 et 2,3 GPa à différentes températures.



façon significative. Par ailleurs, dans cet intervalle de pression, le grenat est la seule phase qui contienne du manganèse en quantité significative (MnO = 0,30 à 4,91 % en poids). Ainsi, au fur et à mesure que la pression augmente et que la proportion massique de grenat augmente, la fraction molaire de spessartine diminue par simple dilution.

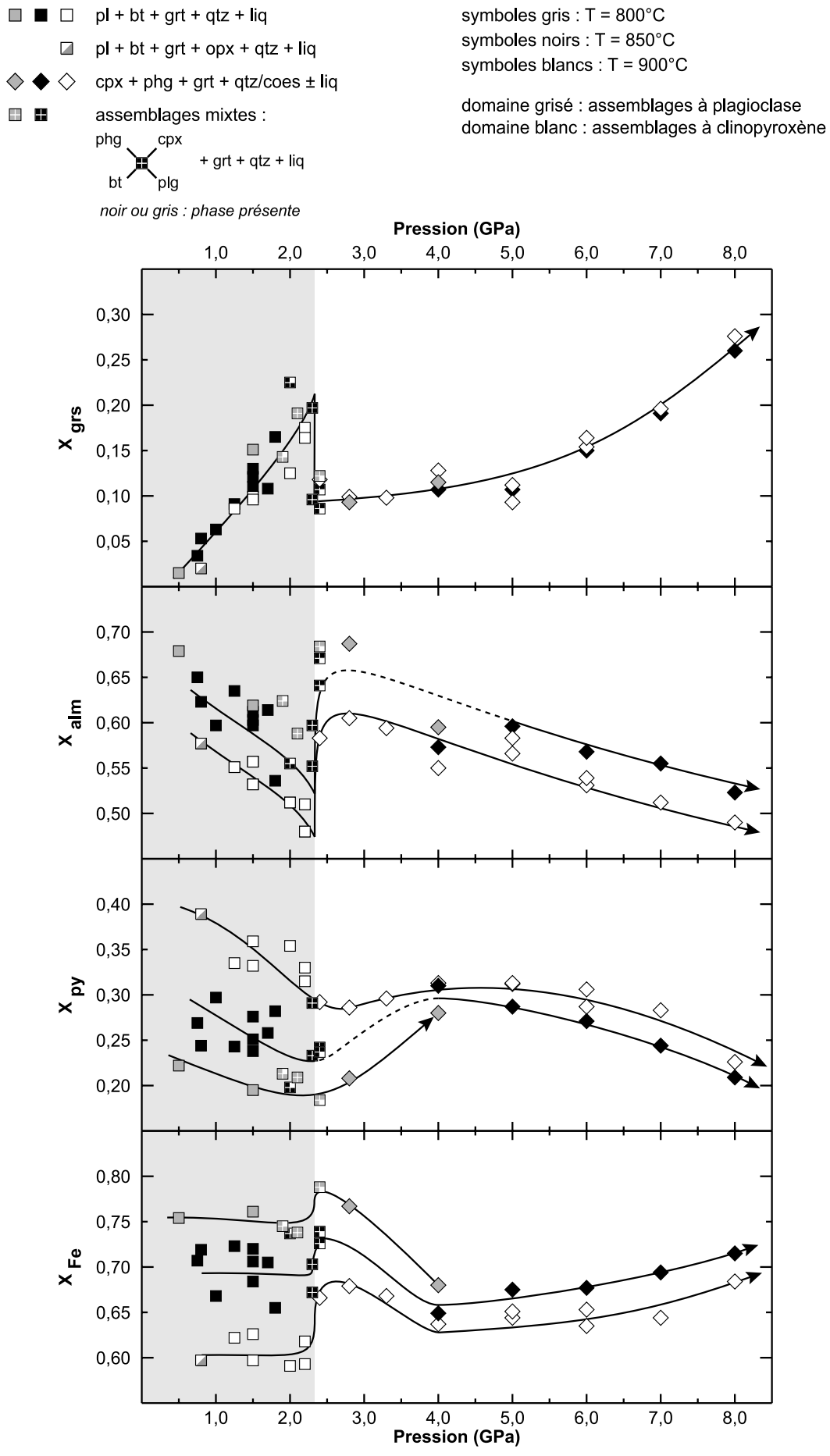
Au-delà de 2,3 GPa, pour des températures comprises entre 800 et 950°C, le plagioclase n'est plus stable et le calcium est alors partagé entre clinopyroxène et grenat. Entre 800 et 900°C, la disparition des phases de basse pression (plagioclase + biotite) et l'accroissement prononcé de la proportion de clinopyroxène (et de phengite) sont marqués par un appauvrissement en grossulaire, un enrichissement en almandin et une augmentation du rapport X_{Fe} (figure IV.17 et IV.18). Ainsi à 900°C, entre 2,2 et 2,4 GPa, la proportion de grossulaire diminue de 0,16 à 0,12; la fraction molaire d'almandin augmente de 0,51 à 0,59; la proportion de pyrope demeure constante (0,31-0,29) et le rapport X_{Fe} passe de 0,62 à 0,67. A 950°C, entre 2,0 et 2,4 GPa, le changement de paragenèse est similaire mais les micas ne sont pas stables et le changement de composition est moins prononcé.

Figure IV.17 : Evolution de la composition des grenats entre 2,0-2,3 et 2,4 GPa.



Entre 2,4 GPa et 8,0 GPa, pour des températures comprises entre 800 et 900°C, même si le liquide silicaté n'est pas toujours présent, l'assemblage minéralogique demeure inchangé : le grenat coexiste avec du clinopyroxène, de la phengite et du quartz/coésite. Malgré la monotonie de l'assemblage minéralogique, les variations de composition avec la pression sont complexes (figure IV.18 et IV.19). L'almandin diminue régulièrement (900°C - P = 2,4 GPa : X_{alm} = 0,59; P = 8,0 GPa : X_{alm} = 0,49). La fraction molaire de grossulaire augmente progressivement entre 2,4 et 8,0 GPa (900°C - P = 2,4 GPa : X_{grs} = 0,12; P = 8,0 GPa : X_{grs} = 0,28) : cet enrichissement est peu prononcé jusqu'à 5,0 GPa puis il s'accentue. Selon la

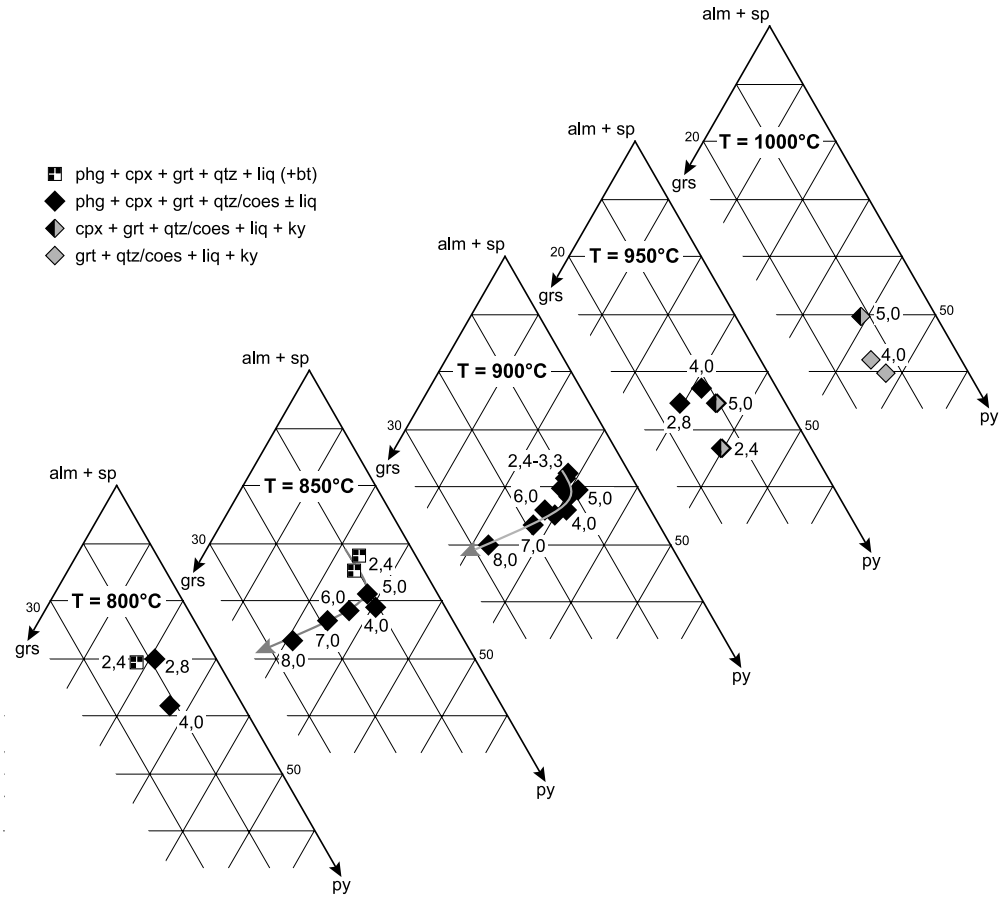
Figure IV.18 : Evolution de la composition des grenats entre 0,5 et 8,0 GPa à 800, 850 et 900°C.



température considérée, la proportion de pyrope et le rapport X_{Fe} évoluent différemment. A 900°C, la fraction molaire de pyrope augmente légèrement jusqu'à 5,0 GPa puis diminue jusqu'à 8,0 GPa. Parallèlement, le rapport X_{Fe} diminue légèrement entre 2,4 et 4,0 GPa, puis augmente jusqu'à 8,0 GPa. A 850°C, entre 2,4 et 4,0 GPa, le grenat s'enrichit fortement en pyrope et le rapport X_{Fe} diminue (pas de données à des pressions intermédiaires). A plus haute pression, entre 4,0 et 8,0 GPa, la fraction molaire de pyrope diminue régulièrement et le rapport X_{Fe} augmente. Enfin, à 800°C, entre 2,4 et 4,0 GPa, l'évolution est la même qu'à 850°C : le grenat s'enrichit fortement en pyrope et le rapport X_{Fe} diminue.

A plus haute température (950-1000°C), le liquide silicaté est toujours présent et l'assemblage minéralogique varie en fonction des conditions pression-température. En plus des effets de la pression, les disparitions et apparitions du clinopyroxène et de la phengite influent sur la composition du grenat (figure IV.19). Par exemple, à 1000°C et 4,0 GPa, le grenat est la seule phase ferromagnésienne stable et son rapport X_{Fe} est voisin de celui de la roche totale. Entre 4,0 et 5,0 GPa, l'apparition du clinopyroxène, plus magnésien que le grenat, entraîne une augmentation du rapport X_{Fe}^{Grt}.

Figure IV.19 : Evolution de la composition des grenats entre 2,4 et 8,0 GPa.



IV.1.7 Les liquides silicatés

Les liquides silicatés ont des compositions de leucogranites peralumineux (indice de saturation en alumine : 0,93 < A.S.I < 1,39; moyenne = 1,08) : ils sont riches en silice (SiO_2 = 67,20 à 72,54 % en poids), en aluminium (Al_2O_3 = 12,06 à 16,46 %), en alcalins (K_2O = 3,37 à 7,56 % - Na_2O = 2,11 à 5,41 %) et en eau (H_2O = 2,00 à 8,00 %) et pauvres en FeO, MgO, MnO, CaO et TiO_2 (valeurs moyennes respectives : 1,04; 0,38; 0,09; 0,84; 0,33 %). Ces caractéristiques permettent de décrire la composition des liquides silicatés en fonction de quatre constituants majeurs : quartz, albite, orthose et H_2O (proportions massiques calculées à partir de la normalisation CIPW - H_2O estimé par bilan de masse). Les compositions moyennes sont regroupées dans l'annexe 12.

A basse pression, lorsque le liquide silicaté coexiste avec de l'orthopyroxène, sa composition varie fortement avec la pression. Entre 0,5 et 1,5 GPa, la proportion de quartz diminue alors que les proportions d'albite, d'orthose et de H_2O augmentent (figures IV.20 et IV.21). A plus haute pression, entre 1,5 et 2,3 GPa, pour des températures comprises entre 800 et 950°C, l'orthopyroxène n'est pas stable. Le liquide silicaté est alors moins riche en FeO (opx présent : FeO = 1,28 à 1,90 % en poids – opx absent : FeO = 0,48 à 0,88 % en poids) et sa

Figure IV.20 : Evolution de la composition des liquides silicatés entre 0,5 et 2,3 GPa.
Flèches : pression croissante.

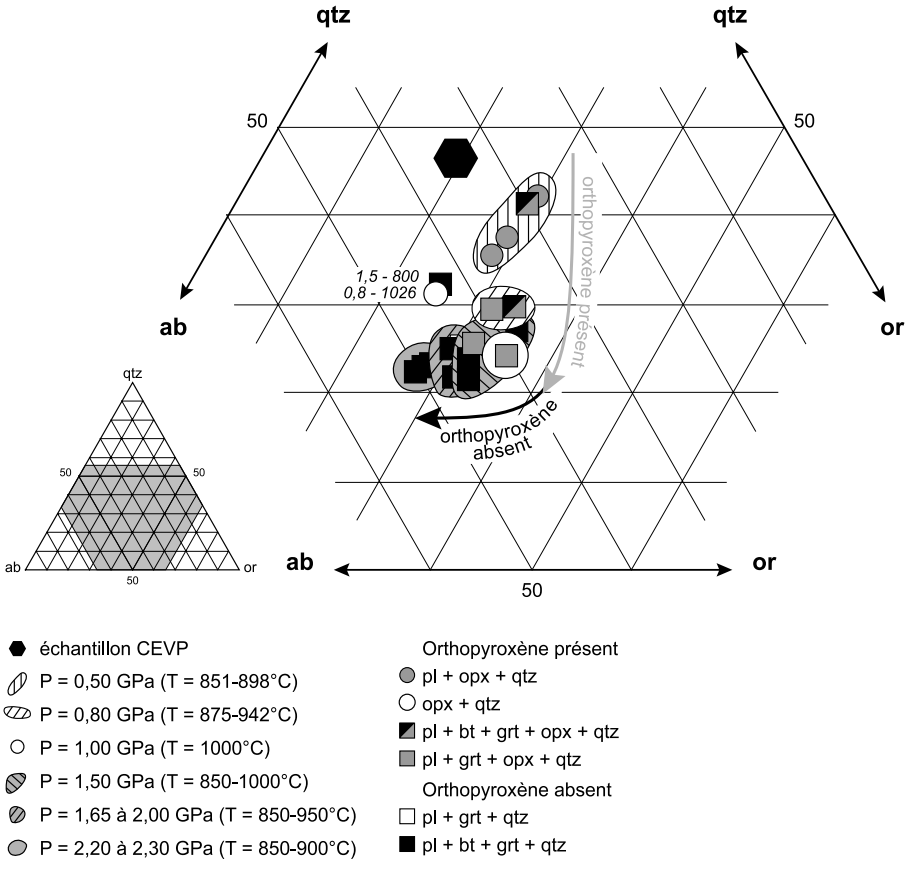
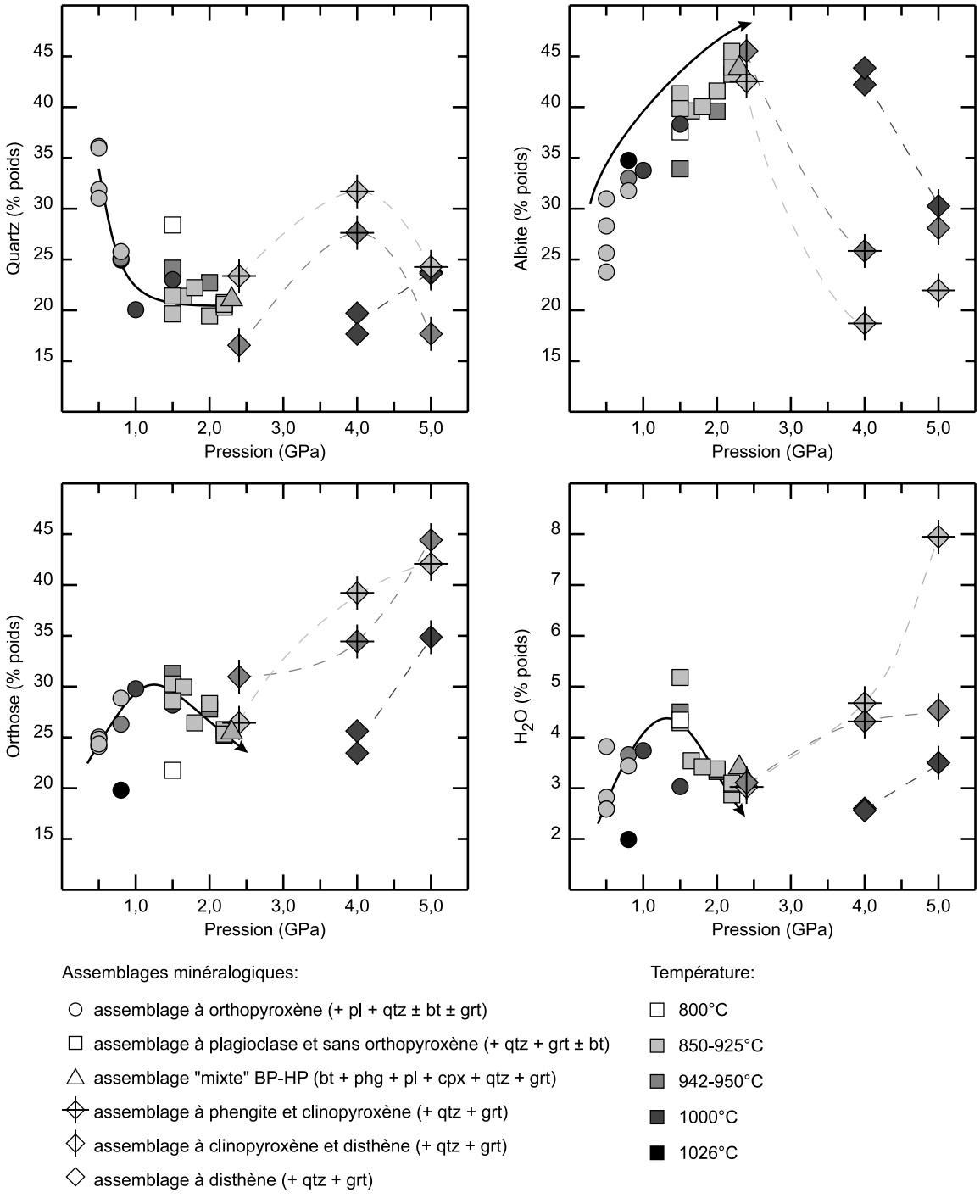


Figure IV.21 : Evolution de la composition des liquides silicatés en fonction de la pression entre 0,5 et 5,0 GPa (proportions de quartz, albite, orthose et H_2O calculées par normalisation CIPW).

Ces diagrammes offrent une vision globale de l'ensemble des données. Comme dans les diagrammes triangulaires qtz-ab-or des figures IV.20, ces graphiques montrent que pour des pressions comprises entre 0,5 et 2,3 GPa, la composition des liquides silicatés varie largement avec la pression et que les tendances ne sont pas les mêmes suivant que l'orthopyroxène est présent ou non dans l'assemblage minéralogique de basse pression. De plus, ces graphiques montrent qu'entre 2,2-2,3 GPa et 2,4 GPa, malgré le passage d'une paragenèse de basse pression à une paragenèse de haute pression, la composition des liquides ne change pas de façon significative. Enfin, entre 2,4 et 5,0 GPa, la composition des liquides varie avec la pression mais aussi en fonction de la température et de l'assemblage minéralogique.

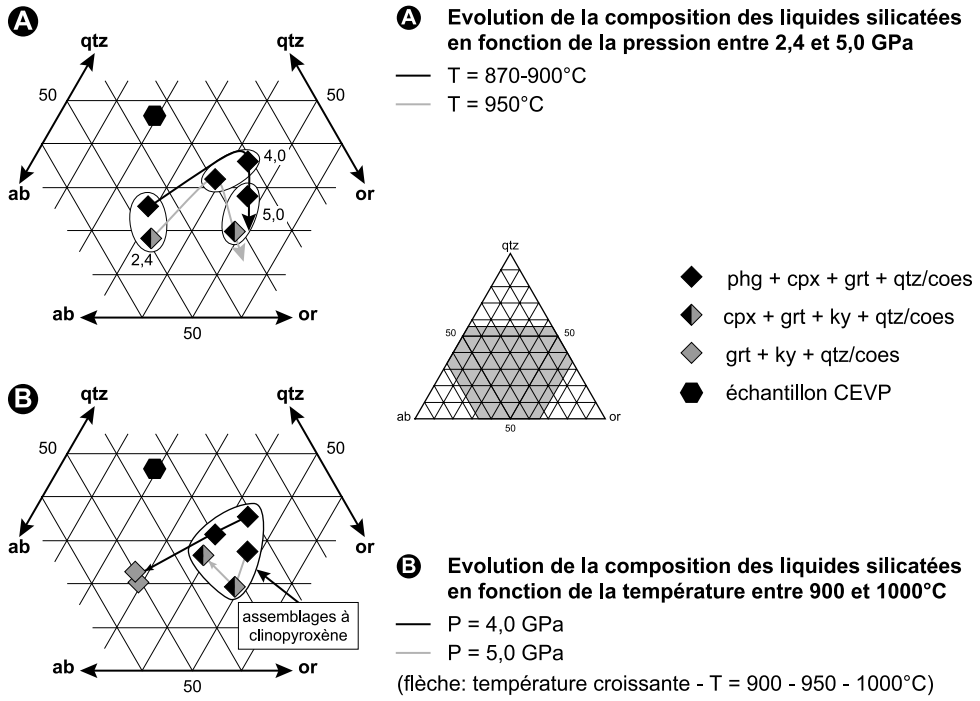


composition reste sensible à la pression : la proportion d'albite continue d'augmenter, les proportions d'orthose et de H_2O diminuent et la proportion de quartz reste constante. Par ailleurs, dans cet intervalle de pression, la concentration en FeO diminue de 0,88 à 0,48 % en poids.

A plus haute pression, le passage d'une paragenèse de basse pression à une paragenèse de haute pression n'est pas associé à un changement marqué de la composition du liquide silicaté : le liquide produit à 2,4 GPa, 870°C présente une composition proche de celles des liquides produits à 2,2-2,3 GPa, 850-900°C (figures IV.21).

Entre 2,4 et 5,0 GPa et pour des températures comprises entre 870 et 1000°C, la composition des liquides silicatés varie largement en fonction de la pression, de la température, et de l'assemblage minéralogique. Pour des températures comprises entre 870 et 950°C, les liquides montrent un changement de composition très prononcé entre 2,4 et 4,0-5,0 GPa mais des dispersions pouvant provenir de problèmes analytiques apparaissent dans les données et gênent la lecture de tendances. Une caractéristique majeure ressort cependant : entre 2,4 et 4,0-5,0 GPa, la proportion d'albite dans le liquide diminue fortement et la proportion d'orthose ainsi que la teneur en H_2O augmentent (figure IV.21 et IV.22A). Parallèlement, le clinopyroxène, l'autre phase sodique du système devient de plus en plus jadéitique et le coefficient de partage du Na entre le clinopyroxène et le liquide augmente de façon remarquable (à 950°C : $D_{Na}^{cpx/liq}$ = 1,4 à 2,4 GPa - 3,0 à 4,0 GPa et 2,8 à 5,0 GPa; Schmidt et al., 2004).

Figure IV.22 : Compositions des liquides silicaté de haute pression projetées sur le plan quartz-albite-orthose (proportions calculées par normalisation CIPW).



A 4,0-5,0 GPa, en raison de la forte affinité du Na pour le clinopyroxène, les liquides silicatés demeurent relativement peu albitiques tant que le clinopyroxène est stable (figure IV.21 et IV.22B). Malgré une diminution du coefficient de partage $D_{Na}^{cpx/liq}$ avec l'augmentation de la température (à 5,0 GPa : $D_{Na}^{cpx/liq}$ = 3,19 à 900°C et 2,42 à 1000°C), la proportion d'albite dans le liquide n'augmente que modérément.

IV.2. La pélite (échantillon CO)

IV.2.1 Les biotites

Les biotites ont été analysées dans quatre charges expérimentales (1,5 GPa 800°C; 1,5 GPa 850°C n°2; 1,8 GPa 850°C n°1 et n°2 - compositions et formules structurales présentées dans l'annexe 13). Pour des conditions pression-température identiques, la comparaison avec les biotites de l'échantillon CEVP montre que les biotites de l'échantillon CO sont systématiquement plus alumineuses et moins ferromagnésiennes. Par ailleurs, elles présentent un nombre de lacunes apparentes légèrement plus élevé.

A 1,5 GPa, entre 800 et 850°C, les biotites montrent des variations de composition semblables à celles observées pour les biotites de l'échantillon CEVP. On note un enrichissement en Mg et Ti ainsi qu'un appauvrissement en Fe^{2+} et Al^{VI}. Le rapport Fe^{2+}/Mg décroît et malgré l'appauvrissement en Fe^{2+}, la somme (Fe^{2+} + Mg) augmente. Ces variations de composition confirment l'importance de la substitution mise en évidence précédemment : $2\ (Al^{3+})^{VI} = (Ti^{4+})^{VI} + (R^{2+})^{VI}$.

A 850°C, entre 1,5 et 1,8 GPa, les variations de composition sont aussi en accord avec celles observées pour les biotites de l'échantillon CEVP. La quantité d'Al^{VI} et le nombre de lacunes octaédriques augmentent; la quantité de Fe^{2+} décroît; la proportion de Mg reste constante et le rapport Fe^{2+}/Mg diminue. Là aussi, ces variations de composition confirment l'importance des substitutions présentées dans la partie consacrée aux biotites de l'échantillon CEVP : $3\ (R^{2+})^{VI} = 2\ (Al^{3+})^{VI} + (\square)^{VI}$ ou $(R^{2+})^{VI} + (OH)^{-} = (Al^{3+})^{VI} + O^{2-} + ½\ H_2$.

IV.2.2 Les plagioclases

Les plagioclases ont été analysés dans quatre charges expérimentales (1,5 GPa 800°C; 1,5 GPa 850°C n°1 et n°2 et 1,8 GPa 850°C n° 1 - compositions et formules structurales présentées dans l'annexe 14). Pour des pressions et des températures identiques, ces plagioclases sont proches des plagioclases de l'échantillon CEVP mais aucune variation de composition significative en fonction de la pression ou de la température n'a été observée.

IV.2.3 Les phengites

Les phengites de la pélite présentent des caractéristiques communes avec les phengites du grauwacke : elles sont pauvres en sodium (Na_2O = 0,03 à 0,87 % en poids) et en calcium (CaO = 0,01 à 0,13 % en poids); la somme des cations interfoliaires est inférieure à 1,00 (0,93 $\pm$ 0,02) et la somme des cations octaédriques est proche de 2,00 (2,01 $\pm$ 0,01). Cependant, à une pression et une température données, les phengites de la pélite sont systématiquement plus alumineuses et moins riches en silicium et en éléments ferromagnésiens. Entre 2,4 et 8,0 GPa, au fur et à mesure que la pression augmente, ces écarts s'amenuisent et les compositions des phengites des deux échantillons convergent. Les compositions et formules structurales sont présentées dans l'annexe 15.

IV.2.3.1 Evolution de la composition des phengites en fonction de la température

A 4,0 GPa, entre 790 et 950°C, les variations de composition sont similaires à celles observées à partir des phengites de l'échantillon CEVP à la même pression : on note un enrichissement en Ti et une diminution de la quantité de Si. Tout comme le grauwacke CEVP, la métapélite CO est saturée en Ti et du rutile est toujours présent dans les charges expérimentales. Ainsi, cet enrichissement en Ti témoigne de l'augmentation de la limite de saturation en Ti avec l'augmentation de la température.

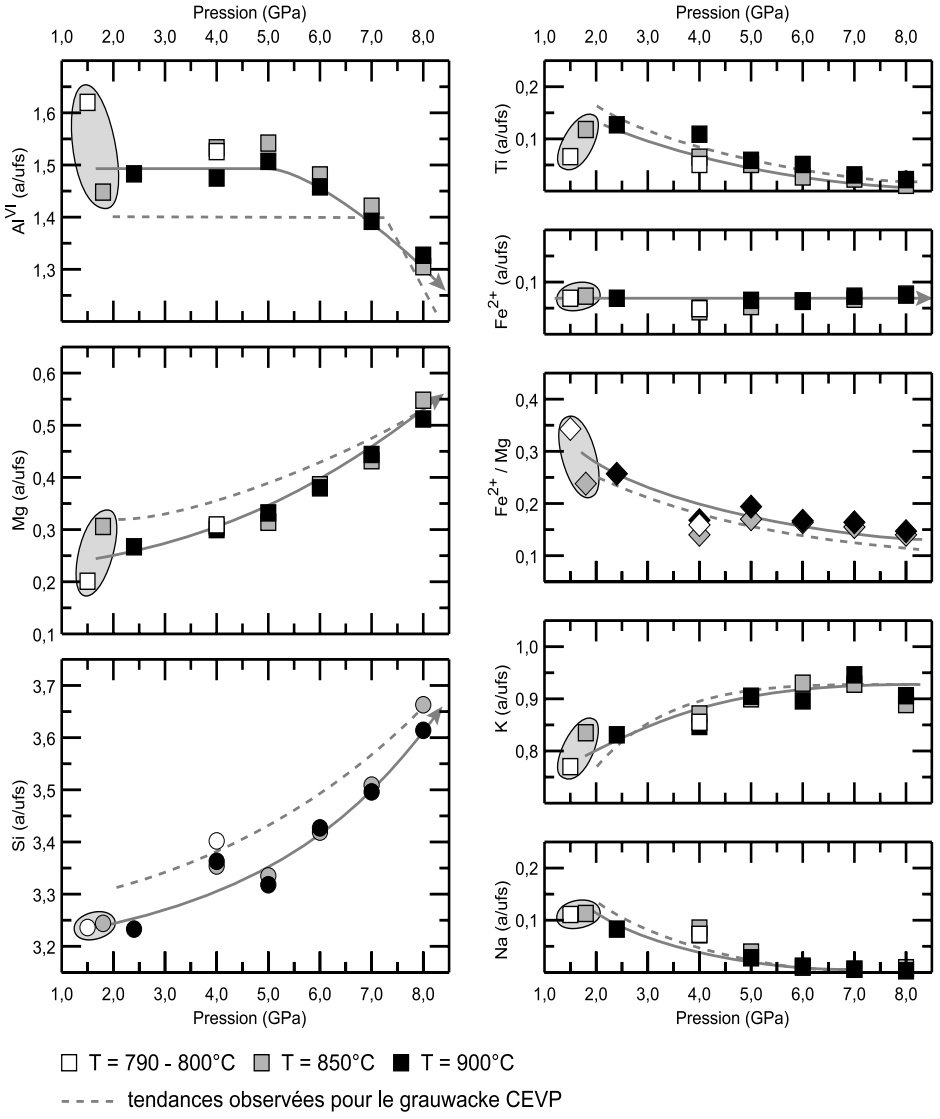
IV.2.3.2 Evolution de la composition des phengites en fonction de la pression

A 850-900°C, l'accroissement de la pression entre 2,4 et 8,0 GPa est marqué par un enrichissement en Si et en Mg et un appauvrissement en Al^{VI} et en Ti (figure IV.23). Parallèlement, la quantité de Fe^{2+} demeure constante et le rapport Fe^{2+}/Mg diminue donc régulièrement. Comme pour les phengites de l'échantillon CEVP, on note un découplage partiel entre Si et Al^{VI}: entre 2,4 et 5,0 GPa, la quantité de Si croît alors que la quantité de Al^{VI} reste constante. Ces résultats montrent que pour des pressions inférieures à 5,0 GPa, la substitution de Tschermak serait mineure et que la composition des phengites serait contrôlée par la limite de saturation en Ti. Cependant, la quantité de données n'est pas suffisante pour valider ces hypothèses. A partir de 5,0 GPa, l'enrichissement en Mg et en Si ainsi que l'appauvrissement régulier en Al^{VI} montrent que la composition des phengites est alors principalement contrôlée par la substitution de Tschermak.

Par ailleurs, entre 2,4 et 8,0 GPa, la quantité de Na décroît et la quantité de K augmente avec la pression (respectivement : de 0,08 à 0,00 a/ufs et de 0,83 à 0,91 a/ufs). Cette évolution liée à l'enrichissement en éléments ferromagnésiens est similaire à celle décrite pour les phengites de l'échantillon CEVP.

Figure IV.23 : Evolution de la composition des phengites de l'échantillon CO en fonction de la pression.

Les données acquises à 1,5 GPa 800°C et 1,8 GPa 850°C (points cernés) ne s'intègrent pas directement à l'ensemble des données acquises entre 2,4 et 4,0 GPa car l'assemblage minéralogique est différent. Elles sont reportées dans ces diagrammes pour information (on note qu'elles s'inscrivent dans les tendances générales) mais ne sont pas présentées dans le texte.



IV.2.4 Les clinopyroxènes

Les clinopyroxènes de l'échantillon CO sont semblables aux clinopyroxènes de l'échantillon CEVP. Il s'agit d'omphacites riches en jadéite, avec des teneurs significatives en diopside-hédenbergite, clinoenstatite-clinoferrosilite et Ca-Eskolaite (valeurs moyennes respectives : 0,74 - 0,09 - 0,05 - 0,10). Avec des fractions molaires généralement inférieures à 0,02, les composants Ca-Tschermak et $CaTiAl_2O_6$ sont considérés comme mineurs. Les compositions moyennes et les formules structurales sont regroupées dans l'annexe 16.

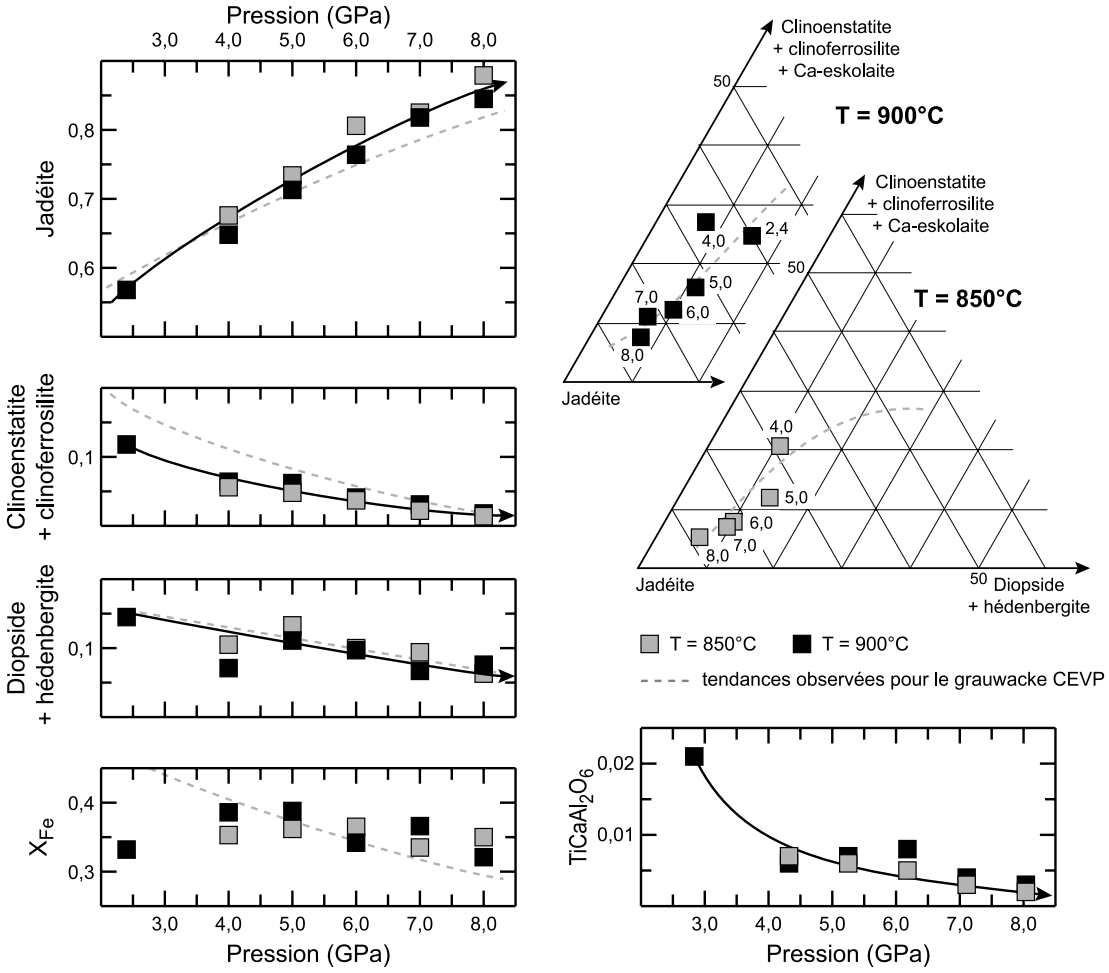
IV.2.4.1 Evolution de la composition des clinopyroxènes en fonction de la température

A 4,0 GPa, entre 790 et 950°C, les variations de composition sont semblables à celles décrites à partir des clinopyroxènes de l'échantillon CEVP : l'accroissement de la température favorise un enrichissement en composant Ca-Eskolaite et un appauvrissement en jadéite. Par ailleurs, on note un léger enrichissement en composant $TiCaAl_2O_6$ et en enstatite-ferrosilite. Ces variations de composition sont faibles mais elles sont corroborées par des évolutions identiques observées entre 850 et 900°C à des pressions plus élevées (figure IV.24).

IV.2.4.2 Evolution de la composition des clinopyroxènes en fonction de la pression

Les clinopyroxènes de l'échantillon CO présentent des variations de composition semblables à celles décrites à partir des clinopyroxènes de l'échantillon CEVP. L'accroissement de la pression entraîne un enrichissement en jadéite dont la fraction molaire croît de 0,57 à 0,85

Figure IV.24 : Evolution de la composition des clinopyroxènes de l'échantillon CO en fonction de la pression.



entre 2,4 et 8,0 GPa à 900°C. Parallèlement, on observe un appauvrissement en clinoenstatite-clinoferrosilite et en diopside-hédenbergite. A 900°C, entre 2,4 et 8,0 GPa, leurs fractions molaires passent respectivement de 0,12 à 0,02 et de 0,15 à 0,08. Dans cet intervalle de pression, on note aussi un appauvrissement en composant $TiCaAl_20_6$ qui devient insignifiant à 8,0 GPa (fraction molaire : 0,003).

Précédemment, dans la partie consacrée aux clinopyroxènes de l'échantillon CEVP, nous avons souligné l'intérêt porté au constituant Ca-Eskolaite et au potassium dans les clinopyroxènes de ultra-haute pression. Tout comme pour le métagrauwacke, aucune corrélation entre la pression et la fraction molaire de Ca-Eskolaite n'a été mise en évidence dans la métapélite et les concentrations en K_2O sont faibles (moyenne : 0,10 % en poids).

IV.2.5 Les grenats

Pour une pression et une température données, la composition des grenats de l'échantillon CO est généralement proche de celle des grenats de l'échantillon CEVP. Il s'agit de grenats alumineux présentant de faibles concentrations en TiO_2, Na_2O et P_2O_5 (valeurs moyennes respectives : 0,44 - 0,18 et 0,21 % en poids - P_2O_5 analysé uniquement dans quatre charges). Là aussi, les formules structurales calculées sur la base de 16 cations montrent que la proportion de Fe^{3+} est négligeable. Par ailleurs, le nombre d'atomes de Si par unité formulaire est proche de 6,00 et le composant majorite est donc négligeable. Ainsi, comme pour les grenats de l'échantillon CEVP, la composition des grenats de l'échantillon CO peut être décrite en terme de fractions molaires d'almandin, pyrope, grossulaire et spessartine. Les compositions moyennes et les formules structurales sont regroupées dans l'annexe 17.

Comme dans le cas du grauwacke, le grenat est le minéral le plus riche en fer et quel que soit l'assemblage minéralogique considéré, il présente le rapport X_{Fe2+} le plus élevé (assemblages de basse pression $X_{Fe2+}^{grt} >> X_{Fe2+}^{bt} > X_{Fe2+}^{phg}$ - assemblages de haute pression $X_{Fe2+}^{grt} >> X_{Fe2+}^{cpx} > X_{Fe2+}^{phg}$).

IV.2.5.1 Evolution de la composition des grenats en fonction de la température

A la différence du grauwacke, du grenat est déjà présent dans le produit de départ et les grains présentent fréquemment un cœur hérité qui témoigne d'un rééquilibrage incomplet au cours de l'expérience (composition du grenat de départ: X_{alm} = 0,684; X_{py} = 0,148; X_{grs} = 0,162; X_{Fe2+} = 0,822). Ces cœurs perturbent les mesures et bien que les analyses retenues soient celles qui présentent des compositions les plus éloignées de la composition de départ, certaines valeurs peuvent ne pas être représentatives de la composition à l'équilibre. La dispersion de certains points dans les diagrammes de la figure IV.26 témoigne de ces

incertitudes. Abstraction faite de ces réserves, à une pression donnée, la composition des grenats suit une évolution classique : l'augmentation de la température entraîne un enrichissement en pyrope et un appauvrissement en almandin et donc une diminution du rapport X_{Fe2+} (figure IV.25).

Figure IV.25 : Evolution de la composition des grenats de l'échantillon CO en fonction de la température à trois pressions données.

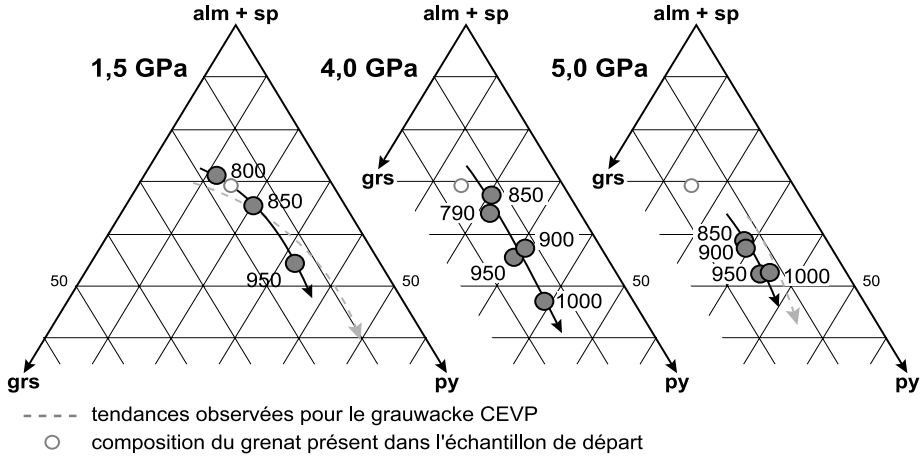
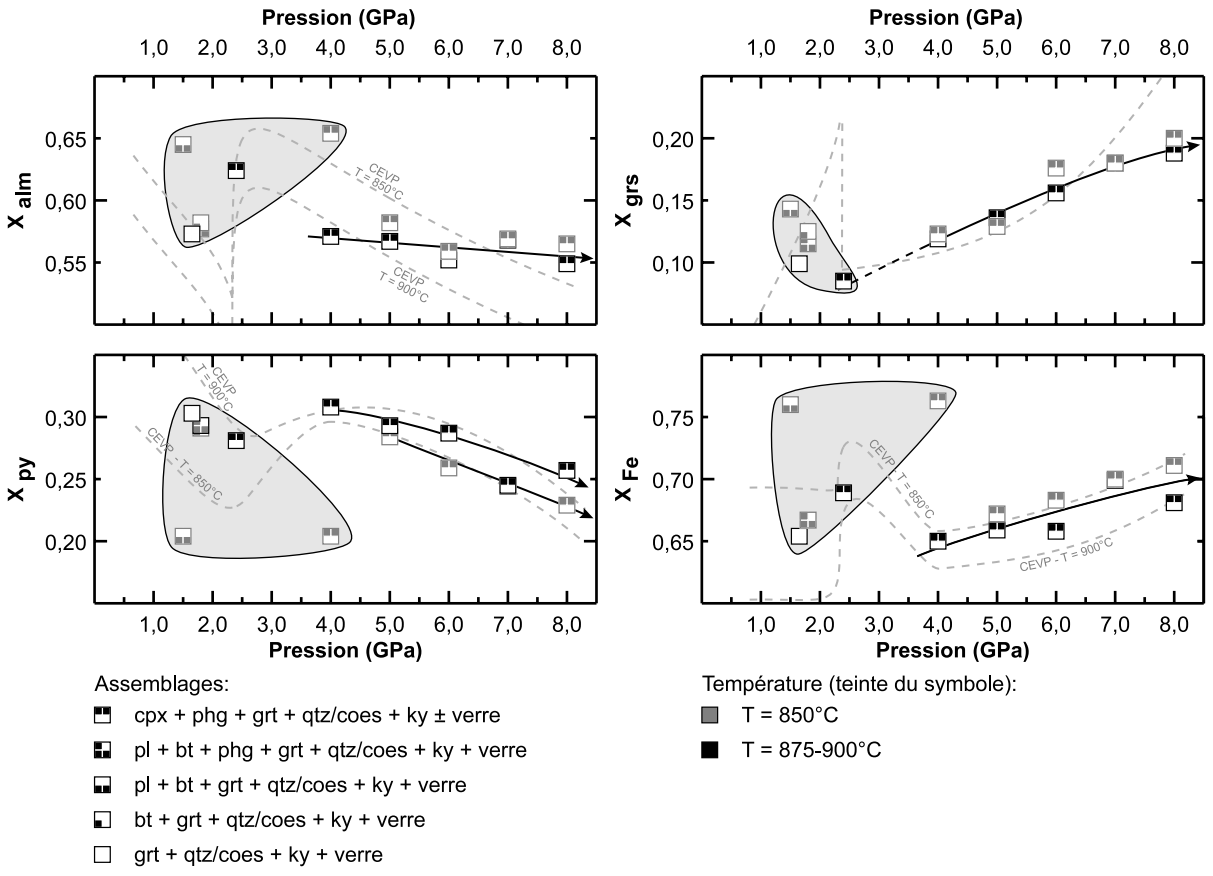


Figure IV.26 : Evolution de la composition des grenats de l'échantillon CO en fonction de la pression. *(domaines grisés : voir texte)*

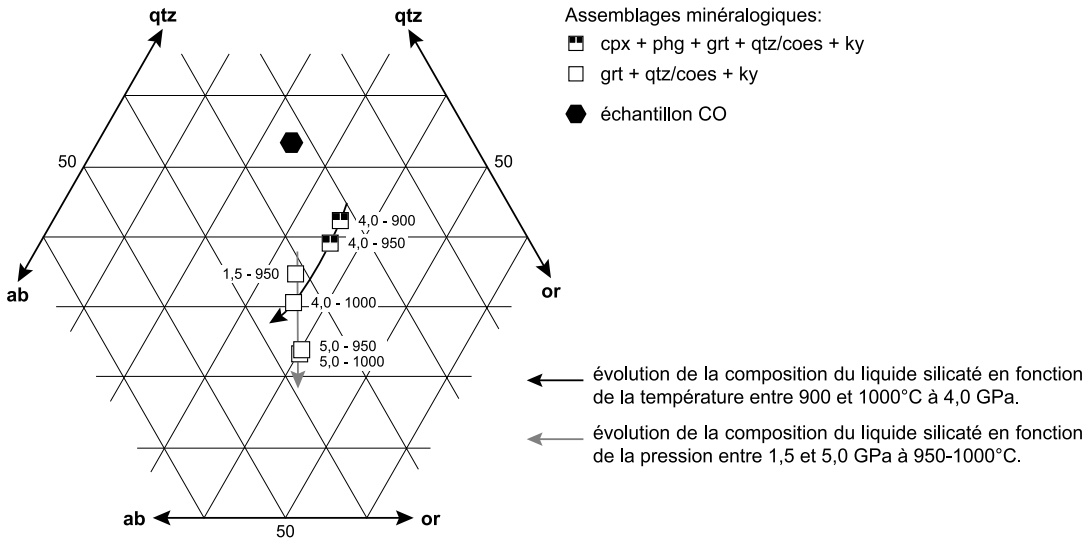


Les problèmes analytiques mentionnés ci-dessus et la dispersion des valeurs empêchent de suivre l'évolution des compositions entre 1,5 et 4,0 GPa (champs grisés dans les diagrammes de la figure IV.26). Entre 4,0 et 8,0 GPa, l'assemblage minéralogique reste constant (cpx + phg + coes + ky ± verre) et les données deviennent plus cohérentes car les grains devenus plus gros sont plus facilement analysables. L'accroissement de la pression entraîne un enrichissement en grossulaire et un appauvrissement en pyrope. Contrairement aux grenats de l'échantillon CEVP, dans cet intervalle de pression, la quantité d'almandin reste constante et le rapport X_{Fe} augmente progressivement (figure IV.26).

IV.2.6 Les liquides silicatés

Les liquides silicatés ont été analysés dans six charges (1,5 GPa 950°C; 4,0 GPa 900-950-1000°C; 5 GPa 950-1000°C - compositions moyennes présentées dans l'annexe 18). Tous ont des compositions de leucogranites peralumineux (1,00 < A.S.I < 1,20) : ils sont riches en silice (SiO_2 = 67,85 à 70,73 % en poids), en aluminium (Al_2O_3 = 12,31 à 14,60 %), en alcalins (K_2O = 4,92 à 6,05 % - Na_2O = 2,22 à 3,83 %) et pauvres en FeO, MgO, MnO, CaO et TiO2 (valeurs moyennes respectives : 1,21; 0,33; 0,01; 0,91; 0,57 %). Comme pour les liquides de l'échantillon CEVP, il est possible de décrire les compositions en fonction de quatre constituants majeurs : quartz, albite, orthose et H_2O (proportions massiques calculées par normalisation CIPW - H_2O estimé par bilan de masse).

Figure IV.27 : Compositions des liquides produits à partir de l'échantillon CO projetées sur le plan quartz-albite-orthose (proportion calculée par la normalisation CIPW).



A 4,0 GPa, les coefficients de partage du Na entre le clinopyroxène et le liquide ($D_{Na}^{cpx/liq}$ = 3,74 à 900°C; $D_{Na}^{cpx/liq}$ = 3,30 à 950°C) sont aussi élevés que ceux calculés pour l'échantillon CEVP (à 4,0 GPa : $D_{Na}^{cpx/liq}$ = 4,02 à 900°C; $D_{Na}^{cpx/liq}$ = 3,00 à 950°C). Entre 900 et 950°C, les coefficients $D_{Na}^{cpx/liq}$ diminuent et le liquide devient légèrement plus albitique. Cependant tant que le clinopyroxène est stable, en raison de la forte affinité du sodium pour le clinopyroxène, le liquide s'enrichit relativement peu en sodium. Il faut attendre la disparition du clinopyroxène pour que la proportion d'albite augmente significativement et que le rapport Na/K converge vers celui de la roche totale (figure IV.27).

Entre 1,5 et 5,0 GPa, à haute température, lorsque le liquide silicaté coexiste simplement avec grenat, quartz/coésite et disthène, l'ensemble du Na et du K se concentre dans le liquide et le rapport Na/K est nécessairement voisin de celui de la roche totale. Si le rapport Na/K n'évolue plus, on remarque tout de même que la composition du liquide continue d'évoluer avec la pression; il devient moins siliceux et plus alcalin à 5,0 GPa (figure IV.27).

V. L'assemblage biotite - plagioclase - grenat - quartz et ses potentialités géobarométriques et géohygrométriques

V.1. Introduction

Dans les roches métamorphiques, les assemblages à biotite, plagioclase, grenat et quartz sont largement représentés mais les silicates d'alumine ne coexistent pas toujours avec ces phases. Dans ce cas, le géobaromètre GASP basé sur la réaction 3 an = qtz + grs + ky et proposé par Ghent (1976) ne peut pas être utilisé pour déterminer les pressions d'équilibre. L'absence de silicate d'alumine empêche aussi l'emploi des géohygromètres reconnus permettant de déterminer l'activité de H_2O dans la phase fluide à l'équilibre (par exemple : ann + sill + 2 qtz = or + alm + H_2O - Schmid, 1976; phl + sill + 2 qtz = or + py + H_2O - Bhattacharya et Sen, 1986). Pour pallier le manque d'outils adaptés, il est nécessaire d'explorer les potentialités de nouveaux équilibres minéralogiques.

En considérant les principaux constituants polaires de chaque solution solide (biotite : annite, phlogopite, sidérophyllite et eastonite; grenat : almandin, pyrope, grossulaire; plagioclase : anorthite, orthose), quatre équilibres indépendants sont déterminés. Ils se répartissent en deux catégories : une réaction d'échange (A) et trois réactions de transfert (B à D). Contrairement aux réactions d'échange, les réactions de transfert entraînent une variation des proportions de phases et peuvent avoir un ΔV important. Dans de nombreux cas, ces réactions dépendent fortement de la pression et peuvent être utilisées comme géobaromètres.

Réaction d'échange :

(A) alm + phl = py + ann

Réactions de transfert :

(B) 2 phl + 3 an + 3 qtz = grs + 2 py + 2 or + 2 H_2O *

(B') 2 ann + 3 an + 3 qtz = grs + 2 alm + 2 or + 2 H_2O *

(C) 3 phl + 6 an = 6 qtz + py + 2 grs + 3 eas

(D) 3 ann + 6 an = 6 qtz + alm + 2 grs + 3 sid

** A, B et B' ne sont pas des équilibres indépendants : (B') = (B) - 2 (A)*

Les résultats expérimentaux obtenus à partir du métagrauwacke CEVP indiquent que les équilibres (B) et (B') sont particulièrement intéressants. A une température donnée, tant que l'orthopyroxène n'est pas stable, l'augmentation de la pression est associée à une diminution progressive des proportions de biotite, de quartz et de plagioclase. Ce dernier devient de moins en moins calcique avec l'augmentation de la pression : à 900°C et entre 0,8 et 2,2 GPa, X_{an} diminue de 0,24 à 0,15. Les proportions de liquide silicaté et de grenat augmentent et ce dernier s'enrichit en grossulaire : à 900°C et entre 0,8 et 2,2 GPa, X_{grs} augmente de 0,02 à 0,16. La biotite, principale phase ferro-magnésienne présente dans l'échantillon de départ, se déstabilise pour produire du grenat. En plus du Fe et du Mg, le grenat incorpore du calcium; ce qui indique que le plagioclase participe à l'équilibre. Par rapport à la composition de départ, le plagioclase s'enrichit en potassium; par conséquent le composant feldspath potassique est considéré comme étant aussi un produit de la réaction. Ces changements de compositions et de proportions massiques peuvent être attribués à la réaction de fusion partielle sans fluide (E) (Vielzeuf et Montel, 1994) :

(E) bt + pl + qtz = grt (alm, py, grs) (+ f.alc) + liq

terme de gauche du côté des basses pressions et des basses températures

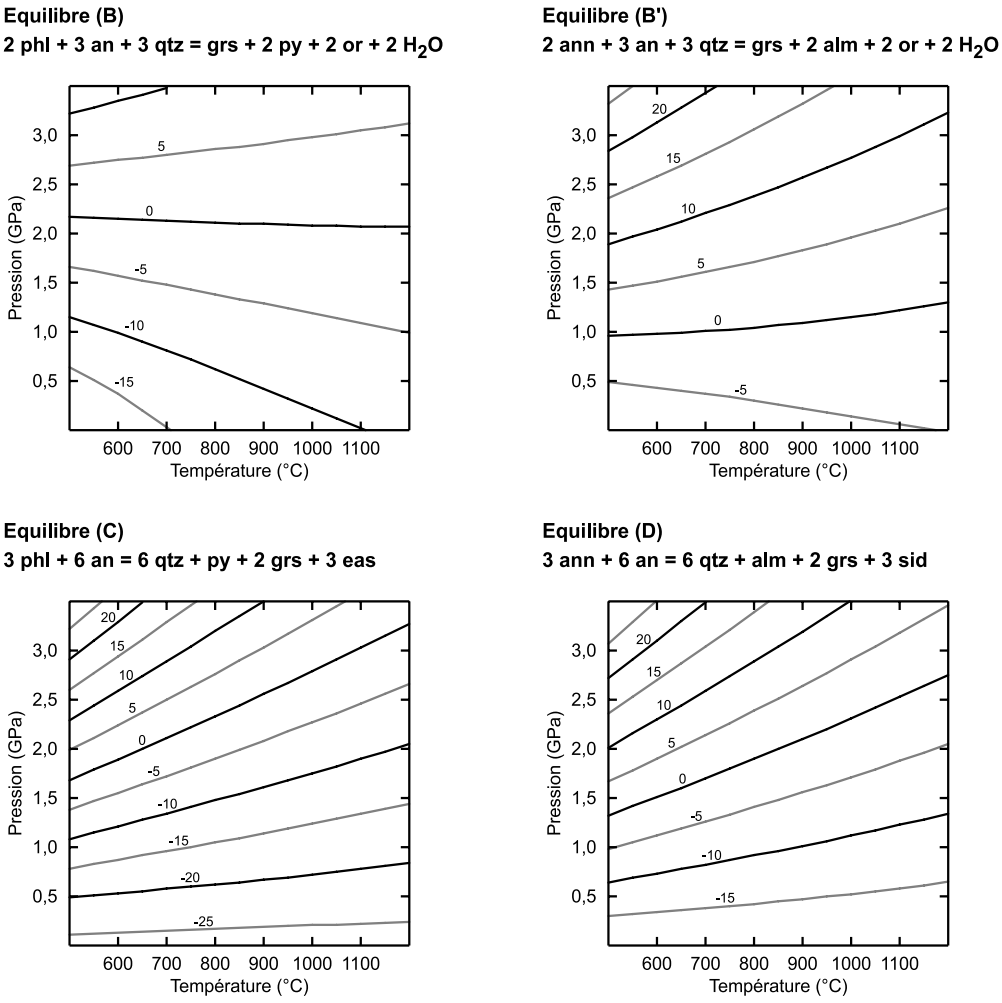
Les résultats expérimentaux montrent que la réaction (E) est sensible à la pression. Par conséquent les équilibres (B) et (B'), analogues de cette réaction de fusion partielle, doivent pouvoir être utilisés pour déterminer des pressions d'équilibre. Les relations entre pression, température et constante d'équilibre confirment cette idée : ces réactions présentent de faibles pentes (figure V.1). Cependant, elles dépendent de l'activité de l'eau et ne peuvent être utilisées comme géobaromètre que si ce paramètre est connu ou fixé. A l'inverse, ils peuvent servir de géohygromètre si la pression est connue.

Contrairement aux équilibres (B) et (B'), les équilibres (C) et (D) ne dépendent pas de l'activité de l'eau. Les diagrammes de la figure V.1 démontrent leur potentiel géobarométrique : les pentes sont faibles et la valeur des constantes d'équilibre varie largement avec la pression. Hoisch (1990, 1991) et Wu et al. (2004) ont déjà noté ces caractéristiques et ont proposé des calibrages empiriques. L'application de ces baromètres empiriques aux données expérimentales n'apporte pas des résultats satisfaisants (figure

V.2). Dans l'ensemble, les géobaromètres calibrés empiriquement par ces auteurs tendent à surestimer, parfois très largement, la pression d'équilibre. Cependant, les calibrages ont été réalisés à partir d'échantillons naturels ayant cristallisé dans des conditions température-pression plus basses que nos conditions expérimentales (Hoisch, 1990 : T = 472-693°C et P = 0,2 à 1,0 GPa; Wu et al., 2004 : T = 515-878°C et P = 0,10 à 1,14 GPa; Expériences : T = 750-950°C et P = 0,5 à 2,3 GPa). L'utilisation des baromètres dans des conditions température-pression aussi différentes peut expliquer l'importance des écarts observés.

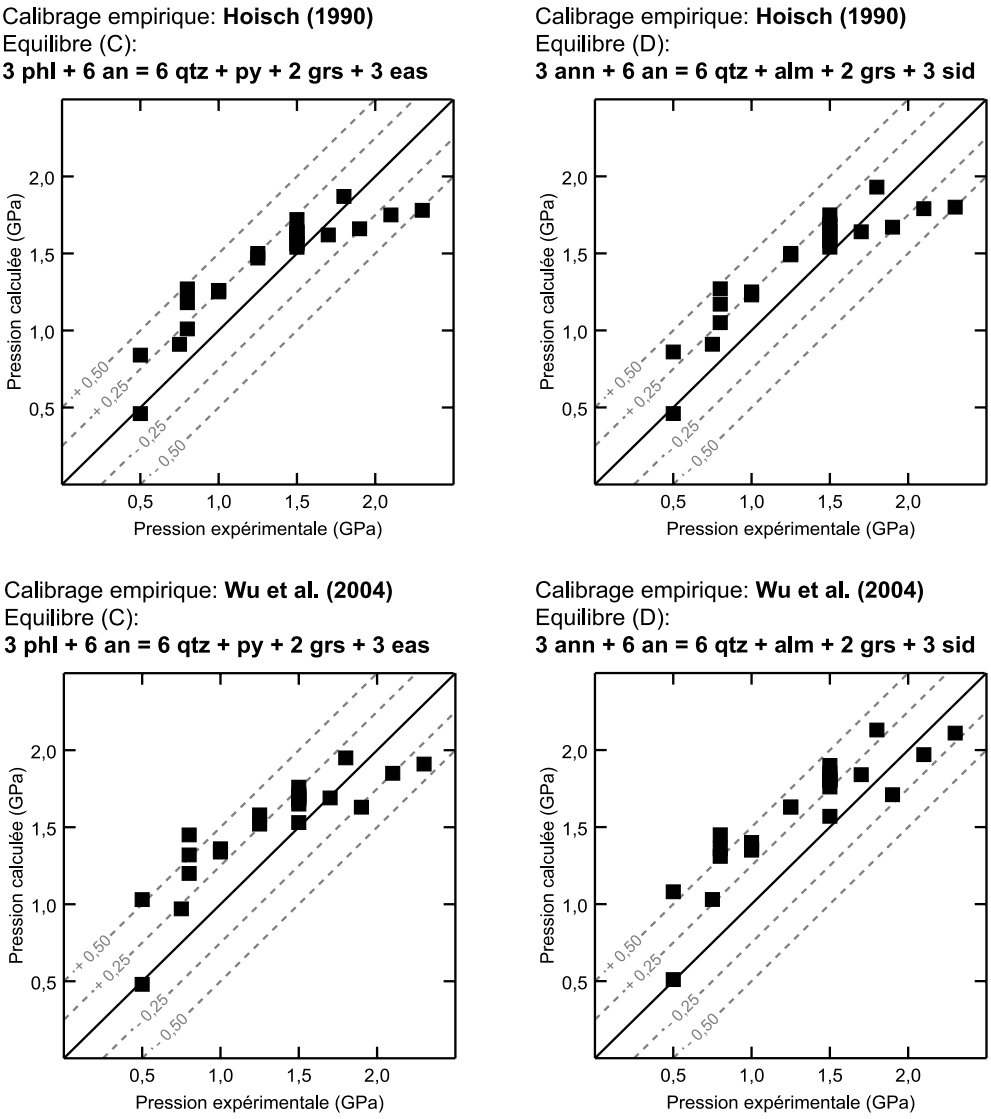
Figure V.1 : Relations T-P-ln K pour les équilibres (B) à (D).

Les équilibres ont été calculés en utilisant de la base de données de Berman (1988, mise à jour en 1996). Pour H_20, les propriétés thermodynamiques de Holland et Powell (1991 et 1998) ont été utilisées. Chaque courbe correspond à une valeur de ln K.. La faible pente de ces courbes atteste du potentiel géobarométrique de chacun de ces équilibres.



La mise en évidence des potentiels géobarométriques et géohygrométriques des équilibres B à D a motivé une étude plus approfondie. A partir des données expérimentales, plusieurs traitements thermodynamiques ont été réalisés en utilisant différentes bases de données thermodynamiques et différents modèles d'activité. En raison de la complexité de la solution

Figure V.2 : Comparaison entre pressions expérimentales et pressions calculées à partir des géobaromètres empiriques de Hoisch (1990) et Wu et al. (2004). *Les droites en pointillés permettent de visualiser l'erreur faite (ex : + 0,25. la pression est surestimée de 0,25 GPa).*
Liste des expériences : voir tableaux V.4 et V.5.



solide des biotites, des séries de calculs complémentaires ont été réalisés en considérant différents modes de calcul des activités. En effet, avant de modéliser les relations entre composition et activité, un modèle de distribution des cations dans les sites doit être défini : il constitue la base du modèle d'activité.

modèle de distribution ⇒ *entropie de configuration* ⇒ *modèle d'activité idéale* ⇒ *modèle d'activité non idéale*

Dans le cas des biotites, la distribution des atomes dans les différents sites cristallographiques est mal connue et les modèles d'activité reposent sur des choix souvent arbitraires. Ce fait incite à considérer les modèles existants avec réserve. Par ailleurs, un modèle d'activité est calibré à partir d'un ensemble d'échantillons couvrant une gamme de composition limitée. L'usage du modèle pour des échantillons ayant des compositions

significativement différentes n'est alors pas adapté. En considérant trois modèles de distribution différents et en considérant la solution solide des biotites comme idéale, plusieurs séries de calculs complémentaires ont été réalisées. Les différentes séries de résultats sont comparées puis discutées.

V.2. Rappel méthodologique

Pour les quatre réactions, chaque équilibre thermodynamique est exprimé par les équations suivantes. Ces équations établissent la relation entre pression, température et composition des phases; elles constituent la base des calculs d'équilibre.

Equilibre (B) : 2 phl + 3 an + 3 qtz = grs + 2 py + 2 or + 2 H_2O

$$\Delta G^{eq.\ B}_{(P,T,X)} = 0 = \Delta H_{(298,1)} + \int_{298}^{T} \Delta Cp dT - T\left(\Delta S_{(298,1)} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta Cp}{T} dT\right) + \int_{1}^{P} \Delta V_S \, dP + 2RT\ln f_{H_2O} + RT\ln K_{eq.\ B} \qquad K_{eq.\ B} = \frac{(a_{grs}) \cdot (a_{py})^2 \cdot (a_{or})^2 \cdot (a_{H2O})^2}{(a_{phl})^2 \cdot (a_{an})^3 \cdot (a_{qtz})^3}$$

Equilibre (B') : 2 ann + 3 an + 3 qtz = grs + 2 alm + 2 or + 2 H_2O

$$\Delta G^{eq.\ B'}_{(P,T,X)} = 0 = \Delta H_{(298,1)} + \int_{298}^{T} \Delta Cp dT - T\left(\Delta S_{(298,1)} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta Cp}{T} dT\right) + \int_{1}^{P} \Delta V_S \, dP + 2RT\ln f_{H_2O} + RT\ln K_{eq.\ B'} \qquad K_{eq.\ B'} = \frac{(a_{grs}) \cdot (a_{alm})^2 \cdot (a_{or})^2 \cdot (a_{H2O})^2}{(a_{ann})^2 \cdot (a_{an})^3 \cdot (a_{qtz})^3}$$

Equilibre (C) : 3 phl + 6 an = 6 qtz + py + 2 grs + 3 eas

$$\Delta G^{eq.\ C}_{(P,T,X)} = 0 = \Delta H_{(298,1)} + \int_{298}^{T} \Delta Cp dT - T\left(\Delta S_{(298,1)} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta Cp}{T} dT\right) + \int_{1}^{P} \Delta V_S \, dP + RT\ln K_{eq.\ C} \qquad K_{eq.\ C} = \frac{(a_{qtz})^6 \cdot (a_{py}) \cdot (a_{grs})^2 \cdot (a_{eas})^3}{(a_{phl})^3 \cdot (a_{an})^6}$$

Equilibre (D) : 3 ann + 6 an = 6 qtz + py + 2 grs + 3 sid

$$\Delta G^{eq.\ D}_{(P,T,X)} = 0 = \Delta H_{(298,1)} + \int_{298}^{T} \Delta Cp dT - T\left(\Delta S_{(298,1)} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta Cp}{T} dT\right) + \int_{1}^{P} \Delta V_S \, dP + RT\ln K_{eq.\ D} \qquad K_{eq.\ D} = \frac{(a_{qtz})^6 \cdot (a_{py}) \cdot (a_{grs})^2 \cdot (a_{sid})^3}{(a_{ann})^3 \cdot (a_{an})^6}$$

avec T : la température en kelvin; P : la pression en bar; f_{H_2O} : la fugacité de H_2O pure à une pression et une température donnée et K_{eq} : la constante d'équilibre de la réaction à une pression et une température données.

Pour les traitements thermodynamiques, aucune simplification n'a été apportée à ces équations. Seule l'activité du quartz est fixée à 1,0. Pour chaque réaction, à une température et une activité de H_2O données, les pressions d'équilibre sont déterminées par calcul itératif jusqu'à satisfaire la condition $\Delta G_{(P,T,X)} = 0$. Pour les équilibres B et B', l'activité de H_2O est calculée pour une pression et une température données.

Equilibre (B) :

$$a_{H2O} = \exp\left(\frac{\Delta H_{(298,1)} + \int_{298}^{T}\Delta C_p dT - T\left(\Delta S_{(298,1)} + \int_{298}^{T}\frac{\Delta C_p}{T}dT\right) + \int_{1}^{P}\Delta V_S\, dP + 2RT\ln f_{H_2O} + RT\ln\left(\frac{(a_{grs})\cdot(a_{py})^2\cdot(a_{or})^2}{(a_{phl})^2\cdot(a_{an})^3\cdot(a_{qtz})^3}\right)}{-2RT}\right)$$

Equilibre (B') :

$$a_{H2O} = \exp\left(\frac{\Delta H_{(298,1)} + \int_{298}^{T}\Delta C_p dT - T\left(\Delta S_{(298,1)} + \int_{298}^{T}\frac{\Delta C_p}{T}dT\right) + \int_{1}^{P}\Delta V_S\, dP + 2RT\ln f_{H_2O} + RT\ln\left(\frac{(a_{grs})\cdot(a_{alm})^2\cdot(a_{or})^2}{(a_{ann})^2\cdot(a_{an})^3\cdot(a_{qtz})^3}\right)}{-2RT}\right)$$

V.3. Bases de données thermodynamiques et modèles d'activité

Le traitement thermodynamique des données expérimentales a été réalisé en utilisant deux bases de données : BA96 de Berman (1988, mise à jours en 1996) et HP98 de Holland et Powell (1998). Les propriétés thermodynamiques de la sidérophyllite ne sont pas disponibles dans la base de données HP98. Pour cette raison, l'équilibre D n'a pas été traité avec cette base de données. Pour les équilibres B et B', on considère les propriétés thermodynamiques de H_2O pure (Holland et Powell, 1998) et la fugacité f_{H2O} est calculée à partir de l'équation établie par Holland et Powell (1991). Bien que Berman préconise l'emploi de l'équation de Haar et al. (1984) pour calculer la fugacité f_{H2O}, celle-ci n'est pas utilisée car elle a été calibrée pour des pressions inférieures à 1,0 GPa. Ainsi, pour les deux bases de données, les propriétés thermodynamiques de H_2O pure et l'équation de calcul de f_{H2O} de Holland et Powell (1991, 1998) ont été utilisées.

Les activités de l'orthose et de l'anorthite dans le plagioclase ont été calculées à partir du modèle d'activité de Furhman et Lindsley (1988). Suivant la base de données utilisée, les modèles d'activité du grenat sont différents : Holdaway (2000) pour BA96 ou Holland et Powell (1998) pour HP98. Pour les constituants polaires des biotites, différents modes de calcul des activités ont été employés :

- le modèle d'activité de Berman et Aranovich (non publié - disponible avec le programme TWQ2.02) est utilisé avec la base de données BA96. Cependant, les biotites expérimentales présentent des lacunes "apparentes" dans les sites octaédriques (chapitre précédent) qui ne peuvent être négligées. Afin d'accommoder ces singularités, des modifications ont été apportées à ce modèle (bt-BA).

- le modèle d'activité de White et al. (2000) est utilisé avec la base de données HP98. Là aussi, des modifications ont été apportées et deux versions du modèle ont été définies : bt-White-1 et bt-White-2.

- trois modèles de distribution des atomes dans les différents sites cristallographiques ont été définis : bt-id-1A; bt-id-1B et bt-id-2. Les activités des différents constituants polaires ont été exprimées en considérant la solution solide de biotite comme idéale.

Ces différents modèles sont présentés dans les paragraphes suivants.

Pour tous les calculs, la quantité de Fe^{3+} est considérée comme négligeable dans les grenats (Dyar et al., 2002) et pour les biotites, la valeur est fixée en fonction de l'outil utilisé pour la réalisation des expériences (autoclave : Fe^{3+} = 20 % Fe_{total}; piston-cylindre : Fe^{3+} = 12 % Fe_{total} - Guidotti et Dyar,1991).

V.2.1 Modèle bt-BA

Berman et Aranovich considèrent trois sites octaédriques non équivalents : 1 site M_1 qui reçoit l'Al^{VI}, le Ti, le Fe^{3+}, du Mg et du Fe^{2+} et 2 sites M_2 qui reçoivent du Mg et du Fe^{2+}. Les expressions des fractions molaires nécessaires au calcul des activités sont reportées dans le tableau V.1.

Ce modèle ne permet pas de décrire de façon satisfaisante la composition des biotites expérimentales : la somme des éléments dans les sites octaédriques est ramenée à 3 en ajoutant du Fe^{2+} et du Mg. Cette approche équivaut à recalculer la somme $\left(Fe^{2+} + Mg\right)_{calc} = 3 - \left(Al^{VI} + Ti + Fe^{3+}\right)$ et la neutralité électrique n'est alors plus respectée. Afin de respecter les données expérimentales, la distribution des éléments dans les sites

Tableau V.1 : Expression des fractions molaires d'après Berman et Aranovich et expressions modifiées (Bt-BA).
Les calculs sont réalisés à partir de formules structurales normalisées à 11 atomes d'oxygène.

		Berman et Aranovich *(expressions originales)*	**bt-BA** *(expressions modifiées)*
Expressions des fractions molaires	Sites tétraédriques	$X^{T}_{Si} = \frac{Si}{4}$ $X^{T}_{Al^{IV}} = \frac{Al^{IV}}{4} = \frac{4 - Si}{4}$	
	Site octaédrique M_1	$X^{M1}_{Al^{VI}} = Al^{VI} = Al_{total} + Si - 4$ $X^{M1}_{Ti} = Ti$ $X^{M1}_{Fe^{3+}} = Fe^{3+}$ $X^{M1}_{Fe^{2+}} = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+}+Mg} \times \left(1 - Al^{VI} - Ti - Fe^{3+}\right)$ $X^{M1}_{Mg} = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+}+Mg} \times \left(1 - Al^{VI} - Ti - Fe^{3+}\right)$	
	Sites octaédriques M_2	$X^{M2}_{Fe^{2+}} = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+}+Mg}$ $X^{M2}_{Mg} = \frac{Mg}{Fe^{2+}+Mg}$	$X^{M2}_{lac} = \frac{7 - \left(Si + Al + Fe^{2+} + Mg + Fe^{3+} + Ti\right)}{2}$ $X^{M2}_{Fe^{2+}} = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+}+Mg} \times \left(1 - X^{M2}_{lac}\right)$ $X^{M2}_{Mg} = \frac{Mg}{Fe^{2+}+Mg} \times \left(1 - X^{M2}_{lac}\right)$
	Site interfoliaire	$X_K = K$	

octaédriques et l'expression des fractions molaires ont été modifiées (tableau V.1). La solution adoptée est de placer les lacunes dans les sites M_2. Malgré ces modifications, les paramètres de Margules (non publiés - disponibles avec le programme TWQ2.02) ainsi que les expressions des coefficients d'activité (Ganguly et Kennedy, 1974) et des activités idéales restent inchangées.

V.2.2 Modèles bt-White-1 et bt-White-2

White et al. (2000) considèrent trois sites octaédriques non équivalents (1 site M_1 qui reçoit l'Al^{VI}, le Ti, le Fe^{3+}, du Mg et du Fe^{2+} et 2 sites M_2 qui reçoivent du Mg, du Fe^{2+} et des lacunes $\square^{VI}$) et ils définissent six constituants polaires indépendants :

phlogopite (phl) : K $(Mg_2)^{M2}$ $(Mg)^{M1}$ $(SiAl)^{T1}$ $(Si_2)^{T2}$ O_{10} $(OH^-)_2$,
annite (ann) : K $(Fe^{2+}_2)^{M2}$ $(Fe^{2+})^{M1}$ $(SiAl)^{T1}$ $(Si_2)^{T2}$ O_{10} $(OH^-)_2$,
eastonite (eas) : K $(Mg_2)^{M2}$ $(Al)^{M1}$ $(Al_2)^{T1}$ $(Si_2)^{T2}$ O_{10} $(OH^-)_2$,
ferri-biotite (fbi) : K $(Mg_2)^{M2}$ $(Fe^{3+})^{M1}$ $(Al_2)^{T1}$ $(Si_2)^{T2}$ O_{10} $(OH^-)_2$,
Ti-biotite (tbi) : K $(Mg\square)^{M2}$ $(Ti)^{M1}$ $(SiAl)^{T1}$ $(Si_2)^{T2}$ O_{10} $(OH^-)_2$,
biotite-ordonnée (obi) : K $(Mg_2)^{M2}$ $(Fe^{2+})^{M1}$ $(SiAl)^{T1}$ $(Si_2)^{T2}$ O_{10} $(OH^-)_2$.

Les expressions des variables et des fractions molaires nécessaires au calcul des activités sont reportées dans le tableau V.2.

Dans le cas des biotites expérimentales, les variables calculées $\left(Lac^{VI}_{calc}\,;\left(Fe^{2+}+Mg\right)_{calc}\,;Fe^{2+}_{calc}\,;Mg_{calc}\,;Si_{calc}\,;Al^{IV}_{calc}\right)$ s'écartent largement des valeurs d'origine obtenues en calculant les formules structurales à partir des analyses de la microsonde électronique. L'expression de la composition des biotites expérimentales en fonction des six pôles définis par White et al. n'est donc pas satisfaisante et un constituant polaire supplémentaire doit être ajouté. La substitution $3(R^{2+})^{VI} = 2\,(Al^{3+})^{VI} + (\square)^{VI}$ mise en évidence dans le chapitre précédent permet d'ajouter la muscovite comme constituant polaire supplémentaire. Bien que peu habituelle, cette approche n'est pas originale : Patiño Douce et al. (1993) considèrent aussi une composante muscovite dans leurs biotites expérimentales. Ce pôle supplémentaire permet de décrire plus fidèlement la composition des biotites expérimentales. Le modèle de White et al. place les lacunes dans les sites M_2 et l'Al^{VI} dans le site M1. L'ajout du composant muscovite ne permet pas de suivre exactement ce modèle car la muscovite comprend 2 Al^{VI} et 1 lacune par unité formulaire. Deux modèles de distribution des atomes dans les sites sont possibles :

K $(\mathbf{Al\square})^{M2}$ $(\mathbf{Al})^{M1}$ $(SiAl)^{T1}$ $(Si_2)^{T2}$ O_{10} $(OH^-)_2$ Modèle 1.
K $(\mathbf{Al_2})^{M2}$ $(\square)^{M1}$ $(SiAl)^{T1}$ $(Si_2)^{T2}$ O_{10} $(OH^-)_2$ Modèle 2.

Les expressions des variables et des fractions molaires propres à chacun des deux modèles sont reportées dans le tableau V.2. Pour ces deux modèles, les expressions des fractions molaires de certains constituants polaires $\left(X_{eas}\,;X_{ms}\right)$ sont différentes. Cependant, si on

utilise le modèle 1 (Bt-White-1) ou le modèle 2 (Bt-White-2), ces valeurs restent égales $\left(X_{eas}^{modèle1} = X_{eas}^{modèle2} ; X_{ms}^{modèle1} = X_{ms}^{modèle2}\right)$. Par ailleurs, le choix du modèle n'affecte pas la valeur des activités de la phlogopite et de l'annite; seule l'activité de l'eastonite varie en fonction du modèle utilisé. Ainsi, les équilibres A, B et B' sont indépendants du modèle utilisé.

Malgré les modifications apportées au modèle de White et al., les paramètres de Margules (Powell et Holland, 1999; White et al., 2000) et l'expression des coefficients d'activité (Powell et Holland, 1993) ne sont pas modifiés.

Tableau V.2 : Expression des fractions molaires d'après White et al. (2000) et expressions modifiées (Bt-White-1 et Bt-White-2). *Les calculs sont réalisés à partir de formules structurales normalisées à 11 atomes d'oxygène par unité.*

		White et al. (2000) *(expressions originales)*	**bt-White-1** *(modèle 1)*	**bt-White-2** *(modèle 2)*
Expression des variables calculées (nécessaires aux calculs des fractions molaires)		$X_{bi} = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Mg}$ $Al^{VI} = Si + Al_{total} - 4$ $Lac_{calc}^{VI} = Ti$ $\left(Fe^{2+} + Mg\right)_{calc} = 7 - \left(Si + Al + Fe^{3+} + 2Ti\right)$ $Fe_{calc}^{2+} = X_{bi} \times \left(Fe^{2+} + Mg\right)_{calc}$ $Mg_{calc} = \left(1 - X_{bi}\right) \times \left(Fe^{2+} + Mg\right)_{calc}$ $Si_{calc} = 3 - \left(Al^{VI} + Fe^{3+}\right)$ $Al_{calc}^{IV} = 1 + \left(Al^{VI} + Fe^{3+}\right)$	$X_{bi} = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Mg}$ $Al_{ex}^{VI} = 2\,Si + Al_{total} + Fe^{3+} - 7$ $lac_{calc}^{VI} = \frac{Al_{ex}^{VI}}{2} + Ti = Si + Ti + \frac{Al_{total} + Fe^{3+}}{2} - 3{,}5$ $Fe_{calc}^{2+} = X_{bi} \times \left(Fe^{2+} + Mg\right)_{calc}$ $\left(Fe^{2+} + Mg\right)_{calc} = 10{,}5 - \left(2\,Si + \frac{3}{2} Al_{total} + 2\,Ti + \frac{3}{2} Fe^{3+}\right)$ $Mg_{calc} = \left(1 - X_{bi}\right) \times \left(Fe^{2+} + Mg\right)_{calc}$	
Expressions des fractions molaires	Sites tétraédriques	$X_{Si}^{T2} = 1$ $X_{Si}^{T1} = \frac{1 - \left(Al^{VI} + Fe^{3+}\right)}{2}$ $X_{Al^{IV}}^{T1} = \frac{1 + \left(Al^{VI} + Fe^{3+}\right)}{2}$	$X_{Si}^{T2} = 1$ $X_{Si}^{T1} = \frac{Si - 2}{2}$ $X_{Al^{IV}}^{T1} = \frac{4 - Si}{2}$	$X_{Si}^{T2} = 1$ $X_{Si}^{T1} = \frac{Si - 2}{2}$ $X_{Al^{IV}}^{T1} = \frac{4 - Si}{2}$
	Site octaédrique M_1	$X_{Al^{VI}}^{M1} = Al^{VI}$ $X_{Fe^{3+}}^{M1} = Fe^{3+}$ $X_{Ti}^{M1} = Ti$ $X_{Fe^{2+}}^{M1} = \frac{Fe_{calc}^{2+} + 2\,N_{bi}}{3}$ $X_{Mg}^{M1} = 1 - \left(X_{Al^{VI}}^{M1} + X_{Fe^{3+}}^{M1} + X_{Fe^{2+}}^{M1}\right)$	$X_{Fe^{3+}}^{M1} = Fe^{3+}$ $X_{Ti}^{M1} = Ti$ $X_{Al^{VI}}^{M1} = \frac{1}{2}\left(Al_{total} - Fe^{3+} - 1\right)$ $X_{Fe^{2+}}^{M1} = \frac{Fe_{calc}^{2+} + 2\,N_{bi}}{3}$ $X_{Mg}^{M1} = 1 - \left(X_{Ti}^{M1} + X_{Al^{IV}}^{T1} + X_{Fe^{3+}}^{M1} + X_{Fe^{2+}}^{M1}\right)$	$X_{Fe^{3+}}^{M1} = Fe^{3+}$ $X_{Ti}^{M1} = Ti$ $X_{Al^{VI}}^{M1} = 3 - \left(Si + Fe^{3+}\right)$ $X_{lac^{VI}}^{M1} = \frac{Al_{ex}^{VI}}{2}$ $X_{Fe^{2+}}^{M1} = \frac{Fe_{calc}^{2+} + 2\,N_{bi}}{3}$ $X_{Mg}^{M1} = 1 - \left(X_{Ti}^{M1} + X_{Al^{IV}}^{T1} + X_{Fe^{3+}}^{M1} + X_{Fe^{2+}}^{M1} + X_{lac^{VI}}^{M1}\right)$
	Sites octaédriques M_2	$X_{lac}^{M2} = \frac{X_{Ti}^{M1}}{2}$ $X_{Mg}^{M2} = 1 - \left(X_{Fe^{2+}}^{M2} - X_{lac}^{M2}\right)$ $X_{Fe^{2+}}^{M2} = \frac{Fe_{calc}^{2+} - N_{bi}}{3}$	$X_{Al}^{M2} = \frac{Al_{ex}^{VI}}{4}$ $X_{lac^{VI}}^{M2} = \frac{lac_{calc}^{VI}}{2}$ $X_{Fe^{2+}}^{M2} = \frac{Fe_{calc}^{2+} - N_{bi}}{3}$ $X_{Mg}^{M2} = 1 - \left(X_{Al}^{M2} + X_{lac^{VI}}^{M2} + X_{Fe^{2+}}^{M2}\right)$	$X_{Al}^{M2} = \frac{Al_{ex}^{VI}}{2}$ $X_{lac^{VI}}^{M2} = \frac{Ti}{2}$ $X_{Fe^{2+}}^{M2} = \frac{Fe_{calc}^{2+} - N_{bi}}{3}$ $X_{Mg}^{M2} = 1 - \left(X_{Al}^{M2} + X_{lac^{VI}}^{M2} + X_{Fe^{2+}}^{M2}\right)$
	Constituants polaires	$X_{obi} = N_{bi}$ $X_{tbi} = X_{Ti}^{M1}$ $X_{fbi} = X_{Fe^{3+}}^{M1}$ $X_{eas} = X_{Al^{VI}}^{M1}$ $X_{ann} = X_{Fe^{2+}}^{M2}$ $X_{phl} = X_{Mg}^{M1}$	$X_{obi} = N_{bi}$ $X_{fbi} = X_{Fe^{3+}}^{M1}$ $X_{tbi} = X_{Ti}^{M1}$ $X_{eas} = X_{Al^{VI}}^{M1} - 2\,X_{Al^{VI}}^{M2}$ $X_{ann} = X_{Fe^{2+}}^{M2}$ $X_{phl} = X_{Mg}^{M1}$ $X_{ms} = 2\,X_{Al^{VI}}^{M2}$	$X_{obi} = N_{bi}$ $X_{fbi} = X_{Fe^{3+}}^{M1}$ $X_{tbi} = X_{Ti}^{M1}$ $X_{eas} = X_{Al^{VI}}^{M1}$ $X_{ann} = X_{Fe^{2+}}^{M2}$ $X_{phl} = X_{Mg}^{M1}$ $X_{ms} = X_{lac^{VI}}^{M1}$

$N_{bi} = X_{Fe^{2+}}^{M1} - X_{Fe^{2+}}^{M2}$ *: paramètre d'ordre dans la biotite. Ce paramètre dépend de la température et de la composition de la biotite (pour plus de détail, voir : Holland et Powell, 1996a et 1996b).*

Al_{ex}^{VI} *: aluminium octaédrique non équilibré par la substitution de Tschermak.*

V.2.3 Modèle bt-id-1A

Le modèle bt-id-1A s'inspire de celui de Patiño Douce et al. (1993). Il considère une distribution des cations dans les sites octaédriques différente des modèles précédents : les petits cations (Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}) entrent préférentiellement dans les deux sites M2, plus petits que le site M1 (Bailey, 1984). Par analogie avec les micas dioctaédriques, les lacunes octaédriques se forment dans le site M1. Enfin, le Fe^{2+} et le Mg se répartissent entre les sites M1 et M2 de façon à respecter l'égalité $\left(\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+}+Mg}\right)^{M1}=\left(\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+}+Mg}\right)^{M2}$. Contrairement à Patiño Douce et al. qui placent la totalité du Fe^{3+} dans les sites octaédriques, on considère que le Fe^{3+} se répartit entre les sites octaédriques et tétraédriques (Guidotti et Dyar, 1991) :

expérience réalisée en autoclave : $(Fe^{3+})^{IV}$ = 8 % Fe_{total} et $(Fe^{3+})^{VI}$ = 12 % Fe_{total}

expérience réalisée en piston-cylindre : $(Fe^{3+})^{IV}$ = 8 % Fe_{total} et $(Fe^{3+})^{VI}$ = 4 % Fe_{total}

Contrairement aux modèles précédents, la solution solide des biotites est considérée comme idéale. Les expressions des fractions molaires et des activités sont reportées dans le tableau V.3.

V.2.4 Modèle bt-id-1B

Le modèle bt-id-1B est une variante du modèle bt-id-1A. En s'inspirant du modèle de White et al. (2000), on considère deux types de sites tétraédriques distincts : T_1 et T_2. Là aussi, la solution solide des biotites est considérée comme idéale. Les expressions des fractions molaires et des activités sont reportées dans le tableau V.3.

V.2.5 Modèle bt-id-2

Le modèle bt-id-2 s'inspire du modèle de White et al. (2000) : on considère que les lacunes se forment dans les sites M2 et que les petits cations entrent préférentiellement dans le site M_1. Cependant, les constituants polaires choisis sont différents. Ils ont été définis à partir des critères suivants :

- dans les biotites naturelles, l'ordre entre Fe^{2+} et le Mg est rarement observé (Bailey, 1984). On impose donc $\left(\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+}+Mg}\right)^{M1}=\left(\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+}+Mg}\right)^{M2}$. Ainsi à chaque pôle ferreux correspond un pôle magnésien.
- l'aluminium octaédrique équilibré par la substitution de Tschermak $\left(Al^{VI}_{Tsch}=3-Si\right)$ définit les pôles eastonite et sidérophyllite.

Tableau V.3 : Expression des fractions molaires et des activités pour les modèles bt-id-1A, bt-id-1B et bt-id-2 (solution solide idéale).
Les calculs sont réalisés à partir de formules structurales normalisées à 11 atomes d'oxygène par unité. *Abréviation : lac = lacune*

		bt-id-1A	bt-id-1B	bt-id-2
Expression des fractions molaires	Sites tétraédriques	$X^{T}_{Si} = \frac{Si}{4}$ $X^{T}_{Fe^{3+}} = \frac{(Fe^{3+})^{IV}}{4}$ $X^{T}_{Al^{IV}} = \frac{4 - Si - (Fe^{3+})^{IV}}{4}$	$X^{T2}_{Si} = 1$ $X^{T1}_{Si} = \frac{Si - 2}{2}$ $X^{T1}_{Fe^{3+}} = \frac{(Fe^{3+})^{IV}}{2}$ $X^{T1}_{Al^{IV}} = \frac{4 - Si - (Fe^{3+})^{IV}}{2}$	$X^{T}_{Si} = \frac{Si}{4}$ $X^{T}_{Fe^{3+}} = \frac{(Fe^{3+})^{IV}}{4}$ $X^{T}_{Al^{IV}} = \frac{4 - Si - (Fe^{3+})^{IV}}{4}$
	Site octaédrique M_1	$X^{M1}_{lac^{VI}} = 7 - (Si + Al_{total} + Fe^{3+}_{total} + Ti + Fe^{2+} + Mg)$ $X^{M1}_{Fe^{2+}} = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Mg} \times (Si + Al_{total} + Fe^{3+}_{total} + Ti + Fe^{2+} + Mg - 6)$ $X^{M1}_{Mg} = \frac{Mg}{Fe^{2+} + Mg} \times (Si + Al_{total} + Fe^{3+}_{total} + Ti + Fe^{2+} + Mg - 6)$		$X^{M1}_{Ti} = Ti$ $X^{M1}_{Fe^{3+}} = (Fe^{3+})^{VI}$ $X^{M1}_{Al^{VI}} = \frac{Al_{total} + (Fe^{3+})^{IV} - (Fe^{3+})^{IV} - 1}{2}$ $X^{M1}_{Fe^{2+}} = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Mg} \times \frac{3 - Al_{total} - 2\,Ti - Fe^{3+}_{total}}{2}$ $X^{M1}_{Mg} = \frac{Mg}{Fe^{2+} + Mg} \times \frac{3 - Al_{total} - 2\,Ti - Fe^{3+}_{total}}{2}$
	Sites octaédriques M_2	$X^{M2}_{Fe^{3+}} = \frac{(Fe^{3+})^{VI}}{2}$ $X^{M2}_{Ti} = \frac{Ti}{2}$ $X^{M2}_{Al^{VI}} = \frac{Si + Al_{total} + (Fe^{3+})^{IV} - 4}{2}$ $X^{M2}_{Fe^{2+}} = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Mg} \times \frac{6 - (Si + Al_{total} + Fe^{3+}_{total} + Ti)}{2}$ $X^{M2}_{Mg} = \frac{Mg}{Fe^{2+} + Mg} \times \frac{6 - (Si + Al_{total} + Fe^{3+}_{total} + Ti)}{2}$		$X^{M2}_{lac} = \frac{2\,Si + 2\,Ti + Al_{total} + Fe^{3+}_{total} - 7}{4}$ $X^{M2}_{Al^{VI}} = \frac{2\,Si + Al_{total} + Fe^{3+}_{total} - 7}{4}$ $X^{M2}_{Fe^{2+}} = \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Mg} \times \frac{9 - 2\,Si - Ti - Al_{total} - Fe^{3+}_{total}}{2}$ $X^{M2}_{Mg} = \frac{Mg}{Fe^{2+} + Mg} \times \frac{9 - 2\,Si - Ti - Al_{total} - Fe^{3+}_{total}}{2}$
	Site XII	Site interfoliaire $X_K = K$		Site interfoliaire $X_K = 1$
Expression des activités		$a_{phl} = \frac{256}{27} X_K (X^{M2}_{Mg})^2 X^{M1}_{Mg} (X^{T}_{Si})^3 X^{T}_{Al^{IV}}$ $a_{ann} = \frac{256}{27} X_K (X^{M2}_{Fe^{2+}})^2 X^{M1}_{Fe^{2+}} (X^{T}_{Si})^3 X^{T}_{Al^{IV}}$ $a_{eas} = 64\, X_K X^{M2}_{Mg} X^{M2}_{Al^{VI}} X^{M1}_{Mg} (X^{T}_{Si})^2 (X^{T}_{Al^{IV}})^2$ $a_{sid} = 64\, X_K X^{M2}_{Fe^{2+}} X^{M2}_{Al^{VI}} X^{M1}_{Fe^{2+}} (X^{T}_{Si})^2 (X^{T}_{Al^{IV}})^2$	$a_{phl} = 4\, X_K (X^{M2}_{Mg})^2 X^{M1}_{Mg} X^{T1}_{Si} X^{T1}_{Al^{IV}}$ $a_{ann} = 4\, X_K (X^{M2}_{Fe^{2+}})^2 X^{M1}_{Fe^{2+}} X^{T1}_{Si} X^{T1}_{Al^{IV}}$ $a_{eas} = 4\, X_K X^{M2}_{Mg} X^{M2}_{Al^{VI}} X^{M1}_{Mg} (X^{T1}_{Al^{IV}})^2$ $a_{sid} = 4\, X_K X^{M2}_{Fe^{2+}} X^{M2}_{Al^{VI}} X^{M1}_{Fe^{2+}} (X^{T1}_{Al^{IV}})^2$	$a_{phl} = \frac{256}{27} X_K (X^{M2}_{Mg})^2 X^{M1}_{Mg} (X^{T}_{Si})^3 X^{T}_{Al^{IV}}$ $a_{ann} = \frac{256}{27} X_K (X^{M2}_{Fe^{2+}})^2 X^{M1}_{Fe^{2+}} (X^{T}_{Si})^3 X^{T}_{Al^{IV}}$ $a_{eas} = 16\, X_K (X^{M2}_{Mg})^2 X^{M1}_{Al^{VI}} (X^{T}_{Si})^2 (X^{T}_{Al^{IV}})^2$ $a_{sid} = 16\, X_K (X^{M2}_{Fe^{2+}})^2 X^{M1}_{Al^{VI}} (X^{T}_{Si})^2 (X^{T}_{Al^{IV}})^2$

♦ l'aluminium octaédrique en excès, c'est à dire non équilibré par la substitution de Tschermak $\left(Al^{VI}_{ex} = 2\,Si + Al_{total} + Fe^{3+} - 7\right)$, le Ti et le Fe^{3+} sont équilibrés par des lacunes formées dans le site M_2. En plus des pôles phlogopite, annite, eastonite et sidérophyllite, cinq nouveaux constituants sont définis :

la substitution 8 du tableau IV.1 : 3 $(R^{2+})^{VI}$ = 2 $(Al^{3+})^{VI}$ + $(\square)^{VI}$ amène la création d'un pôle muscovite.

les substitutions 2 du tableau IV.1 : $(Al^{3+})^{VI}$ = $(Fe^{3+})^{VI}$ et $(Al^{3+})^{IV}$ = $(Fe^{3+})^{IV}$ permet de définir deux nouveaux pôles : ferri-muscovite1 et ferri-muscovite2.

la substitution 10 du tableau IV.1 : 2 $(R^{2+})^{VI}$ = $(Ti^{4+})^{VI}$ + $(\square)^{VI}$ autorise la création de deux constituants supplémentaires : MgTi-biotite et FeTi-biotite.

On obtient un ensemble de neuf constituants polaires :

phlogopite (phl) :	K	$(Mg_2)^{M2}$	$(Mg)^{M1}$	$(Si_3Al)^{T}$	$O_{10}(OH^-)_2$,
annite (ann) :	K	$(Fe^{2+}{}_2)^{M2}$	$(Fe^{2+})^{M1}$	$(Si_3Al)^{T}$	$O_{10}(OH^-)_2$,
eastonite (eas) :	K	$(Mg_2)^{M2}$	$(Al)^{M1}$	$(Si_2Al_2)^{T}$	$O_{10}(OH^-)_2$,
sidérophyllite (sid) :	K	$(Fe^{2+}{}_2)^{M2}$	$(Al)^{M1}$	$(Si_2Al_2)^{T}$	$O_{10}(OH^-)_2$,
MgTi-biotite (mt-bt) :	K	$(\square Mg)^{M2}$	$(Ti)^{M1}$	$(Si_3Al)^{T}$	$O_{10}(OH^-)_2$,
FeTi-biotite (ft-bt) :	K	$(\square Fe^{2+})^{M2}$	$(Ti)^{M1}$	$(Si_3Al)^{T}$	$O_{10}(OH^-)_2$,
muscovite (ms) :	K	$(\square Al)^{M2}$	$(Al)^{M1}$	$(Si_3Al)^{T}$	$O_{10}(OH^-)_2$,
ferri-muscovite1 (fms_1) :	K	$(\square Al)^{M2}$	$(Fe^{3+})^{M1}$	$(Si_3Al)^{T}$	$O_{10}(OH^-)_2$,
ferri-muscovite2 (fms_2) :	K	$(\square Al)^{M2}$	$(Al)^{M1}$	$(Si_3Fe^{3+})^{T}$	$O_{10}(OH^-)_2$,

Bien que non indépendants, ces neuf pôles permettent de décrire de façon satisfaisante les biotites expérimentales et d'établir un modèle de distribution des atomes dans les sites. Les expressions des fractions molaires et des activités sont reportées dans le tableau V.3.

V.4. Equilibre dans les charges et sélection des échantillons

Parmi toutes les expériences réalisées à partir de l'échantillon CEVP, l'assemblage biotite - plagioclase - grenat - quartz est stable dans 48 charges (tableau V.4). Les produits de 39 d'entre elles ont été analysés à la microsonde électronique. Cet ensemble d'expériences réalisées à des pressions comprises entre 0,5 et 2,3 GPa et à des températures comprises entre 750 et 960°C, constitue la base de données expérimentales utilisée pour les traitements thermodynamiques (figure V.3). Tout traitement thermodynamique doit reposer sur un ensemble de données fiables : l'équilibre chimique entre les phases coexistantes doit avoir été atteint au cours de l'expérience. Les critères développés dans le chapitre II permettent de s'assurer que cet équilibre a bien été atteint. De plus, une seconde sélection encore plus poussée a été opérée : pour chaque expérience, la température d'équilibre a été calculée à l'aide de différents thermomètres biotite-grenat. Le thermomètre repose sur une réaction d'échange (A : alm + phl = py + ann) et la température calculée dépend entre autres du rapport des activités $a^{bt}_{phl} \,/\, a^{bt}_{ann}$. De ce rapport découle des simplifications et le modèle de distribution des atomes a donc peu d'importance.

De nombreux thermomètres calibrés empiriquement sont disponibles dans la littérature et une vingtaine d'entre eux a été utilisée pour calculer la température d'équilibre T_{calc} à la pression expérimentale (compilation : Jowhar, 1999). Quatorze d'entre eux ne donnent pas de résultats satisfaisants : les températures calculées sont en profond désaccord avec les températures expérimentales. Seuls six thermomètres ont apporté des résultats acceptables (Thompson, 1976; Hodges et Spear, 1982; Pigage et Greenwood, 1982; Perchuk et al., 1985; Hoinkes, 1986; Holdaway et al., 1997). Les températures calculées grâce à ces six thermomètres montrent que 23 des 39 expériences répondent à ce nouveau critère de

sélection; à savoir que les températures calculées sont proches des températures expérimentales (tableau V.5). Les 16 expériences restantes définissent un domaine continu dans l'espace pression-température (figure V.3); elles sont toutes riches en liquide silicaté : en moyenne la proportion massique de verre est supérieure à 30 %. Par ailleurs, le ΔT est

Tableau V.4 : Assemblage bt-pl-grt-qtz : liste des expériences

Références	P (GPa)	T (°C)	t (h)	M.O.	Assemblage		Commentaires
PC2-91-13	0,50	800 ± 8	428	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
A117-C	0,50	809 ± 11	350	ACI	qtz, pl, bt, grt, verre	mag	
A117-B	0,50	867 ± 8	350	ACI	qtz, pl, bt, opx, grt, hc, verre	mag	
PC1-91-19	0,75	830 ± 8	412	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
A109-C	0,80	855 ± 9	305	ACI	qtz, pl, bt, ged, grt, verre	mag, ti-mag	
A118-B	0,80	864 ± 11	451	ACI	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	ilm	produits non analysés
A115-C	0,80	875 ± 9	362	ACI	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	mag, ti-mag	
A109-B	0,80	879 ± 8	305	ACI	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	ti-mag	
A109-A	0,80	886 ± 8	305	ACI	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	op	produits non analysés
A118-A	0,80	913 ± 9	451	ACI	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	mag, ilm	
PC2-91-12	1,00	850 ± 8	333	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
A114-C	1,00	860 ± 15	278	ACI	qtz, pl, bt, grt, verre	ti-mag	
A114-B	1,00	885 ± 14	278	ACI	qtz, pl, bt, grt, verre	ti-mag	
A153-C	1,00	890 ± 10	120	ACI	qtz, pl, f.alc, bt, grt, opx, verre		produits non analysés
A120-C	1,00	922 ± 17	240	ACI	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	(hc ?)	Biotite non analysée
PC1-91-21	1,00	930 ± 8	304	PC	qtz, pl, f.alc, bt, opx, grt, verre	rt	
A153-B	1,00	950 ± 10	120	ACI	qtz, pl, f.alc, bt, grt, opx, verre		produits non analysés
PCJRH-92-3	1,00	960 ± 8	293	PC	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	rt	produits non analysés
PCJRH-92-6	1,00	960 ± 8	235	PC	qtz, pl, bt, opx, grt, verre	rt	
A153-A	1,00	970 ± 10	120	ACI	qtz, pl, f.alc, bt, grt, opx, verre		produits non analysés
PC2-92-4	1,00	980 ± 8	237	PC	qtz, pl, bt, opx, grt, verre		produits non analysés
PC2-91-11	1,25	850 ± 8	238	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
PC2-91-1	1,25	900 ± 8	168	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
PC2-91-4	1,25	950 ± 8	164	PC	qtz, pl, f.alc, bt, opx, grt, verre	rt	
PC2-2003-3	1,50	750 ± 8	341	PC 3/4	qtz, pl, bt, grt, (cpx)		échantillon : CEVPQM
PC2-2002-26	1,50	800 ± 8	211	PC 3/4	qtz, pl, bt, grt, verre		échantillon : CEVPQM
PC2-91-9	1,50	850 ± 8	264	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
PC2-91-14	1,50	850 ± 8	306	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
PC2-2002-24	1,50	850 ± 8	430	PC 3/4	qtz, pl, bt, grt, verre		échantillon : CEVPQM
PC2-2000-25	1,50	900 ± 8	146	PC 3/4	qtz, pl, bt, grt, verre		
PC2-2002-23	1,50	900 ± 8	335	PC 3/4	qtz, pl, bt, grt, verre		échantillon : CEVPQM
PC2-2002-28	1,50	950 ± 8	115	PC 3/4	qtz, pl, bt, grt, verre	rt	échantillon : CEVPQM
PC3-2003-4	1,65	875 ± 8	256	PC 1/2	qtz, pl, bt, grt, verre		échantillon : CEVPQM produits non analysés
PC3-2003-7	1,65	925 ± 8	206	PC 1/2	qtz, pl, bt, grt, verre	rt	échantillon : CEVPQM
PC2-91-10	1,70	850 ± 8	184	PC	qtz, pl, bt, grt, verre		
PC3-2002-1	1,80	850 ± 8	351	PC 1/2	qtz, pl, bt, grt, verre	rt	
PC3-2002-4	1,80	850 ± 8	215	PC 1/2	qtz, pl, bt, grt, verre	rt	échantillon : CEVP + graphite
PC3-2002-5	1,80	900 ± 8	265	PC 1/2	qtz, pl, f.alc, bt, grt, verre	rt	
PC3-2001-13	1,90	800 ± 8	228	PC 1/2	qtz, pl, bt, phg, grt, verre	rt	
PCJRH-91-2	2,00	850 ± 8	184	PC	qtz, pl, bt, grt, verre, (phg)		
PCJRH-92-5	2,00	900 ± 8	192	PC	qtz, pl, bt, f.alc, grt, verre	rt	
PC3-2001-12	2,10	800 ± 8	228	PC 1/2	qtz, pl, bt, cpx, phg, grt, verre		
PC3-2000-6B	2,10	880 ± 8	135	PC 1/2	qtz, pl, bt, grt, verre	rt	
PC3-2000-11B	2,20	880	118	PC 1/2	qtz, pl, bt, grt, verre	rt	
PC3-2000-9B	2,20	900	113	PC 1/2	qtz, pl, f.alc, bt, grt, verre	rt	
PC3-2001-7	2,20	900	162	PC 1/2	qtz, pl, f.alc, bt, grt, verre, (cpx)	rt	
PC3-2000-13B	2,30	850	256	PC 1/2	qtz, pl, bt, grt, phg, cpx, verre	rt	Répartition hétérogène des phases
PC3-2001-1	2,30	850	198	PC 1/2	qtz, pl, f.alc, bt, grt, phg, cpx, verre	rt	

Abréviations :
M.O. : mode opératoire; ACE : autoclave à chauffage externe; ACI : autoclave à chauffage interne; PC : piston cylindre; PC1/2": piston cylindre ½" pouce; PC3/4" : piston cylindre ¾" de pouce; **t** : durée de l'expérience en heure. **bt** : biotite; **cpx** : clinopyroxène; **ged** : gédrite; **grt** : grenat; **hc** : hercynite; **ilm** : ilménite; **f.alc** : feldspath alcalin; **mag** : magnétite; **op** : phase opaque non identifiée; **opx** : orthopyroxène; **phg** : phengite; **pl** : plagioclase; **qtz** : quartz; **rt** : rutile; **ti-mag** : titano-magnétite. Autres phases accessoires présentes dans toutes les charges : monazite, apatite, sulfure de fer, zircon, scheelite. Les expériences notées en gris (produits non analysés) ne sont pas utilisées dans l'étude.

généralement négatif. En terme de composition, un ΔT négatif, c'est à dire une température sous-estimée, témoigne d'un rapport $(Fe^{2+}/Mg)_{bt}$ trop faible ou d'un rapport $(Fe^{2+}/Mg)_{grt}$ trop élevé. Dans les biotites, une partie du fer est traitée comme du fer ferrique et l'ensemble du fer est traité comme du fer ferreux dans les grenats. Ces approximations contribuent à abaisser la température calculée mais elles ne suffisent pas à expliquer les ΔT fortement négatifs. Une hypothèse pourrait être une perte en fer au cours de l'expérience. Bien que les analyses réalisées au M.E.B aient montré qu'il n'y a pas de fer décelable dans les parois des capsules en or (chapitre II), les résultats obtenus par thermométrie indiquent le contraire. La grande quantité de liquide silicaté présente dans ces charges constitue un vecteur efficace pour diffuser les cations et ainsi favoriser les pertes en fer. En cas de perte en fer, la biotite se rééquilibre plus rapidement que le grenat et les températures calculées sont inférieures aux températures expérimentales. Dans les parties suivantes, seules les 23 expériences répondant à ces nouveaux critères de sélection sont prises en considération.

Figure V.3 : Localisation dans l'espace température-pression des 39 expériences utilisées.

Symboles délavés : expériences ne faisant pas partie de l'étude.
Symboles foncés : 39 expériences présélectionnées pour les traitements thermodynamiques
Domaine grisé : localisation des 16 expériences présentant des signes d'équilibrage incomplet (expériences éliminées).

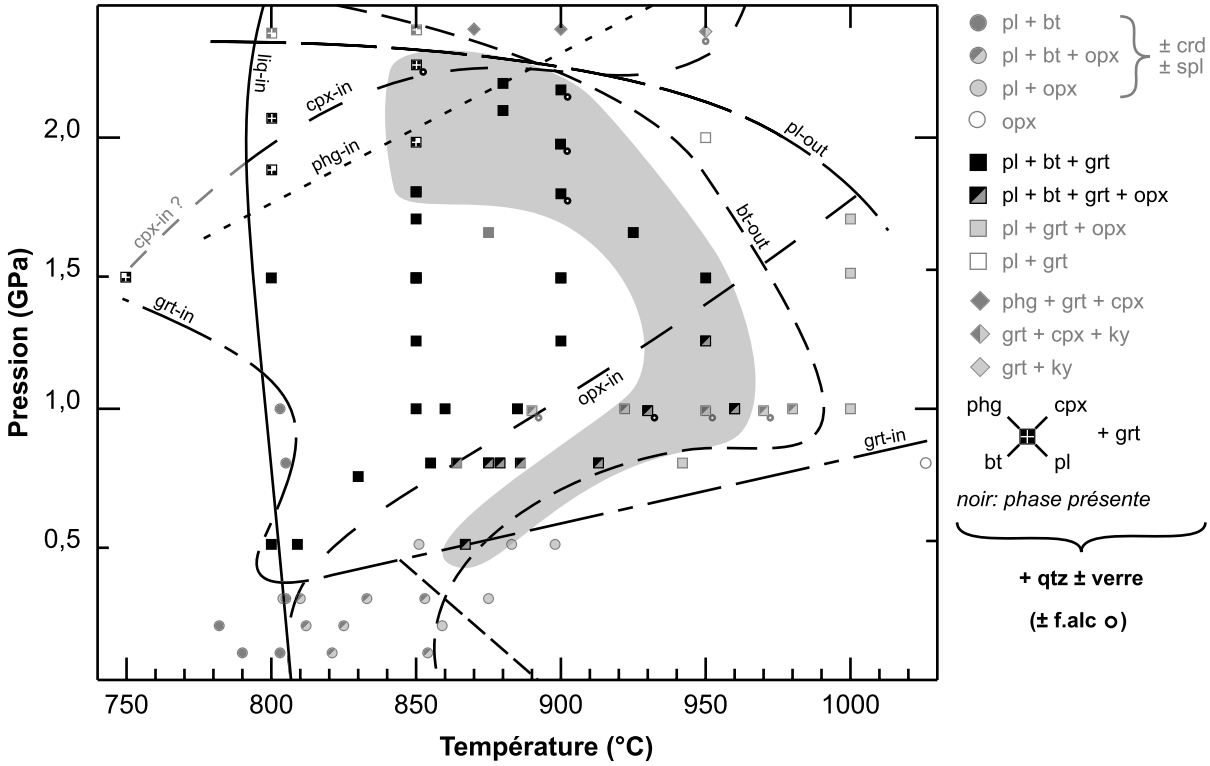


Tableau V.5 : Thermomètre biotite-grenat : résultats

$\Delta T = T_{calc} - T_{exp}$; T_m = moyenne des six T_{calc}; $\Delta T_m = T_m - T_{exp}$

Les champs grisés signalent les expériences présentant un ΔT important. Seules les expériences ayant un faible ΔT (non grisé) sont prises en considération pour le traitement thermodynamique.

référence	P_{exp}	T_{exp}	Thompson (1976)		Hodges et Spear (1982)		Pigage et Greenwood (1982)		Perchuk et al. (1985)		Hoinkes (1986)		Holdaway et al. (1997)		moyenne	
	(Gpa)	(°C)	T_{calc}	ΔT	T_{calc}	ΔT	T_{calc}	ΔT	T_{calc}	ΔT	T_{calc}	ΔT	T_{calc}	ΔT	T_m	ΔT_m
PC2-91-13	0,50	800	760	-40	809	9	870	70	696	-104	827	27	858	58	803	3
A117-C *	0,50	809	714	-95	754	-55	807	-2	679	-130	792	-17	781	-28	755	-54
A117-B	0,50	867	871	4	991	124	1044	177	783	-84	1073	206	1045	178	968	101
PC1-91-19	0,75	830	782	-48	829	-1	872	42	729	-101	869	39	875	45	826	-4
A109-C *	0,80	855	740	-115	775	-80	843	-12	714	-141	827	-28	805	-50	784	-71
A115-C	0,80	875	801	-74	867	-8	910	35	763	-112	950	75	891	16	864	-11
A109-B *	0,80	879	823	-56	896	17	936	57	772	-107	975	96	934	55	889	10
A118-A	0,80	913	698	-215	703	-210	717	-196	668	-245	720	-193	745	-168	709	-204
PC2-91-12	1,00	850	831	-19	894	44	950	100	787	-63	975	125	939	89	896	46
A114-C	1,00	860	840	-20	912	52	953	93	799	-61	1011	151	949	89	911	51
A114-B	1,00	885	829	-56	895	10	935	50	791	-94	989	104	928	43	894	9
PC1-91-21	1,00	930	774	-156	804	-126	830	-100	739	-191	851	-79	838	-92	806	-124
PCJRH-92-6	1,00	960	611	-349	588	-372	604	-356	625	-335	610	-350	638	-322	613	-347
PC2-91-11	1,25	850	766	-84	795	-55	845	-5	767	-83	877	27	821	-29	812	-38
PC2-91-1	1,25	900	841	-59	897	-3	951	51	814	-86	1000	100	932	32	906	6
PC2-91-4	1,25	950	947	-3	1056	106	1110	160	884	-66	1214	264	1110	160	1053	103
PC2-2003-3	1,50	750	718	-32	754	4	872	122	791	41	851	101	747	-3	789	39
PC-2002-26	1,50	800	710	-90	729	-71	792	-8	766	-34	816	16	737	-63	759	-41
PC2-91-9	1,50	850	794	-56	824	-26	874	24	805	-45	925	75	847	-3	845	-5
PC2-91-14	1,50	850	755	-95	779	-71	830	-20	787	-63	876	26	792	-58	803	-47
PC2-2002-24	1,50	850	737	-113	752	-98	805	-45	770	-80	837	-13	769	-81	778	-72
PC-2000-25	1,50	900	844	-56	888	-12	933	33	832	-68	999	99	916	16	902	2
PC-2002-23	1,50	900	807	-93	837	-63	881	-19	807	-93	933	33	862	-38	854	-46
PC-2002-28	1,50	950	802	-148	822	-128	859	-91	793	-157	901	-49	853	-97	839	-111
PC3-2003-7	1,65	925	773	-152	784	-141	825	-100	793	-132	872	-53	804	-121	808	-117
PC2-91-10	1,70	850	804	-46	824	-26	874	24	817	-33	923	73	853	3	849	-1
PC3-2002-1	1,80	850	675	-175	670	-180	718	-132	752	-98	740	-110	684	-166	707	-143
PC3-2002-4	1,80	850	739	-111	743	-107	790	-60	788	-62	830	-20	759	-91	775	-75
PC3-2002-5	1,80	900	747	-153	726	-174	752	-148	758	-142	774	-126	767	-133	754	-146
PC3-2001-13	1,90	800	778	-22	789	-11	847	47	823	23	893	93	809	9	823	23
PCJRH-91-2	2,00	850	678	-172	687	-163	754	-96	790	-60	752	-98	685	-165	724	-126
PCJRH-92-5	2,00	900	763	-137	757	-143	799	-101	805	-95	844	-56	778	-122	791	-109
PC3-2001-12 *	2,10	800	741	-59	748	-52	810	10	825	25	841	41	754	-46	787	-13
PC3-2000-6B	2,10	880	673	-207	649	-231	690	-190	753	-127	712	-168	673	-207	692	-188
PC3-2000-11B	2,20	880	631	-249	598	-282	636	-244	728	-152	648	-232	627	-253	645	-235
PC3-2000-9B	2,20	900	638	-262	610	-290	652	-248	738	-162	662	-238	632	-268	655	-245
PC3-2001-7	2,20	900	616	-284	580	-320	616	-284	716	-184	625	-275	611	-289	627	-273
PC3-2001-1	2,30	850	831	-19	818	-32	860	10	850	0	905	55	859	9	854	4
PC3-2000-13B	2,30	850	612	-238	584	-266	630	-220	731	-119	626	-224	610	-240	632	-218

** modèles bt-White-1 et bt-White-2 : $X_{eas} = 0$*

V.5. Résultats

En considérant les deux bases de données thermodynamiques (BA96 - HP98) et les différents modèles d'activité pour les biotites (bt-BA - utilisé uniquement avec BA96; bt-White-1 et bt-White-2 - utilisés uniquement avec HP98; bt-id-1A; bt-id-1B et bt-id-2), on dénombre neuf combinaisons possibles :

BA96/ bt-BA	BA96/ bt-id-1A	HP98/ bt-id-1A
HP98/ bt-White-1	BA96/ bt-id-1B	HP98/ bt-id-1B
HP98/ bt-White-2	BA96/ bt-id-2	HP98/ bt-id-2

Pour chaque combinaison, différents traitements ont été réalisés. Afin de pouvoir comparer les résultats, l'ensemble des calculs est réalisé à $T = T_{exp}$ et les équilibres B et B' sont donc considérés comme deux équilibres indépendants.

- ♦ équilibres B et B' :

1. l'activité de H_2O est fixée arbitrairement à 0,5 et la pression d'équilibre est calculée à $T = T_{exp}$.
2. l'activité de H_2O est calculée à $T = T_{exp}$ et $P = P_{exp}$.

- ♦ équilibres C et D :

la pression d'équilibre est calculée à $T = T_{exp}$. Pour chaque géobaromètre, les pressions calculées (P_{calc}) sont comparées aux pressions expérimentales (P_{exp}) dans des diagrammes P_{calc} *vs*. P_{exp}. Ces diagrammes permettent apprécier la concordance entre pression calculée et pression expérimentale. En complément, cette concordance est mesurée grâce à la valeur de la variance résiduelle : plus la valeur obtenue est faible, meilleurs sont les pressions calculées.

Variance résiduelle :

$$V_{res} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} \left(P_{calc} - P_{exp}\right)^2$$

Chaque série de résultats est présentée séparément. Elle est identifiée par la base de données et le modèle d'activité des biotites utilisé (ex : BA96/ bt-BA). Les séries de référence (solution solide des biotites non idéale : BA96/ bt-BA; HP98/ bt-White-1 et HP98/ bt-White-2) sont présentées en premier.

V.5.1 BA96/ bt-BA

V.5.1.1 Equilibres B et B' :

La première partie du traitement thermodynamique montre que pour une activité a_{H2O} fixée, il existe une corrélation positive entre la pression calculée et la pression expérimentale (diagrammes A et B de la figure V.4). Cependant pour l'équilibre B et B', la concordance entre la pression calculée et la pression expérimentale n'est pas satisfaisante et les écarts augmentent avec la pression expérimentale. La relation entre ΔP ($\Delta P = P_{calc} - P_{exp}$) et pression expérimentale pourrait être le résultat de la variation de l'activité de l'eau dans la phase fluide coexistante en fonction de la pression : plus la pression est élevée, plus l'activité de l'eau serait importante.

Le calcul des activités de H_2O dans les charges ($T = T_{exp}$ et $P = P_{exp}$) confirme l'existence d'une corrélation positive avec la pression expérimentale (figure V.5**)**. Cependant, les

Figure V.4 : Pression calculée en fonction de la pression expérimentale (T = T_{exp})
BA96/ bt-BA - équilibre B à D

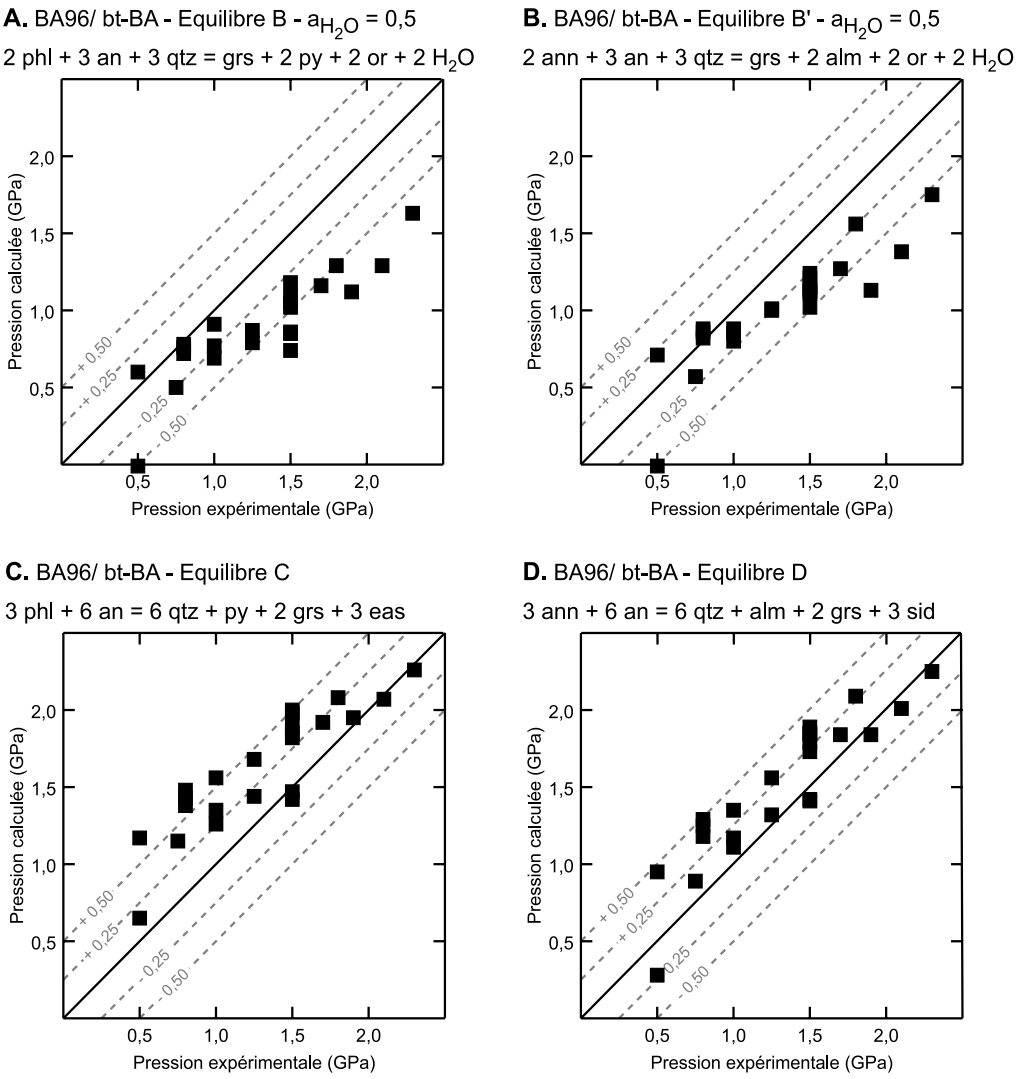
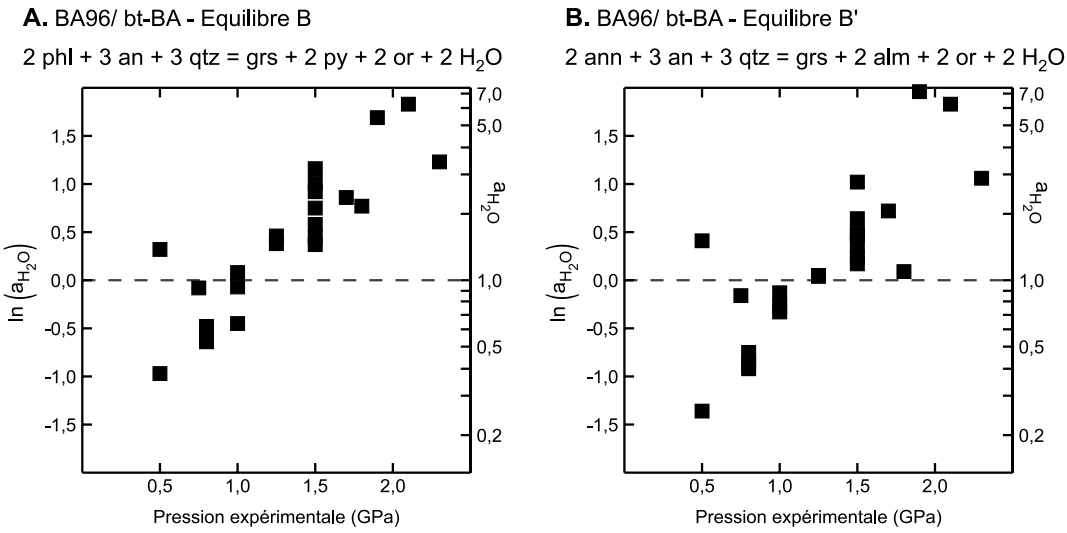


Figure V.5 : Valeur calculée de ln(a_{H2O}) à T = Texp et P = Pexp en fonction de la pression expérimentale - BA96/ bt-BA - équilibre B et B'



valeurs calculées sont aberrantes : pour de nombreuses charges, l'activité de H_2O est supérieure à 1,0 ($\ln(a_{H2O}) > 0$).

V.5.1.2 Equilibres C et D :

Les résultats obtenus à partir de ces deux géobaromètres sont présentés dans les diagrammes C et D de la figure V.4 ($V_{rex}^{eq.\,C} = 0,1539$ et $V_{res}^{eq.\,D} = 0,0775$). Dans l'ensemble, les pressions d'équilibre sont surestimées. Pour l'équilibre C, l'écart entre P_{exp} et P_{calc} augmente lorsque la pression expérimentale diminue. Pour l'équilibre D, une relation similaire est visible mais elle est moins prononcée. Ainsi, en fonction du géobaromètre utilisé, des valeurs différentes sont obtenues et l'écart entre les deux pressions calculées diminue avec l'augmentation de la pression expérimentale.

V.5.2 HP98/ bt-White-1 et HP98/ bt-White-2

V.5.2.1 Equilibres B et B' :

Cette série de résultats présente les mêmes caractéristiques que la série précédente (BA96/ bt-BA). Pour une activité de H_2O donnée, les pressions calculées augmentent avec la pression expérimentale. Cependant, l'écart entre la pression expérimentale et la pression calculée augmente avec la pression (diagramme A et B de la figure V.6). Ainsi, l'accroissement de la pression expérimentale est marquée par une augmentation de l'activité de H_2O (valeur calculée à $T = T_{exp}$ et $P = P_{exp}$). Les activités calculées sont plus basses que celles de la série BA96/ bt-BA mais des valeurs aberrantes persistent (figure V.7).

V.5.2.2 Equilibre C :

D'après les modèles bt-White-1 et bt-White-2, la fraction molaire d'eastonite dans les biotites de quatre charges est nulle (signalées par une * dans le tableau V.5). Le nombre d'expériences traitées est donc réduit à 19.

Suivant le modèle utilisé, les pressions calculées sont significativement différentes. Le modèle bt-White-1 (diagramme C de la figure V.6) apporte des résultats très proches de ceux obtenus avec la base de données BA96 (traitement BA96/ bt-BA). On observe les même caractéristiques : les pressions d'équilibre sont surestimées et l'écart ΔP diminue avec l'augmentation de la pression (V_{res} = 0,1252; BA96/ bt-BA : V_{res} = 0,1210 - en considérant les mêmes expériences). Le modèle bt-White-2 fournit des résultats très différents : la variance résiduelle est plus faible (V_{res} = 0,0880) mais la corrélation entre pression calculée et pression expérimentale est diffuse.

Figure V.6 : Pression calculée en fonction de la pression expérimentale (T = T_{exp})
HP98/ bt-White-1 et HP98/ bt-White-2 - équilibre B à C

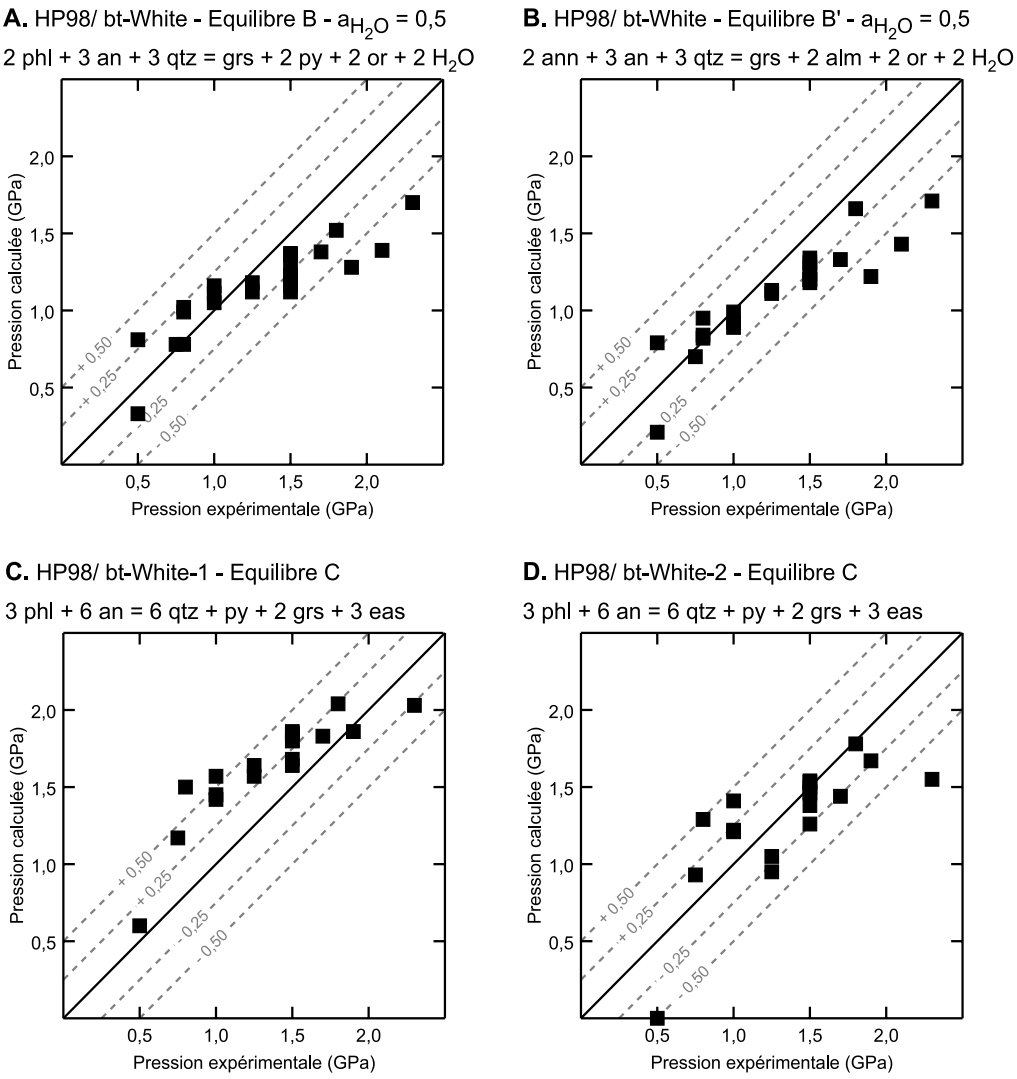
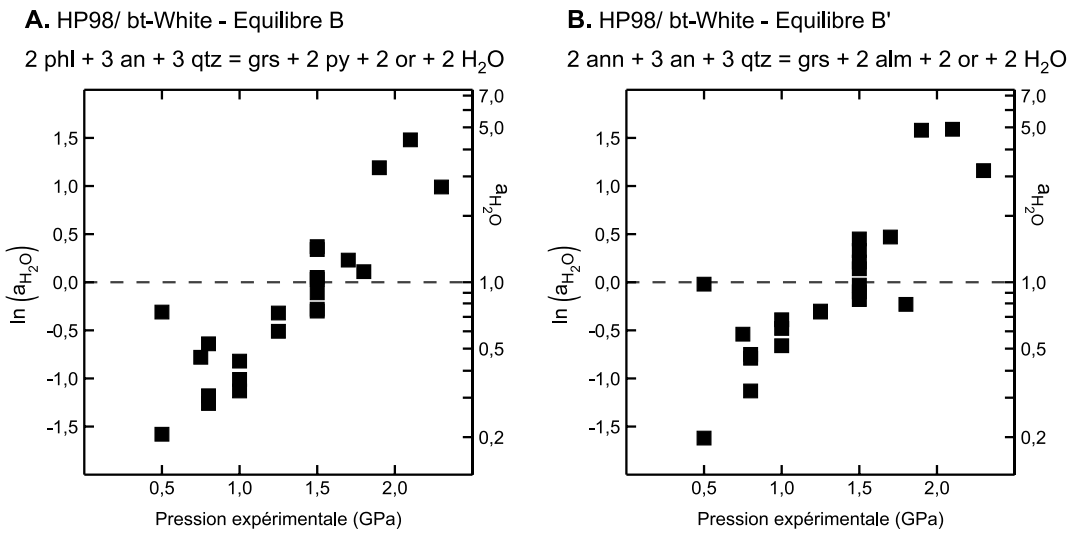


Figure V.7 : Valeur calculée de ln(a_{H2O}) à T = Texp et P = Pexp en fonction de la pression expérimentale - HP98/ bt-White-1 et HP98/ bt-White-2 - équilibre B et B'



V.5.3 BA96/ bt-BA - HP98/ bt-White-1 et HP98/ bt-White-2 : synthèse

Bien que ces premiers résultats confirment les potentiels géobarométriques des équilibres B à D, des problèmes majeurs apparaissent :

- les activités de H_2O calculées sont généralement supérieures à 1. Ces valeurs sont de toute évidence inacceptables. Par ailleurs, les études sur la solubilité de H_2O dans les liquides granitiques montrent que celle-ci augmente avec la pression. En extrapolant jusqu'à 2,0 GPa le modèle de Holtz et al. (2001 - calibrage empirique à 800°C pour des pressions comprises entre 0,03 et 0,80 GPa) et en négligeant l'effet de la température, on montre que les liquides granitiques sont saturés en H_2O si la concentration atteint 10 % à 0,5 GPa et 43 % à 2,0 GPa (% en masse). Ces données confirment que les liquides silicatés expérimentaux sont sous-saturés et démontrent que les activités calculées devraient être très inférieures à 1.

- le géobaromètre C apporte des résultats peu satisfaisants et moins bons que ceux obtenus avec les baromètres empiriques de Hoisch (tableau V.6). Les calculs BA96/ bt-BA et HP96/ bt-White-2 présentent des similitudes : plus la pression expérimentale est basse, plus la pression d'équilibre est surestimée.

- le géobaromètre D (uniquement avec BA96/ bt-BA - diagramme D de la figure V.4) apporte les résultats les plus encourageants mais les pressions sont dans l'ensemble largement surestimées.

L'origine de ces problèmes est indéterminée. Cependant, la complexité de la solution solide de biotites laisse penser que les modèles d'activité des biotites pourraient être "incriminés". Les paragraphes suivants présentent les résultats obtenus en utilisant trois modèles de solution solide idéale : bt-id-1A, bt-id-1B et bt-id-2.

Tableau V.6 : Comparaison des variances résiduelles

Remarque : pour les équilibres C et D, les séries HP98/ bt-White-1 et HP98/ bt-White-2 ne prennent en compte que 19 expériences. Afin de pouvoir comparer l'ensemble des séries, les variances résiduelles ont été calculée en considérant 23 expériences (colonnes de gauche) ou seulement 19 (colonnes de droite).

	23 expériences		**19 expériences**	
	Eq. C	**Eq. D**	**Eq. C**	**Eq. D**
BA96/ bt-BA	0,1539	0,0775	0,1210	0,0624
HP98/ bt-White-1			0,1252	
HP98/ bt-White-2			0,0880	
Hoisch (1990)	0,0627	0,0630	0,0534	0,0538
Hoisch (1991) - M1	0,0685	0,0569	0,0592	0,0488
Hoisch (1991) - M2	0,0948	0,0615	0,0777	0,0770
Wu et al. (2004)	0,0995	0,1297	0,0793	0,1077

V.5.4 BA96/ bt-id1A et HP98/ bt-id-1A

Les traitements BA96/ bt-id1A et HP98/ bt-id-1A apportent des résultats similaires à ceux présentés précédemment. Pour une activité de H_2O donnée, les pressions calculées grâce aux équilibres B et B' augmentent avec la pression expérimentale et l'écart ΔP augmente avec la pression. Les activités a_{H2O} calculées demeurent élevées (BA96 : 0,25 à 6,66 et HP98 : 0,14 à 4,20) et la corrélation positive avec la pression expérimentale persiste. Pour les géobaromètres C et D, une corrélation positive entre pression calculée et pression expérimentale existe mais les pressions d'équilibre sont encore surestimées et l'écart ΔP diminue avec la pression (V_{res} - BA96 : équilibre C = 0,2609; équilibre D = 0,1102 - HP98 : équilibre C = 0,2390).

V.5.5 BA96/ bt-id-1B et BA96/ bt-id-2

Bien que les modèles de solution solide idéale bt-id-1B et bt-id-2 reposent sur les modèles de distribution de cations dans les sites très différents, les résultats obtenus sont proches. Ces deux modèles apportent une amélioration significative des résultats obtenus avec l'équilibre D (diagrammes A et B de la figure V.8). Pour la plupart des expériences, l'erreur sur la pression d'équilibre est inférieure à 0,25 GPa et les variances résiduelles sont les plus basses obtenues (bt-id-1B : 0,0500 et bt-id-2 : 0,0499). Pour l'équilibre C, les progrès sont moindres. Par rapport au traitement BA96/ bt-BA, on note une petite diminution des variances résiduelles (bt-BA : 0,1539; bt-id-1B : 0,1185 et bt-id-2 : 0,1121) mais les résultats demeurent moins bons que ceux obtenus avec le baromètre empirique de Hoisch (1990, 1991). Par ailleurs, la relation entre ΔP et pression expérimentale persiste (diagrammes C

Figure V.8 : Pression calculée en fonction de la pression expérimentale (T = T_{exp})
BA96/ bt-id-1B et BA96/ bt-id-2 - équilibre C et D

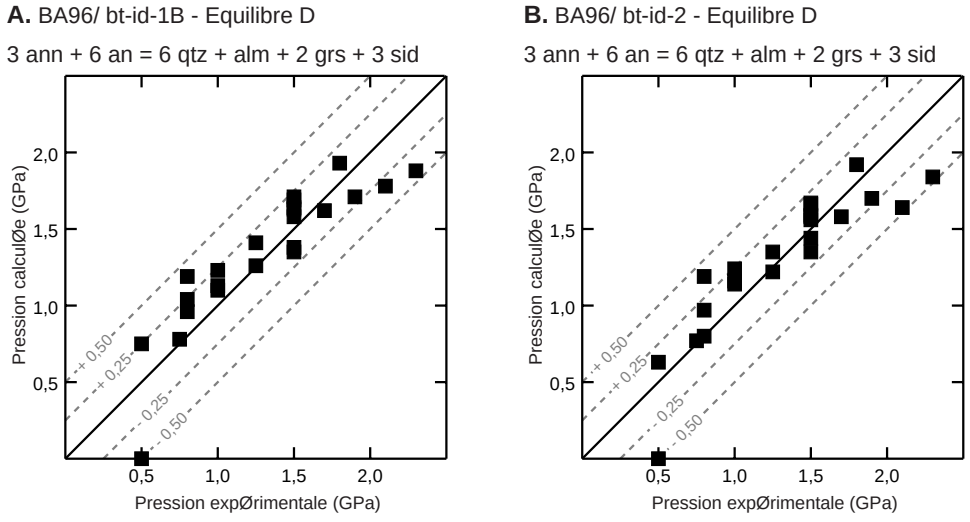
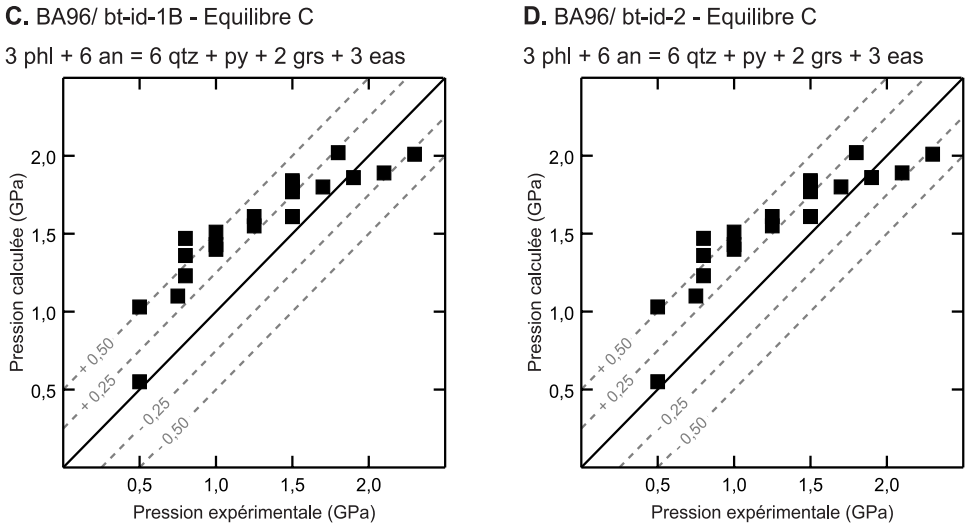


Figure V.8 (suite) :



et D de la figure V.8). Les activité calculées avec les équilibres B et B' restent élevées et la corrélation positive entre les valeurs calculées de a_{H2O} et la pression expérimentale demeure.

V.5.6 HP98/ bt-id-1B et HP98/ bt-id-2

Les résultats obtenus avec les deux modèles de solution idéale (bt-id-1B et bt-id-2) sont similaires. De tous les traitements réalisés, ces deux permettent d'obtenir grâce aux équilibres B et B', les activités de H_2O les plus basses mais ces valeurs sont encore élevées (ex : équilibre B, traitement HP98/ bt-id-1B, aH2O = 0,2 à 4,2). De plus, on observe toujours un accroissement de a_{H2O} avec la pression expérimentale. Les résultats obtenus avec le géobaromètre C sont moins bons que ceux obtenus avec les baromètres empiriques de Hoisch et les variances résiduelles sont élevées (HP98/ bt-id-1B : 0,1185; HP98/ bt-id-2 : 0,1080).

V.6. Discussion et conclusion :

Les différentes séries de calculs montrent que quelle que soit la base de données thermodynamiques utilisée et quel que soit le modèle d'activité des biotites considéré (solution solide idéale ou non-idéale), des problèmes subsistent. (1) Les pressions calculées avec les équilibres B et B' (a_{H2O} = 0,5) montrent une corrélation positive avec les pressions expérimentales mais la concordance entre les valeurs diminue avec la pression. (2) Les activités de H_2O calculées à pression et température expérimentales grâce aux équilibres B et B' sont généralement trop élevées. Si pour les pressions les plus basses des valeurs recevables sont obtenues, on note de façon systématique un accroissement des valeurs

avec la pression expérimentale. Cet accroissement est tel que la valeur limite a_{H2O} = 1 est largement franchie. (3) Les pressions calculées avec le géobaromètre C montrent une corrélation positive avec les pressions expérimentales mais les variances résiduelles sont élevées (Tableau V.7). Pour les pressions expérimentales les plus basses, la pression d'équilibre est largement surestimée. Cette surestimation diminue au fur et à mesure que la pression expérimentale augmente. (4) L'équilibre D (uniquement traité avec la base de données BA96) est parmi les quatre équilibres étudiés celui qui apporte les résultats les plus satisfaisants. C'est aussi le seul équilibre pour lequel on note une amélioration significative des résultats en utilisant les modèles de solution idéale bt-id-1B et bt-id-2 pour les biotites (Tableau V.7).

Tableau V.7 : Comparaison de l'ensemble des variances résiduelles

	23 expériences		**19 expériences**	
	Eq. C	**Eq. D**	**Eq. C**	**Eq. D**
BA96/ bt-BA	0,1539	0,0775	0,1210	0,0624
BA96/ bt-id-1A	0,2609	0,1102	0,2363	0,1005
BA96/ bt-id-1B	0,1240	**0,0500**	0,1074	**0,0476**
BA96/ bt-id-2	0,1121	**0,0499**	0,1033	**0,0470**
HP98/ bt-White-1			0,1252	
HP98/ bt-White-2			0,0880	
HP98/ bt-id-1A	0,2390		0,2091	
HP98/ bt-id-1B	0,1185		0,0969	
HP98/ bt-id-2	0,1080		0,0936	
Hoisch (1990)	0,0627	0,0630	0,0534	0,0538
Hoisch (1991) -	0,0685	0,0569	0,0592	0,0488
Hoisch (1991) -	0,0948	0,0615	0,0777	0,0770
Wu et al. (2004)	0,0995	0,1297	0,0793	0,1077
BA96/ bt-id-3	*0,1870*	*0,0668*	*0,1678*	*0,0609*

Le nombre de données expérimentales utilisées pour réaliser cette étude préliminaire n'est pas suffisant pour cerner l'origine de ces imperfections. Cependant, quelques propositions peuvent être émises :

Modèles de solution solide idéale et non-idéale :

Les différents modèles de solution solide idéale des biotites testés supposent que les coefficients d'activité sont égaux à un. Pourtant, la non-idéalité de la solution solide des biotites est reconnue (Goldman et Albee, 1977; Indares et Martignole, 1985) et l'approche suivie peut sembler inappropriée. Cependant, les résultats obtenus avec l'équilibre D montrent qu'un modèle réfléchi de distribution des cations (solution solide idéale) peu apporter des améliorations sans avoir recours à des modèles non-idéaux. Par ailleurs, il n'est pas possible de contraindre un modèle d'activité plus sophistiqué à partir des données expérimentales et il semble déraisonnable de penser que la non-idéalité de la solution solide des biotites puisse expliquer l'ensemble des problèmes rencontrés. Les modèles de solution

solide sophistiqués et les calibrages de géobaromètres reposent fréquemment sur des échantillons naturels dont les conditions d'équilibre sont estimées de façon approximative et les données expérimentales sont souvent insuffisantes pour bien contraindre les modèles.
Les différents traitements thermodynamiques réalisés en utilisant divers modèles de solution solide pour les biotites montrent que le choix du modèle peut être prépondérant : en fonction du modèle choisi, des résultats significativement différents sont obtenus. Pour l'équilibre D, une nette amélioration est obtenue grâce aux modèles bt-id-1B et bt-id-2. Cependant, contrairement à ce qui était attendu, le modèle de solution n'a en général qu'une incidence limitée sur les calculs.

Déshydrogénation des biotites :

Dans les biotites expérimentales, une partie de l'aluminium octaédrique, le fer ferrique octaédrique et le titane ne sont pas équilibrés par l'aluminium tétraédrique. Dans le chapitre IV, il a été montré que ces cations peuvent être compensés soit par des lacunes dans les sites octaédriques soit par un déficit en hydrogène. La réalité se situe probablement quelque part entre deux cas extrêmes : (1) $X_{OH-} = 1$ et il y a des lacunes dans les sites octaédriques. (2) les sites octaédriques sont pleins et $X_{OH-} < 1$. Le premier cas est celui retenu pour réaliser l'ensemble des calculs présentés ici. En négligeant la déshydrogénation des biotites, les activités de H_2O calculées sont maximisées. Ainsi, en considérant le cas extrême n° 2 (traitement supplémentaire BA96/ bt-id-3 : formules structurales calculées à partir de la normalisation B - chapitre IV, partie IV.1.1 - $X_{OH-} = 0,21$ à $0,55$ - activité idéale calculée sur la base du modèle bt-id-1B) les activités calculées sont plus basses mais elles restent élevées et l'accroissement des activités calculées avec la pression expérimentale persiste. Par ailleurs, par rapport aux résultats obtenus avec le traitement BA96/ bt-id-1B, on note aussi une détérioration des résultats obtenus avec les baromètres C et D : les pressions calculées sont décalées vers des valeurs plus élevées et les variances résiduelles sont plus importantes (tableau V.7). Prendre en considération la déshydrogénation des biotites n'est pas suffisant pour abaisser les activités de H_2O et d'autres voies doivent être explorées.

Propriétés thermodynamiques des phases :

Les résultats obtenus grâce aux deux bases de données (BA96 et HP98) sont proches. A priori, cet accord des résultats apporte une validation mutuelle des deux bases de données thermodynamiques. Cependant, chacune intègre des paramètres mesurés, extrapolés, ajustés ou déduits à partir d'équilibres de phases ou encore estimés. Ainsi, si les paramètres de certaines phases sont plutôt bien contraints (quartz, feldspath, H_2O), d'autres ne le sont pas encore. Holland et Powell (1998) communiquent dans l'annexe 2 de l'article la liste des paramètres estimés (alm : C_p; grs: C_p, ann : C_p, eas : S, C_p, a° expansion thermique et κ incompressibilité) et ils qualifient les propriétés de l'eastonite de provisoires. Ils

reconnaissent aussi que les propriétés thermodynamiques ajustées ne satisfont pas l'ensemble des données expérimentales existantes. Par exemple, dans le cas de la phlogopite, les paramètres de HP98 sont compatibles avec les mesures de Circone et Navrotsky (1992) et elles sont en parfait accord avec les expériences de Peterson et Newton (1990). Mais elles ne sont que partiellement en accord avec les données de Wood (1976) et enfin la concordance avec les données expérimentales de Bohlen et al. (1983) est "moins bonne". Par ailleurs, ils n'indiquent pas dans quels intervalles de pression et de température sont déterminées les propriétés thermodynamiques des phases. Berman (1988) ne communique pas d'information sur l'existence de paramètres estimés et malgré les nombreux graphiques permettant de comparer les données expérimentales aux équilibres calculés, il est difficile d'apprécier la qualité des données. Pour autant, Berman souligne tout de même quelques incompatibilités entre les calculs et les données expérimentales (exemple : dans le cas de la phlogopite, Berman note des désaccords entre les équilibres calculées et les données expérimentales de Seifert (1970, 1976), de Wones et Dodge (1977) et de Wood (1976)). Par ailleurs, les propriétés thermodynamiques de l'eastonite, de la sidérophyllite et de l'annite tirées de la base de données BA96 ne sont pas publiées. Enfin, pour les deux bases de données, les données expérimentales utilisées pour déterminer les propriétés thermodynamiques des différentes phases couvrent généralement des domaines de pression-température réduits et les données expérimentales obtenues à haute pression et à haute température font parfois défaut. Par conséquent, les paramètres thermodynamiques des certaines phases sont à considérer avec réserve. Même s'il est difficile d'apprécier l'impact de ces approximations sur les résultats obtenus, il apparaît que les calibrages empiriques peuvent être justifiés lorsque les phases méconnues comme les biotites sont impliquées dans les calculs thermodynamiques.

Conclusions et perspectives:

Malgré les imperfections relevées, cette étude souligne la cohérence et la qualité des données expérimentales et confirme les potentiels géobarométriques et géohygrométriques des équilibres B à D. Elle montre aussi que les bases de données thermodynamiques doivent être utilisées avec précaution. Les calibrages empiriques semblent donc plus adaptés et restent indispensables. Les équilibres C et D, qui ne dépendent pas de l'activité de H_2O, se prêtent à ce genre d'approche et devraient faire l'objet d'un travail de recherche complémentaire.

VI. Les marqueurs du métamorphisme de UHP dans les roches de la croûte continentale

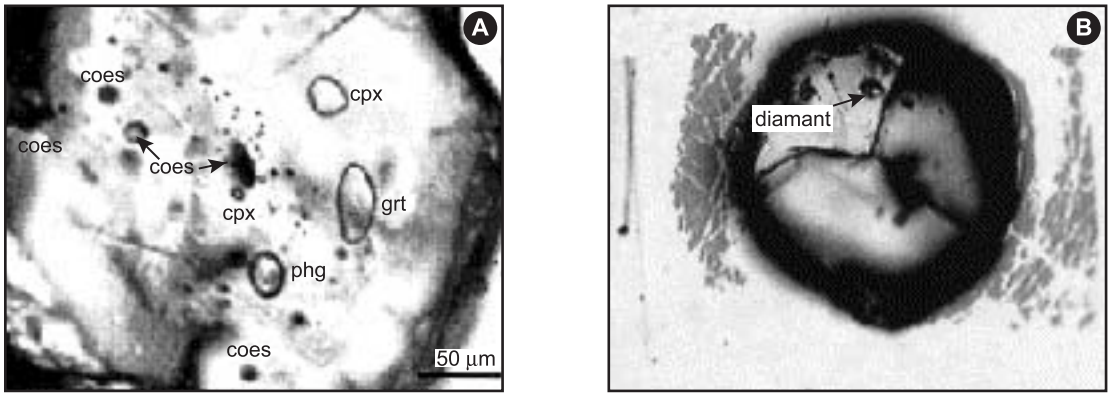
VI.1. Introduction

Connaître le pic de pression enregistré par les roches de la croûte continentale et pouvoir déterminer l'extension régionale des provinces métamorphiques de ultra-haute pression (UHP) est nécessaire à la compréhension et à la modélisation des processus tectoniques et métamorphiques. Cependant, l'identification d'un épisode métamorphique de UHP est une chose délicate dans le cas des roches d'origine crustale. En effet, lors de l'exhumation, le rééquilibrage systématique dans les conditions du faciès des amphibolites/granulites conduit à la déstabilisation des phases de UHP et au développement d'une paragenèse de plus basse pression. Cette recristallisation massive, favorisée par la fusion partielle et/ou la présence de fluides, limite la préservation de paragenèses primaires dans la matrice. Seuls les minéraux piégés à UHP dans des phases résistantes (grenat, disthène, zircon) échappent à la rétromorphose et apportent des contraintes sur le trajet pression-température de la roche. Ainsi les zircons, minéraux hôtes reconnus pour être les meilleurs conteneurs (Chopin et Sobolev, 1995), renferment de nombreuses phases permettant de reconstituer la paragenèse stable à UHP (image VI.1). Cependant, à haute température (T > 800°C), cette information n'est pas suffisante pour pouvoir estimer le pic de pression : seules les inclusions de diamant et/ou de coésite sont des marqueurs irréfutables du métamorphisme de UHP mais leur présence n'indiquent qu'une pression minimale. Par ailleurs, la présence d'un fluide C-O-H et des conditions de fugacité de l'oxygène adaptées sont nécessaires à la cristallisation de diamants dans les roches de UHP. Ainsi, l'absence de diamant n'indique pas nécessairement que la roche n'a pas été le témoin de pressions supérieures à 4,0 GPa (Liou et Zhang, 2001).

Image VI.1 : Exemples de minéraux piégés à UHP dans des zircons.

Image A : clinopyroxène, phengite, grenat et coésite en inclusion dans un zircon - paragneiss de l'unité métamorphique de Sulu - zone de Donghai - Chine. (Liu et al., 2001).

Image B : diamant en inclusion dans un zircon - gneiss à biotite de l'unité métamorphique de Kumdykol - Massif de Kokchetav - Kazahkstan. (Katayama et al. 2001).



L'identification et l'analyse des minéraux piégés à UHP a permis de mieux contraindre les trajets pression-température des roches d'origine crustale enfouies à des profondeurs mantelliques. Cependant, ces données demeurent sous-exploitées pour deux raisons : 1) si le minéral hôte et le minéral piégé sont des silicates, des réactions d'échange peuvent se produire (ex : échange Fe-Mg) et les conditions d'équilibre calculées ne seront pas représentatives des conditions initiales (Zhang Y. 1998). 2) les minéraux présents dans les zircons ne sont pas soumis à ces problèmes de changement de composition mais l'équilibre entre les différentes phases piégées est incertain. Par ailleurs, il est rare d'observer l'ensemble des phases coexistantes dans un unique grain de zircon. Ainsi, les géobaromètres classiquement utilisés pour les éclogites ne sont pas employés (baromètres grt-cpx-phg ± coes ± ky : Krogh Ravna et Terry, 2004). Seul le géothermomètre grenat-clinopyroxène est communément utilisé pour calculer la température à une pression donnée (par défaut, la pression est déterminée par le minéral index de UHP présent - coésite : P ≈ 3,0 GPa, ou diamant : P ≈ 4,0).

Les premières études d'inclusions dans les zircons ont déjà apporté des résultats encourageants qui devraient motiver le développement de cette approche. Pour cela, il est nécessaire d'étudier les phases stables à UHP et leurs compositions afin d'apporter de nouvelles contraintes. Les résultats expérimentaux obtenus à partir du métagrauwacke CEVP et de la métapélite CO entre 2,4 et 8,0 GPa, à 850°C et 900°C (plus quelques données obtenues à 800, 950 et 1000°C) permettent de suivre dans un large intervalle de pression l'évolution de la composition de trois phases communément observées dans les paragenèses de UHP : le grenat, la phengite et le clinopyroxène.

Les deux échantillons de départ se distinguent l'un de l'autre par des concentrations significativement différentes en SiO_2 et en Al_2O_3 et contrairement au métagrauwacke CEVP, la métapélite CO est saturée en silicate d'alumine (tableau VI.1). Par ailleurs, on note que la métapélite CO est plus riche en FeO et plus pauvre en Na_2O que le métagrauwacke CEVP. Malgré ces différences de composition, à 850-900°C, entre 2,4 et 8,0 GPa, les paragenèses observées dans les charges expérimentales des deux échantillons sont presque semblables : qtz/coes + cpx + grt + phg $\pm$ liq (+ ky pour la métapélite CO). Les proportions de phases ne sont cependant pas les mêmes pour les deux échantillons : par rapport au métagrauwacke, la métapélite est moins riche en clinopyroxène et en quartz/coésite mais plus riche en grenat (et en phengite). Enfin, les compositions du clinopyroxène, du grenat et de la phengite peuvent montrer des dissemblances ou des similitudes. Les compositions évoluent en fonction des conditions de cristallisation. Ces changements sont discutés dans les paragraphes suivants en portant l'accent sur des idées émergeantes (le sodium dans les grenats; le potassium dans les clinopyroxène) ou innovantes (le titane dans les phengites).

Tableau VI.1 : Comparaison des compositions du métagrauwacke CEVP et de la métapélite CO

	SiO_2	Al_2O_3	FeO*	MgO	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	H_2O	Total	X Mg
CEVP	69,99	12,96	**4,82**	2,36	0,06	1,67	**2,95**	2,41	0,70	**1,43**	99,35	**0,47**
CO	64,35	18,13	**6,26**	2,44	0,09	1,52	**1,66**	2,56	0,82	**2,15**	99,98	**0,41**

FeO : fer total.*

VI.2. Discussion

VI.2.1 les paragenèses de UHP

Les reliques de UHP observées dans les roches d'origine crustale, les études expérimentales antérieures (Domanik et Holloway, 1996 et 2000; Ono, 1998; Hermann et Green, 2001; Hermann, 2002) et nos propres résultats expérimentaux montrent que le grenat, la phengite et le clinopyroxène sont des phases très communes à UHP. Ces phases possèdent des domaines de stabilité étendus et peuvent être présentes à plus basse pression ; elles ne sont donc pas des minéraux index du métamorphisme de UHP comme le sont le diamant ou la coésite et elles n'apportent pas de contrainte directe pour quantifier la pression de cristallisation. Par ailleurs, les paragenèses de UHP se caractérisent aussi par l'absence de plagioclase et de biotite. Cette absence doit être soulignée car elle est porteuse d'informations : pour des températures comprises entre 800 et 950°C, les données expérimentales obtenues à partir de l'échantillon CEVP, montrent que ces deux phases ne sont plus stables à partir 2,4 GPa. Dans le cas de la pélite CO, les données ne permettent

pas de localiser précisément ces limites de stabilité dans l'espace pression-température mais à 850-900°C, la biotite et le plagioclase disparaissent entre 1,8 et 2,4 GPa. L'étude des relations de phases dans le système KCMASH (composition pélitique - Hermann, 2001) n'apporte pas d'information complémentaire pour les métapélites : l'absence de sodium et de fer inhibe la présence de plagioclase dans les charges, entraîne la cristallisation d'orthopyroxène et stabilise la biotite à des pressions très élevées. Les relations de phases établies par Hermann sont donc difficilement applicables aux roches pélitiques naturelles. Ainsi, les relations entre la limite de stabilité du plagioclase et de la biotite à haute pression et la composition de la roche (Mg#, saturée ou non en silicate d'alumine) sont incomplètement définies. Connaître plus précisément ces limites de stabilité apporterait des contraintes sur la pression minimale de cristallisation des roches de HP-UHP.

VI.2.2 Les grenats

Le grenat possède un large domaine de stabilité : il est stable dans les conditions de ultra-haute pression mais aussi à basse pression (échantillon CEVP : $P_{grt\text{-}in}$ = 0,5 GPa). Par ailleurs, ce minéral est relativement peu sensible au rééquilibrage en raison des vitesses de diffusion des cations divalents (Ca, Fe^{2+}, Mg) extrêmement lentes (Chakraborty et Ganguly, 1991). Ces caractéristiques confèrent aux grenats la capacité d'enregistrer une grande partie du trajet pression-température des roches métamorphiques hôtes sous la forme de zonages acquis au cours de la cristallisation. Les variations de composition fréquemment observées dans les grenats naturels sont communément utilisées pour contraindre le trajet pression-température à l'échelle de l'histoire métamorphique de la roche. Mais l'estimation de conditions de cristallisation reste difficile. Il est donc important de rechercher de nouveaux traceurs chimiques intracristallins et de comprendre leur dépendance en terme de pression, de température ou de composition chimique globale du système.

Depuis les études réalisées sur des roches basiques et ultrabasiques dans les années 70, la présence de quantités significatives de sodium dans les grenats (non majoritiques) est considérée comme un indicateur de (ultra-)haute pression (Sobolev et Lavrent'ev, 1971; Bishop et al., 1976 et 1978; Reid et al, 1976). Ainsi, la richesse en sodium dans les grenats des schistes et des orthogneiss de Dabieshan (Chine centrale) est un des arguments forts de Carswell et al. (2000) pour démontrer que ces roches ont été les témoins de conditions de UHP.

Différentes substitutions ont été mises en évidence :

$$(Na^{+})^{VIII} + (Ti^{4+})^{VI} = (R^{2+})^{VIII} + (Al^{3+})^{VI}$$ *substitution VI.A*

(Ringwood et Lovering, 1970; Bishop et al., 1976; 1978)

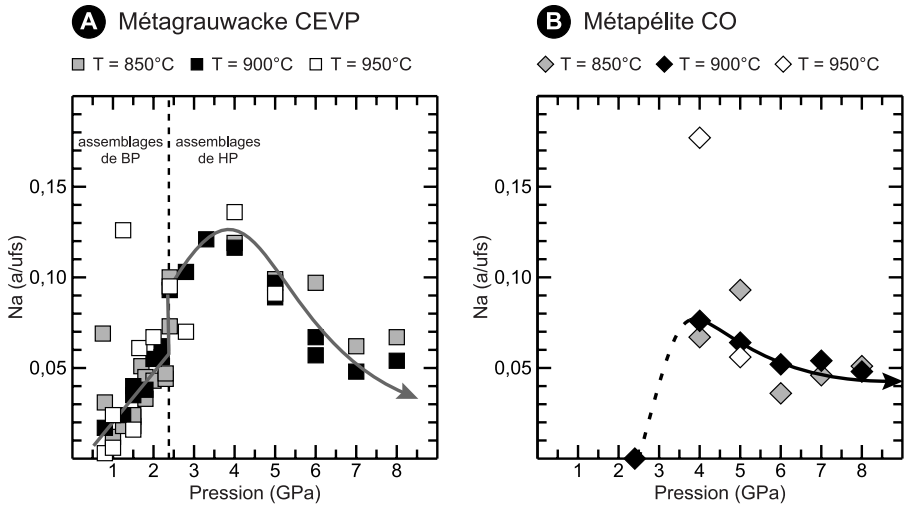
$(Na^{+})^{VIII} + (P^{5+})^{IV} = (R^{2+})^{VIII} + (Si^{4+})^{IV}$ *substitution VI.B*
(Thompson, 1975)

$(Na^{+})^{VIII} + (Y^{3+},Yb^{3+})^{VIII} = 2\ (R^{2+})^{VIII}$ *substitution VI.C*
(Enami, 1995; Carswell et al., 2000)

Cependant, peu d'études expérimentales ont été consacrées à la solubilité du sodium dans les grenats non majoritiques.

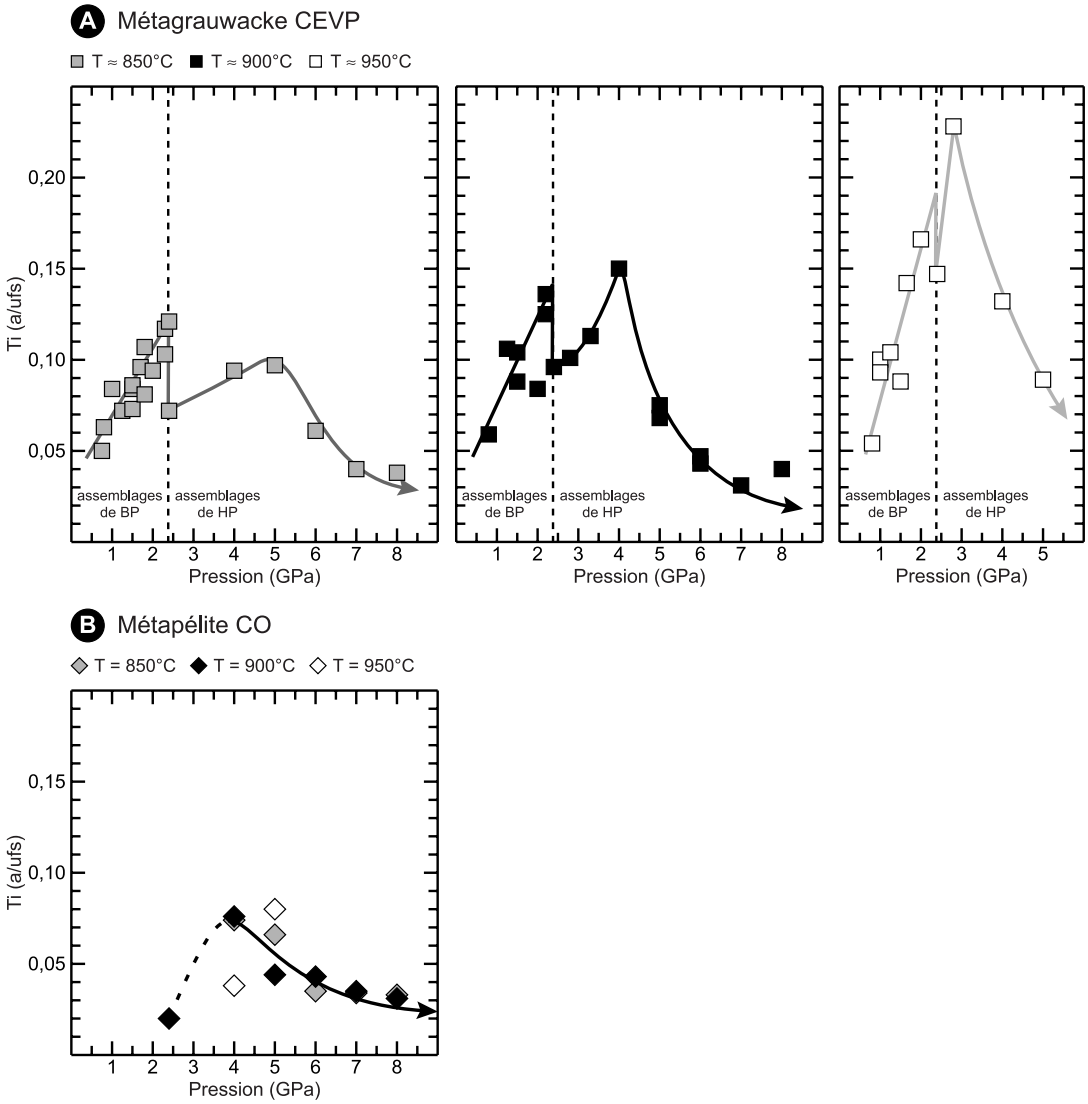
Les données expérimentales obtenues avec les échantillons CEVP et CO établissent une relation entre la pression, l'assemblage minéralogique, la composition de l'échantillon et la teneur en sodium. Dans le cas de l'échantillon CEVP (figure VI.1A), lorsque le grenat coexiste avec de la biotite et du plagioclase (+ qtz + liq), la quantité de sodium augmente avec la pression (P = 0,5 à 2,3 GPa). A plus haute pression, le changement de paragenèse est souligné par un enrichissement marqué. Ensuite, à partir de 2,4 GPa, les teneurs en sodium augmentent de nouveau progressivement jusqu'à 4,0 GPa puis elles diminuent. Ces dernières caractéristiques sont communes aux deux échantillons. Cependant, les grenats de la métapélite CO sont plus pauvres en sodium et les tendances observées entre 4,0 et 8,0 GPa sont moins marquées (figure VI.1B).

Figure VI.1 : Evolution de la quantité de sodium dans les grenats entre 0,5 et 8,0 GPa.



Pour interpréter ces variations, le phosphore et le titane, éléments fréquemment couplés au sodium (substitution VI.A et VI.B) doivent être pris en considération. Tout comme le sodium, le titane est sensible à la pression (figure VI.2) et les tendances observées sont dans l'ensemble similaires à celles décrites ci-dessus. On note aussi qu'à une pression et une température données, les grenats de la métapélite CO sont moins riches en titane que les grenats du métagrauwacke CEVP. De même, pour l'échantillon CO, les tendances sont moins prononcées. Mais contrairement au sodium, dans le cas de l'échantillon CEVP, les

Figure VI.2 : Evolution de la quantité de titane dans les grenats entre 0,5 et 8,0 GPa.



changements d'assemblages minéralogiques vers 2,4 GPa sont marqués par un appauvrissement en titane. La transition entre les faciès des éclogites et des amphibolites est donc marquée par une corrélation négative entre le titane et le sodium. Par ailleurs, la quantité de titane dépend aussi de la température et les variations sont plus complexes (figure VI.2). En fonction de la température considérée, les évolutions sont plus ou moins accentuées et pour les pressions comprises entre 2,4 et 8,0 GPa, la pression pour laquelle la quantité de titane est maximale varie. Le phosphore n'a pas été analysé systématiquement et son rôle dans la substitution du sodium n'est donc pas clairement défini. Seules deux analyses témoignent d'une diminution de la quantité de phosphore entre à 2,4 GPa et 8,0 GPa :

T = 870°C et P = 2,4 GPa : P_2O_5 = 0,64 % en poids (P^{5+} = 0,085 a/ufs)

T = 900°C et P = 8,0 GPa : P_2O_5 = 0,10 % en poids (P^{5+} = 0,013 a/ufs)

(échantillon CEVP - formules structurales calculées sur la base de 24 oxygènes)

Ainsi, le titane et le phosphore participent vraisemblablement à la substitution du sodium dans les grenats (substitutions VI.A et VI.B). Par ailleurs, à 2,4 GPa et 870°C, la somme Ti + P (0,085 + 0,099 = 0,184 a/ufs) est supérieure à la quantité de Na (0,077 a/ufs) et pour des pressions comprises en 0,5 et 2,3 GPa, le titane est en excès par rapport au sodium (figure VI.3A). Ces observations démontrent que d'autres substitutions peuvent être nécessaires pour équilibrer le titane ou le phosphore en excès (ex : $(Al^{3+})^{IV} + (P^{5+})^{IV} = 2\ (Si^{4+})^{IV}$ ou $(R^{2+})^{VI} + (Ti^{4+})^{VI} = 2\ (Al^{3+})^{VI}$ - Ringwood et Lovering,1970 ; Haggerty et al., 1994). Les rôles individuels du titane et du phosphore dans la substitution du sodium ne sont donc pas totalement définis. Néanmoins, pour des pressions comprises entre 2,4 et 8,0 GPa, la corrélation entre sodium et titane démontre l'importance de la substitution $(Na^{+})^{VIII} + (Ti^{4+})^{VI} = (R^{2+})^{VIII} + (Al^{3+})^{VI}$ (figure VI.3 B et C). A partir des résultats expérimentaux (proportions et compositions - chapitres III et IV) et en considérant un constituant Ti-grt $NaMg_2\ AlTi\ Si_3\ O_{10}$, cette substitution peut être expliquée par des équilibres tels que :

Ti-phg + jd + ens = py + Ti-grt + Al-cel

2 Ti-phg + 2 qtz + 2 jd + 3 ens = 2 Ti-grt + 2 Al-cel + 2 ky

pour des pressions inférieures à 4,0 GPa (terme de droite du côté des haute pression) et :

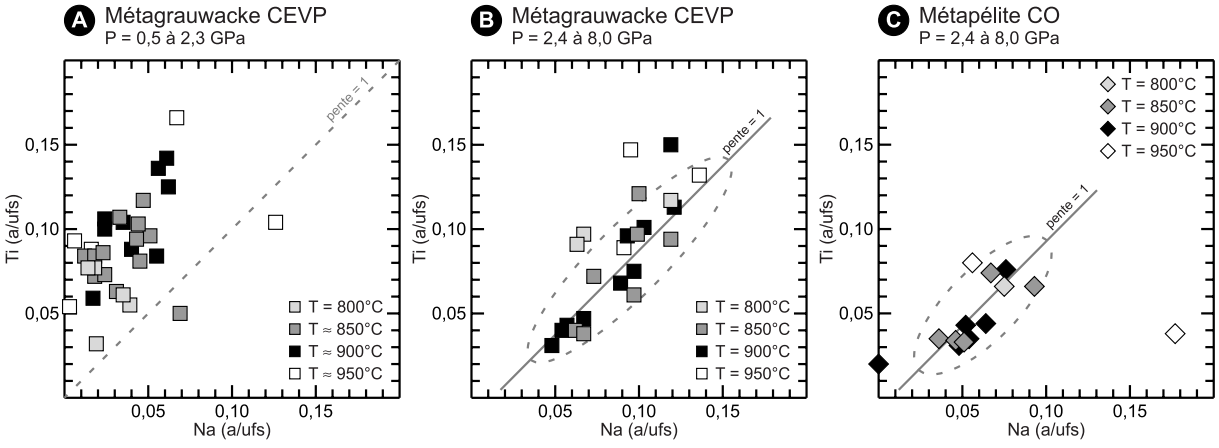
2 Ti-grt + ms + 2 qtz = py + 2 jd + Al-cel + 2 rt

Ti-grt + 2 ms + 3 qtz = jd + 2 Al-cel + rt + 2 ky

pour des pressions supérieures à 4,0 GPa.

Avec Ti-phg : $K\ AlTi\ Si_2Al_2\ O_{10}\ (OH^-)_2$; ms : $K\ Al_2\ Si_3Al\ O_{10}\ (OH^-)_2$; Al-cel : $K\ AlMg\ Si_4\ O_{10}\ (OH^-)_2$; jd : $NaAl\ Si_2\ O_6$; ens : $Mg_2\ Si_2\ O_6$; py : $Mg_3\ Al_2\ Si_3\ O_{12}$.

Figure VI.3 : Corrélation entre les quantités de sodium et de titane dans les grenats.



D'après les observations de Sobolev et Lavrent'ev (1971), portant sur des éclogites, l'augmentation de la pression entraîne un enrichissement en sodium lorsque le grenat coexiste avec une phase sodique (du clinopyroxène). Cet enrichissement n'a pas vraiment été confirmé par les données expérimentales de Okamoto et Maruyama (1998 - échantillon :

éclogite). Leurs grenats expérimentaux sont peu sodiques mais ils montrent un très léger enrichissement entre 3,0 et 7,0 GPa : à 900°C, la concentration en sodium passe de 0,03 à 0,06 % en poids. Entre 2,4 et 4,0 GPa, nos grenats expérimentaux confortent ces résultats. En revanche, à plus haute pression, nos données contredisent les prévisions selon lesquelles les teneurs en sodium dans le grenat augmenteraient avec la pression. Bien que l'appauvrissement en sodium observé entre 4,0 et 8,0 GPa ne soit pas en accord avec les observations antérieures, les deux séries d'expériences réalisées à partir des échantillons CEVP et CO montrent des tendances communes qui se valident mutuellement. Par ailleurs, les quantités de sodium mesurées dans les grenats expérimentaux apparaissent élevées (Na_2O_{max} = 0,40 %) par rapport aux grenats naturels de UHP (Na_2O_{max} = 0,09 % - Carswell et al., 2000; Massonne, 2003) et aux grenats expérimentaux de Okamoto et Maruyama (Na_2O_{max} =0,06). Seulement deux articles mentionnent des concentrations comparables aux nôtres : 1) Carswell et al. (2000) observent un seul grenat qualifié d'atypique, très riche en Na_2O (0,27 % en poids) en TiO_2 et en P_2O_5 ; 2) Mposkos et Kostopoulos (2001) reportent une concentration de 0,60 % en poids mais le caractère majoritique des grenats décrits dans l'article ne permet pas de les comparer aux grenats expérimentaux. Le grenat riche en sodium décrit par Carswell et al. conforte les données expérimentales et montre que des quantités importantes de sodium peuvent être présentes dans les grenats de UHP même s'ils ne sont pas majoritiques. Les faibles concentrations obtenues par Okamoto et Maruyama et généralement observées dans les grenats naturels montrent que la solubilité du sodium dans les grenats dépend entre autre de la composition de la roche et de la nature du clinopyroxène coexistant. L'échantillon utilisé par Okamoto et Maruyama est une éclogite calcique et les clinopyroxènes expérimentaux sont peu jadéitiques (Na_2O_{max} = 3,5 %). De même, les grenats présents dans les gneiss du massif de Kokchetav (Kazakhstan) sont pauvres en sodium car ils coexistent avec des clinopyroxènes calciques (CaO = 17,0 % et Na_2O = 3,4 % - Hermann et al, 2001). Enfin, la métapélite est significativement moins riche en Na_2O que le métagrauwacke (Na_2O^{CEVP} = 2,95 %; Na_2O^{CO} = 1,66 %). Par rapport aux grenats du métagrauwacke CEVP, les grenats de la métapélite CO sont moins riches en sodium. Ces écarts sont une illustration de l'influence de la composition de la roche sur les concentrations en sodium dans les grenats.

Nos données expérimentales montrent que la teneur en sodium (et en titane) dépend de la pression. Ces excellentes corrélations démontrent que le sodium peut être considéré comme un indicateur des conditions de cristallisation. Cependant, les relations entre pression et concentrations ne sont pas monotones. Les changements observés à 4,0 GPa ne sont encore pas compris et les modalités d'utilisation comme indicateurs de pression restent à définir.

VI.2.3 Les clinopyroxènes

Malgré des concentrations différentes en Na_2O dans les deux échantillons de départ, les compositions de clinopyroxènes sont semblables et évoluent de façon identique entre 2,4 et 8,0 GPa (figure VI.4) : les omphacites deviennent de plus en plus jadéitiques et s'appauvrissent en clinoenstatite-clinoferrosilite et diopside-hédenbergite (et en $CaTiAl_2O_6$). Seules les variations du rapport X_{Fe} sont significativement différentes. Les clinopyroxènes de l'échantillon CEVP montrent une diminution régulière du rapport X_{Fe} avec la pression (T = 900°C, à 2,4 et 8,0 GPa les valeurs respectives sont : 0,44 et 0,30). Cette tendance n'a pas été observée pour les clinopyroxènes de la métapélite CO (T = 900°C, à 2,4 et 8,0 GPa les valeurs respectives sont : 0,33 et 0,32).

Figure VI.4 : Variation de la composition des clinopyroxènes à 900°C entre 2,4 et 8,0 GPa.

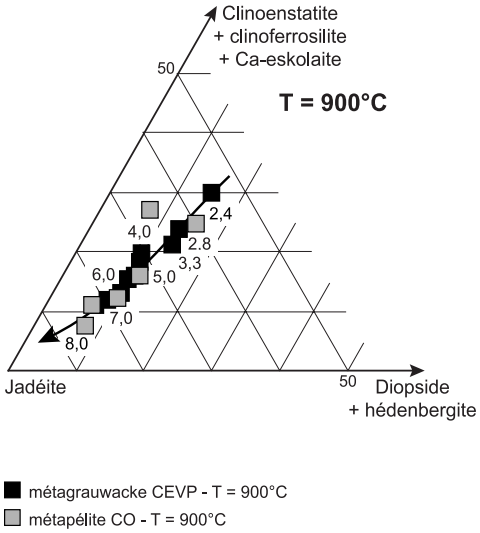
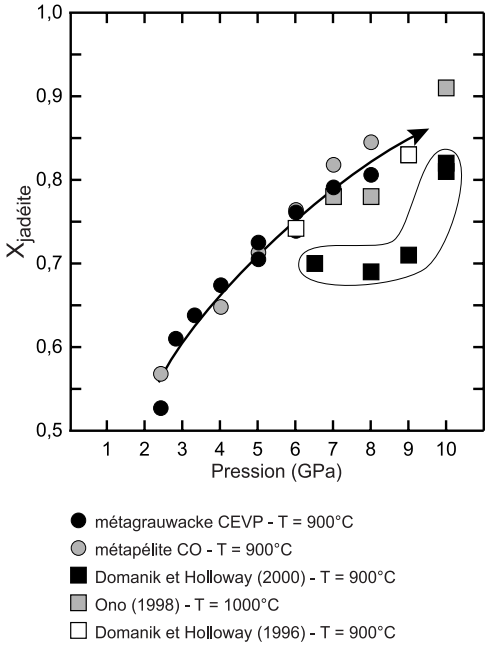


Figure VI.5 : Evolution des teneurs en jadéite en fonction de la pression; comparaison avec d'autres résultats expérimentaux.



VI.2.3.1 Le sodium dans les clinopyroxènes

L'enrichissement en jadéite avec la pression est une évolution connue qui a déjà été observée expérimentalement. Nos résultats démontrent que ces variations résultent de deux processus. Dans un premier cas, lorsque du liquide silicaté est présent, l'accroissement de la pression à une température donnée est marquée par une diminution du taux de fusion et par une augmentation du coefficient de partage $D_{Na}^{cpx/liq}$ (pour l'échantillon CEVP, à 2,4 GPa-870°C $D_{Na}^{cpx/liq}$ = 1,57 et à 5,0 GPa 900°C $D_{Na}^{cpx/liq}$ = 3,19). La cristallisation de jadéite (et de

phengite) aux dépens du liquide silicaté explique l'enrichissement observé. Dans le second cas, lorsque le liquide silicaté n'est pas présent, le clinopyroxène est la seule phase sodique (on néglige les faibles quantités de sodium présentes dans le grenat et la phengite ou dissoutes dans la phase fluide coexistante). L'enrichissement en sodium s'explique alors par la déstabilisation des composantes diopside, hédenbergite, clino-enstatite et clino-ferrosilite : la proportion massique de clinopyroxène dans les charges diminue avec la pression et les omphacites s'appauvrissent en Fe, Mg, Ca (et Ti). En fonction de l'échantillon considéré, les données expérimentales mettent en évidence deux réactions continues qui expliquent l'enrichissement en sodium dans les omphacites.

Echantillon CEVP :

(diop, hed, c-ens, c-fs) + (ms, Ti-phg) $\pm$ qtz/coes = (alm, py, grs) + (Al-cel, FeAl-cel) + rt

Echantillon CO :

(diop, hed, c-ens, c-fs) + (alm, py) + (ms, Ti-phg) + qtz/coes = grs + (Al-cel, FeAl-cel) + ky + rt

Al-cel : aluminocéladonite; alm : almandine; c-ens : clino-enstatite; c-fs : clino-ferrosilite, coes : coésite; diop : diopside; FeAl-cel : ferro-aluminocéladonite; grs : grossulaire; hed : hédenbergite; ky : disthène; ms : muscovite; qtz : quartz; py : pyrope; rt : rutile; Ti-phg : $K\ AlTi\ Si_2Al_2\ O_{10}\ (OH^-)_2$;

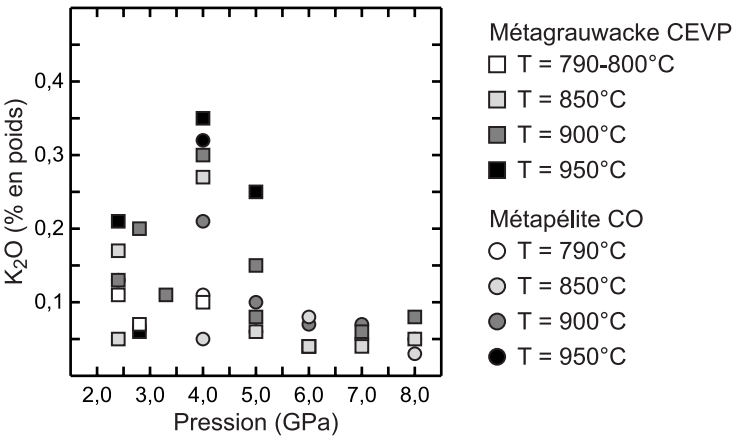
La comparaison de nos résultats avec d'autres données expérimentales (figures VI.5) met en évidence, malgré des différences de composition significatives entre les divers échantillons de départ, une tendance commune pour des pressions comprises entre 6,0 et 8,0 GPa. Seuls les pyroxènes de Domanik et Holloway (2000) sont moins jadéitiques et ne s'intègrent pas à l'ensemble. La richesse en CaO de l'échantillon utilisé par les auteurs explique les écarts (pélite calcaire - CaO = 7,24 % en poids). Des clinopyroxènes piégés à UHP dans des zircons et présentant des faibles concentrations en sodium ont été observés dans des gneiss à diamant (Hermann et al., 2001 - Na_2O_{cpx} = 5,00 % en poids; P > 4,3 GPa et T $\approx$ 950°C). Ainsi, ces données confirment que la teneur en jadéite dans les clinopyroxènes, contrôlée par la pression mais aussi par la composition de la roche, ne peut pas être interprétée directement en terme de pression. De plus, à UHP, le plagioclase n'est pas stable et le clinopyroxène est l'unique minéral sodique ce qui empêche l'utilisation du géobaromètre alb-jd pour déterminer la pression. Le sodium dans les clinopyroxènes de UHP ne permet donc pas de contraindre la pression de cristallisation.

VI.2.3.2 Le potassium dans les clinopyroxènes

Dans les roches naturelles, le potassium dans les clinopyroxènes est un indicateur de UHP recherché (Liou et al., 1998). Les études sur la solubilité du potassium dans les clinopyroxènes montrent une augmentation de sa concentration avec la pression et soulignent son potentiel géobarométrique (Schmidt, 1996; Okamoto et Maruyama, 1998). Pour les deux échantillons CO et CEVP, les concentrations en K_2O dans les clinopyroxènes

sont généralement faibles (valeur moyenne : 0,1 % en poids) mais elles peuvent être significatives dans certaines expériences. Les concentrations les plus élevées ont été obtenues à des pressions inférieures à 5,0 GPa (figure VI.6). Cependant, il n'existe pas de relation simple entre la concentration en K_2O, les conditions expérimentales et la nature des phases potassiques coexistantes (phg, phg + liq ou liq). Ces faibles concentrations sont expliquées par la présence de phases potassiques solides et/ou liquides dans les charges (Luth, 1997; Okamoto et Maruyama, 1998). L'absence d'enrichissement avec la pression résulte vraisemblablement de l'enrichissement en sodium avec la pression. Harlow (1997) montrent que pour des clinopyroxènes diopsidiques l'enrichissement en sodium favorise l'incorporation du potassium. Cependant, l'effet positif du sodium a une limite et la solubilité du potassium diminue avec l'enrichissement en jadéite dès que la composition du clinopyroxène (et donc la taille des sites) est dominée par la composante jadéitique. Ainsi, dans des roches pauvres en calcium et riches en potassium, les teneurs en K_2O dans les clinopyroxènes, même si elles sont significatives (0,1 à 0,3 % en poids), ne permettent pas de contraindre la pression.

Figure VI.6 : Les teneurs en potassium dans les clinopyroxènes en fonction de la pression.

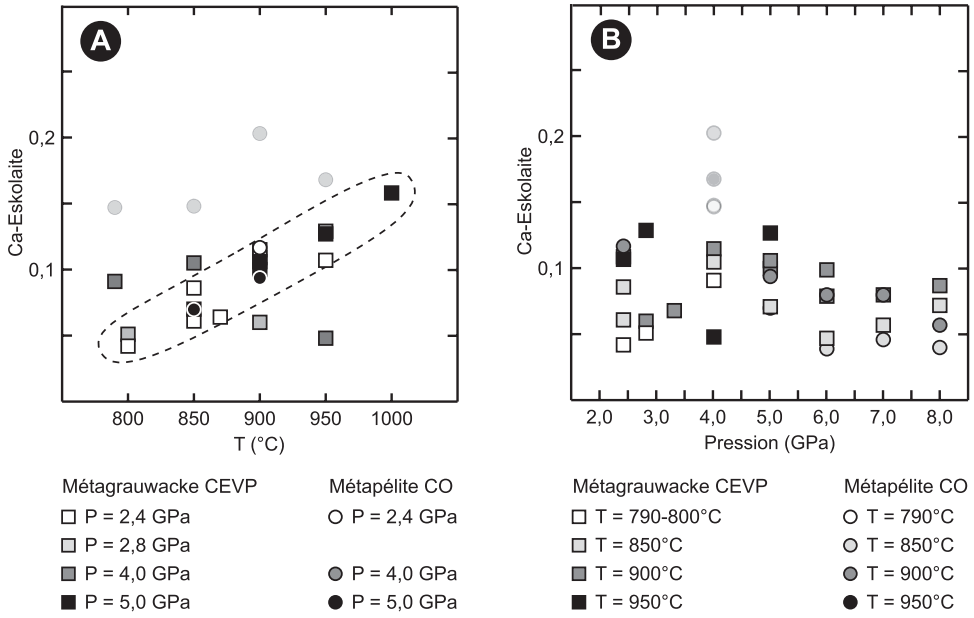


VI.2.3.3 La composante Ca-Eskolaite dans les clinopyroxènes

La Ca-Eskolaite est un autre composant considéré avec intérêt. Dans des gneiss et des éclogites de UHP (P > 6,0 GPa et T > 1000°C), des analyses de clinopyroxènes piégés dans des zircons ont mis en évidence des quantités importantes de Ca-Eskolaite (fractions molaires : gneiss = 0,182 ; éclogites = 0,096 - Katayama et al. 2000). D'après les auteurs, la solubilité de ce composant dans les clinopyroxènes pourrait être à la base d'un nouveau géobaromètre. Par ailleurs, Katayama et Nakashima (2003) mettent en évidence une corrélation positive entre la pression de cristallisation et la quantité de Ca-Eskolaite contenue dans les clinopyroxènes (échantillons : éclogites). Les résultats expérimentaux obtenus à

partir des échantillons CEVP et CO ne montrent pas de telles tendances (figure VI.7). Ce n'est pas la pression qui contrôle la quantité de Ca-Eskolaite dans les clinopyroxènes mais la température (figure VI.7A). Ces données confirment les calculs basés sur une étude expérimentale de Gasparik (1986 - système CMAS) qui prévoyaient qu'à haute pression, lorsque le clinopyroxène coexisterait avec du grenat, du disthène et du quartz (ou de la coésite), les teneurs en Ca-Eskolaite dépendraient peu de la pression et augmenteraient lentement avec la température. A une température donnée, l'accroissement de la pression entraînerait même un léger appauvrissement en Ca-Eskolaite. En accord avec les prévisions de Wood et Henderson (1978), Gasparik observe un enrichissement en Ca-Eskolaite avec l'augmentation de la pression uniquement lorsque le clinopyroxène coexiste avec de l'anorthite et du quartz (à plus basse pression). Dans ce cas seulement, l'effet positif de la pression est significatif et la température devient un paramètre secondaire.

Figure VI.7 : Variation des teneurs en Ca-Eskolaite dans les clinopyroxènes en fonction de la température (A) et de la pression (B).

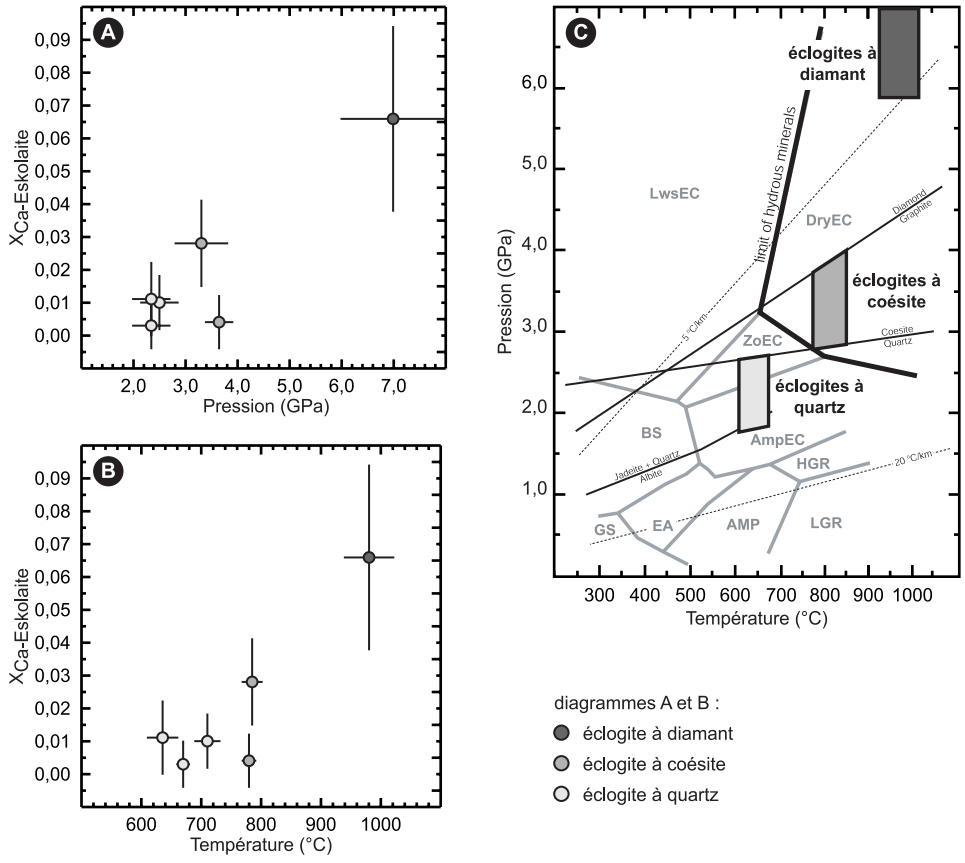


Bien que Katayama et Nakashima (2003) se réfèrent aux travaux de Gasparik (1986), ils omettent de considérer l'absence du plagioclase dans les éclogites étudiées et ils négligent l'effet de la température sur l'évolution des teneurs en Ca-Eskolaite dans les clinopyroxènes. Les données expérimentales, soutenues par les calculs de Gasparik, montrent que la corrélation positive entre la pression et la fraction molaire de Ca-Eskolaite que Katayama et Nakashima mettent en évidence (figure VI.8A) peut être interprétée différemment. L'accroissement de la pression serait associé à une augmentation de la température (figure VI.8C). C'est cet accroissement de la température qui serait à l'origine de l'enrichissement en Ca-Eskolaite (figure VI.8B). Ainsi, dans les éclogites à diamants, les exsolutions de quartz

observées dans les clinopyroxènes de la matrice ne résulteraient pas de la décompression elle-même mais du refroidissement associé de l'exhumation des roches. Dans les roches de UHP, la teneur en Ca-Eskolaite n'est donc pas porteuse d'information sur la pression mais elle pourrait permettre d'estimer la température de cristallisation.

Figure VI.8 : Evolution de la quantité de Ca-Eskolaite dans les clinopyroxènes des éclogites du massif de Kokchetav (Kazakhstan). *D'après les données de Katayama et Nakashima (2003).*

***Diagramme A** : relation entre la pression de cristallisation et la teneur en Ca-Eskolaite.*
***Diagramme B** : relation entre la température de cristallisation et la teneur en Ca-Eskolaite.*
***Diagramme C** : localisation dans l'espace pression-température des conditions de cristallisation des éclogites (Katayama et Nakashima, 2003).*



Par ailleurs, Katayama et Nakashima observent une corrélation positive entre l'abondance d'hydroxyle dans les clinopyroxènes et la quantité de Ca-Eskolaite. A la lumière des résultats expérimentaux, cette relation établie auparavant par Smyth et al. (1991) révèle que plus la subduction est "chaude", plus la teneur en Ca-Eskolaite augmente au cours de l'enfouissement et plus la quantité d'hydroxyle dissoute dans les clinopyroxènes est importante. En plus des implications sur le cycle et le transport de H_2O à des profondeurs importantes déjà discutées par Katayama et Nakashima (2003) et Smyth et al. (1991), on peut souligner le rôle que pourrait avoir la déstabilisation de la Ca-Eskolaite sur la recristallisation des roches métamorphiques au cours de l'exhumation. Dans les conditions

du faciès des éclogites, plus la température atteinte est élevée plus la quantité d'hydroxyle dans les clinopyroxènes sera importante. Le refroidissement au cours de l'exhumation entraînant la déstabilisation de la composante Ca-Eskolaite et la libération de H_2O qui pourrait faciliter la recristallisation et le rééquilibrage des roches à plus basse pression et plus basse température.

VI.2.4 Les phengites

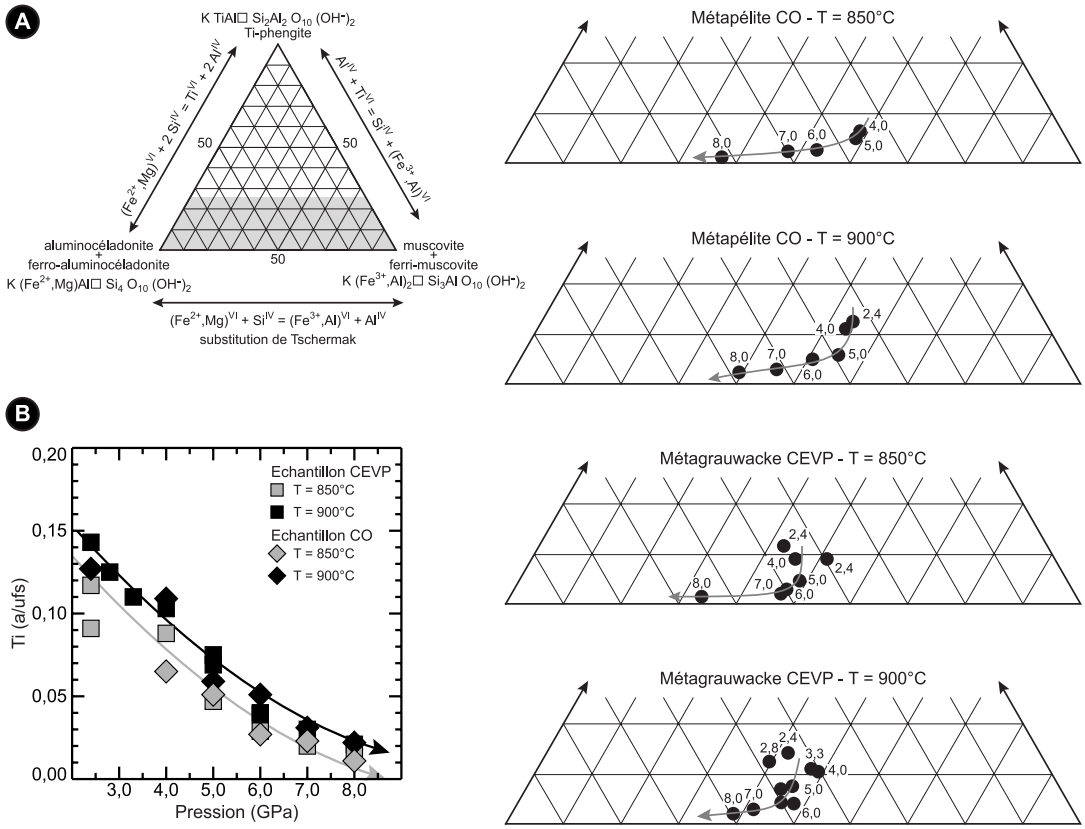
Entre 2,4 et 8,0 GPa, les phengites montrent des variations de composition marquées. Elles sont de plus en plus riches en Si et en Mg et elles s'appauvrissent progressivement en Ti. L'évolution de l'Al^{IV} est plus ambiguë : les quantités demeurent constantes malgré l'augmentation de la pression, puis diminuent à partir de 7,0 GPa pour l'échantillon CEVP et à partir de 5,0 GPa pour l'échantillon CO. La substitution de Tschermak $(Fe^{2+},Mg^{2+})^{VI} + (Si^{4+})^{IV} = (Al^{3+})^{VI} + (Al^{3+})^{IV}$ et la substitution du titane $(Fe^{2+},Mg^{2+})^{VI} + 2\ (Si^{4+})^{IV} = (Ti^{4+})^{VI} + 2\ (Al^{3+})^{IV}$ (substitution proposée dans le chapitre IV) sont les deux principaux mécanismes responsables de ces changements. En considérant les principaux constituants polaires présentés dans la figure VI.9A, on observe que les phengites s'appauvrissent en Ti-phengite et en muscovite et qu'elles s'enrichissent en FeMg-aluminocéladonite. L'augmentation de la composante FeMg-aluminocéladonite et la diminution de la composante muscovite avec la pression est une évolution commune. Le potentiel géobarométrique de cette évolution a motivé les études expérimentales visant à déterminer les propriétés thermodynamiques et à établir des modèles d'activité nécessaires aux calculs d'équilibres thermodynamiques (Massonne et al. 1987, 1989 et 1997; Schmidt et al. 2001). Divers baromètres empiriques reposant sur le substitution de Tschermak dans les phengites ont aussi été calibrés (Krogh Ravna et Terry, 2004). En revanche, la substitution du titane dans les phengites a peu été prise en compte jusqu'à présent.

Dans les roches métamorphiques, les micas dioctaédriques sont généralement pauvres en titane (Guidotti, 1984) mais des teneurs importantes ont été observées dans des roches de UHP-HT. Ainsi, sur la base des données publiées par Vavilov et al. (1991 - P ≈ 3,0 GPa, T = 700-800°C, Ti = 0,28 a/ufs) puis par Biino et Compagnoni (1992 - P > 2,8 GPa, T > 700°C, Ti = 0,19 a/ufs), Guidotti et Sassi (1998a et b) suggèrent que des teneurs élevées en titane peuvent être dues à des conditions de UHP et HT. Ils notent aussi que la quantité de titane et la composante FeMg-aluminoceladonite seraient inversement corrélées. Ces hypothèses sont confirmées par les données expérimentales obtenus à partir des échantillons CEVP et CO (échantillons saturés en Ti). Par ailleurs, Guidotti et Sassi (2002) soulignent que dans le cas des roches saturées en TiO_2, la solubilité du titane dans les phengites dépend systématiquement de la température et de l'assemblage minéralogique. En l'absence de

Figure VI.9 : Evolution de la composition des phengites entre 2,4 et 8,0 GPa

***Diagramme A** : projection de la composition des phengites expérimentales dans le plan Ti-phengite - FeMg-aluminocéladonite - muscovite+ferri-muscovite. La composition des phengites est exprimée en fonction des trois principaux constituants polaires avec: $X_{Ti\text{-}phengite}$ = Ti; $X_{FeMg\text{-}aluminocéladonite}$ = Fe^{2+} + Mg et $X_{muscovite}$ + $X_{ferri\text{-}muscovite}$ = 0,5 ((Al^{IV} + Fe^{3+}) - (Ti + Fe^{2+} + Mg)).*

***Diagramme B** : évolution de la quantité de titane dans les phengites en fonction de la pression.*

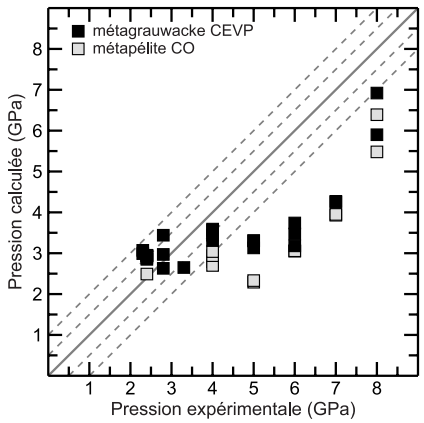


données, les mécanismes de substitution et les effets de la pression sur la solubilité du titane ont été jusqu'à maintenant peu abordés. Cependant l'appauvrissement continu en titane avec l'accroissement de la pression (figure VI.9B) met en évidence un potentiel géobarométrique intéressant pour les roches de UHP saturées en TiO_2. Massonne et al. (1993) ont noté ce potentiel et ont proposé d'utiliser l'équilibre suivant comme géobaromètre: ms + 2 rt = 2 qtz/coes + Ti-ms (avec Ti-ms = K Ti_2 Al_3Si O_{10} $(OH^-)_2$).

Les calculs de pression réalisés à partir des phengites expérimentales n'apportent pas des résultats satisfaisants (figure VI.10). A cela, plusieurs causes possibles : 1) le modèle d'activité des phengites (Massonne et al. 1993) n'individualise pas les constituants aluminocéladonite et Fe-aluminocéladonite; 2) le Fe^{3+} n'est pas pris en considération alors que Guidotti et Sassi (1998) ont montré que même dans des conditions réductrices, la quantité de Fe^{3+} est importante; 3) le géobaromètre a été calibré pour des pressions inférieures à 4,5 GPa. Cependant, même pour des pressions comprises entre 2,4 et 4,0 GPa, les résultats sont médiocres; ils n'y a pas de corrélation positive entre la pression

Figure VI.10 : Comparaison entre les pressions expérimentales et les pressions calculées avec le géobaromètre phengite-rutile-quartz/coésite (Massonne et al. 1993)

Le programme PTGibbs (Brandelik et Massonne, 2004) a été utilisé pour réaliser les calculs thermodynamiques.
Paramètres thermodynamiques :
coésite et muscovite : Massonne, 1995
Ti-muscovite : Massonne et al., 1993
quartz et rutile : Holland et Powell, 1998
Modèle d'activité des phengites : Massonne et al., 1993.



expérimentale et la pression calculée; 4) enfin, le géobaromètre de Massonne et al. suppose que la composante muscovite augmente aux dépens de la composante Ti-muscovite au fur et à mesure que la pression augmente. Ces prévisions ne sont pas en accord avec les données expérimentales qui montrent que les composantes Ti-phengite et muscovite diminuent aux dépens de la composante FeMg-aluminocéladonite.

Cette évolution peut-être expliquée par des réactions telles que :

2 (c-ens, c-fs) + Ti-phg + qtz/coes = py + (Al-cel, FeAl-cel) + rt

6 (diop, hed) + 3 Ti-phg + 3 qtz/coes = py + 2 grs + 3 (Al-cel, FeAl-cel) + 3 rt

(c-ens, c-fs) + 2 Ti-phg + 4 qtz/coes = 2 (Al-cel, FeAl-cel) + 2 ky + 3 rt

3 (diop, hed) + 3 Ti-phg + 5 qtz/coes = grs + 3 (Al-cel, FeAl-cel) + 2 ky + 3 rt

Utiliser la teneur en titane dans les phengites pour quantifier les pressions de cristallisation est une voie à explorer car dans les roches de UHP, le rutile est omniprésent et les phengites sont saturées en titane. Henry et al. (2005) ont déterminé la surface de saturation en titane pour les biotites. Celle-ci dépend de la température et du rapport Mg/(Mg+Fe) de la biotite. La détermination de la surface de saturation a ainsi permis à ces auteurs d'établir un géothermomètre empirique : la température calculée dépend simplement du rapport $Mg/(Mg+Fe)^{bt}$ et de la quantité de titane. Dans le cas des phengites une telle approche permettrait d'établir la relation entre la quantité de titane dans les phengites et la pression de cristallisation. Cette approche est prometteuse car les variations observées sont importantes : à 900°C, pour l'échantillon CEVP, la concentration en TiO_2 diminue de 2,8 à 0,4 % en poids entre 2,4 et 8,0 GPa. Les résultats expérimentaux montrent dores et déjà que la saturation en titane dépend de la pression mais aussi de la température. Déterminer la pression de cristallisation nécessite donc de connaître la température. De plus, à une pression et une température donnée, la saturation en titane ne semble pas dépendre de la nature de la roche (saturée ou non en silicate d'alumine) ni du rapport Si/Al de la phengite

car les tendances pour les deux CEVP et CO sont confondues (figure VI.9B). Enfin, à une pression et une température données, les phengites des deux échantillons présentent des rapports $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ similaires. Il n'est donc pas possible d'estimer l'effet de ce rapport sur la saturation du titane et des expériences complémentaires sont nécessaires.

VI.3. Conclusion

Déterminer la pression de cristallisation des roches crustales métamorphisées à UHP est un défi car peu d'outils et de données sont disponibles. Les échantillons naturels offrent des données sporadiques et les approches conventionnelles comme la thermobarométrie ne sont pas toujours adaptées. La nature des phases piégées dans les minéraux résistants peut apporter des informations sur les conditions de cristallisation. Pour des roches dont la composition est proche de l'échantillon CEVP, la présence de phengite, de grenat et de clinopyroxène ainsi que l'absence de plagioclase et de biotite témoignent de pressions supérieures à 2,4 GPa (T = 800 à 900°C). De plus, si la coésite n'est pas observée, alors la pression de cristallisation est bien contrainte : elle est comprise entre 2,4 et 2,8-2,9 GPa. Dans les cas où la coésite est présente, l'estimation de la pression est difficile. Les différents points discutés dans ce chapitre mettent en évidence de nouvelles voies prometteuses. Les teneurs en sodium et en titane dans les grenats ainsi que la quantité de titane dans les phengites sont sensibles à la pression. Ces corrélations remarquables démontrent que ces éléments doivent être considérés avec intérêt. Une analyse systématique de ces éléments dans les échantillons naturels et l'acquisition de données expérimentales complémentaires permettront de définir plus exactement ces potentiels.

VII. Experimental Evidence of Decompression Melting during Exhumation of Subducted Continental Crust

E. Auzanneau[1] , D. Vielzeuf[2], M.W. Schmidt[3]

(soumis en juillet 2005 à Contributions to mineralogy and petrology)

[1]Laboratoire Magmas et Volcans, OPGC, CNRS et Université Blaise Pascal, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand, France

[2]CRMCN-CNRS, Campus de Luminy, Case 913, 13288 Marseille cedex 9, France

[3]Institute for Mineralogy and Petrology, ETH, 8092, Zürich, Switzerland

Abstract

Experiments have been carried out on a metagreywacke at 800, 850 and 900°C, in the pressure range 0.5-5 GPa to (i) locate the solidus and the eclogite/amphibolite facies transition in felsic rocks, (ii) identify the nature of the reactions responsible for major mineralogical changes, and (iii) determine the proportions of phases as a function of pressure. The mineral assemblage phengite + clinopyroxene + garnet + quartz/coesite is stable above 2.3 GPa, while, biotite + plagioclase + garnet + quartz is stable below 2 GPa. The model reaction for the eclogite/amphibolite facies transition in metagreywackes is:

$$Phe + Cpx + Qtz = Bt + Pl + Grt + melt$$

with melt on the low pressure - high temperature side of the reaction. The modal proportion and calcium content of garnet change with pressure. Both decrease from 5 to 2.5 GPa, then increase at the eclogite/amphibolite facies transition, and finally decrease with decreasing pressure below 2.3 GPa. The grossular content in garnet is thus a potential marker of the eclogite/amphibolite facies transition during retrogression. The modal proportion of melt progressively increases with decreasing pressure from 5 to 2.5 GPa, then shows a sudden and marked increase between 2.5 and 2.3 GPa, and, finally, decreases between 2.3 and 1 GPa. Thus, a melting pulse occurs at the eclogite/amphibolite facies transition during decompression of subducted continental crust. A survey of the main UHP metamorphic regions and the P-T paths followed during their geotectonic history indicates that partial melting may have played a role during their exhumation. A striking feature of retrogressed UHP felsic rocks is that garnet rims are commonly enriched in grossular. Our experiments

explain this observation and demonstrate that a grossular-rich growth zone in garnet is not necessarily indicative of highest pressures reached during metamorphism but may correspond to a melting stage during retrogression.

Introduction

Since the pioneering work of Verhoogen (1954, 1973), decompression of dry source materials by solid state convection in the mantle is a process invoked to generate partial melting and the production of basaltic magmas. Until recently, decompression melting has not been commonly invoked in the continental crust. There are good reasons to consider such a process not to be effective: (i) temperatures are lower than in the mantle, (ii) most known melting reactions have steep dP/dT slopes, and (iii) the possibility of pressure decrease is limited (Kadik and Frenkel, 1980). The characterization of Ultra High Pressure (UHP) coesite and/or diamond-bearing metamorphic parageneses in various orogenic belts throughout the world demonstrates that the continental crust can be brought to great depths during subduction, down to ca 120 km (Chopin, 1984; Smith, 1984; Sobolev and Shatsky, 1990, Coleman and Wang, 1995 for a review). In such terranes, indications of partial melting are mentioned (Schreyer et al., 1987; Schertl et al., 1991; Sharp et al., 1993; Zhong et al., 2001; Labrousse et al., 2002; Hermann, 2002; Cuthbert and Carswell, 2004; Dobretsov and Shatsky, 2004) but are matter of debate (Compagnoni and Rolfo, 2000). On the other hand, when partial melting is identified, it remains difficult to assert whether melting predates or immediately postdates UHP metamorphism, or is a late feature in the orogenic history. Most importantly, the potential reactions responsible for the production of melt during crustal decompression, in the absence of significant ingress of H_2O are not yet identified.

The pressure-temperature region between the wet and the dry solidi where melting may take place even in the absence of a low density fluid-phase (or in the presence of a fluid with $a_{H20}<1$) is of particular importance in crustal domains. Indeed, the continental crust provides more favorable conditions than the mantle for interactions with H_2O. In most common rock-types (metapelites, metagreywackes, metabasalts) several hydrous minerals may coexist with a low density fluid phase (commonly referred to as fluid) and/or a high density fluid phase (melt) even at relatively high temperatures and pressures (Eggler, 1973; Vielzeuf and Schmidt, 2001 for a review). This proliferation of hydrous phases renders partial melting phase relationships particularly complex. Considerable attention has been paid to the

effect of temperature on crustal melting but only a few studies addressed the question of the influence of pressure. In the range 0.5-2 GPa, 600-900°C, two series of experiments pointed out the importance of biotite or amphibole breakdown associated with garnet forming reactions in metapelites, metagreywackes and metabasalts for the formation of melt with increasing pressure (Wyllie and Wolf, 1993; Vielzeuf and Montel, 1994; Vielzeuf and Schmidt, 2001). However, to higher pressures (>2GPa), at the amphibolite to eclogite facies transition, only a few experimental studies were carried out crossing the stability of biotite or amphibole with pressure (Patiño Douce and McCarthy, 1998; Hermann, 2002; Patiño Douce, 2005). Fluid-absent phase relationships involving melt below 900°C remain also largely undocumented in natural silica-rich rocks.

We carried out experiments on a natural metagreywacke at three temperatures (800, 850 and 900 °C) over a wide pressure range 0.5-5 GPa to (i) locate the solidus and the eclogite/amphibolite facies transition, (ii) identify the nature of the reaction responsible for major mineralogical changes, (iii) determine the variation of melt proportion as a function of pressure, and (iv) characterize the modal and composition variations of garnet, a key mineral in these phase assemblages.

Experimental and analytical techniques

Experimental apparatus

Internally heated pressure vessel

Gas-apparatus experiments at 0.5, 0.8 and 1 GPa were carried out in a 1.5 GPa, large volume, internally heated pressure vessel. The vessel was run horizontally, with a pressure medium of N_2, and the samples were heated by a single-zone, platinum resistance furnace. Pressure was measured by a manganin resistance cell. The variation of the pressure during an experiment was 2-5 MPa, and we estimate the pressure accuracy to be ±10 MPa. Within the furnace, the temperature was measured by three type-B thermocouples immediately adjacent to each of the capsules and calibrated against the melting point of NaCl, $SrCl_2$, and Ag at 1 atm. The longitudinal temperature gradient was about 2 °C/mm, and the variations over the duration of an experiment were comprised between 2 and 5 °C.

Single stage piston cylinder

Experiments between 1 and 2 GPa and some at 0.5, 0.75, and 1 GPa were carried out in a single stage, 1.91 cm, piston-cylinder apparatus. The pressure assemblies were nearly the same as those described by Vielzeuf and Clemens (1992). They comprise an outer NaCl bushing surrounding a glass sleeve, in turn surrounding the graphite furnace. Inside the furnace, an additional glass sleeve, cored by crushable magnesia, serves as the pressure medium. At the core, the small flat Au capsule is surrounded by MgO powder. A type-C thermocouple, protected by an alumina ceramic, passes through a small hole in the magnesia. The thermocouple tip is separated from the Au capsule by a thin (<1 mm) magnesia wafer. Independent temperature calibration experiments suggest that the difference between the temperature at the thermocouple tip and the capsule is less than 5°C. A cold pressure of 0.15 GPa was initially applied to the assembly. The temperature was then raised to approximately 510°C, at which point the pressure ceased to increase and began to decrease. Then, the desired final pressure could be applied without shattering the cell. No friction correction was applied. All experiments were simultaneously brought to final P-T conditions, and we used the hot piston-in technique.

End-loaded Piston Cylinder

Experiments in the range 2-3.5 GPa were carried out in an end-loaded, 1.27 cm, piston-cylinder apparatus within a 1000 ton press. Pressure on the sample was automatically regulated throughout the experiment. The pressure assembly is almost identical to the one used in the single stage piston cylinder, it differs by its size and the fact that the volume inside the furnace is completely filled with crushable magnesia. A factory calibrated type-C thermocouple, protected by an alumina ceramic was used. No pressure correction on EMF was applied. The sample was brought up to pressure and temperature using a protocol identical to the one for the single stage machine.

Multi-anvil

Experiments at 4 GPa and above were performed at the French CNRS-INSU multi-anvil facility, UBP-Clermont, in a Walker type multi-anvil module employing 32 mm edge length WC-cubes with 17 mm truncation edge lengths (TEL). The assembly was composed of a 25 mm edge length octahedron, a stabilized zirconia isolation sleeve, a stepped $LaCrO_3$ furnace with a graphite disc and ring between furnace and WC-cubes, and inner MgO liners. In order to avoid perforation of the capsules, an axial mullite thermocouple ceramics with

approximately 30% porosity (close to the octahedron porosity of 32 %) was employed together with a S-type thermocouple (Pt-$Pt_{90}Rh_{10}$). The central thickened part of the furnace contained two adjacent 1.6 mm O.D. Au capsules with their axes parallel to the furnace. Two welded Au-capsules were pressed into one cylinder (3.0 mm in diameter and 2.8 mm long) before loading in the furnace. An experiment with 2 thermocouples (but without capsules), placed in the predicted hot and cold spots, respectively, showed a temperature gradient less than 11 ^{o}C (at 1000^{o}C run temperature) across the length of the capsule (Schmidt et al., 2004) . Pressure was calibrated against $CaGeO_3$ garnet-perovskite (Susaki et al., 1985), and coesite-stishovite (Zhang et al., 1996) transitions at 1000 and 800 ^{o}C, respectively.

Starting materials and sample preparation

The starting material, a natural quartz-rich metagreywacke composed of quartz (40wt%), An_{22} plagioclase (32wt%), and biotite (25wt%), is one of those used in previous studies by Vielzeuf and Montel, (1994), Montel and Vielzeuf, (1997), and Schmidt et al., (2004). It is described in detail by Vielzeuf and Montel (1994). This starting material was selected for two major reasons : (1) it corresponds to a bulk composition common in the continental crust and close to the average greywacke composition of Pettijohn (1963); (2) its initial mineralogical composition is relatively simple (biotite + plagioclase + quartz); and (3) its relatively low Ca content prevents amphibole crystallization. A very fine rock powder (ca 5 µm) was obtained by repeated grinding in an agate mortar under alcohol, grain size was checked under the microscope. Special attention was paid to this stage to ensure the best conditions to reach equilibrium. Thin-walled Au capsules (with various sizes depending on the apparatus) were welded shut at one end, loaded with the starting material previously kept in a dessicator and dried at 110 °C for at least 2 hours before loading. Experiments lasted between 5 and 15 days.

Electron microprobe analysis, melt entrapment and mass balance procedure

Analyses were carried out on a Cameca SX100 electron microprobe at Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France. Operating conditions were 15 kV accelerating voltage and 15 nA sample current. Counting times were 10 seconds on peak and 5 seconds on the background, before and after peak measurement. Four spectrometers were used simultaneously with Na and K analysed first to minimize losses. The following standards were used for calibration: natural albite (Si, Na), orthoclase (K), corundum (Al), synthetic

hematite (Fe), olivine (Mg), wollastonite (Ca), and $MnTiO_3$ (Mn, Ti). A ZAF correction procedure was applied. Because of the small size of the phases, backscattered electron imaging was used for phase identification. Various difficulties were encountered during the analyses:

(1)Size of the phases: some phases are very small (less than 5 µm) and special care was required to avoid contamination by the surrounding phases. This is particularly problematic at both the lowest and highest pressures. Special difficulties arose for the following minerals: orthopyroxene (acicular shape), biotite (large but too thin), oxide minerals (very small), garnet (presence of mineral inclusions). The following criteria were approached to select the best analyses: *biotite* (normalization on the basis of 11 oxygens), no CaO, highest values of cations in the octahedral and interlayer sites; *orthopyroxene* (normalization on the basis of 6 oxygens), no K_2O and Na_2O, sum of the cations close to 4, and $Al^{IV} \approx Al^{VI}$; *garnet* (normalization on the basis of 12 oxygens), low or no K_2O, sum of octahedral cations close to 6; *plagioclase* (normalization on the basis of 8 oxygens), no MgO and TiO_2, sum of cations close to 5, Al≈Na+2Ca+K, Si≈3Na+2Ca+3K, Na+K+Ca≈1; *clinopyroxene* (normalization on the basis of 6 oxygens, Cawthorn and Collerson, 1974), low K_2O, $Si \approx 2\ X_{jd} + 2\ X_{di+hd} + 2\ X_{en+fs} + 2\ X_{Ca\text{-}esk} + X_{Ca\text{-}ts}$, $Al^{IV} \approx 2\ X_{CaTi} + X_{Cats}$; *phengite* (normalization on the basis of 11 oxygens), no CaO, sum of cations in the interlayer site close to 1, sum of cations in octahedral sites close to 2 (or slightly higher). No objective criteria could be used for the glass compositions but contamination by plagioclase was indicated by anomalously high Ca and Na contents.

(2)Loss of alkalis in glasses: A particular problem for glass analyses concerns Na and K losses under the electron beam. Solutions commonly used to circumvent this problem, such as beam defocusing or beam displacement are difficult to apply in experiments with low melt fractions because the melt films or pools between minerals are too small. Instead of using a correction procedure as previously done (e.g. Montel and Vielzeuf, 1997), we developed a new technique to obtain larger pools of melt (Vielzeuf et al., 1994). About 10 wt% coarse quartz grains (Ø≈300µm) with decrepitated fluid inclusions were mixed into the starting material. The porous quartz served as a melt trap during the experiment (Figs. 1f and f') and analyses of melt at low fractions could be carried out with a defocused electron beam allowing minimization of alkali losses. The addition of quartz to the starting material does not affect compositions and proportions of phases as long as the system is quartz-saturated. The only contamination source for the melt is quartz/coesite and the SiO_2

correction is simple. Other interests of the method include the facts that quartz grains are easy to polish compared to diamond aggregates and that grains from the starting material cannot penetrate into the cavities before melting.

The electron microprobe analyses of the anhydrous minerals were normalized to 100%. The best analyses were selected on the basis of the quality of the structural formulae as discussed above and used to determine an average composition of that phase in an experimental run. For the hydrous minerals, the structural formula was calculated, and the chemical analyses was recalculated taking into consideration 2 OH^- per structural formula. Then the sum of the oxides (including H_2O) was normalised to 100%. The proportions of phases in each experiment were determined by mass-balance calculations using an inversion program with error analysis (Albarède and Provost 1977).

Experimental results

Results of 42 experiments are reported in Table 1. They correspond to three isothermal sections at 800, 850 and 900 °C, in the pressure range 0.5-5 GPa. A selection of BSE images of run products are shown in Fig. 1. In this paper, we will focus on four aspects related to decompression melting: (1) the variation of mineral assemblages, (2) the modal proportion of glass and garnet, (3) the variation of garnet composition, and (4) the implications for exhuming subducted continental crust. Data will be discussed as a function of decreasing pressure. A detailed review of all mineral and melt compositions and their variations as a function of pressure through a wider range of temperatures will be presented in a companion paper.

Phases assemblages as a function of pressure

The main minerals observed in the experiments are phengite, clinopyroxene, biotite, plagioclase, quartz, coesite, garnet, and melt, plus subordinate amounts of orthopyroxene, and rare occurrences of staurolite and gedrite. Minor phases include monazite, zircon, apatite, pyrite, scheelite, spinel, ilmenite, and rutile. Crystals are most commonly euhedral, homogeneously distributed within the charge and vary in size from 3 to 15 μm (Fig. 1). Such features indicate that both chemical and textural equilibrium were reached, probably through dissolution-recrystallization processes. The phase assemblage obtained in each experiment is indicated in Table 1 and Figs. 2 and 3.

Table 1 – Experimental results

IH internally heated gas apparatus, *PC* piston cylinder, *ME,* multi-anvil, *Dur.* duration of the experiment measured from the attainment of the desired temperature to the quench. *Bt* biotite, *Cpx* clinopyroxene, *Cs* coesite, *Ged* gedrite, *Grt* garnet, *Hc* hercynite, *Ilm* ilmenite, *Kfs* alkali feldspar, *Mag* magnetite, *Opx* orthopyroxene, *Phe* phengite, *Pl* plagioclase, *Qtz* quartz, *Rt* rutile, *St* staurolite, *Ti-Mag* titano-magnetite. Phases present in all run products: monazite, apatite, Fe-sulphides, zircon, scheelite.

Run n°	P (GPa)	T (°C)	Dur. (h)		Phases present	
PC2-91-13	0.50	800 ± 8	428	PC 3/4	Qtz, Pl, Bt, Grt, Glass	
A99	0.50	851 ± 7	425	IH	Qtz, Pl, Opx, Glass	Mag, Ti-Mag
A117-A	0.50	898 ± 7	350	IH	Qtz, Pl, Opx, Hc, Glass	Mag
PC1-91-19	0.75	830 ± 8	412	PC 3/4	Qtz, Pl, Bt, Grt, Glass	
A109-C	0.80	855 ± 9	305	IH	Qtz, Pl, Bt, Ged, Grt, Glass	Mag,Ti-Mag
A118-A	0.80	913 ± 9	451	IH	Qtz, Pl, Bt, Opx, Grt, Glass	Mag, Ilm
A113-C	1.00	803 ± 13	403	IH	Qtz, Pl, Bt, St, Glass	Mag, Ti-Mag
PC2-91-12	1.00	850 ± 8	333	PC 3/4	Qtz, Pl, Bt, Grt, Glass	
PC2-91-11	1.25	850 ± 8	238	PC 3/4	Qtz, Pl, Bt, Grt, Glass	
PC2-91-1	1.25	900 ± 8	168	PC 3/4	Qtz, Pl, Bt, Grt, Glass	
PC2-2002-26	1.50	800 ± 8	211	PC 3/4	Qtz, Pl, Bt, Grt, Glass	
PC2-91-9	1.50	850 ± 8	264	PC 3/4	Qtz, Pl, Bt, Grt, Glass	
PC2-91-14	1.50	850 ± 8	306	PC 3/4	Qtz, Pl, Bt, Grt, Glass	
PC2-2002-24	1.50	850 ± 8	430	PC 3/4	Qtz, Pl, Bt, Grt, Glass	
PC2-2000-25	1.50	900 ± 8	146	PC 3/4	Qtz, Pl, Bt, Grt, Glass	
PC2-2002-23	1.50	900 ± 8	335	PC 3/4	Qtz, Pl, Bt, Grt, Glass	
PC2-91-10	1.70	850 ± 8	184	PC	Qtz, Pl, Bt, Grt, Glass	
PC3-2002-1	1.80	850 ± 8	351	PC 1/2	Qtz, Pl, Bt, Grt, Glass	Rt
PC3-2002-4	1.80	850 ± 8	215	PC 1/2	Qtz, Pl, Bt, Grt, Glass	Rt
PC3-2002-5	1.80	900 ± 8	265	PC 1/2	Qtz, Pl, Kfs, Bt, Grt, Glass	Rt
PC3-2001-13	1.90	800 ± 8	228	PC 1/2	Qtz, Pl, Bt, Phe, Grt, Glass	Rt
PCJRH-91-2	2.00	850 ± 8	184	PC	Qtz, Pl, Bt, Grt, Glass, (Phe)	
PCJRH-92-5	2.00	900 ± 8	192	PC	Qtz, Pl, Bt, Kfs, Grt, Glass	Rt
PC3-2001-12	2.10	800 ± 8	228	PC 1/2	Qtz, Pl, Bt, Cpx, Phe, Grt, Glass	
PC3-2000-9B	2.20	900	113	PC 1/2	Qtz, Pl, Kfs, Bt, Grt, Glass	Rt
PC3-2001-7	2.20	900	162	PC 1/2	Qtz, Pl, Kfs, Bt, Grt, Glass, (Cpx)	Rt
PC3-2000-13B	2.30	850	256	PC 1/2	Qtz, Pl, Bt, Grt, Phe, Cpx, Glass	Rt
PC3-2001-1	2.30	850	198	PC 1/2	Qtz, Pl, Kfs, Bt, Grt, Phe, Cpx, Glass	Rt
PC3-2000-5	2.40	800	238	PC 1/2	Qtz, Cpx, Phe, Grt, Glass, (Bt)	Rt
PC3-2000-8	2.40	850	162	PC 1/2	Qtz, Cpx, Phe, Grt, Glass, (Bt)	Rt
PC3-2001-16	2.40	850	181	PC 1/2	Qtz, Cpx, Phe, Grt, Glass, (Bt)	Rt
PC3-2001-11	2.40	870	164	PC 1/2	Qtz, Cpx, Phe, Grt, Glass	Rt
PC3-2000-10	2.40	900	140	PC 1/2	Qtz, Cpx, Phe, Grt, Glass	Rt
PC3-2000-7	2.80	800	159	PC 1/2	Qtz, Cpx, Phe, Grt	Rt
PC3-2000-12	2.80	900	136	PC 1/2	Qtz, Cpx, Phe, Grt, Glass	Rt
PC3-2001-10	3.30	900	169	PC 1/2	cs, Cpx, Phe, Grt, Glass	Rt
ME36	4.00	790	141	ME	cs, Cpx, Phe, Grt	Rt
ME35	4.00	850	96	ME	cs, Cpx, Phe, Grt	Rt
ME32	4.00	900	60	ME	cs, Cpx, Phe, Grt, Glass	Rt
ME207	5.00	850	143	ME	cs, Cpx, Phe, Grt	Rt
ME142	5.00	900	162	ME	cs, Cpx, Phe, Grt, Glass	Rt
ME202	5.00	900	59	ME	cs, Cpx, Phe, Grt, Glass	Rt

Figure 1 - a to e and a' to e' : BSE images of a series of melting experiments at 850°C from 1.5 to 5 GPa at two magnifications. Note the variation of the proportion of garnet and the textural changes as a function of pressure. Black areas in photographs a, d, e, a', d',e' correspond to tear offs during polishing of the sample; these are indirect indications of low melt fractions resulting in low grain coherence in the experimental charge (compare to photographs b' and c'). f and f': BSE image of a porous quartz trap in the charge at 800°C, 1.5 GPa (f) and detail of melt trapped in the quartz (f'). Ap: patite, Bt: biotite, Cpx: clinopyroxene, Grt: garnet, Phe: phengite, Pl: plagioclase, Qtz: quartz.

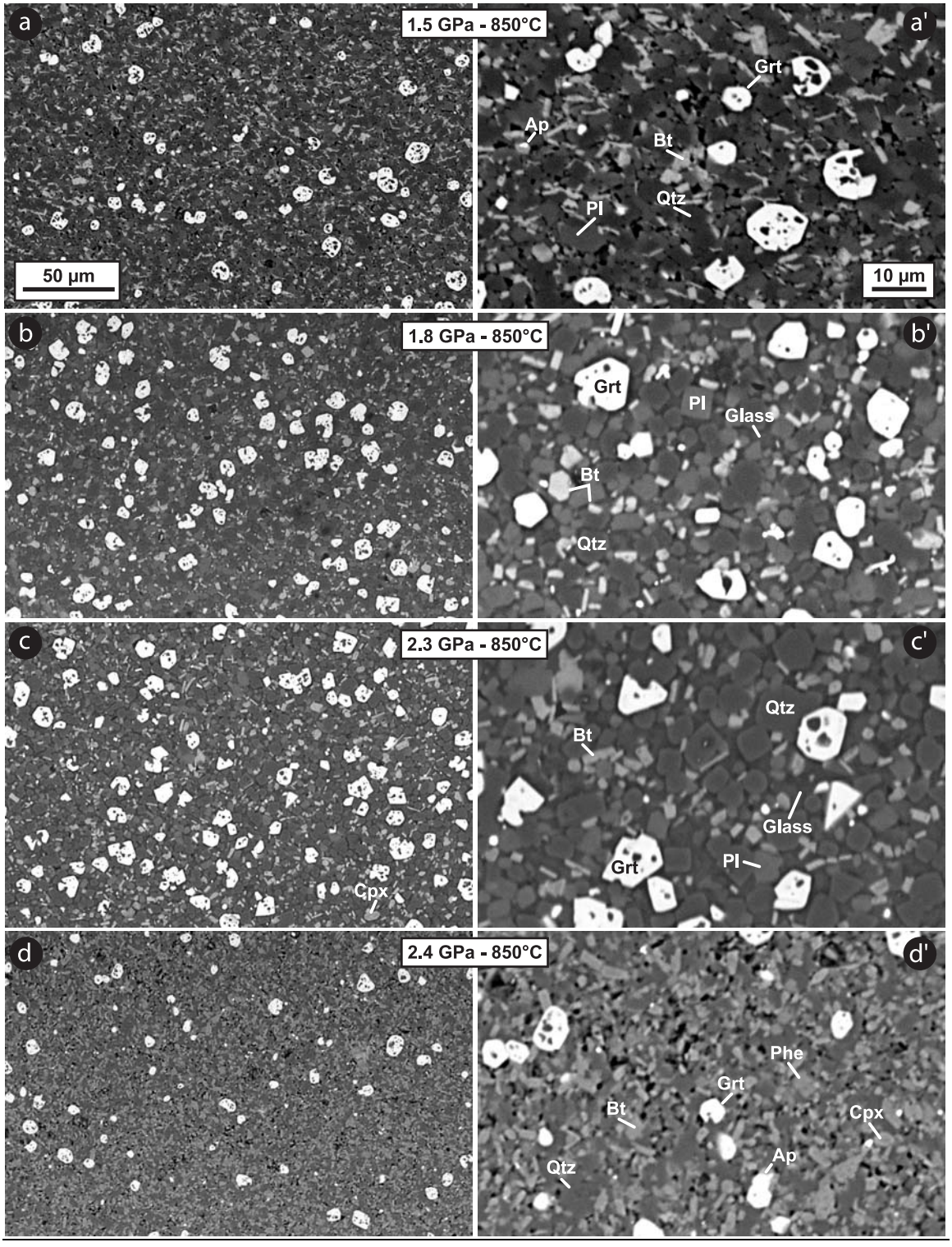
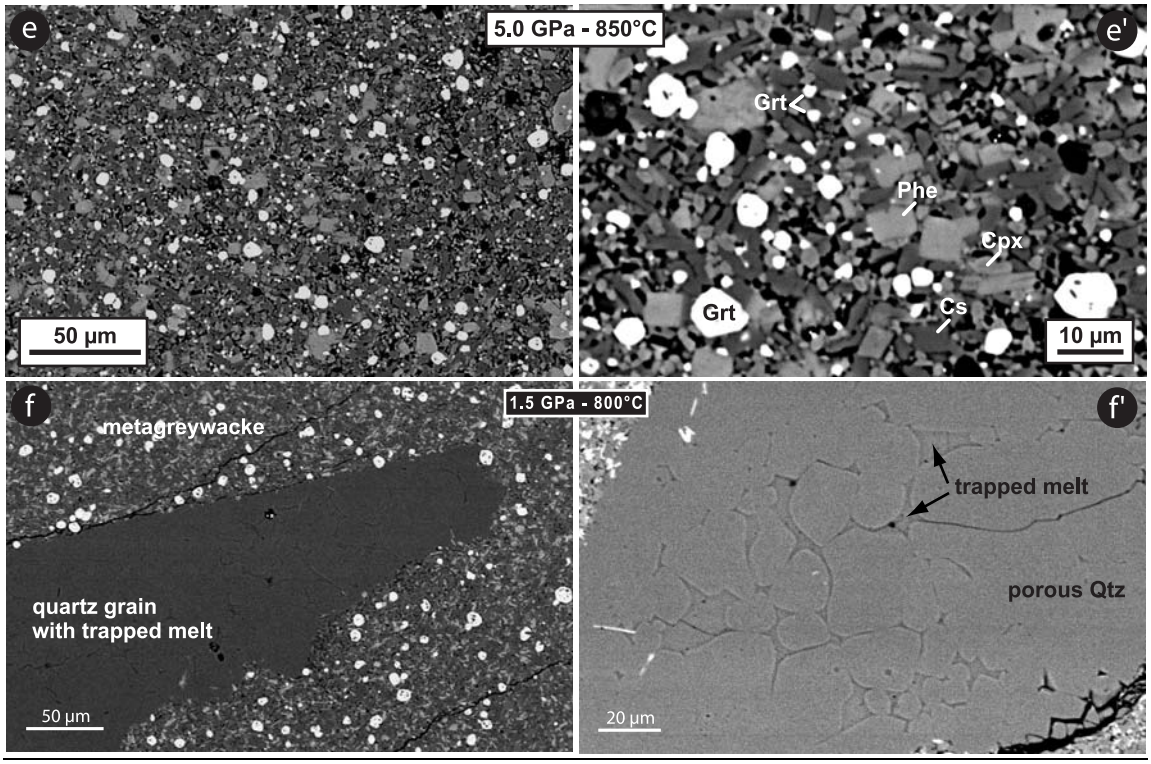


Figure 1 (continued)



High pressure phases (above ca 2 GPa) [1]: Clinopyroxene and phengite are the two characteristic high pressure minerals. *Clinopyroxene* is stable down to about 2.0 GPa at 800 °C, 2.1 GPa at 850 °C, and 2.3 GPa at 900 °C. The experimental data suggest a slightly positive slope for this boundary. *Phengite* disappears between 1.9 and 1.5 GPa at 800 °C (most likely closer to 1.9 than 1.5, on the basis of modal proportions), 1.9 and 1.8 GPa at 850 °C, 2.4 and 2.2 GPa at 900 °C. Here again, the data are consistent with a slightly positive slope for the phengite-out curve.

Low pressure phases (up to ca 2 GPa): Drastic changes of mineralogical assemblages happen in the pressure range 2.5-1.9 GPa. *Biotite* is present in all low pressure, low temperature experiments. It appears with decreasing pressure between 2.8 and 2.4 GPa at 800°C, at about 2.4 GPa at 850°C (on the basis of its low modal proportion), and between 2.4 and 2.2 GPa at 900°C (see Fig. 3). These data suggest a slightly negative dP/dT slope for the biotite-in line. *Plagioclase* is also present in all runs at low pressure. The plagioclase-in curve is tightly constrained at high pressure: it is located between 2.4 and 2.1 GPa at 800°C, 2.4 and 2.3 GPa at 850°C, and between 2.4 and 2.2 GPa at 900°C (see Figs. 2 and 3). Note that the plagioclase-in and biotite-in curves nearly coincide, though 3 runs have biotite and no

[1] In this paper, 'low/high' temperature or pressure terminology is relative to the experimentally studied P-T range. LT: < ca 850°C; LP: < ca 2 GPa.

plagioclase. *Orthopyroxene* is observed only at low pressure (≤0.8 GPa) and high temperature (Table 1; Fig. 2), and is not of importance for the eclogite to amphibolite facies transition in this composition.

Phases present at high and low pressures: Garnet and melt are two phases of major interest, present at both high and low pressures; their modal proportions change drastically with pressure.

Melt and garnet proportions as a function of pressure

The variation of the modal proportion of *melt* as a function of pressure is shown in Figs. 2a to 2c for the three isothermal sections. From high to low pressures, four domains (I to IV) can be identified. A first melting stage (domain I) can be identified in the 900°C section (Fig. 2c) where a progressive increase in melt proportion occurs from 5.0 to 2.5 GPa. This stage is missing in the 800°C section but likely to be present in the 850°C section though not clearly characterized due to the absence of intermediate data. One of the most striking features in Figs. 2a to c is the marked increase (ca 10-20%) in melt proportion at about 2.3 GPa (domain II), the melt increase is particularly sudden in the 800 and 850°C sections. This rapid increase is followed by a progressive decrease in melt proportion from 2.3 to 1.0 GPa (domain III). This latter evolution is observed in all three isothermal sections and corresponds to a melt fraction decrease of about 20 % at 850 and 900 °C, and 10 % at 800°C. Finally, we observe a pronounced increase in melt proportion from about 10±5 wt% up to 50-55 wt% from 1.0 to 0.5 GPa, both at 850 and 900 °C (domain IV, Figs 2b and 2c). The change in domain II coincides with the appearance of biotite and plagioclase while the transition from domains III to IV corresponds to the breakdown of biotite and the appearance of orthopyroxene.

The modal proportion of *garnet* as a function of pressure is shown in Figs. 3a to 3c for the three isothermal sections. The domains defined for the modal evolution of melt will be used also for garnet. In domain I, at high pressure, the modal proportion of garnet decreases progressively with decreasing pressure in all three isothermal sections. At about 2.3 GPa (domain II), a sudden increase in garnet proportion happens (5-10 wt%). This increase is more pronounced at 850 and 900 °C than at 800°C. To lower pressures, in the range 2.3-1 GPa (domain III), a progressive decrease in garnet proportion (15 to 5 wt%) occurs. Again, the decrease is less pronounced in the 800 °C isothermal section. The melt and garnet fractions are positively correlated in domains II and III and negatively correlated in domains I and IV.

The evolution of the modal proportion of all major minerals and melt as a function of pressure and temperature are summarized in Fig. 4.

Figure 2 – Variation of the modal proportions of melt as a function of pressure at 800°, 850° and 900°C. The different symbols are indicative of the stable mineral assemblage. Black lines correspond to interpretative visual best fits. Note the rapid increase of melt fraction with decreasing pressure at 2.5-2.0 GPa which corresponds to the transition from a phengite+clinopyroxene to a biotite+plagioclase assemblage.

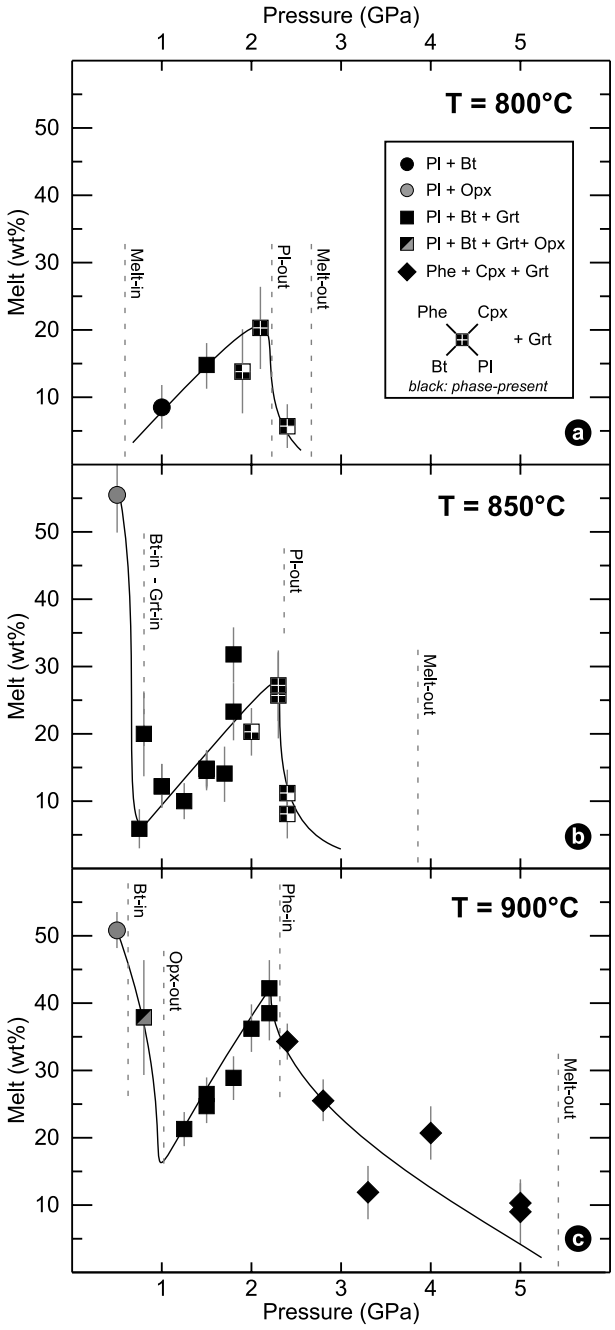


Figure 3 – Variation of the modal proportion of garnet as a function of pressure at 800°, 850° and 900°C. Same symbols as in Fig. 2. The different symbols are indicative of the stable mineral assemblage. Black lines correspond to interpretative visual best fits. Note the rapid increase of garnet fraction with decreasing pressure at 2.5-2.0 GPa which corresponds to the transition from a phengite+clinopyroxene to a biotite+plagioclase assemblage.

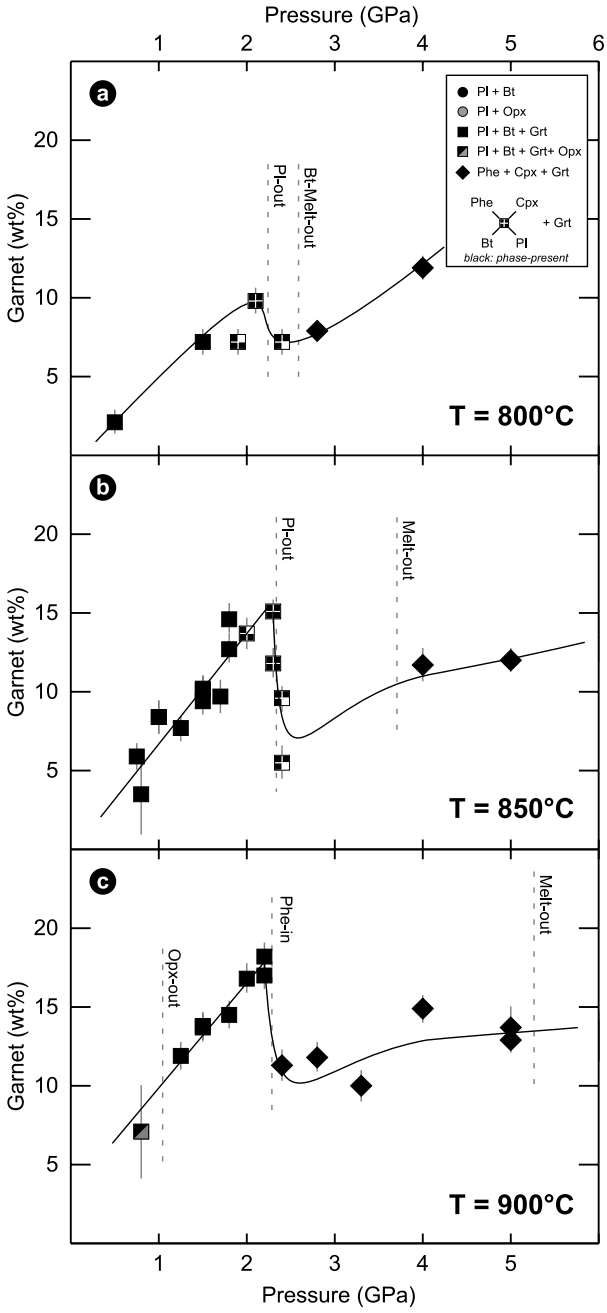
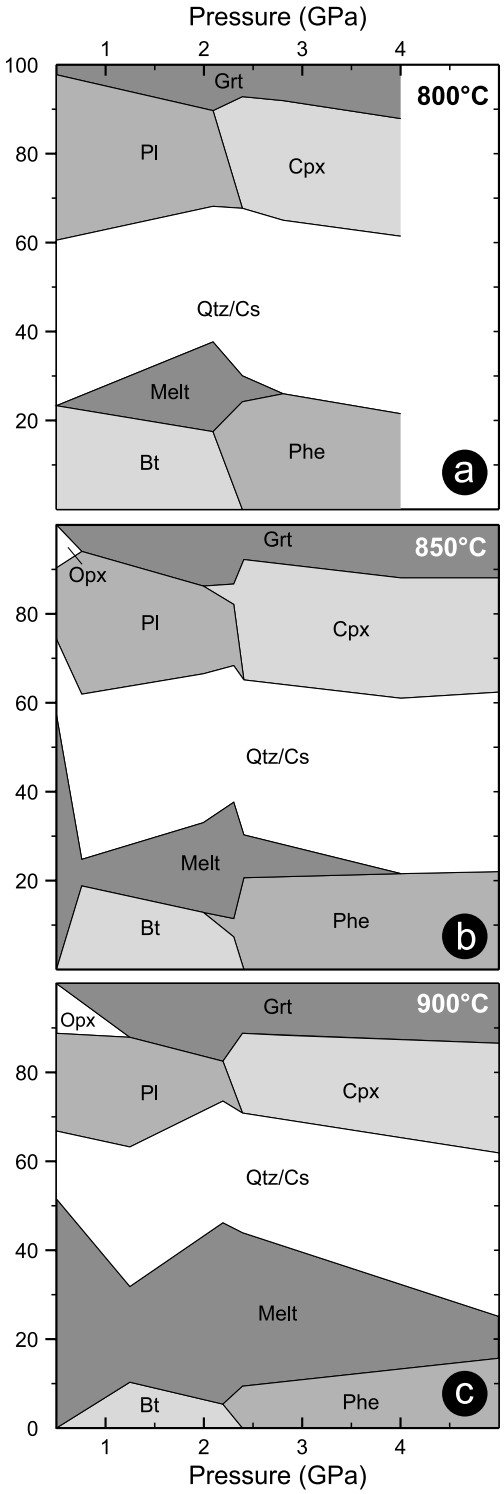


Figure 4 – Calculated phase proportions in the metagreywacke composition as a function of pressure at three different temperatures (800°, 850° and 900°C).



Garnet composition as a function of pressure

The variation of the garnet composition as a function of pressure is shown in Fig. 5 for the three temperature sections.

Grossular: the evolution of grossular content is similar in the 3 isothermal sections (Figs 5a, f, k). From 5.0 to 2.5 GPa, the molar fraction of grossular decreases slightly. This decrease is followed by a sharp increase from 0.1 to 0.2 X_{grs} within the restricted pressure range of 2.5-2.3 GPa. Finally a progressive decrease of X_{grs} from 0.20 down to 0.02 is observed in the pressure range 2.3-0.5 GPa.

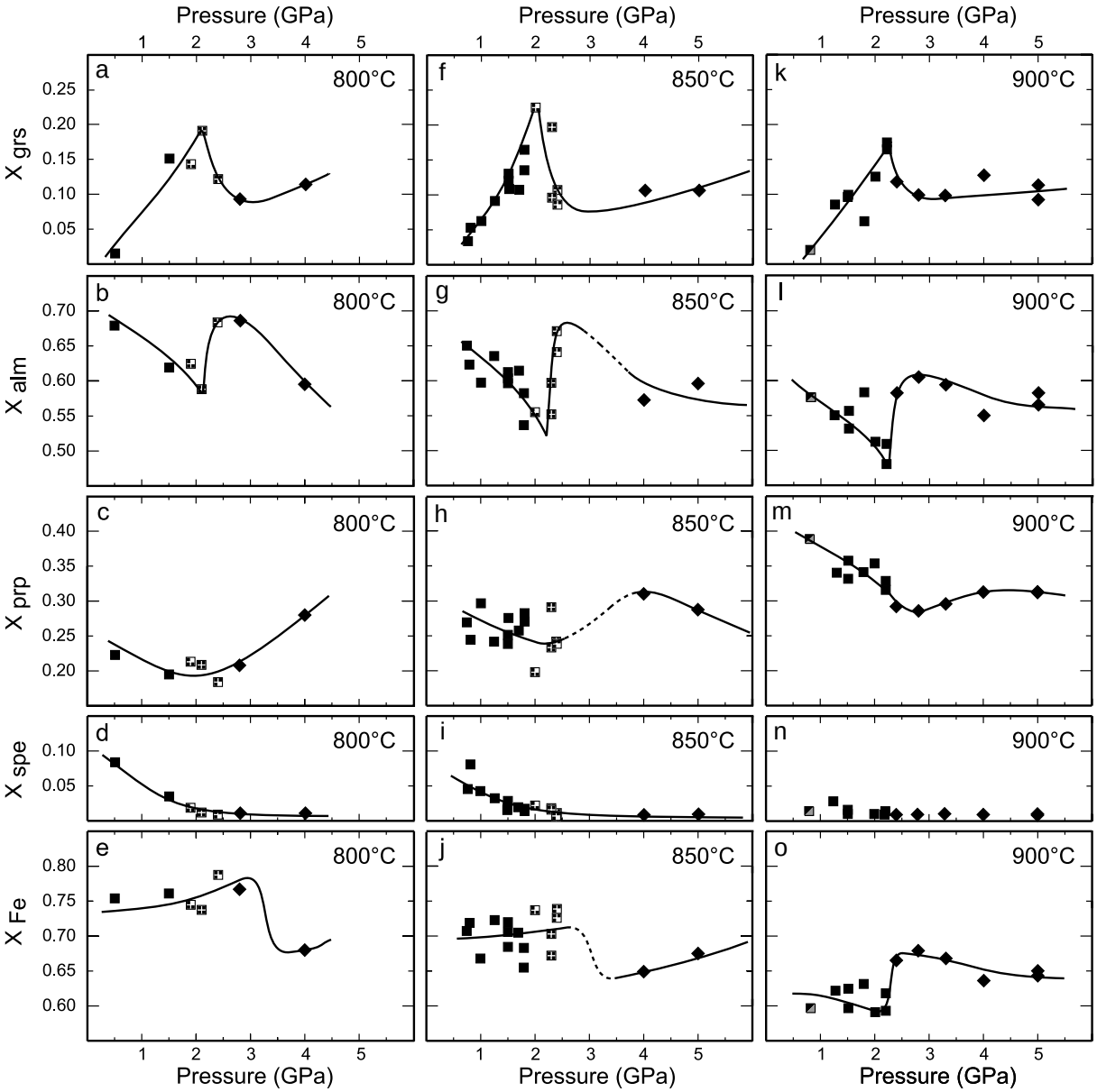
Almandine is negatively correlated with the grossular content (Figs 5b, g, l): a progressive increase from 5.0 to 2.5 GPa is followed by a sudden decrease at 2.3 GPa. This is particularly well marked in the 850°C section. Then, a new progressive increase is observed in the range 2.3-0.5 GPa. For all pressures below 2.3 GPa, X_{alm} decreases regularly with increasing temperature at constant pressure.

Pyrope: The evolution of the molar proportion of pyrope is not as dramatic as for grossular or almandine (Figs 5 c, h, m). No consistent scheme among the three isothermal sections appears in the range 5-2.3 GPa. The sharp step observed for X_{alm} at 2.5-2.3 GPa is noticeably absent in the X_{prp} trends in all temperature sections. A small and progressive increase in pyrope content happens between 2.5 and 0.5 GPa. For pressures below 2.5 GPa, X_{prp} increases regularly with increasing temperature at a constant pressure. This is not the case above 2.5 GPa.

Spessartine: Figures 5d, i and n indicate that in the temperature range 800 – 850 °C, the spessartine content of garnet decreases with both increasing pressure and temperature. At 900 °C, the Mn content of the garnet is very low over the entire pressure range. No major change happens in the 2-2.5 GPa pressure interval.

X_{Fe} does not vary much with pressure above and below 2.5-3 GPa at a constant temperature. However a sudden change happens within this critical pressure range. At 800 and 850°, X_{Fe} in garnet at high pressure is lower than it is at low pressure, and conversely at 900°C. In other words, above 2.5-3 GPa, X_{Fe} in garnet stays almost constant over the investigated temperature range ($X_{Fe} \approx 0.65$-0.70) . In contrast, below 2.3 GPa X_{Fe} changes progressively with temperature, ($X_{Fe} = 0.75$ at 800°C and 0.60 at 900°C). We ascribe this inversion to the fact that the Fe/Fe+Mg ratio in garnet is dominated by an exchange reaction with biotite at low pressure and with clinopyroxene at high pressure.

Figure 5 – Compositions of garnet between 0.5 and 5 GPa at 800, 850 and 900°C. Same symbols as in Fig. 2. Note the rapid increase of grossular component and decrease of almandine component with decreasing pressure at 2.5-2.0 GPa which corresponds to the transition from a phengite+clinopyroxene to a biotite+plagioclase assemblage.



Melt composition

The silicate melts have chemical compositions corresponding to slightly peraluminous leucogranites with an alumina saturation index (Zen, 1986) between 0.93 and 1.39. These melts are rich in SiO_2 (67.2-72.5 wt%), Al_2O_3 (12.1-16.5 wt%), K_2O (3.4-7.6 wt%), and Na_2O (2.1-5.4 wt%), but poor in FeO (≤ 1.0 wt%), MgO (≤ 0.4 wt%), MnO (≤ 0.1 wt%), CaO (≤ 0.8 wt%), and TiO_2 (≤ 0.3 wt%). The transition from high to low pressure mineral assemblages is not associated with a marked change in composition of the melt. In the range 2.5-0.5 GPa, the

composition of the melts changes with pressure, the proportion of normative quartz increases (from 20 to 35 %) while normative albite decreases from 45 to 25%. Representative compositions of melts obtained in the range 2.2-2.4 GPa are given in Table 2.

Table 2 – Representative compositions of minerals and melts normalized to 100% in the range 2.1-2.4 GPa, 850-900°C.

Ref.	P (GPa)	T (°C)		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Total
PC3-2001-12	2.1	800												
			Grt	38.49	0.52	21.29	26.87	0.55	5.35	6.81	0.12	0.01		100.00
			Bt	42.12	3.79	17.65	11.80	0.00	10.51	0.06	0.66	9.23		95.82
			Pl	62.96	0.03	22.96	0.26	0.01	0.06	4.23	8.84	0.65		100.00
			Phe	50.74	1.28	27.12	2.85	0.00	3.17	0.02	0.96	9.20		95.32
			Cpx	55.72	0.42	13.26	5.47	0.03	6.82	11.30	6.83	0.15		100.00
PC3-2000-9B	2.2	900												
			Grt	38.04	1.17	21.58	23.61	0.64	8.46	6.25	0.19	0.07		100.00
			Bt	41.46	4.92	18.70	6.11	0.00	14.43	0.05	0.51	9.54		95.73
			Pl	64.09	0.03	21.90	0.24	0.01	0.02	3.31	8.69	1.71		100.00
			Kfs	66.02	0.00	19.10	0.24	0.00	0.00	0.49	5.70	8.46		100.00
			melt	70.35	0.26	15.56	0.51	0.04	0.23	0.77	5.39*	4.28	2.88*	100.27
PC3-2001-7	2.2	900												
			Grt	37.97	1.08	21.55	24.83	0.48	8.03	5.81	0.21	0.04		100.00
			Bt	40.48	4.97	17.80	6.75	0.00	15.70	0.04	0.58	9.45		95.76
			Pl	63.97	0.05	21.82	0.23	0.01	0.03	3.29	8.79	1.81		100.00
			Kfs	65.91	0.05	19.27	0.20	0.00	0.00	0.70	6.37	7.50		100.00
			melt	70.03	0.19	15.68	0.52	0.00	0.25	0.96	5.12*	4.37	3.09*	100.21
PC3-2000-13B	2.3	850												
			Grt	38.00	0.88	21.42	25.72	0.80	5.96	7.02	0.15	0.07		100.00
			Bt	42.26	4.26	18.51	7.50	0.01	13.02	0.06	0.75	9.38		95.74
			Pl	64.43	0.05	21.96	0.32	0.03	0.12	2.81	9.30	0.98		100.00
			Phe	49.55	2.96	26.36	1.85	0.00	3.90	0.08	1.24	9.45		95.39
			melt	69.83	0.21	15.09	0.57	0.03	0.26	0.48	5.19	4.34	3.46*	99.46
PC3-2001-1	2.3	850												
			Grt	38.11	1.00	21.56	27.49	0.74	7.47	3.42	0.16	0.06		100.00
			Bt	40.27	4.33	20.26	10.57	0.04	10.33	0.18	0.89	8.93		95.80
			Pl	63.92	0.31	21.49	0.82	0.00	0.59	3.03	8.01	1.83		100.00
			Kfs	65.52	0.03	19.19	0.28	0.04	0.01	0.51	4.61	9.82		100.00
			Phe	50.89	1.98	25.52	2.89	0.00	3.46	0.10	0.58	9.92		95.34
			Cpx	54.52	0.39	14.58	7.42	0.21	7.10	9.63	5.91	0.24		100.00
PC3-2000-5	2.4	800												
			Grt	37.71	0.82	21.20	30.68	0.41	4.64	4.27	0.22	0.05		100.00
			Phe	49.91	1.66	26.00	4.06	0.00	3.90	0.06	1.06	8.63		95.28
			Cpx	56.40	0.57	17.32	6.09	0.19	4.16	5.75	9.39	0.11		100.00
PC3-2000-8	2.4	850												
			Grt	38.80	0.62	21.26	29.84	0.30	5.91	2.98	0.24	0.06		100.00
			Phe	49.87	1.81	26.84	3.41	0.01	3.06	0.06	0.96	9.29		95.31
			Cpx	57.22	0.50	17.26	7.35	0.19	3.98	4.65	8.81	0.05		100.00
PC3-2001-16	2.4	850												
			Grt	38.47	1.03	20.90	28.90	0.47	6.11	3.75	0.33	0.04		100.00
			Phe	49.65	2.32	25.89	3.03	0.01	3.80	0.08	0.88	9.69		95.35
			Cpx	57.01	0.50	16.93	6.69	0.13	4.28	5.41	8.89	0.17		100.00
PC3-2001-11	2.4	870												
			Grt	37.54	0.85	21.44	27.24	0.35	6.74	4.89	0.26	0.06		100.00
			Phe	49.58	2.52	26.29	2.43	0.00	3.89	0.22	0.71	9.73		95.37
			Cpx	55.53	0.59	17.19	6.22	0.14	5.41	6.38	8.46	0.09		100.00
			melt	70.30	0.17	15.09	0.48	0.06	0.20	0.28	4.98	4.43	3.06*	99.05
PC3-2000-10	2.4	900												
			Grt	38.39	0.82	21.45	27.07	0.35	7.40	4.15	0.31	0.06		100.00
			Phe	49.26	2.84	25.91	3.06	0.02	3.51	0.03	0.61	10.11		95.36
			Cpx	55.15	0.55	17.33	7.40	0.25	5.23	6.34	7.63	0.13		100.00

* estimated by mass balance calculations

Interpretation

High pressure assemblages

Above 2.3-2.5 GPa and up to 5 GPa, the phase assemblage is simple and consists in Phe+Cpx+Grt+Qtz/Cs together with melt. At high pressure, the solidus determined in our experiments corresponds to a fluid saturated melting reaction with an activity of H_2O in the fluid less than 1:

(1) Phe + Cpx + Grt + Fl = melt

Indeed, as discussed by Schmidt et al. (2004), the metagreywacke starting material has about 0.4 wt% H_2O unbound in phengite at pressures above 2.5 GPa, and subsolidus conditions. Thus, some melt is expected to be produced when the fluid saturated solidus is intersected. Considering the amount of elements dissolved in the fluid phase at such pressures (Schmidt et al. 2004), the activity of H_2O in the fluid must be reduced (Philippot, 1993).

As pressure decreases from 5 to 2.3 GPa, the proportion of melt increases significantly at 900 °C (Fig. 2c), while the proportion of garnet decreases slowly. Reaction (2) with melt on the low pressure side is consistent with these changes (Fig. 6):

(2) Phe + Cpx + Grt + Qtz/Cs = melt

Intermediate pressure assemblages

For the studied composition, the transition from a typical eclogite facies assemblage (Phe+Cpx+Grt+Qtz/Cs) to an upper amphibolite one (Bt+Pl+Qtz+Grt) occurs at about 2.1 GPa at 800 °C and 2.3 GPa at 900 °C. The overall reaction:

(3) Cpx + Phe + Qtz = Bt + Pl + Grt + melt

accounts for these observations. This reaction has a slightly positive dP/dT slope and Cpx+Phe+Qtz is on its high pressure/low temperature side (Fig. 6). Its multivariant field marked by the appearance of plagioclase and the disappearance of clinopyroxene is about 0.4 GPa wide. This reaction is consistent with the disappearance of omphacite and phengite and the appearance of biotite and plagioclase with decreasing pressure. It is also consistent with the sudden increase of melt and garnet proportions when pressure decreases from about 2.5 to 2.0 GPa. The most surprising fact is the presence of garnet and melt on the low pressure side of reaction (3) which is well constrained by our data (compare Figs 1d and 1c for the proportion of garnet, 1d’ and 1c’ for the proportion of melt, and see Figs 2 to 4).

Balancing reaction (3) is a necessary condition to test our model. It provides constraints on the phase assemblage that may be present in a rock after completion of the reaction. The choice of phase compositions for the calculation by a least square method is straightforward for biotite, plagioclase, clinopyroxene and phengite since these phases are present either at high pressure or low pressure in our experiments. We selected a representative composition of each of these minerals in the pressure range 2.0-2.4 GPa (Table 2). Since the composition of the melt (present in our run products at both high and low pressures) does not change significantly in the pressure range considered, we assume that the partial melt formed by reaction (3) is identical to the measured composition of the melt in this domain. The problem is more complex with garnet since (i) this mineral is present in our experiments at both low and high pressures and (ii) its composition changes with pressure. To determine the composition of the garnet formed during reaction (3), we plotted the garnet compositions at the transition between high and low pressure assemblages in the almandine-pyrope-grossular triangle. The intersection of the tie line joining the garnets on the edge of the triangle provides the composition of the garnet formed during reaction (3). The average garnet composition obtained using the three isothermal sections is $grs_{75}prp_{25}$. Taking into consideration these constraints, reaction (3) balances as follows (in wt%):

45.0 Phe + 49.9 Cpx + 5.1 Qtz + 0.0 Ru = 35.7 Bt + 42.2 Pl + 5.0 Grt + 17.2 melt

We tested the sensitivity of this model reaction by changing the compositions of the minerals. The values of the stoichiometric coefficients remain stable for biotite, plagioclase, phengite and clinopyroxene while the stoichiometric coefficients of garnet, melt and quartz are more sensitive to slight changes in mineral compositions. Nevertheless the estimated garnet and melt proportions produced by this reaction during decompression are in good agreement with the measurements (Figs. 2 and 3). The calculation indicates that quartz is on the left hand side (HP side) of the reaction and that rutile (taken into account in our mass balance calculation) is neither consumed nor produced by reaction (3).

Low pressure assemblages

At pressures below the transition domain II and above the stability field of orthopyroxene, most features observed in our experiments are best explained by the following reaction[2] :

(4) $Grt_{(alm\text{-}prp\text{-}grs)}$ + melt (+ Kfs) = Bt + $Pl_{(an)}$ + Qtz

[2] Most minerals involved in this study are complex solid-solutions; the subscripts in the mineral abbreviations are used to indicate the main end member implied in the reaction.

This reaction corresponds to a wide pressure-dependent multivariant field with Bt+Pl+Qtz on the low pressure side (Fig. 6; Vielzeuf and Montel, 1994; Vielzeuf and Schmidt, 2001). It is consistent with the decrease of the modal proportions of melt and garnet from 2.3 to 1.0 GPa, together with the progressive decrease of grossular content in the garnet. In this reaction, K-feldspar is a product; however, as discussed by Vielzeuf and Montel (1994), since plagioclase is able to accommodate a significant amount of orthoclase component, K-feldspar may not be observed as a separate phase until saturation of plagioclase in orthoclase component is reached. Reaction (4) also helps understanding why melt and garnet are found on the low pressure side of reaction (3). Indeed, as a result of reaction (4), biotite and the anorthite component in the plagioclase react with increasing pressure to form garnet and melt. Depending on the initial proportion of phases, such a process may end up with most of the calcium bound in garnet (at about 2 GPa). Thus, to higher pressure, partial breakdown of garnet becomes required to form the diopside component in omphacitic clinopyroxene.

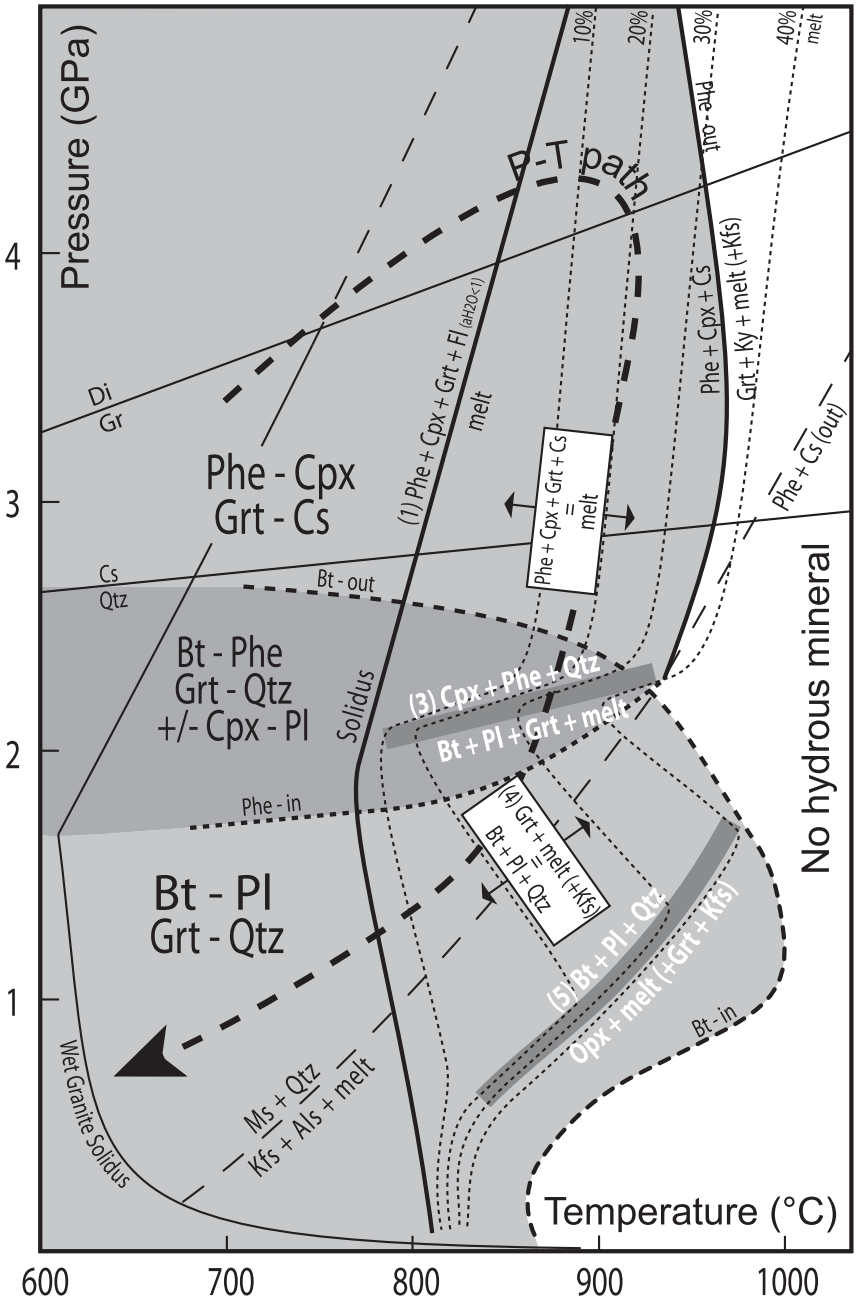
Phases relationships at low pressure and high temperature (900°C) and the appearance of orthopyroxene are best interpreted through the reaction:

$$(5)\ Bt + Pl_{(ab)} + Qtz = Opx + Kfs + melt\ (\pm\ Grt_{(alm\text{-}prp)})$$

The location of this mostly temperature-dependent reaction in the P-T diagram (Fig. 6), with Bt+Pl+Qtz on the low temperature/high pressure side, together with its main features have been discussed in detail by Vielzeuf and Montel (1994) and Montel and Vielzeuf (1997). In the present study, this reaction and its positive dP/dT slope are consistent with the disappearance of biotite, the crystallization of orthopyroxene and the production of a large quantity of melt with decreasing pressure at high temperature (Figs. 2b and c). This reaction also predicts the production of garnet with increasing temperature or decreasing pressure. However, when this reaction is intersected with decreasing pressure at constant temperature, an increase in modal proportion of garnet is not observed (Fig. 3c). This is due to various reasons: (1) garnet is not required to balance the reaction when orthopyroxene is rich in alumina (Montel and Vielzeuf, 1997); (2) other partial equilibria involving anorthite and grossular have a predominant effect and decrease the proportion of garnet with decreasing pressure (Vielzeuf and Montel, 1994). From these observations, we conclude that garnet is not always required on the right hand side of this reaction and that reaction (5) is not critical for the presence or absence of garnet in metagreywackes.

A pressure-temperature diagram summarizing the relative location of reactions (1) to (5) is shown in Fig. 6.

Figure 6 –Interpretative pressure-temperature diagram and location of the major melting reactions (thick grey lines). Shaded rectangles with arrows indicate reactions with wide multivariant fields. Bt-out and Phe-in lines are reported together with the solidus for the studied composition. Red dashed lines correspond to lines of isocontent of melt. The purple and yellow areas correspond to the stability fields of phengite and biotite, respectively (note the overlap). The white area corresponds to the P-T domain where no hydrous mineral is stable. The dark blue arrow is a hypothetical P-T path for a subducted/exhumed continental crust (e.g. Kokchetav massif). Wet granite solidus after Huang and Wyllie (1973); reaction Ms+Qtz=Kfs+Als+melt after Storre (1972); Phe+Cs (out) line extrapolated from Ono (1998); reaction Cs=Qtz after Hemingway et al. (1998); reaction Di=Gr after Kennedy and Kennedy (1976).



Discussion

The eclogite /amphibolite facies transition in felsic rocks

Reaction (3) is a model reaction of major importance as it allows the transition from eclogite- to amphibolite-facies assemblages in felsic rocks devoid of aluminium silicate. It is located at about 2.3 +/- 0.2 GPa in the temperature range 800-900°C. It confirms the fact that Bt+Pl plays a major role in this transition below and above the solidus. This was suggested earlier by Godard (1988) who attributed the breakdown of phengite and omphacite to the reaction Cpx + Phe = Bt + Pl + Qtz in retrogressed eclogites from the Hercynian belt (see also Palmeri et al., 2003). Indeed, the formation of Bt+Pl coronas around phengite is a common feature in most retrogressed eclogitic gneisses (Heinrich, 1982; Zhang et al., 2000).

Location of the Solidus

The location of the solidus is important for geological applications but is difficult to determine experimentally as low melt fractions cannot be easily detected. For this purpose, the new technique of entrapment of melt in a porous quartz proved efficient. The location of the solidus for the CEV composition is shown in Fig. 6. It neither coincides with the H_2O-saturated solidus as determined by Huang and Wyllie (1973) for a synthetic granite + 30 wt% H_2O, nor with the complete breakdown of phengite or biotite. As mentioned earlier, we consider that about 0.4 wt% H_2O was set free as a fluid from the starting material at high pressures just below the solidus. In such a phase, the activity of water should be reduced by (1) the presence of other fluid components such as CO_2 and N_2 (the air enclosed in the capsule), (2) dissolved elements such as Si and K (Schmidt et al., 2004), (3) other minor or trace elements present in the natural bulk composition (e.g. Cs, Rb, Ba, Sr, B, Cl). As a result, the solidus may correspond to a fluid-present melting reaction with a reduced activity of H_2O in the fluid-phase (reaction 1). An important point is to determine whether these considerations apply to natural rocks. Different generations of primary CO_2- or H_2O-rich fluid inclusions are reported in various minerals from the UHP Dabie Shan metamorphic terranes (Xiao et al., 2000). In the Alps, Philippot et al. (1995) report several generations of fluid-inclusions depending on the host mineral and rock type: a low salinity H_2O-CO_2 fluid, CO_2-rich fluids coexisting with brines, and a low-salinity aqueous phase. This is evidence for a limited fluid mobility, a short range equilibration and a locally reduced activity of H_2O in the fluid-phase. These observations support the presence of a fluid-phase during UHP peak

metamorphism and indicate that fluid-present melting with a reduced activity of H_2O in the fluid phase may take place in eclogite facies rocks (Schreyer et al., 1987; Philippot, 1993; Sharp et al., 1993). As already stressed by Vielzeuf and Schmidt (2001), partial melting involving phengite will proceed immediately above the solidus. In many cases, reactions such as Ms+Qtz = Kfs+Als+melt or Phe+Cpx+Cs = Grt+Ky+melt do not mark the beginning of melting of Ms+Qtz or Phe+Cpx+Cs but rather the upper stability limit of these assemblages. For many bulk compositions, these 'univariant' reactions do not need to be crossed for phengite melting to proceed. According to our results, temperatures of about 800°C are sufficient to promote a low but significant melt fraction in metagreywacke compositions. Contrary to what is commonly stated (Patiño Douce and McCarthy, 1998; Labrousse et al. 2002) the influx of H_2O-rich fluids is not required for the partial melting of the subducted continental crust.

There is experimental evidence that solution critical end-points on solidi may be reached for some hydrous felsic rocks within the pressure range of this study. In this case, the fluid-saturated solidus terminates at the critical curve (but not the fluid-absent solidus). This would modify our interpretations in terms of deep fluid or melt phases, but the general geological relationships would remain unchanged. Therefore, we neglect discussion of possible critical phenomena until more specific data are available. Furthermore, previous experiments indicate that the solution critical curve is located at about 6 GPa for this metagreywacke composition (e.g. Schmidt et al., 2004)

Decompression melting and zigzag shape of isotects

The presence of melt on the low pressure side of reaction (3) characterized by a relatively small dP/dT slope is a fact of major importance. It implies a sudden increase in the proportion of melt in felsic rocks at about 2.3 GPa during decompression if sufficiently high temperatures are reached during the thermobaric history. In Fig. 6, isotects (lines of constant proportion of melt) have been reported on the basis of our experimental results. Low pressure isotects are modified from Montel and Vielzeuf (1997). Fig. 6 shows that, as to be expected but rarely demonstrated, both the spacing and the slope of the isotects change as a function of P and T, and depend on the melting reaction involved. Note that major perturbations occur in the vicinity of reactions (3) and (5). Thus, the succession of melting reactions is responsible for the zigzag shape of the isotects. Along a typical P-T path for UHP metamorphic rocks as shown in Fig. 6, the proportion of melt is expected to increase from the solidus up to the

maximum temperature reached during the prograde path. Upon decompression, the proportion of melt is expected to remain constant or to slowly decrease until 2.3 GPa. There, a significant additional proportion of melt (10 to 15%) will form upon the breakdown of clinopyroxene and phengite. Below 2.3 GPa, the proportion of melt should decrease progressively with pressure until the solidus is reached, melt and garnet reacting to form additional biotite and plagioclase.

Since the melt phase may escape or will recrystallize, melting stages are difficult to record and recognize in rocks through the melt phase itself. On the contrary, the changes in melt proportion are well recorded by garnet growth zoning.

Garnet Zoning

Garnet is present almost throughout the studied P-T domain and shows significant chemical changes as a function of both pressure and temperature. Considering the same P-T path as above, a general pattern for garnets present along this path can be proposed for greywacke compositions. Above the solidus, the proportion of garnet is not expected to grow significantly during the prograde path (Fig. 3). During the first stage of decompression at high pressure, the isothermal sections indicate that the modal proportion of garnet should decrease (Fig. 3), thus some limited resorption of garnet crystals should happen. This stage might be registered in the garnet by dissolution features at the surface of the crystals. At about 2.3 GPa, a new growth zone (corresponding to a 5-10 % increase of modal garnet) should form with a characteristic grossular-rich composition. It is important to note that Fig. 5 gives the chemical composition of homogeneous garnets in chemical equilibrium with other phases; it can only be used to approximate the composition of a garnet overgrowth resulting from reaction (3). For instance, before and after reaction (3) the bulk garnet composition should change from about Grs_{10} to Grs_{20}; (Figs. 5a, f, k). However, in nature, most of the almandine-rich core will not re-equilibrate due to slow diffusion rates (Ganguly et al., 1998) and as a consequence, the garnet overgrowth zone will have a grossular content much higher than Grs_{20} (the composition of the rim should be closer to the fractional garnet formed by reaction (3)). Finally, to lower pressures (below 2.3 GPa), garnet + melt are progressively breaking down to produce Bt+Pl. Once again, such stage might be registered in the garnet only by dissolution features at the surface of the crystals.

Summarizing, garnets formed during a burial/exhumation cycle should show the alternation of growth zones interrupted by dissolution surfaces. Diffusive homogenization

may superimpose upon the major growth features. One of the implications of this general pattern is that a grossular rich zone may not be representative of the highest pressures reached along the P-T path. In order to recognize grossular-rich zones indicative of metamorphic climax and those formed by partial melting during retrogression, the combination of major and trace element distributions may prove effective. Experimental studies indicate that phosphate minerals dissolve in peraluminous melts at high temperature (Pichavant et al., 1992; Montel, 1993). In the absence of phosphates, garnet and zircon could be the only phases preferentially partitioning Y and other HREE in the presence of peraluminous melts (Pyle and Spear, 2003). Bea et al. (1994) report the following values for garnet/granitic leucosome partition coefficients: D_Y=69, D_{Dy}=72, D_{Er}=348, D_{Yb}=331. A positive correlation between Ca and Y (and other HREE) could be indicative of the formation of a garnet overgrowth zone in equilibrium with a peraluminous melt possibly during decompression.

The prediction that the grossular content of garnet may increase during decompression is in disagreement with previous experiments carried out by Hermann and Green (2001) and Hermann (2002). In these experiments, the grossular content of garnet increases monotonously with pressure from 2 to 4.5 GPa (Hermann and Green, 2001, their Fig. 4). A reason of this apparent discrepancy is that the experiments of Hermann and Green were carried out in a synthetic KCMASH system not allowing the presence of sodic plagioclase at low pressure nor the presence of jadeite component in clinopyroxene at high pressure. Our data in a natural system involving Na show that the grossular content of garnet is strongly dependent on the nature and composition of the coexisting calcic phases (plagioclase at low pressure and clinopyroxene at high pressure), both closely linked to the Na component. Rather than contradicting the study of Hermann (2002), our data complement it towards a direct applicability to natural bulk compositions.

Evidences of decompression melting in UHP domains

In recent years, an increasing number of field, petrographic, mineralogical and geochemical studies pointed out the possibility of decompression melting in the evolution and exhumation of UHP terranes.

Diamondiferous rocks representing deeply subducted continental crust are observed in the ***Kokchetav Massif***, Kazakhstan (Sobolev and Shatsky, 1990; Dobretsov and Shatsky, 2004). The peak metamorphic conditions (4.5 GPa, 950°C) and the P-T path (Fig. 7a) are consistent with partial melting at some stage of the evolution (Shatsky et al., 1995; Hermann

Figure 7 – Application to UHP metamorphic domains. a: P-T path for the Kokchetav massif (Hermann et al., 2001; Dobretsov and Shatsky, 2004). The three shaded areas correspond to domains 2, 3 and 4 defined by Hermann et al. (2001) on the basis of mineral inclusions and trace element characteristics in zircons. b: P-T path for UHP rocks from the Moldefjord area (Nordøyane) in the northern part of the Western Gneiss Complex of Norway (Terry et al., 2000a). c: P-T path envelopes for different UHP areas in Eastern China: light grey: South Dabie Shan, dark grey Central Dabie Shan (compiled by Faure et al., 2003). The black arrow corresponds to a P-T path determined by Wang et al. (1993) in the Su-Lu area where UHP assemblages are overprinted by granulite facies metamorphism. d: P-T path for the Dora Maira UHP rocks (Schertl et al., 1991).

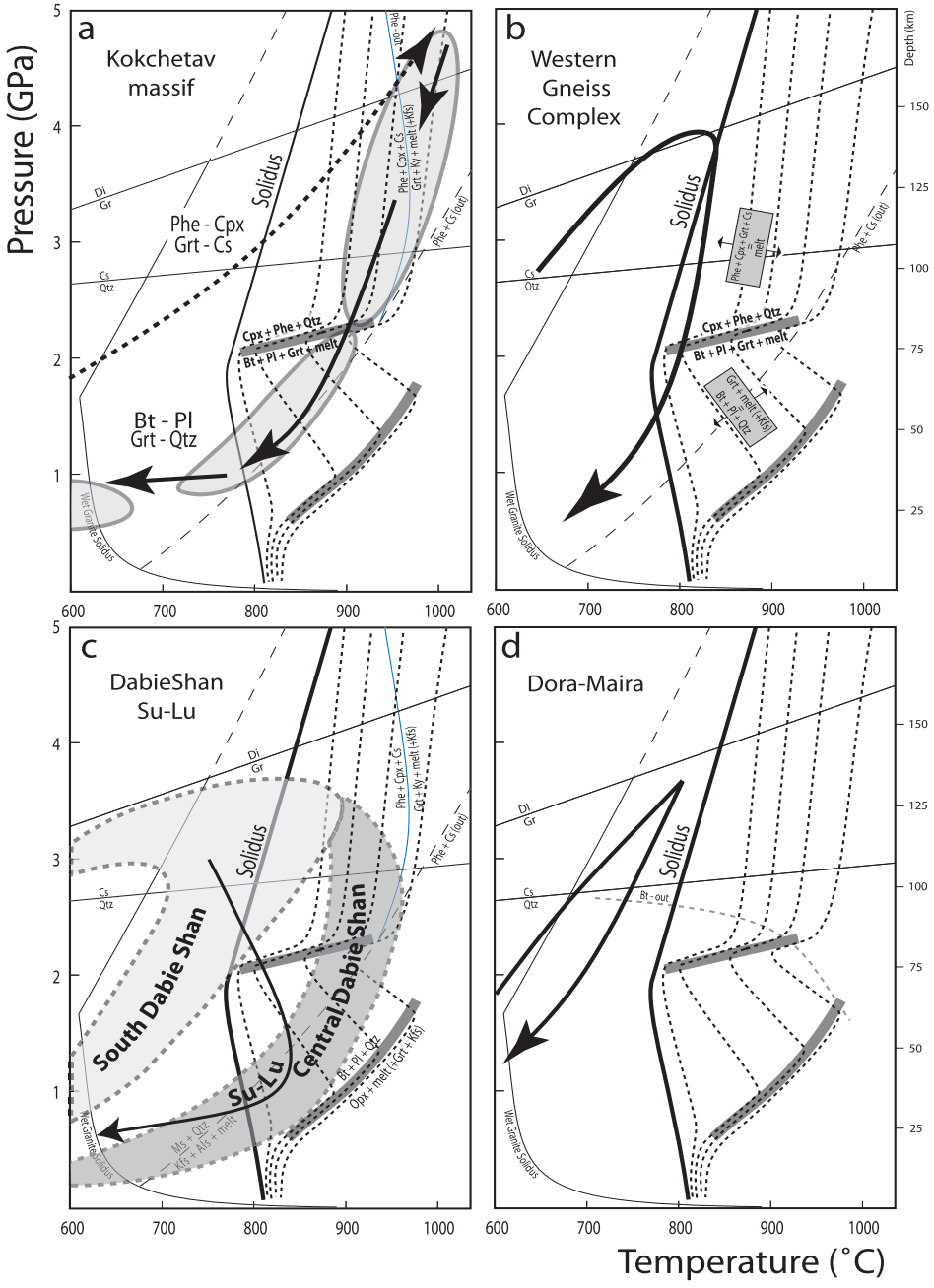


Figure 7

et al., 2001). This interpretation is consistent with the fact that diamond-bearing gneisses are characterized by some depletion in K, Na, Si and light rare earth elements (LREE) indicative of melt-depleted rock types (Shatsky et al., 1995; Shatsky et al., 1999; Dobretsov and Shatsky, 2004). Interestingly, diamondiferous rocks are associated with migmatites in the field, and age determinations indicate similar ages for both rock types (Shatsky et al., 1999; Borisova et al., 1995). Zircons from the diamondiferous gneisses have been investigated by Hermann et al. (2001). Four different zircon growth zones have been identified by their trace element contents and mineral inclusions. Domain 1 lacks evidence of UHP metamorphism, domain 2 contains diamond, coesite, omphacite and Ti-rich phengite indicating that this zircon zone grew under UHP conditions. Domain 3 is characterized by LP mineral inclusions such as biotite and plagioclase, which, together with garnet inclusions, are indicative of an upper amphibolite/granulite-facies overprint. According to these authors, the multi-stage zircon growth is best explained by growth from Zr-saturated partial melts present in the gneisses. The different zircon domains were dated by SHRIMP and provided similar ages within the resolution of the instrument indicating that decompression took place in less than 6 Ma. Our experimental results support these observations, these interpretations and the presence of a melt throughout the retrogression of these rocks at HP. They allow a tighter P-T location for the transition between domains 2 and 3 (2.3 +/- 0.2 GPa). Interestingly, garnet zoning in the gneisses is generally characterized by an increase in Ca content from core to rim (Shatsky et al., 1995; Hermann et al., 2001). Hermann et al. (2001) suggest that this feature is the result of the control of the grossular content of the garnet by the reaction An=Grs+Als+Qtz, and is indicative of a nearly isobaric cooling. Instead, our results suggest that reaction (3) is responsible for both the change from high pressure to low pressure assemblages and the enrichment in grossular content of the garnet towards the rim. This challenges the existence of a near isobaric cooling for these rocks at 1 GPa.

The ***Western Gneiss Complex (WGC),*** in Norway, is a classic area of exposure of crustal rocks metamorphosed into eclogite facies (Eskola, 1921; Krogh, 1977; Cuthbert et al., 2000). The discovery of coesite (Smith, 1984) and microdiamonds (Dobrzhinetskaya et al., 1995) established that this region (at least parts of it) attained UHP conditions during its geological history. From geothermobarometric studies on phengite-bearing eclogites, Cuthbert et al. (2000) proposed that pressures and temperatures progressively increased from 500°C and 1.6 GPa in the South (Sunnfjord) to >800°C and 3.2 GPa in the North (Moldefjord). Quantitative estimates of metamorphic conditions and a P-T path for the

Moldefjord area (Nordøyane) are provided by Terry et al. (2000a) and reported in Fig. 7b. This P-T path is consistent with the formation of melt during the exhumation of the UHP rocks. In addition, Terry et al. (2000b) showed electron microprobe maps of Ca in a garnet from a microdiamond bearing kyanite gneiss with a clear progressive Ca increase from core to rim. In this rock, the metamorphic assemblage is interpreted as retrograde relative to original UHP conditions. Such garnets contain abundant inclusions of kyanite, quartz, biotite and plagioclase (Terry et al., 2000b) but their precise location with respect to the chemical zoning of garnet is not mentioned.

Partial melting of UHP rocks seems to have been a feature overlooked in the WGC of Norway (Labrousse et al. 2002; Cuthbert and Carswell, 2004). However, since anatectic migmatites are the dominant country rock enclosing the Scandian HP and UHP units, it is important to distinguish the pre-Scandian proterozoic migmatites from those that may have formed during the Scandian collision/exhumation event, and from those that may have formed during the latest stages of evolution and relaxation of the orogen.

Recently, Labrousse et al. (2002) pointed out that the main gneissic unit lithologies in the UHP province of Western Norway displayed a 'modest but widespread' migmatization. According to them, partial melting would be part of the exhumation history and not a late feature. Considering that the P-T path they determined is located between the H_2O-saturated and the dehydration melting curves for crustal rocks, the authors consider that (1) low H_2O contents were representative of prograde and climax metamorphic conditions and (2) that water–rich fluid influx occurred during exhumation. We challenge the second part of these conclusions as we consider that the influx of fluids is not required to generate low but significant melt fractions (ca 10-30%) at temperatures of about 800-850 °C.

Cuthbert and Carswell (2004) consider that partial melting in the UHP rocks during decompression appears to be most intense in the northern WGC (including the Moldefjord area). There, porphyroclastic mylonites preserve evidence of granitic leucosomes with garnet and kyanite as restites. Garnet zoning and inclusion patterns are consistent with the breakdown of phengite during decompression. A systematic grossular increase towards the rim is observed in the garnets from this area (Carswell, *pers. comm.*). Our experiments are in agreement with both the occurrence of melting during decompression and the fact that only the garnet cores may have formed under UHP conditions.

The ***Dabie Shan - Sulu area*** in East-Central China is the largest UHP metamorphic terrane recognized so far. Coesite and microdiamonds have been observed as inclusions in

minerals from eclogites and the surrounding gneisses (Okay et al., 1989; Wang et al., 1989; Xu et al., 1992). Different geological units with diverse exhumation histories have been characterized in this complex metamorphic belt. Two separate P-T path envelopes for the South and Central Dabie Shan units have been compiled by Faure et al. (2003) and are reproduced in Fig. 7c. The major part of the P-T paths for the South Dabie Shan unit, where UHP parageneses are well preserved, do not intersect the solidus at 800 °C (Fig. 7c). On the other hand, the P-T paths of the Central Dabie Shan unit corresponding to a migmatitic dome without UHP relicts are well within the melting domain. However, even if this envelope is well characterized at low pressure, its upper part relies upon the assumption that the low pressure rocks experienced the HP or UHP event before retrogression (Faure et al., 2003). In the Su-Lu region, 500 km north-east of the Dabie Shan mountains, granulite facies metamorphism, superimposed upon UHP assemblages, has been reported (Wang et al., 1993; Nakamura and Hirajima, 2000; Yao et al., 2000). A P-T path representative of this region is reported in Fig. 7c; it indicates that melting conditions were reached during retrogression in this area. Some recent P-T paths reported in the literature for the South and North Dabie Shan regions (Xiao et al., 2002) point out very high temperatures at the peak of metamorphism or during retrogression (900 °C, 3 GPa for South Dabie Shan; 950 °C, 1 GPa for North Dabie Shan). To our knowledge, such temperatures would imply extensive melting of the continental crust (ca 50%) and the presence of characteristic UHT metamorphic parageneses not observed in the field. Even if the highest temperature estimates in this metamorphic belt need to be confirmed, it seems likely that some of the metamorphic units experienced temperatures in the range 800-850 °C near 2.5 GPa and thus underwent partial melting. Only a few studies discuss the possibility of partial melting during exhumation of the UHP terranes in the Dabie Shan area. Such studies (Zhong et al., 1999, 2001; Zhang et al., 2001) consider that the foliated garnet-bearing granites, commonly found in the UHP domains are the products of partial melting of the UHP units at an early stage of their retrogression and exhumation. Indeed, U-Pb zircon dating on two foliated garnet-bearing granites in the western Dabie Shan UHP metamorphic unit support this interpretation: zircons are concordant and indicate ages of 227 and 234 Ma within the accepted UHP peak metamorphic age interval (220-240 Ma). Since no coesite is found in the garnets of these foliated granites (but is observed in rare zircon cores), Zhang et al. (2001) consider that the foliated granites formed just after the UHP peak of metamorphism and that the magma emplacement age of 234 Ma gives the lowest limit of the UHP metamorphic event. Recently, Wallis et al. (2005) determined the age of strongly deformed Kfs-rich dikes in the northern part of the Su-Lu

terrane. The fact that the crystallization ages of the dikes overlap with the age of peak UHP metamorphic conditions is another indication of the presence of melt during metamorphism. Our data support the interpretation that partial melting may have occurred during retrogression in at least some Dabie Shan crustal units. Reaction (3) would locate the melting event at about 2.3 GPa and is consistent with the presence of garnet in the melt. Hermann (2002) concluded that isothermal decompression produced partial melting in the UHP rocks from China. However, he limited this possibility to the Su-Lu region and located the solidus at a significantly lower pressure (ca 1.2-1.4 GPa). Here, we conclude that partial melting initiated under UHP conditions and occurred not only in the Su-Lu region but also in some South Dabie Shan units.

The description of pyrope-coesite assemblages in the ***Dora Maira massif***, Western Alps, provided the first indication that the continental crust could be subducted to depths of at least 100 km (Chopin, 1984). A variety of mineralogical and petrological studies summarized in Chopin and Schertl (2000) present a P-T path that did not exceed 800 °C (Fig. 7d). Under such conditions, melting of the continental crust seems unlikely (Compagnoni and Rolfo, 2000). However, in the country rocks mainly composed of biotite-phengite gneisses, Schertl et al. (1991) noted the presence of quartzo-feldpathic veins of a “metatectic” character indicative of the beginning of melting at some stage during the metamorphic history of these rocks. An activity of H_2O slightly higher than the one in our experiments would move the solidus to lower temperature by a few tens of degrees and allow the solidus and the Dora Maira P-T path to intersect (Schreyer et al., 1987; Philippot, 1993; Sharp et al., 1993). In the biotite-phengite gneisses, Schertl et al. (1991) observed different types of garnet: some inclusions of garnet in plagioclase are rich in grossular (Grs_{85}) while garnets in the matrix are poorer (Grs_{52-44}). In addition, Chopin and Schertl (2000) and Nowlan et al. (2000, their Fig. 9) noted a systematic increase of grossular content in the outermost uncorroded rims of garnet. Our experimental study provides an explanation for these features which are consistent with the implication of reaction (3), i.e. melting during exhumation, or with a subsolidus equivalent of reaction (3) during retrogression.

Conclusion

The survey of the main UHP metamorphic regions indicates that partial melting may have played a role during the exhumation of these rocks. Indications of melting in the field are

more obvious in the Kokchetav Massif of Kazakhstan, the Western Gneiss Complex of Norway, and the Su-Lu region in China, less obvious in the South Dabie Shan area of China, and remain to be demonstrated in the Dora Maira UHP unit, Italy. The contrasting behaviour of felsic and mafic rocks during retrogression has already been underlined by Heinrich (1982). Here we would like to emphasize the contrasting behaviour of these two lithologies during prograde UHP metamorphism. Reversible vs irreversible mineral assemblage transformations rely in great part upon the preservation of the initial bulk composition, especially H_2O, during the metamorphic history. In this respect, hydrous minerals play a great part. Contrasting behaviour in felsic and mafic rocks are linked to the fact that phengite, a major hydrous phase in metapelites and metagreywacke, is stable to very high pressure (>8 GPa, Ono, 1998) while amphibole and zoisite, the major hydrous minerals in mafic compositions in eclogite facies cease to be stable at about 2.5 and 3.0 GPa, respectively, without being replaced by another hydrous mineral at near solidus conditions (Wyllie and Wolf, 1993; Vielzeuf and Schmidt, 2001 for a review). The consequence is that mafic rocks may lose their H_2O component during the prograde path to become anhydrous eclogites (+ free fluid) while metapelites and metagreywackes may not. The fate of H_2O released by the breakdown of amphibole and zoisite at high pressure (at 2.5 to 3.0 GPa) is not known (see Philippot, 1993 for a discussion) but part of it may be held responsible for an increased activity of H_2O in the fluid phase and the initiation of partial melting at relatively low temperature in felsic and also in mafic compositions. Such fluids could be an explanation for the trondhjemitic veins observed in eclogites throughout the northern WGC in Norway (Cuthbert and Carswell, 2004). The presence or absence of a hydrous mineral in the rock at peak metamorphic conditions and during exhumation has profound consequences on both the generation of melt and retrogression. The breakdown of phengite in metagreywackes during decompression allows a melting pulse at the eclogite/amphibolite facies transition and the crystallization of biotite and plagioclase, an assemblage typical of amphibolite facies conditions without influx of a fluid. On the contrary, only an ingress of H_2O in the system may allow the mafic dry eclogites to turn into amphibolite-facies assemblages. According to Heinrich (1982), this would be a major reason why eclogite facies mafic lenses are often found embedded in upper amphibolite facies felsic gneisses. The influx of H_2O-rich fluids is commonly invoked to generate partial melting in high pressure domains. Such a process cannot be ruled out; however we consider that a massive influx of H_2O is not very common as it would allow extensive melting and retrogression of all lithologies, including the mafic ones as H_2O-solidi for both rock types are remarkably close to each other. Thus, the comparison of

the behaviour of mafic and felsic lithologies with respect to retrogression and melting may be a good indicator of the fluid regime that prevailed during the exhumation.

A striking feature of the UHP felsic rocks that underwent retrogression is that garnet rims are commonly enriched in grossular. Such chemical heterogeneities and their subsequent relaxation by chemical diffusion are particularly useful to determine the duration of geological events, for instance the rate of exhumation (Perchuk et al., 1999). For such studies, it is important to understand the origin of the initial zoning to specify what is dated. In this study, we demonstrate that a high grossular content is not necessarily synonymous with highest pressure and that it can be representative of a very specific stage during retrogression.

Acknowledgements

This work is part of a PhD thesis prepared by E. Auzanneau at Université Blaise Pascal under the supervision of D.V. Experiments above 3.5 GPa were carried out in the CNRS-INSU multi-anvil national instrument at Clermont-Fd. This work has been supported by CNRS-INSU through grants DyETI 2001/021 and DyETI 2002 to D.V. We thank M. Veschambre, J-L. Devidal and F. Faure for assistance with the electron microprobe and the scanning electron microscope. J.M. Montel and R. Kryza participated in some experiments and provided some mineral analyses; they are gratefully acknowledged. We thank P. Luffi and P.J. Wyllie for some helpful comments of an early version of the manuscript.

References

Albarède F., Provost A. (1977) – Petrological and geochemical mass-balance equations : an algorithm for least-square fitting and general error analysis. Computers and Geosciences, 3, 2, 309-326.

Bea F., Pereira M.D., Stroh A. (1994) – Mineral/leucosome trace-element partitioning in a peraluminous migmatite. A laser ablation ICP-MS study. Chem. Geol. 117, 291-312.

Borisova E.Y., Bibikova E.V., Dobrzhinetskaya L.F., Makarov V.A. (1995) – Geochronological study of zircons from granite-gneiss from Kokchetav diamondiferous area. Dokl. Akad. Nauk. 343, 801-805 (in Russian).

Cawthorn R.G., Collerson K.D. (1974) – The recalculation of pyroxene end-member parameters and the estimation of ferrous and ferric iron content from electron microprobe analyses. Am. Mineral. 59, 1203-1208.

Chopin C. (1984) – Coesite and pure pyrope in high grade blueschists of the western Alps: a first record and some consequences. Contrib. Mineral. Petrol. 86, 107-118.

Chopin C., Schertl H-P. (2000) The UHP unit in the Dora-Maira Massif, Western Alps. In: Ultra-high pressure metamorphism and geodynamics in collision-type orogenic belts. W.G. Ernst and J.G. Liou Eds. Geological Society of America, International Lithosphere Program, contribution No. 344, 133-148.

Coleman R.G., Wang X. (1995) – Ultrahigh-pressure metamorphism. Cambridge University Press, Cambridge, 528 pp.

Compagnoni R., Rolfo F. (2000) – Characteristics of UHP pelites, gneisses, and other unusual rocks. In: Ultra-high pressure metamorphism and geodynamics in collision-type orogenic belts. W.G. Ernst and J.G. Liou Eds. Geological Society of America, International Lithosphere Program, contribution No. 344, 74-92.

Cuthbert S.J., Carswell D.A., Krogh-Ravna E.J., Wain A. (2000) - Eclogites and eclogites in the Western Gneiss Region, Norwegian Caledonides. Lithos 52, 165-195.

Cuthbert S.J., Carswell D.A., (2004) – Decompression melting of UHP rocks in the Western Gneiss Region of Norway. 32nd IGC Topical symposium T36, Firenze, Italy.

Dobretsov N.L., Shatsky V.S. (2004) – Exhumation of high-pressure rocks of the Kokchetav massif: facts and models. Lithos, 78, 307-318.

Dobrzhinetskaya L.F., Eide E.A., Larsen R.B., Sturt B.A., Trønnes R.G., Smith D.C., Taylor W.R., Posukhova T.V. (1995) – Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss Region, Norway. Geology, 23, 597-600.

Eggler D.H. (1973) – Principles of melting of hydrous phases in silicate melt. Carnegie Inst. Washington, Year Book 72, 491-495.

Eskola P. (1921) – On the eclogites of Norway. Skrifter Norske Videnskaps-Akademi Oslo. K1, I, 8, 118 pp.

Faure M., Lin W., Schärer U., Shu L., Sun Y., Arnaud N. (2003) – Continental subduction and exhumation of UHP rocks. Structural and geochronological insights from the Dabieshan (East China). Lithos, 70, 213-241.

Ganguly, J., Cheng, W., and Chakraborty, S., 1998, Cation diffusion in aluminosilicate garnets: experimental determination in pyrope-almandine diffusion couples: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 131, p. 171-180.

Godard G. (1988) – Petrology of some eclogites in the Hercynides: the eclogites from the southern Armorican Massif, France. In : Eclogites and eclogite-facies rocks. D.C. Smith, ed., Elsevier, Amsterdam, 451-510.

Heinrich C.A. (1982) – Kyanite-eclogite to amphibolite facies evolution of hydrous mafic and politic rocks, Adula nappe, Central Alps. Contrib. Mineral. Petrol. 81, 30-38.

Hemingway B.S., Bohlen S.R., Hankins W.B., Westrum E.F.J, Kuskov O.L. (1998) - Heat capacity and thermodynamic properties for coesite and jadeite, reexamination of the quartz-coesite equilibrium boundary. Am. Mineral. 83, 409-418.

Hermann J. (2002) – Experimental constraints on phase relations in subducted continental crust. Contrib. Mineral. Petrol. 143, 219-235.

Hermann J., Green D.H. (2001) – Experimental constraints on high pressure melting in subducted crust. Earth and Planetary Science Letters 188, 149-168.

Hermann J., Rubatto D., Korsakov A., Shatsky V.S. (2001) – Multiple zircon growth during fast exhumation of diamondiferous deeply subducted continental crust (Kokchetav Massif, Kazakhstan). Contrib. Mineral. Petrol. 141, 66-82.

Huang W.L., Wyllie, P.J. (1973) – Melting relations of muscovite-granite to 35 kbar as a model for fusion of metamorphosed subducted oceanic sediments. Contrib. Mineral. Petrol. 42, 1-14.

Kadik A.A., Frenkel M.Y. (1980) – Magma formation associated with decompression of crust and mantle rocks in the presence of volatile components. Geochemistry International, 17, 2, 77-101.

Kennedy C.S., Kennedy G.C. (1976) – The equilibrium boundary between graphite and diamond. J. Geophys. Res. 81, 2467-2470.

Krogh E.J. (1977) – Evidence of Precambrian continent-continent collision in western Norway. Nature, 267, 17-19.

Labrousse L., Jolivet L., Agard P., Hébert R., Andersen T.B. (2002) – Crustal-scale boudinage and migmatization of gneiss during their exhumation in the UHP province of Western Norway. Terra Nova, 14, 4, 263-270.

Montel J-M (1993) – A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. Chem. Geol. 110, 127-146.

Montel J-M., Vielzeuf D. (1997) - Partial melting of metagreywackes. Part II : Compositions of minerals and melts. Contrib. Mineral. Petrol. 128, 176-196.

Nakamura D., Hirajima T. (2000) – Granulite-facies overprinting of ultrahigh-pressure metamorphic rocks, northern Su-Lu region, eastern China. J. Petrol. 41, 563-582.

Nowlan E.U., Shertl H.-P, Schreyer W. 2000 – Garnet-omphacite-phengite thermobarometry og eclogites from the coesite-bearing unit of the southern Dora-Maira Massif, Western alps. Lithos, 52, 197-214.

Okay A.I., Xu S.T., Sengor A.M.C. (1989) – Coesite from the Dabie Shan eclogites central China. Eur. J. Mineral. 1, 595-598.

Ono S. (1998) – Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions: implications fro water transport in subduction zones. J. Geophys. Res. 103, 18253-18267.

Palmeri R., Ghiribelli B., Talarico F., Ricci C.A. (2003) – Ultra-high-pressure metamorphism in felsic rocks: the garnet-phengite gneisses and quartzites from the Lanterman Range, Antartica. Eur. J. Mineral. 15, 513-525.

Patiño Douce A.E., McCarthy T.C. (1998) – Melting of crustal rocks during continental collision and subduction. In: Hacker B.R., Liou J.G. (eds) When continents collide: geodynamics and geochemistry of ultrahigh-pressure rocks. Kluwer, Dordrecht, 27-55.

Patiño Douce A.E. (2005) – Vapor-absent melting of tonalite at 15-32 kbar. Journal of Petrology 46, 275-290.

Perchuk, A., Philippot, P., Erdmer, P., and Fialin, M., 1999, Rates of thermal equilibration at the onset of subduction deduced from diffusion modeling of eclogitic garnets, Yukon-Tanana terrane, Canada: Geology, v. 27, p. 531-534.

Pettijohn F.J. (1963) - Data of geochemistry, chap. S., chemical composition of sandstones - excluding carbonate and volcanic sands. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 440-S, 21 p.

Philippot P. (1993) – Fluid-melt-rock interaction in mafic eclogites and coesite-bearing metasediments: constraints on volatile recycling during subduction. Chem. Geol. 108, 93-112.

Philippot P., Chevallier P., Chopin C., Dubessy J. (1995) – Fluid composition and evolution in coesite-bearing rocks (Dora-Maira massif, Western Alps) : Implications for element recycling during subduction. Contrib. Mineral. Petrol. 121, 29-44.

Pichavant M., Montel J-M., Richard L.R. (1992) – Apatite solubility in peraluminous liquids – experimental data and an extension to the Harrison-Watson model. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 3855-3861.

Pyle J.M., Spear F.S. (2003) – Yttrium zoning in garnet: Coupling of major and accessory phases during metamorphic reactions. Am. Mineral. 88, 708.

Schertl H-P., Schreyer W., Chopin C. 1991. The pyrope-coesite rocks and their country rocks at Parigi, Dora Maira Massif, Western Alps: detailed petrography, mineral chemistry and PT-path. Contrib. Mineral. Petrol. 108, 1-21.

Schmidt, M.W., Vielzeuf D., Auzanneau E. (2004) – Melting and dissolution of subducting crust at high pressures: the key role of white mica. Earth and Planetary Science Letters. 228, 65-84.

Schreyer W., Massonne H.-J., Chopin C. (1987) – Continental crust subducted to mantle depths near 100 km : implications for magma and fluid genesis in collision zones. In: Mysen B. ed., Magmatic processes: physico-chemical principles: The Geochem. Soc., Spec. Publ. 1, 155-163.

Sharp Z.D., Essene E.J., Hunziker J.C. (1993) – Stable isotope geochemistry and phase equilibria of coesite-bearing whiteschists, Dora Maira massif, western Alps. Contrib. Mineral. Petrol., 114, 1-12.

Shatsky V.S., Jagoutz E., Sobolev N.V, Kozmenko O.A., Parkhomenko V.S., Troesch M. (1999) – Geochemistry and age of ultrahigh pressure metamorphic rocks from the Kokchetav Massif (Northern Kazakhstan). Contrib. Mineral. Petrol. 137, 185-205.

Shatsky V.S., Sobolev N.V., Varilov M.A. (1995) – Diamond bearing metamorphic rocks of the Kokchetav Massif (northern Kazakhstan). In : Coleman R.G., Wang X. (eds.), Ultrahigh-pressure metamorphism. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 427-455.

Smith D.C. (1984) – Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics. Nature, 310, 641-644.

Sobolev N.V., Shatsky V.S. (1990) – Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation. Nature 343, 742-746.

Storre B. (1972) - Dry melting of muscovite + quartz in the range Ps = 7 kb to Ps = 20 kb. Contrib. Mineral. Petrol. 37 : 87-89.

Susaki J., Akaogi M., Akimoto S., Shimura O. (1985) – Garnet-perovskite transformation in CaGeO3: in-situ X-ray measurements using synchrotron radiation. Geophys. Res. Lett. 12, 729-732.

Terry M.P., Robinson P., Krogh-Ravna E.J. (2000a) - Kyanite eclogite thermobarometry and evidence for thrusting of UHP over HP metamorphic rocks, Nordoyane, Western Gneiss Region, Norway. Am. Mineral. 85, 1637-1650.

Terry M.P., Robinson P., Hamilton M.A., Jercinovic M.J. (2000b) – Monazite geochronology of UHP and HP metamorphism, deformation, and exhumation, Nordoyane, Western Gneiss Region, Norway. Am. Mineral. 85, 1651-1664.

Verhoogen, J. (1954) – Petrological evidence on temperature distribution in the mantle of the Earth. Transactions – American Geophysical Union, 35, 1, 85-92.

Verhoogen J. (1973) – Possible temperatures in the oceanic upper mantle and the formation of magma. Geological Society of America Bulletin, 84, 2, 515-521.

Vielzeuf D, Clemens JD (1992) - The fluid-absent melting of phlogopite + quartz: Experiments and models. Am. Mineral. 77, 1206-1222

Vielzeuf D, Montel JM (1994) Partial melting of Al-metagreywackes. Part I : Fluid-absent experiments and phase relationships. Contrib. Mineral. Petrol. 117, 375-393

Vielzeuf D., Schmidt M. (2001) – Melting relations in hydrous systems revisited: application to metapelites, metagreywackes and metabasalts. Contrib. Mineral. Petrol. 141, 251-267.

Vielzeuf D., Cavallini M., Laporte D. (1994) - Experimental segregation of partial melts from pelites and greywackes. AGU Spring meeting may 23-27. EOS 75, 16, 360.

Wallis S., Tsuboi M., Suzuki K., Fanning M., Jiang L., Tanaka T. (2005) – Role of partial melting in the evolution of the Sulu (easter China) ultrahigh-pressure terrane. Geology, 33, 129-132.

Wang X., Liou J.G., Mao H.K. (1989) – Coesite-bearing eclogites from the Dabie Mountains, central China. Geology, 17, 1085-1088.

Wang Q.C., Ishiwatari A., Zhao Z., Hirajima T., Enami M., Zhai M., Li J., Cong B.L. (1993) – Coesite-bearing granulite retrograded from eclogite in Weihai, eastern China. Eur. J. Mineral. 5, 141-152.

Wyllie PJ, Wolf MB (1993) Amphibolite dehydration-melting: sorting out the solidus. In: Prichard HM, Alabaster T, Harris NBW, Neary CR (Eds), Magmatic Processes and Plate Tectonics, Geol Soc Spec Pub 76: 405-416.

Xiao Y., Hoefs J., van den Kerkhof A.M., Fiebig J., Zheng Y. (2000) – Fluid history of UHP metamorphism in Dabie Shan, China: a fluid inclusion and oxygen isotope study on the coesite-bearing eclogite from Bixiling. Contrib. Mineral. Petrol. 139, 1-16.

Xiao Y., Hoefs J., van den Kerkhof A.M., Simon K., Fiebig J., Zheng Y.F (2002) – Fluid evolution during HP and UHP metamorphism in Dabie Shan, China: constraints from mineral chemistry, fluid inclusions and stable isotopes. J. Petrol. 43, 8, 1505-1527.

Xu S.T., Okay A.I., Ji S. (1992) – Diamond from the Dabie Shan metamorphic rocks and its implication for the tectonic setting. Science, 256, 80-82.

Yao Y., Ye K., Liu J., Cong B., Wang Q. (2000) – A transitional eclogite- to high pressure granulite-facies overprint on coesite-eclogite at Taohang in the Sulu ultrahigh-pressure terrane, Eastern China. Lithos, 52, 109-120.

Zen E-An (1986) - Aluminum enrichment in silicate melts by fractional crystallization; some mineralogic and petrographic constraints. Journal of Petrology 27, 1095-1117.

Zhang J., Li B., Utsumi W., Liebermann R.C. (1996) – In-situ X-ray observation of the coesite-stishovite transition: reversed phase boundary and kinetics. Phys. Chem. Minerals, 23, 1-10.

Zhang H., Zhong Z., Gao S., Zhang B., Li H. (2001) – U-Pb zircon age of the foliated garnet-bearing granites in western Dabie Mountains, Central China. Chinese Science Bull., 46, 19, 1657-1660.

Zhang Z., Xu Z., Xu H. (2000) - Petrology of ultrahigh-pressure eclogites from the ZK703 drillhole in the Donghai, eastern China. Lithos 52, 1-4, 35-50

Zhong Z., Zhang H., Suo S., You Z. (1999) – Partial melting processes during exhumation of ultrahigh-pressure metamorphic rocks in Dabieshan, China. Journal of China University of Geosciences, 10, 3, 194-199.

Zhong Z., Suo S., You Z., Zhang H., Zhou H. (2001) – Major constituents of the Dabie collisional orogenic belt and partial melting in the ultrahigh-pressure unit. International Geology Review, 43, 226-236.

VIII. Conclusion

Les données expérimentales obtenues dans un large intervalle de pression et de température ont permis d'établir les relations de phases pour les métasédiments (métagrauwackes et métapélites) subduits à ultra-haute pression puis exhumés. Les résultats et les interprétations soulignent le rôle prépondérant des micas dans les processus de fusion partielle lors de l'exhumation et l'importance de la transition entre les faciès des éclogites et des amphibolites. Ils permettent ainsi d'établir une relation entre métamorphisme de ultra-haute pression, exhumation, rétromorphose et fusion partielle.

Dans les conditions du métamorphisme de UHP (P > 2,8 à 5,0 GPa) et pour des températures comprises entre 800 et 900°C, l'assemblage minéralogique phengite + omphacite + grenat + coésite ± disthène est stable. Contrairement aux roches basiques non potassiques, les métapélites et les métagrauwackes conservent leur composant H_2O car la phengite demeure stable à UHP. La présence d'un minéral hydraté au moment du pic de pression et durant l'exhumation a d'importantes conséquences sur la fusion partielle et la rétromorphose. Dans les métagrauwackes, si le solidus est franchi (T > 800°C), la diminution de la pression lors de l'exhumation entraîne la déstabilisation de la phengite et une augmentation du taux de fusion. La transition entre les faciès des éclogites et des amphibolites (P ≈ 2,3 GPa) entraîne elle aussi une augmentation du taux de fusion qui favorise la recristallisation de la roche et le développement d'une paragenèse de plus basse pression. Contrairement aux roches basiques, l'apport de fluide n'est pas indispensable à la rétromorphose des roches acides (Heinrich, 1982). La fusion partielle sans fluide lors de l'exhumation est probable pour les métapélites (Hermann, 2002) et les métagrauwackes. L'examen des principales unités métamorphiques de UHP confirme le rôle de la fusion partielle lors de l'exhumation de ces terrains.

Notre étude expérimentale apporte des données sur les conditions de stabilité des phases et les variations de composition des minéraux en fonction des conditions de cristallisation. Ces informations représentent des contraintes permettant de déterminer les pressions de cristallisation des échantillons naturels. Pour le métagrauwacke CEVP, l'assemblage minéralogique phengite + clinopyroxène + grenat + quartz/coésite est stable à des pressions supérieures à 2,3 GPa, alors que l'assemblage biotite + plagioclase + grenat + quartz est stable à des pressions comprises entre 0,5 et 2,0 GPa. L'intervalle de pression dans lequel coexistent les phases de basse et de haute pression est restreint. Pour des températures comprises entre 800 et 900°C, la transition entre les faciès des éclogites et des amphibolites se localise vers 2,3 $\pm$ 0,2 GPa.

Le grenat est l'une des phases les plus intéressantes car il est le témoin de la transition entre assemblages de basse pression et de haute pression. La caractéristique la plus remarquable est l'évolution de la fraction molaire de grossulaire avec la pression et plus précisément son augmentation soudaine entre 2,4 et 2,3 GPa, lors de la transition entre le faciès des éclogites (assemblages à clinopyroxène) et le faciès des amphibolites (assemblages à plagioclase). Ces données expérimentales expliquent aussi la présence de bordures enrichies en grossulaire dans les roches crustales de UHP rétromorphosées dans le faciès des amphibolites. Elles démontrent que les zones les plus riches en grossulaire dans les grenats ne sont pas nécessairement liées au pic de pression. Les concentrations en titane et en sodium dans le grenat montrent des évolutions remarquables avec la pression. Ces variations signifient que ces éléments sont des indicateurs des conditions de cristallisation. Cependant, les modalités d'utilisation de ces indicateurs restent à définir. La phengite et le clinopyroxène sont deux autres phases communes dans les roches crustales de UHP. Pour les deux échantillons de départ, des variations de composition avec la pression ont été notées. Dans le cas des clinopyroxènes, contrairement à ce qui était attendu, la concentration en potassium et la fraction molaire de Ca-Eskolaite n'augmentent pas avec la pression. Cependant, la teneur en Ca-Eskolaite augmente avec la température et pourrait permettre d'estimer la température de cristallisation des roches de UHP. L'appauvrissement régulier en titane dans les phengites avec l'augmentation de la pression démontre que la teneur en titane dans les phengites naturelles pourrait être utilisée comme géobaromètre pour les roches saturées en titane (rutile présent). L'analyse systématique du titane et du sodium dans les grenats et dans les phengites d'échantillons naturels de UHP est désormais nécessaire pour confirmer ces nouveaux potentiels géobarométriques.

Références bibliographiques

Abrecht, J. & Hewitt, D. A., 1988. Experimental evidence on the substitution of Ti in biotite. *American Mineralogist*, 73, 1275-1284.

Ague, J. J., 1991. Evidence for major mass transfer and volume strain during regional metamorphism of pelites. *Geology*, 19, 855-858.

Albarède, F. & Provost, A., 1977. Petrologic and geochemical mass-balance equations: an algorithm for least-square fitting and general error analysis. *Computers and geosciences*, 3, 309-326.

Ancey, M., Bastenaire, F. & Tixier, R., 1978. Application des méthodes statistiques en microanalyse. In: *Microanalyse, microscopie électronique à balayage* (eds Maurice, F., Meny, L. & Tixier, R.), pp. 323-347, Les éditions du physicien, Orsay.

Bailey, S. W., 1984. Crystal chemistry of the true micas. In: *Micas* (ed Bailey, S. W.) *Reviews in Mineralogy*, pp. 13-60, Mineralogical Society of America, Washington, DC, United States.

Bea, F., Pereira, M. D. & Stroh, A., 1994. Mineral/leucosome trace-element partitioning in a peraluminous migmatite. A laser ablation ICP-MS study. *Chemical Geology*, 117, 291-312.

Berman, R.-G., 1988. Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na_2O - K_2O - CaO - MgO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 -TiO_2 - H_2O - CO_2. *Journal of Petrology*, 29, 445-522.

Bhattacharya, A. & Sen, S. K., 1986. Granulite metamorphism, fluid buffering, and dehydration melting in the Madras charnockites and metapelites. *Journal of Petrology*, 27, 119-1141.

Biino, G. G. & Compagnoni, R., 1992. Very-high pressure metamorphism of the Brossasco coronite metagranite, southern Dora Maira Massif, Western Alps. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 72, 347-363.

Bishop, F. C., Smith, J. V. & Dawson, J. B., 1976. Na, P, Ti and coordination of Si in garnet from peridotite and eclogite xenoliths. *Nature*, 260, 696-697.

Bishop, F. C., Smith, J. V. & Dawson, J. B., 1978. Na, K, P and Ti in garnet, pyroxene and olivine from perodotite and eclogite xenoliths from African kimberlites. *Lithos*, 11, 155-173.

Bohlen, S. R., Boettcher, A. L., Wall, V. J. & Clemens, J. D., 1983. Stability of phlogopite-quartz and sanidine-quartz; a model for melting in the lower crust. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 83, 270-277.

Bohlen, S. R., Montana, A. & Kerrick, D. M., 1991. Precise determinations of the equilibria kyanite <--> sillimanite and kyanite <--> andalusite and a revised triple point for Al_2SiO_5 polymorphs. *American Mineralogist*, 76, 677-680.

Bohlen, S. R., Peacor, D. R. & Essene, E. J., 1980. Crystal chemistry of a metamorphic biotite and its significance in water barometry. *American Mineralogist*, 65, 55-62.

Borisova, E. Y., Bibikova, E. V., Dobrzhinetskaya, L. F. & Makarov, V. A., 1995. Geochronological study of zircons from granite-gneiss from Kokchetav diamondiferous area. *Doklady Akad. Nauka SSSR*, 343, 801-805.

Brandelik, A. & Massonne, H.-J., 2004. PTGIBBS - an EXCEL™ Visual Basic program for computing and visualizing thermodynamic functions and equilibria of rock-forming minerals. *Computers and geosciences*, 30, 909-923.

Brigatti, M. F., Galli, E. & Poppi, L., 1991. Effect of Ti substitution in biotite-1M crystal chemistry. *American Mineralogist*, 76, 1174-1183.

Brown, G. & Norrish, K., 1952. Hydrous micas. *Mineralogical Magazine*, 29, 929-932.

Carswell, D. A., Wilson, R. N. & Zhai, M., 2000. Metamorphic evolution, mineral chemistry and thermobarometry of schists and orthogneisses hosting ultra-high pressure eclogites in the Dabieshan of central china. *Lithos*, 52, 121-155.

Cavallini, M., Vielzeuf, D. & Laporte, D., 1994. Composition of the first melts produced by partial melting of greywackes. In: *Vth Int Symp Exper Mineral Petrol Geochem*, pp. 11, Terra Abstracts suppl, London.

Cawthorn, R. G. & Collerson, K. D., 1974. The Recalculation of Pyroxene End-Member Parameters and the Estimation of Ferrous and Ferric Iron Content from Electron Microprobe Analyses. *American Mineralogist*, 59, 1203-1208.

Cesare, B., Cruciani, G. & Russo, U., 2003. Hydrogen deficiency in Ti-rich biotite from anatectic metapelites (El Joyazo, SE Spain); crystal-chemical aspects and implications for high-temperature petrogenesis. *American Mineralogist*, 88, 583-595.

Chakraborty, S. & Ganguly, J., 1991. Compositioinal zoning and cation diffusion in garnets. In: *Diffusion, atomic ordering, and mass transport; selected topics in geochemistry* (ed Ganguly, J.) *Advances in Physical Geochemistry*, pp. 120-175, Springer, New York, United States.

Chopin, C., 1984. Coesite and pure pyrope in high grade blueschists of the western Alps: a first record and some consequences. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 86, 107-118.

Chopin, C., 2003. Ultrahigh-pressure metamorphism : tracing continental crust into the mantel. *Earth and Planetary Science Letters*, 212, 1-14.

Chopin, C. & Schertl, H. P., 2000. The UHP unit in the Dora-Maira Massif, Western Alps. In: *Ultra-high pressure metamorphism and geodynamics in collision-type orogenic belts* (eds Ernst, W. G. & Liou, J. G.) *International Lithosphere Program*, pp. 133-148.

Chopin, C. & Sobolev, N. V., 1995. Principal mineralogic indicators of UHP in crustal rocks. In: *Ultrahigh pressure metamorphism* (eds Coleman, R. G. & Wang, X.), pp. 96-131.

Circone, S. & Navrotsky, A., 1992. Substitution of (super [6,4]) Al in phlogopite; high-temperature solution calorimetry, heat capacities, and thermodynamic properties of the phlogopite-eastonite join. *American Mineralogist*, 77, 1191-1205.

Coleman, R. G. & Wang, X., 1995. *Ultrahigh-pressure metamorphism*. Cambridge University Press, Cambridge.

Compagnoni, R. & Rolfo, F., 2000. Characteristics of UHP pelites, gneisses, and other unusual rocks. In: *Ultra-high pressure metamorphism and geodynamics in collision-type orogenic belts* (eds Ernst, W. G. & Liou, J. G.) *International Lithosphere Program*, pp. 74-92, Geological Society of America.

Condie, K. C., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust; contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104, 1-37.

Cruciani, G. & Zanazzi, P. F., 1994. Cation partitioning and substitution mechanisms in 1M phlogopite; a crystal chemical study. *American Mineralogist*, 79, 289-301.

Cuthbert, S. J. & Carswell, D. A., 2004. Decompression melting of UHP rocks in the Western Gneiss Region of Norway. In: *32nd IGC Topical symposium T36, Firenze, Italy*.

Cuthbert, S. J., Carswell, D. A., Krogh Ravna, E. J. & Wain, A., 2000. Eclogites and eclogites in the Western Gneiss Region, Norwegian Caledonides. *Lithos*, 52, 165-195.

Czamanske, G. K. & Wones, D. R., 1973. Oxidation During Magmatic Differentiation, Finnmarka Complex, Oslo Area, Norway; Part 2, The Mafic Silicates. *Journal of Petrology*, 14, 349-380.

Dahl, O., 1969. Irregular distribution of iron and magnesium among coexisting biotite and garnet. *Lithos*, 2, 311-322.

den Tex, E., Engels, J. & Vogel, D. E., 1972. A high-pressure intermediate-temperature facies series in the Precambrian at Cabo Ortegal (Northwest Spain). In: *24 th Int Geol Cong*.

Devine, J. D., Gardner, J. E., Brack, H. P., Layne, G. D. & Rutherford, M. J., 1995. Comparison of microanalytical methods for estimating H_2O contents of silicic volcanic glasses. *American Mineralogist*, 80, 319-328.

Dobretsov, N. L. & Shatsky, S., V, 2004. Exhumation of high-pressure rocks of the Kokchetav massif: facts and models. *Lithos*, 78, 307-318.

Dobrzhinetskaya, L. F., Eide, E. A., Larsen, R. B., Sturt, B. A., Trønnes, R. G., Smith, D. C., Taylor, W. R. & Posukhova, T. V., 1995. Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss Region, Norway. *Geology*, 23, 597-600.

Domanik, K. J. & Holloway, J. R., 1996. The stability and composition of phengitic muscovite and associated phases from 5.5 to 11 GPa; implications for deeply subducted sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 4133-4150.

Domanik, K. J. & Holloway, J. R., 2000. Experimental synthesis and phase relations of phengitic muscovite from 6.5 to 11 GPa in a calcareous metapelite from the Dabie Mountains, China. *Lithos*, 52, 51-77.

Dyar, M. D., 1988. Direct evidence of hydronium substitution in biotite. In: *Geological Society of America 1988 centennial celebration*, pp. 102, Geological Society of America, Denver, CO, United States.

Dyar, M. D., Colucci, M. T. & Guidotti, C. V., 1991. Forgotten major elements; hydrogen and oxygen variation in biotite from metapelites. *Geology*, 19, 1029-1032.

Dyar, M. D., Guidotti, C. V., Holdaway, M. J. & Colucci, M., 1993. Nonstoichiometric hydrogen contents in common rock-forming hydroxyl silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2913-2918.

Dyar, M. D., Lowe, E. W., Guidotti, C. V. & Delaney, J. S., 2002. Fe^{3+} and Fe^{2+} partitioning among silicates in metapelites; a synchrotron micro-XANES study. *American Mineralogist*, 87, 514-522.

Dymek, R. F., 1983. Titanium, aluminum and interlayer cation substitutions in biotite from high-grade gneisses, West Greenland. *American Mineralogist*, 68, 880-899.

Dymek, R. F. & Albee, A. L., 1977. Titanium and aluminum in biotite from high-grade Archaean gneisses, Langoe, West Greenland. In: *American Geophysical Union; spring annual meeting*, pp. 525, Eos, Transactions, Washington, D.C., United States.

Eggler, D. H., 1973. Principles of melting of hydrous phases in silicate melt. *Carnegie Inst. Washington*, Year Book, 72, 491-495.

Enami, M., Cong, B., Yoshida, T. & Kawabe, I., 1995. A mechamisn for Na incorporation in garnet : an example from garnet in orthogneiss from the Su-Lu terrane, eastern China. *American Mineralogist*, 80, 475-482.

Eskola, P., 1921. *On the eclogites of Norway*.

Eugster, H. P., Albee, A. L., Bence, A. E., Thompson, J. B. & Waldbaum, D. R., 1972. The two-phase region and excess mixing properties of paragonite-muscovite crystalline solutions. *Journal of Petrology*, 13, 147-179.

Eugster, H. P. & Wones, D. R., 1962. Stability relations of the ferruginous biotite, annite. *Journal of Petrology*, 3, 82-125.

Evans, B. W. & Guidotti, C. V., 1966. The sillimanite-potash feldspar isograd in western Maine, U.S.A. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 12, 25-62.

Faure, M., Lin, W., Schärer, U., Shu, L., Sun, Y. & Arnaud, N., 2003. Continental subduction and exhumation of UHP rocks. Structural and geochronological insights from the Dabieshan (East China). *Lithos*, 70, 213-241.

Forbes, W. C. & Flower, M. F. J., 1974. Phase relations of titan-phlogopite, $K_2Mg_4TiAl_2Si_6O_{20}(OH)_4$: a refractory phase in the upper mantle? *Earth and Planetary Science Letters*, 22, 60-66.

Fortier, S. M. & Giletti, B. J., 1991. Volume self-diffusion of oxygen in biotite, muscovite, and phlogopite micas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1319-1330.

Foster, M. D., 1960a. Layer charge relations in the dioctahedral and trioctahedral micas. *American Mineralogist*, 45, 383-398.

Foster, M. D., 1960b. Interpretation of the composition of trioctahedral micas. *U. S. Geological Survey Professional Paper*, 354-B, 11-49.

Fuhrman, M.-L. & Lindsley, D.-H., 1998. Ternary-feldspar modeling and thermometry. *American Mineralogist*, 73, 201-215.

Ganguly, J., Cheng, W. & Chakraborty, S., 1998. Cation diffusion in aluminosilicate garnets: experimental determination in pyrope-almandine diffusion couples. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131, 171-180.

Ganguly, J. & Kennedy, G. C., 1974. The Energetics of Natural Garnet Solid Solution; I, Mixing of the Aluminosilicate End-members. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 48, 137-148.

Gasparik, T., 1986. Experimental study of subsolidus phase relations and mixing properties of clinopyroxene in the silica-satured system CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2. *American Mineralogist*, 71, 686-693.

Ghent, E. D., 1976. Plagioclase-garnet-Al_2SiO_5 -quartz; a potential geobarometer-geothermometer. *American Mineralogist*, 61, 710-714.

Godard, G., 1988. Petrology of some eclogites in the Hercynides: the eclogites from the southern Armorican Massif, France. In: *Eclogites and eclogite-facies rocks* (ed Smith, D. C.), pp. 451-510, Elsevier, Amsterdam.

Goldman, D. S. & Albee, A. L., 1977. Correlation of Mg/ Fe partitioning between garnet and biotite with $^{18}O/\ ^{16}O$ partitioning between quartz and magnetite. *American Journal of Science*, 277, 750-767.

Green, T. H., 1981. Synthetic high-pressure micas compositionally intermediate between the dioctahedral and trioctahedral mica series. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 78, 452-458.

Guidotti, C. V., 1978. Compositional variation of muscovite in medium- to high-grade metapelites of northwestern Maine. *American Mineralogist*, 63 878-884.

Guidotti, C. V., 1984. Micas in metamorphic rocks. In: *Micas* (ed Bailey, S. W.) *Reviews in mineralogy and geochemistry*, pp. 357-467, Mineralogical society of america.

Guidotti, C. V., Cheney, J. T. & Guggenheim, S., 1977. Distribution of titanium between coexisting muscovite and biotite in pelitic schists from northwestern Maine. *American Mineralogist*, 62, 438-448.

Guidotti, C. V. & Dyar, M. D., 1991. Ferric iron in metamorphic biotite and its petrologic and crystallochemical implications. *American Mineralogist*, 76, 161-175.

Guidotti, C. V. & Sassi, F. P., 1998a. Petrogenetic significance of Na-K white mica mineralogy; recent advances for metamorphic rocks. *European Journal of Mineralogy*, 10, 815-854.

Guidotti, C. V. & Sassi, F. P., 1998b. Miscellaneous isomorphous substitutions in Na-K white micas : a review, with special emphasis to metamorphisc micas. *Rend. Fis. Acc. Lincei*, 9, 57-78.

Guidotti, C. V. & Sassi, F. P., 2002. Constraints on studies of metamorphic K-Na white micas. In: *Micas : crystal chemistry and metamorhpic petrology* (eds Mottana, A., Sassi, F. P., Thompson, J. B. & Guggenheim, S.) *Reviews in mineralogy and geochemistry*, pp. 413-448, Mineralogical society of america.

Guidotti, C. V., Yates, M. G., Dyar, M. D. & Taylor, M. E., 1994. Petrogenetic implications of the Fe^{3+} content of muscovite in pelitic schists. *American Mineralogist*, 79, 793-795.

Haar, L., Gallagher, J. S. & Kell, G. S., 1984. *NBS/ NRC Steam Tables: Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI*. Hemisphere Publishing Corporation, Washington.

Haggerty, S. E., Fung, A. T. & Burt, D. M., 1994. Apatite, phosphorus and titanium in eclogitic garnet from the upper mantel. *Geophysical Research Letters*, 21, 1699-1702.

Harlow, G. E., 1997. K in clinopyroxene at high pressure and temperature : an experimental study. *American Mineralogist*, 82, 259-269.

Heinrich, C. A., 1982. Kyanite-eclogite to amphibolite facies evolution of hydrous mafic and politic rocks, Adula nappe, Central Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 81, 30-38.

Hemingway, B. S., Bohlen, S. R., Hankins, W. B., Westrum, E. F. J. & Kuskov, O. L., 1998. Heat capacity and thermodynamic properties for coesite and jadeite, reexamination of the quartz-coesite equilibrium boundary. *American Mineralogist*, 83, 409-418.

Henry, D. J. & Guidotti, C. V., 2002. Titanium in biotite from metapelitic rocks; temperature effects, crystal-chemical controls, and petrologic applications. *American Mineralogist*, 87, 375-382.

Henry, D. J., Guidotti, C. V. & Thomson, J. A., 2005. The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: implications for geothermometry and Ti-substitution mecanisms. *American Mineralogist*, 90, 316-328.

Hermann, J., 2002. Experimental constrains on phase relations in subducted continental crust. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143, 219-235.

Hermann, J. & Green, D. H., 2001. Experimental constraints on high pressure melting in subducted crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 188, 149-168.

Hermann, J., Rubatto, D., Korsakov, A. & Shatsky, S., V, 2001. Multiple zircon growth during fast exhumation of diamondiferous, deeply subducted continental crust (Kokchetav Massif, Kazakhstan). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 141, 66-42.

Hervig, R. L. & Peacock, S. M., 1989. Water and trace elements in coexisting muscovite and biotite from metamorphic rocks. In: *American Geophysical Union*, pp. 490, Eos,Transactions.

Hodges, K. V. & Spear, F. S., 1982. Geothermometry, geobarometry and the Al_2SiO_5 triple point at Mt. Moosilauke, New Hampshire. *American Mineralogist*, 67, 1118-1134.

Hoinkes, G., 1986. Effect of grossular-content in garnet on the partitioning of Fe and Mg between garnet and biotite; an empirical investigation on staurolite-zone samples from the Austroalpine Schneeberg Complex. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92, 393-399.

Hoisch, T.-D., 1990. Empirical calibration of six geobarometers for the mineral assemblage quartz+muscovite+biotite+plagioclase+garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 104, 225-234.

Hoisch, T.-D., 1991. Equilibria within the mineral assemblage quartz+muscovite+biotite+garnet+plagioclase, and implications for the mixing properties of octahedrally-coordinated cations in muscovite and biotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108, 43-54.

Holdaway, M. J., 2000. Application of new experimental and garnet Margules data to the garnet-biotite geothermometer. *American Mineralogist*, 85, 881-892.

Holdaway, M. J., Dutrow, B. L. & Hinton, R. W., 1988. Devonian and Carboniferous metamorphism in west-central Maine; the muscovite-almandine geobarometer and the staurolite problem revisited. *American Mineralogist*, 73, 20-47.

Holdaway, M. J., Mukhopadhyay, B., Dyar, M. D., Guidotti, C. V. & Dutrow, B. L., 1997. Garnet-biotite geothermometry revised; new Margules parameters and a natural specimen data set from Maine. *American Mineralogist*, 82, 582-595.

Holland, T. J. B. & Powell, R., 1991. A compensated-Redlich-Kwong (CORK) equation for volumes and fugacities of CO_2 and H_2O in the range 1 bar to 50 kbar and 100 - 1600°C. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109, 265-273.

Holland, T. J. B. & Powell, R., 1996a. Thermodynamics of order-disorder in minerals; I, Symmetric formalism applied to minerals of fixed composition. *American Mineralogist*, 81, 1413-1424.

Holland, T. J. B. & Powell, R., 1996b. Thermodynamics of order-disorder in minerals; II, Symmetric formalism applied to solid solutions. *American Mineralogist*, 81, 1425-1437.

Holland, T. J. B. & Powell, R., 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, 16, 309-343.

Holloway, J. R. & Wood, B. J., 1988. *Simulating the Earth: experimental geochemistry*. Unwin Hyman, Boston, MA, (USA).

Holtz, F., Johannes, W., Tamic, N. & Behrens, H., 2001. Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust; a reevaluation and implications. *Lithos*, 56, 1-14.

Huang, W. L. & Wyllie, P. J., 1973. Melting relations of muscovite-granite to 35 kbar as a model for fusion of metamorphosed subducted oceanic sediments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 42, 1-14.

Indares, A. & Martignole, J., 1985. Biotite-garnet geothermometry in the granulite facies; the influence of Ti and Al in biotite. *The Canadian Mineralogist*, 23, 187-193.

Irifune, T., Ringwoog, A. E. & Hibberson, W. O., 1994. Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments : an experimental study. *Earth and Planetary Science Letters*, 126, 351-368.

Jowhar, T. N., 1999. BGT; a FORTRAN 77 computer program for biotite-garnet geothermometry. *Computers and Geosciences*, 25, 609-620.

Kadik, A. A. & Frenkel, M. Y., 1980. Magma formation associated with decompression of crust and mantle rocks in the presence of volatile components. *Geochemistry International*, 17, 77-101.

Katayama, I., Maruyama, S., Parkinson, C. D., Terada, K. & Yuji, S., 2001. Ion micro-probe U-Pb zircon geochronology of peak and regtrograde stages of ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan. *Earth and Planetary Science Letters*, 188, 185-198.

Katayama, I. & Nakashima, S., 2003. Hydroxyl in clinopyroxene from the deep subducted crust; evidence for H_2O transport into the mantle. *American Mineralogist*, 88, 229-234.

Katayama, I., Parkinson, C. D., Okamoto, K., Nakajima, Y. & Maruyama, S., 2000. Supersilicic clinopyroxene and silica exsolution in UHPM eclogite and pelitic gneiss from the Kokchetav Massif, Kazakhstan. *American Mineralogist*, 85, 1368-1374.

Kennedy, C. S. & Kennedy, G. C., 1976. The equilibrium boundary between graphite and diamond. *Journal of Geophysical Research, B, Solid Earth and Planets*, 81, 2467-2470.

Kennedy, G. C., Wasserburg, G. J., Heard, H. C. & Newton, R. C., 1962. The upper three-phase region in the system SiO_2 -H_2O. *American Journal of Science*, 260, 501-521.

Krogh Ravna, E. J., 1977. Evidence of Precambrian continent-continent collision in western Norway. *Nature*, 267, 17-19.

Krogh Ravna, E. J. & Terry, M. P., 2004. Geothermobarometry of UHP and HP eclogites and schists - an evaluation of equilibria among garnet-clinopyroxene-kyanite-phengite-coesite/quartz. *Journal of Metamorphic Geology*, 22, 579-592.

Labotka, T. C., 1983. Analysis of the compositional variations of biotite in pelitic hornfelses from northeastern Minnesota. *American Mineralogist*, 68, 900-914.

Labrousse, L., Jolivet, L., Agard, P., Hébert, R. & Andersen, T. B., 2002. Crustal-scale boudinage and migmatization of gneiss during their exhumation in the UHP province of Western Norway. *Terra Nova*, 14, 263-270.

Lesher, C. E. & Walker, D., 1988. Cumulate maturation and melt migration in a temperature gradient. *Journal of Geophysical Research, B, Solid Earth and Planets*, 93, 10,295-10,311.

Li, F., Zhu, J., Rao, B., Lai, M. & Jin, Z., 2000. Experiment study on crystallization kinetics of alkali feldspar under high T-P conditions. *Chinese Science Bulletin*, 45, 2096-2100.

Liou, J. G., Tsujimori, T., Zhang, R. Y., Katayama, I. & Maruyama, S., 2004. Global UHP metamorphism and continental subduction/collision : the himalayan model. *International Geology Review*, 46, 1-27.

Liou, J. G. & Zhang, R. Y., 2001. Lack of in-situ occurence of crustal diamonds in the Dabie-Sulu UHP terranes, east central China. In: *Geological Society of America, 2001 annual meeting*, pp. 428, Geological Society of America.

Liou, J. G., Zhang, R. Y., Ernst, W. G., Rumble, D. I. & Maruyama, S., 1998. High-pressure minerals from deeply subducted metamorphic rocks. In: *Ultra-high pressure mineralogy : physics and chemistry of the earth's deep interior* (ed Hemley, R. J.) *Reviews in Mineralogy*, pp. 33-96, Mineralogical Society of America, Washington.

Liu, F., Xu, Z., Katayama, I., Yang, J., Maruyama, S. & Liou, J. G., 2001. Mineral inclusions in zircons of para- and orthogneiss from pre-pilot drillhole CCSD-PP1, Chinese continental scientific Drilling project. *Lithos*, 59, 199-215.

Luth, R. W., 1997. Experimental study of the system phlogopite-dioside from 3.5 to 17 GPa. *American Mineralogist*, 82, 1198-1209.

Marignac, C., Leroy, J., Macaudiere, J., Pichavant, M. & Weisbrod, A., 1980. Evolution tectonométamorphique d'un ségment de l'orogène hercynien: les Cévennes médianes, Massif Central francais. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, 291, 605-608.

Massonne, H.-J., 2003. A comparison of the evolution of diamondiferous quartz-rich rocks from the Saxonian Erzgebirge and the Kokchetav Massif; are so-called diamondiferous gneisses magmatic rocks? *Earth and Planetary Science Letters*, 216, 347-364.

Massonne, H.-J., 1995. Experimental and petrogenetic study of UHPM. In: *Ultrahigh pressure metamorphism* (eds Coleman, R. G. & Wang, X.), pp. 33-95, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.

Massonne, H.-J., Grosch, U. & Willner, A., 1993. Geothermobarometrie mittels Ti-Gehalten in Kalihellglimmern. *Berichte der deutschen mineralogischen gesellschaft*, 5, 85.

Massonne, H.-J. & Schreyer, W., 1987. Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite and quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 96, 212-224.

Massonne, H.-J. & Schreyer, W., 1989. Stability field of the ultra-high pressure assemblage talc + phengite and two new phengite barometers. *European Journal of Mineralogy*, 1, 391-410.

Massonne, H.-J. & Szpurka, Z., 1997. Thermodynamic properties of white micas on the basis of high-pressure experiments in the systems K2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O and K2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O. *Lithos*, 41, 229-250.

McDade, P., Wood, B. J., van Westrenen, W., Brooker, R., Gudmundsson, G., Soulard, H., Najorka, J. & Blundy, J., 2002. Pressure corrections for a selection of piston-cylinder cell assemblies. *Mineralogical Magazine*, 66, 1021-1028.

Montel, J. M., 1993. A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. *Chemical Geology*, 110, 127-146.

Montel, J. M. & Vielzeuf, D., 1997. Partial melting of metagreywackes; Part II, Compositions of minerals and melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 128, 176-196.

Montel, J. M., Weber, C. & Pichavant, M., 1986. Biotite-sillimanite-spinel assemblages in high-grade metamorphic rocks: occurrences, chemographic analysis and thermobarometric interest. *Bulletin de Minéralogie*, 109, 555-573.

Mposkos, E. D. & Kostopoulos, D. K., 2001. Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope : a new ultrahigh-pressure metamorphic province established. *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 497-506.

Nair, R. & Chacko, T., 2002. Fluid-absent melting of high-grade semi-pelites; P-T constraints on orthopyroxene formation and implications for granulite genesis. *Journal of Petrology*, 43, 2121-2142.

Nakamura, D. & Hirajima, T., 2000. Granulite-facies overprinting of ultrahigh-pressure metamorphic rocks, northern Su-Lu region, eastern China. *Journal of Petrology*, 41, 563-582.

Nichols, G. T., Wyllie, P. J. & Stern, C. R., 1994. Subduction zone melting of pelagic sediments constrained by melting experiments. *Nature*, 371, 785-788.

Nowlan, E. U., Shertl, H. P. & Schreyer, W., 2000. Garnet-omphacite-phengite thermobarometry of eclogites from the coesite-bearing unit of the southern Dora-Maira Massif, Western alps. *Lithos*, 52, 197-214.

Okamoto, K. & Maruyama, S., 1998. Multi-anvil re-equilibration experiments of a Dabie Shan ultrahigh-pressure eclogite within the diamond-stability fields. *The Island Arc*, 7, 52-69.

Okay, A. I., Xu, S. T. & Sengor, A. M. C., 1989. Coesite from the Dabie Shan eclogites central China. *European Journal of Mineralogy*, 1, 595-598.

O'Neill, H. S. C., Rubie, D. C., Canil, D., Geiger, C. A., Ross II, C. R., Seifer, F. & Woodland, A. B., 1993. Ferric iron in the upper mantle and in transition zone assemblages: implications for relative oxygen fugacities in the mantle. In: *Evolution of the Earth and Planets* (eds Takahashi, E., Jeanloz, R. & Rubie, D. C.), pp. 73-88, IUGG.

Ono, S., 1998. Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions; implications for water transport in subduction zones. *Journal of Geophysical Research, B, Solid Earth and Planets*, 103, 18,253-18,267.

Palmeri, R., Ghiribelli, B., Talarico, F. & Ricci, C. A., 2003. Ultra-high-pressure metamorphism in felsic rocks: the garnet-phengite gneisses and quartzites from the Lanterman Range, Antartica. *European Journal of Mineralogy*, 15, 513-525.

Patiño Douce, A. E., 1993. Titanium substitution in biotite; an empirical model with applications to thermometry, O_2 and H_2O barometries, and consequences for biotite stability. *Chemical Geology*, 108, 133-162.

Patiño Douce, A. E., 2005. Vapor-absent melting of tonalite at 15-32 kbar. *Journal of Petrology*, 46, 275-290.

Patiño Douce, A. E. & Beard, J. S., 1994. H_2O loss from hydrous melts during fluid-absent piston cylinder experiments. *American Mineralogist*, 79, 585-588.

Patiño Douce, A. E. & Beard, J. S., 1995. Dehydration-melting of biotite gneiss and quartz amphibolite from 3 to 15 kbar. *Journal of Petrology*, 36, 707-738.

Patiño Douce, A. E. & Beard, J. S., 1996. Effects of P, f(O_2) and Mg/ Fe ratio on dehydration melting of model metagreywackes. *Journal of Petrology*, 37, 999-1024.

Patiño Douce, A. E., Johnston, A. D. & Rice, J. M., 1993. Octahedral excess mixing properties in biotite; a working model with applications to geobarometry and geothermometry. *American Mineralogist*, 78, 113-131.

Patiño Douce, A. E. & McCarthy, T. C., 1998. Melting of crustal rocks during continental collision and subduction. In: *When continents collide : geodynamics and geochemistry of ultrahigh-pressure rocks* (eds Hacker, B. R. & Liou, J. G.), pp. 27-55, Kluwer academic publishers, Dordrecht.

Perchuk, A., Philippot, P., Erdmer, P. & Fialin, M., 1999. Rates of thermal equilibration at the onset of subduction deduced from diffusion modeling of eclogitic garnets, Yukon-Tanana terrane, Canada. *Geology*, 27, 531-534.

Perchuk, L. L., Aranovich, L. Y., Podlesskii, K. K., Lavrant'eva, I. V., Gerasimov, V. Y., Fed-kin, V. V., Kitsul, V. I., Karsakov, L. P. & Berdnikov, N. V., 1985. Precambrian granulites of the Aldan shield, eastern Siberia, USSR. *Journal of Metamorphic Geology*, 3, 265-310.

Peterson, J. W. & Newton, R. C., 1990. Experimental biotite-quartz melting in the KMASH-CO_2 system and the role of CO_2 in the petrogenesis of granites and related rocks. *American Mineralogist*, 75, 1029-1042.

Pettijohn, F. J., 1963. Chemical composition of sandstones - excluding carbonate and volcanic sands. In: *Data of geochemistry, 6th edition* (ed Paper, U. S. G. S. P.), pp. 1-21.

Philippot, P., 1993. Fluid-melt-rock interaction in mafic eclogites and coesite-bearing metasediments: constraints on volatile recycling during subduction. *Chemical Geology*, 108, 93-112.

Philippot, P., Chevallier, P., Chopin, C. & Dubessy, J., 1995. Fluid composition and evolution in coesite-bearing rocks (Dora-Maira massif, Western Alps) : Implications for element recycling during subduction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 121, 29-44.

Pichavant, M., Montel, J. M. & Richard, L. R., 1992. Apatite solubility in peraluminous liquids - experimental data and an extension to the Harrison-Watson model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 3855-3861.

Pigage, L. C. & Greenwood, H. J., 1982. Internally consistent estimates of pressure and temperature; the staurolite problem. *American Journal of Science*, 282, 943-969.

Poli, S. & Schmidt, M. W., 1995. H_2O transport and release in subduction zones : experimental constraints on basaltic and andesitic systems. *Journal of Geophysical Research, B, Solid Earth and Planets*, 100, 22299-22314.

Powell, R. & Holland, T. J. B., 1993. On the formulation of simple mixing models for complex phases. *American Mineralogist*, 78, 1174-1180.

Powell, R. & Holland, T. J. B., 1999. Relating formulations of the thermodynamics of mineral solid solutions; activity modeling of pyroxenes, amphiboles, and micas. *American Mineralogist*, 84, 1-14.

Proyer, A., 2003. Metamorphism of pelites in NKFMASH - a new petrogenetic grid with implications for the preservation of high-pressure mineral assemblages during exhumation. *Journal of Metamorphic Geology*, 21, 493-509.

Puziewicz, J. & Johannes, W., 1990. Experimental study of a biotite-bearing granitic system under water-saturated and water-undersaturated conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 104, 397-406.

Pyle, J. M. & Spear, F. S., 2003. Yttrium zoning in garnet: Coupling of major and accessory phases during metamorphic reactions. *American Mineralogist*, 88, 708.

Rancourt, D. G., Christie, I. A. D., Royer, M., Kodama, H., Robert, J. L., Lalonde, A. E. & Murad, E., 1994. A VERIFIER - Determination of accurate $^{IV}Fe^{3+}$, $^{VI}Fe^{3+}$, and $^{VI}Fe^{2+}$ site populations in synthetic annite by Moessbauer spectroscopy. *American Mineralogist*, 79, 51-62.

Ratajeski, K. & Sisson, T. W., 1999. Loss of iron to gold capsules in rock-melting experiments. *American Mineralogist*, 84, 1521-1527.

Rebbert, C. R., Partin, E. & Hewitt, D. A., 1995. Synthetic biotite oxidation under hydrothermal conditions. *American Mineralogist*, 80, 345-354.

Reid, A. M., Brown, R. W., Dawson, J. B. & Whitfield, G. G., 1976. Garnet and pyroxene compositions in some diamaondiferous eclogites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 58, 203-220.

Ringwoog, A. E. & Lovering, J. F., 1970. Significance of pyroxene-ilmenite intergrowths among kimberlite xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters*, 7, 371-375.

Robert, J. L., 1976. Titanium solubility in synthetic phlogopite solid solutions. *Chemical Geology*, 17, 213-227.

Rutherford, M. J., 1973. The Phase Relations of Aluminous Iron Biotites in the System $KAlSi_3O_8$ - $KAlSiO_4$ - Al_2O_3 - Fe - O - H. *Journal of Petrology*, 14, 159-178.

Schertl, H. P., Schreyer, W. & Chopin, C., 1991. The pyrope-coesite rocks and their country rocks at Parigi, Dora Maira Massif, Western Alps: detailed petrography, mineral chemistry and PT-path. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108, 1-21.

Schmid, R., Wilke, M., Oberhaensli, R., Janssens, K., Falkenberg, G., Franz, L. & Gaab, A., 2003. Micro-XANES determination of ferric iron and its application in thermobarometry. *Lithos*, 70, 381-392.

Schmidt, M. W., 1996. Experimental constraints on recycling of potassium from subducted oceanic crust. *Science*, 272, 1927-1930.

Schmidt, M. W., Dugnani, M. & Artioli, G., 2001. Synthesis and characterization of white micas in the join muscovite-aluminoceladonite. *American Mineralogist*, 86, 555-565.

Schmidt, M. W. & Petitet, J. P., 1997. Les systèmes multi-enclumes. In: *Premier forum de la technologie des hautes pressions - chapitre 3*, pp. 49-69.

Schmidt, M. W. & Poli, S., 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth and Planetary Science Letters*, 163, 361-379.

Schmidt, M. W., Vielzeuf, D. & Auzanneau, E., 2004. Melting and dissolution of subducting crust at high pressures: the key role of white mica. *Earth and Planetary Science Letters*, 228, 65-84.

Schreyer, W., Massonne, H.-J. & Chopin, C., 1987. Continental crust subducted to mantle depths near 100 km : implications for magma and fluid genesis in collision zones. In: *Magmatic processes: physico-chemical principles* (ed B, M.), pp. 155-163., The Geochem. Soc., Spec. Publ.

Seifer, F., 1976. Stability of the assemblage cordierite+K feldspar+quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 57, 179-185.

Seifert, F., 1970. Low-temperature compatibility relations of cordierite in haplopelites of the system K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O. *Journal of Petrology*, 11, 73-99.

Sharp, Z. D., Essene, E. J. & Hunziker, J. C., 1993. Stable isotope geochemistry and phase equilibria of coesite-bearing whiteschists, Dora Maira massif, western Alps. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114,1-12.

Shatsky, S. V., Jagoutz, E., Sobolev, N. V., Kozmenko, O. A., Parkhomenko, V. S. & Troesch, M., 1999. Geochemistry and age of ultrahigh pressure metamorphic rocks from the Kokchetav Massif (Northern Kazakhstan). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 137, 185-205.

Shatsky, S. V., Sobolev, N. V. & Vavilov, M. A., 1995. Diamond bearing metamorphic rocks of the Kokchetav Massif (northern Kazakhstan). In: *Ultrahigh-pressure metamorphism* (eds Coleman, R. G. & Wang, X.), pp. 427-455, Cambridge Univ. Press, Cambridge.

Shaw, D. M., 1956. Major elements and general geochemistry, Part 3 of Geochemistry of pelitic rocks. *Geological Society of America Bulletin*, 67, 919-934.

Skjerlie, K. P. & Johnston, A. D., 1996. Vapour-absent melting from 10 to 20 kbar of crustal rocks that contain multiple hydrous phases; implications for anatexis in the deep to very deep continental crust and active continental margins. *Journal of Petrology*, 37, 661-691.

Smith, D. C., 1984. Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics. *Nature*, 310, 641-644.

Smyth, J. R., Bell, D. R. & Rossman, G. R., 1991. Incorporation of hydroxyl in upper-mantle clinopyroxenes. *Nature*, 351, 732-735.

Sobolev, N. V. & Lavrent'ev, J. G., 1971. Isomorphic sodium admixture in garnets formed at high pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 31, 1-12.

Sobolev, N. V. & Shatsky, S. V., 1990. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation. *Nature*, 343, 742-746.

Stalder, R., Ulmer, P., Thompson, A. B. & Günther, D., 2001. High pressure fluids in the system MgO-SiO_2-H_2O under upper mantle conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140, 607-618.

Stevens, G., Clemens, J. D. & Droop, G. T. R., 1997. Melt production during granulite-facies anatexis; experimental data from "primitive" metasedimentary protoliths. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 128, 352-370.

Storre, B., 1972. Dry melting of muscovite + quartz in the range Ps = 7 kb to Ps = 20 kb. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 37, 87-89.

Susaki, J., Akaogi, M., Akimoto, S. & Shimomura, O., 1985. Garnet-perovskite transformation in $CaGeO_3$: in-situ X-ray measurements using synchrotron radiation. *Geophysical Research Letters*, 12, 729-732.

Swanson, S. E., 1977. Relation of nucleation and crystal-growth rate to the development of granitic textures. *American Mineralogist*, 62, 966-978.

Terry, M. P., Robinson, P., Hamilton, M. A. & Jercinovic, M. J., 2000b. Monazite geochronology of UHP and HP metamorphism, deformation, and exhumation, Nordoyane, Western Gneiss Region, Norway. *American Mineralogist*, 85, 1651-1664.

Terry, M. P., Robinson, P. & Krogh Ravna, E. J., 2000a. Kyanite eclogite thermobarometry and evidence for thrusting of UHP over HP metamorphic rocks, Nordoyane, Western Gneiss Region, Norway. *American Mineralogist*, 85, 1637-1650.

Thompson, A. B., 1976. Mineral reactions in pelitic rocks; II, Calculation of some P-T-X(Fe-Mg) phase relations. *American Journal of Science*, 276, 425-454.

Thompson, R. N., 1975. Is upper-mantel phosphorus constained in sodic garnet? *Earth and Planetary Science Letters*, 26, 417-424.

Tracy, R. J., 1978. High grade metamorphic reactions and partial melting in pelitic schist, West-central Massachusetts. *American Journal of Science*, 278, 150-178.

Truckenbrodt, J. & Johannes, W., 1999. H_2O loss during piston-cylinder experiments. *American Mineralogist*, 84, 1333-1335.

Ulmer, P. & Trommsdorff, V., 1999. Phase relations of hydrous mantle subducting to 300 km. In: *Mantel petrology : field observations and high pressure experimentation. A tribute to Francis R. (Joe) Boyd. Geochemical Society. Special publication* (eds Fei, Y., Berthka, C. M. & Mysen, B.), pp. 259-281.

Vavilov, M. A., Sobolev, N. V. & Shatskiy, S., V, 1991. Micas in diamond-bearing rocks of northern Kazakhstan. *Doklady Akad. Nauka SSSR*, 319, 466-470.

Verhoogen, J., 1954. Petrological evidence on temperature distribution in the mantle of the Earth. *Transactions - American Geophysical Union*, 35, 85-92.

Verhoogen, J., 1973. Possible temperatures in the oceanic upper mantle and the formation of magma. *Geological Society of America Bulletin*, 84, 515-521.

Vielzeuf, D., Cavallini, M. & Laporte, D., 1994a. Experimental segregation of partial melts from the anatexis of pelites and greywackes. In: *Vth Int Symp Exper Mineral Petrol Geochem*, pp. 49, Terra Abstracts suppl, London.

Vielzeuf, D., Cavallini, M. & Laporte, D., 1994b. Experimental segregation of partial melts from pelites and greywackes. In: *AGU Spring meeting*, pp. 360, EOS.

Vielzeuf, D. & Clemens, J. D., 1992. The fluid-absent melting of phlogopite + quartz: experiments and models. *American Mineralogist*, 77, 1206-1222.

Vielzeuf, D. & Holloway, J. R., 1988. Experimental determination of the fluid-absent melting relations in the pelitic system: consequences for crustal differentiation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 98, 257-276.

Vielzeuf, D. & Montel, J. M., 1994. Partial melting of metagreywackes; Part 1, Fluid-absent experiments and phase relationships. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 117, 375-393.

Vielzeuf, D. & Schmidt, M. W., 2001. Melting relations in hydrous systems revisited: application to metapelites, metagreywackes and metabasalts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 141, 251-267.

Virgo, D. & Popp, R. K., 2000. Hydrogen deficiency in mantle-derived phlogopites. *American Mineralogist*, 85, 753-759.

Wallis, S., Tsuboi, M., Suzuki, K., Fanning, M., Jiang, L. & Tanaka, T., 2005. Role of partial melting in the evolution of the Sulu (easter China) ultrahigh-pressure terrane. *Geology*, 33, 129-132.

Wang, Q. C., Ishiwatari, A., Zhao, Z., Hirajima, T., Enami, M., Zhai, M., Li, J. & Cong, B. L., 1993. Coesite-bearing granulite retrograded from eclogite in Weihai, eastern China. *European Journal of Mineralogy*, 5, 141-152.

Wang, X., Liou, J. G. & Mao, H. K., 1989. Coesite-bearing eclogites from the Dabie Mountains, central China. *Geology*, 17, 1085-1088.

Waters, D. J. & Charnley, N. R., 2002. Local equilibrium in polymetamorphic gneiss and the titanium substitution in biotite. *American Mineralogist*, 87, 383-396.

Weber, C. & Barbey, P., 1986. The role of water, mixing processes and metamorphic fabric in the genesis of the Baume Migmatites (Ardeche, France). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92, 481-491.

Wei, C. & Powell, R., 2003. Phase relations in high-pressure metapelites in the system KFMASH (K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O) with application to natural rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145, 301-315.

White, R. W., Powell, R., Holland, T. J. B. & Worley, B. A., 2000. The effect of TiO_2 and Fe_2O_3 on metapelitic assemblages at greenschist and amphibolite facies conditions; mineral equilibria calculations in the system K_2O - FeO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2 - Fe_2O_3. *Journal of Metamorphic Geology*, 18, 497-511.

Wones, D. R., 1963. Physical properties of synthetic biotites on the join phlogopite-annite. *American Mineralogist*, 48, 1300-1321.

Wones, D. R. & Dodge, F. C. W., 1977. The stability of phlogopite in the presence of quartz and diopside. *NATO ASI Series. Series C: Mathematical and Physical Sciences*, 30, 229-247.

Wones, D. R. & Eugster, H. P., 1965. Stability of biotite; experiment, theory, and application. *American Mineralogist*, 50, 1228-1272.

Wood, B. J., 1976. The reaction phlogopite + quartz = enstatite + sanidine + H_2O. *Progress in Experimental Petrology*, 6, 17-19.

Wood, B. J. & Henderson, M. B., 1978. Compositions and unit-cell parameters of synthetic non-stoichiometric tschermakitic clinopyroxenes. *American Mineralogist*, 63, 66-72.

Wu, C.-M., Zhang, J. & Ren, L.-D., 2004. Empirical Garnet–Biotite–Plagioclase–Quartz (GBPQ) Geobarometry in Medium- to High-Grade Metapelites. *Journal of Petrology*, 45, 1907-1921.

Wyllie, P. J. & Wolf, M. B., 1993. Amphibolite dehydration-melting: sorting out the solidus. In: *Magmatic Processes and Plate Tectonics* (eds Prichard, H. M., Alabastern, T., Harris, N. B. W. & Neary, C. R.), pp. 405-416, Geol Soc Spec Pub.

Xiao, Y., Hoefs, J., van den Kerkhof, A. M., Fiebig, J. & Zheng, Y., 2000. Fluid history of UHP metamorphism in Dabie Shan, China: a fluid inclusion and oxygen isotope study on the coesite-bearing eclogite from Bixiling. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139, 1-16.

Xiao, Y., Hoefs, J., van den Kerkhof, A. M., Simon, K., Fiebig, J. & Zheng, Y. F., 2002. Fluid evolution during HP and UHP metamorphism in Dabie Shan, China : constraints from mineral chemistry, fluid inclusions and stable isotopes. *Journal of Petrology*, 43, 1505-1527.

Xu, S. T., Okay, A. I. & Ji, S., 1992. Diamond from the Dabie Shan metamorphic rocks and its implication for the tectonic setting. *Science*, 256, 80-82.

Yagi, T. & Akimoto, S., 1976. Direct determination of coesite-stishovite transition by in-situ X-ray measurements. *Tectonophysics*, 35, 259-270.

Yao, Y., Ye, K., Cong, B. & Wang, Q. C., 2000. A transitional eclogite- to high pressure granulite-facies overprint on coesite-eclogite at Taohang in the Sulu ultrahigh-pressure terrane, Eastern China. *Lithos*, 52, 109-120.

Zamora, D., 2000. Fusion partielle de la croûte océanique subductée : approche expérimentale et géochimique. *Unpub. PhD Thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.*

Zen, E. A., 1986. Aluminum enrichment in silicate melts by fractional crystallization; some mineralogic and petrographic constraints. *Journal of Petrology*, 27, 1095-1117.

Zhang, H., Zhong, Z., Gao, S., Zhang, B. & Li, H., 2001. U-Pb zircon age of the foliated garnet-bearing granites in western Dabie Mountains, Central China. *Chinese Science Bulletin*, 46, 1657-1660.

Zhang, J., Li, B., Utsumi, W. & Liebermann, R. C., 1996. In-situ X-ray observation of the coesite-stishovite transition: reversed phase boundary and kinetics. *Phys. Chem. Minerals*, 23, 1-10.

Zhang, Y., 1998. Mechanical and phase equilibria in inclusion-host systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 157, 209-222.

Zhang, Z., Xu, Z. & Xu, H., 2000. Petrology of ultrahigh-pressure eclogites from the ZK703 drillhole in the Donghai, eastern China. *Lithos*, 52, 35-50.

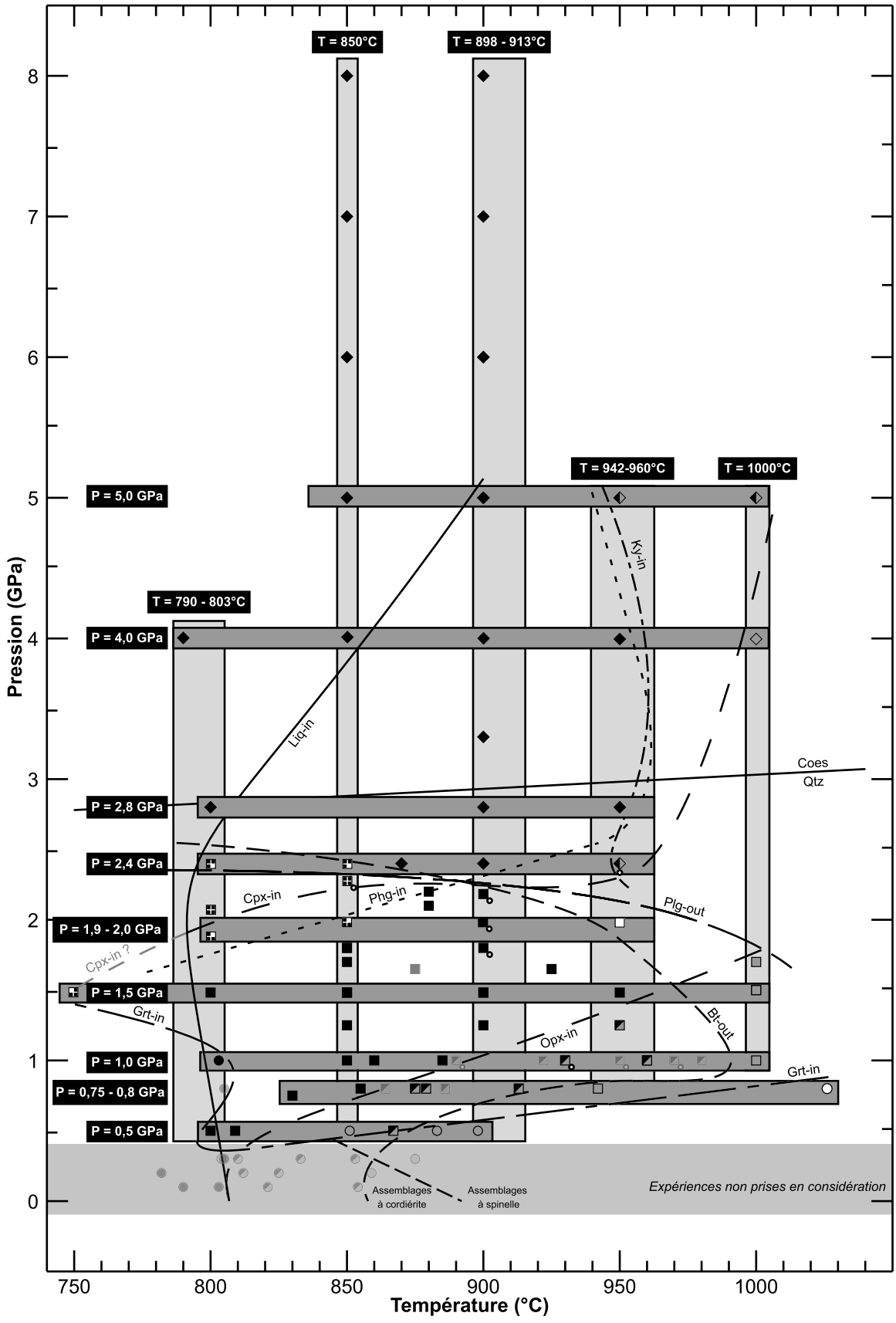
Zhong, Z., Suo, S., You, Z., Zhang, H. & Zhou, H., 2001. Major constituents of the Dabie collisional orogenic belt and partial melting in the ultrahigh-pressure unit. *International Geology Review*, 43, 226-236.

Zhong, Z., Zhang, H., Suo, S. & You, Z., 1999. Partial melting processes during exhumation of ultrahigh-pressure metamorphic rocks in Dabieshan, China. *Journal of China University of Geosciences*, 10, 194-199.

Annexes

1 Localisation des coupes dans l'espace T-P - échantillon CEVP 250
2 Bilans de masse - échantillon CEVP 251
3 Localisation des coupes dans l'espace T-P - échantillon CO 254
4 Bilans de masse - échantillon CO 255
5 Analyses et formules structurales des biotites - échantillon CEVP 256
6 Analyses et formules structurales des plagioclases - échantillon CEVP 258
7 Analyses et formules structurales des feldspaths potassiques - échantillon CEVP 260
8 Analyses et formules structurales des orthopyroxènes - échantillon CEVP 261
9 Analyses et formules structurales des phengites - échantillon CEVP 262
10 Analyses et formules structurales des clinopyroxènes - échantillon CEVP 264
11 Analyses et formules structurales des grenats - échantillon CEVP 266
12 Analyses des verres silicatés - échantillon CEVP 270
13 Analyses et formules structurales des biotites - échantillon CO 271
14 Analyses et formules structurales des plagioclases - échantillon CO 272
15 Analyses et formules structurales des phengites - échantillon CO 273
16 Analyses et formules structurales des clinopyroxènes - échantillon CO 274
17 Analyses et formules structurales des grenats - échantillon CO 275
18 Analyses des verres silicatés - échantillon CO 277
19 Analyses des phases accessoires - échantillon CEVP 278
20 Analyses des phases accessoires et du disthène - échantillon CO 279

Annexe 1 : Localisation des coupes dans l'espace T-P - échantillon CEVP



Annexe 2 : Bilans de masse - Echantillon CEVP.

Ref.	PC2-91-13	A117-C	A99	A117-B	A97	A117-A	PC1-91-19	A109-C	A115-C	A109-B	A118-A	A115-A	A104	A113-C	PC2-91-12	A114-C	A114-B	PC1-91-21	PCJRH-92-6	PC1-92-20	PC2-91-11	PC2-91-1	PC2-91-4	PC2-2003-3	PC-2002-26	PC2-91-9
P (GPa)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,75	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,25	1,25	1,25	1,50	1,50	1,50
T (°C)	800	809	851	867	883	898	830	855	875	879	913	942	1026	803	850	860	885	930	960	1000	850	900	950	750	800	850
liq. sil.	-	16,6	55,5	24,9	55,5	50,8	5,9	20,0	35,2	26,6	37,9	39,1	71,5	8,5	12,2	21,7	25,1	27,1	33,9	38,1	10,0	21,3	36,7	-	14,8	14,5
±	-	2,9	5,6	3,2	6,9	2,5	2,8	6,2	4,1	3,7	8,5	2,9	1,3	3,2	3,1	2,6	2,4	4,5	12,4	2,5	2,7	2,4	6,2	-	3,3	2,7
qtz/coes	37,0	32,0	16,4	26,3	15,7	14,6	36,9	30,0	26,2	28,6	22,9	23,3	16,5	33,8	35,5	31,4	29,6	30,1	26,1	25,9	35,2	31,3	26,4	37,5	34,4	33,7
±	0,8	1,3	2,3	1,9	2,6	2,3	1,1	2,4	2,1	1,8	3,8	1,1	1,2	1,1	1,3	1,1	1,0	2,0	4,8	1,1	1,1	1,0	2,7	0,8	1,3	1,1
pl	36,9	27,9	15,4	29,6	16,1	21,9	31,8	25,5	20,2	24,2	22,0	22,7	-	34,4	27,5	23,9	23,2	21,0	23,3	21,1	29,0	24,5	16,0	34,6	24,1	26,6
±	0,8	1,8	3,2	1,9	4,1	3,2	1,8	2,5	1,6	1,6	3,8	2,4	-	2,7	1,9	1,7	1,7	2,3	6,3	2,4	1,7	1,7	2,9	0,8	1,9	1,7
bt	23,3	18,0	-	11,2	-	-	18,7	16,6	5,1	10,0	-0,9	-	-	19,0	15,7	12,4	9,6	6,9	5,0	-	17,4	10,4	3,9	25,1	19,1	14,5
±	0,8	1,2	-	1,2	-	-	1,1	3,8	2,0	1,9	3,6	-	-	0,9	1,2	1,1	1,0	2,2	5,4	-	1,1	0,9	2,8	0,7	1,0	1,0
opx	-	-	9,3	4,9	9,7	10,8	-	-	3,1	2,2	8,9	7,4	8,6	-	-	-	-	-1,8	3,6	8,3	-	-	0,7	-	-	-
±	-	-	0,4	0,9	0,4	0,7	-	-	2,0	1,9	4,4	1,4	0,4	-	-	-	-	2,0	4,2	1,6	-	-	2,0	-	-	-
grt	2,1	3,8	-	0,0	-	-	5,9	3,5	8,2	7,1	7,1	4,9	-	-	8,4	10,0	11,8	15,9	5,5	3,8	7,7	11,9	15,5	2,2	7,2	10,1
±	0,7	1,6	-	0,0	-	-	0,8	2,5	1,9	1,7	2,9	1,9	-	-	1,0	0,9	1,0	1,3	2,1	2,5	0,8	10,4	1,5	0,8	0,8	0,8
phg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
cpx	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
mag	-	1,2	1,6	2,1	1,4	1,7	-	0,0	0,0	-	-	-	-	2,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	0,5	0,4	0,5	0,4	1,1	-	0,0	0,0	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti-mag	-	-	1,8	-	1,4	1,1	-	0,4	1,4	0,7	-	2,2	3,1	0,0	-	0,0	0,1	-	-	2,3	-	-	-	-	-	-
±	-	-	0,3	-	0,3	0,2	-	0,4	0,3	0,3	-	0,3	0,3	0,0	-	0,2	0,2	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-
hc	-	-	-	0,3	-	-1,1	-	-	-	-	-	-	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	0,9	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ged	-	-	-	-	-	-	-	3,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	4,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ilm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
st	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
rt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	0,3	-	-	-	0,2	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	0,1	-	-	-
ky	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
carb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
law	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Subst.		A117-B					PC2-2002-24	A115-C		A115-C	A115-C			PC2-2002-26	PC2-2002-24	PC2-2002-24	PC2-2000-25	PC2-2000-25			PC2-2002-24	PC2-2000-25	PC2-2003-1			PC2-2002-24

Subst. : composition du liquide silicaté utilisée pour le calcul du bilan de masse est une composition de substitution. La référence indiquée est celle de l'expérience source.

Annexe 2 (suite) : Bilans de masse - Echantillon CEVP.

Ref.	PC2-91-14	PC2-2002-24	PC-2000-25	PC-2002-23	PC-2002-28	PC2-91-5	PC2-2003-1	PC3-2003-7	PC2-91-10	PC2-91-8	PC3-2002-1	PC3-2002-4	PC3-2002-5	PC3-2001-13	PCJRH-91-2	PCJRH-92-5	PCJRH-92-4	PC3-2001-12	PC3-2000-6B	PC3-2000-11B	PC3-2000-9B	PC3-2001-7	PC3-2000-13B	PC3-2001-1	PC3-2000-5	PC3-2000-8
P (GPa)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,65	1,70	1,70	1,80	1,80	1,80	1,90	2,00	2,00	2,00	2,10	2,10	2,20	2,20	2,20	2,30	2,30	2,40	2,40
T (°C)	850	850	900	900	950	1000	1000	925	850	1000	850	850	900	800	850	900	950	800	880	880	900	900	850	850	800	850
liq. sil.	14,8	14,8	26,5	24,7	25,6	45,6	47,2	35,9	14,1	45,3	31,8	23,3	28,9	13,8	20,3	36,2	43,5	20,3	38,8	36,2	42,2	38,5	27,2	25,7	5,7	8,1
±	2,7	2,5	2,3	2,4	2,6	2,9	2,5	2,9	4	2,8	4	4,2	3,1	6,1	3,3	3,4	4,5	5,9	3,5	3,8	4,1	3,8	5,2	6,2	3,2	3,6
qtz/coes	34,1	33,9	30,0	30,1	29,1	23,5	22,5	27,4	34	23,2	29,2	31,6	29,9	34,6	33,1	28,6	24,8	31,3	28,1	28,8	27,0	27,8	30,5	30,0	37,3	34,4
±	1,1	1,1	1,0	1,0	1,1	1,3	1,3	1,2	1,4	1,2	1,4	1,4	1,2	2,3	1,2	1,2	1,4	2,2	1,2	1,2	1,3	1,2	1,7	2,0	1,3	1,4
pl	25,5	25,4	20,9	22,1	23,1	11,2	11,1	15,4	26,3	12,2	15,6	20,5	19,2	25,6	19,9	12,7	10,8	22,2	9,9	11,0	7,1	10,3	15,1	13,0	-	-
±	1,7	1,6	1,7	1,7	1,7	2,3	1,8	2	2,5	2,4	2,6	2,5	2,3	2,6	2,1	2,5	3,5	3,3	2,5	2,8	3,1	2,9	4,0	5,3	-	-
bt	14,8	15,9	8,5	8,7	7,2	-	-	4,1	15,1	-	8,1	11,2	6,8	18,0	12,7	4,8	-	17,3	6,4	7,1	5,0	5,7	9,9	4,7	-	-
±	1,0	1,0	0,8	0,8	1,0	-	-	0,9	1,3	-	1,2	1,5	0,8	1,2	0,8	1,0	-	1,7	0,9	0,9	0,8	0,7	2,1	3,5	-	-
opx	-	-	-	-	-	0,4	2,2	-	-	0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	1,0	1,1	-	-	1,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
grt	10,2	9,4	13,7	13,8	14,4	18,4	16,4	16,9	9,7	17	14,6	12,7	14,5	7,2	13,7	16,8	20,0	9,8	16,0	16,2	18,2	17,0	15,1	11,8	7,2	5,5
±	0,8	0,8	0,8	0,8	0,9	1,4	1,5	1	1	1,8	0,9	0,9	0,8	0,8	1,0	0,9	0,7	0,8	0,9	0,8	0,8	0,8	0,7	0,9	0,8	1,0
phg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-0,9	-	-	-		1,5	6,3	24,2	20,9
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	2,4	-	-	-		2,1	2,9	1,6	1,7
cpx	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,5	-	-	-		0,4	8,0	25,0	30,6
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-		2,4	3,1	1,5	2,0
mag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
Ti-mag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
hc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
ged	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
ilm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
st	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
rt	-	-	-	-	0,1	0,3	0,3	0,1	-	-	0,1	0,1	-	0,1	-	0,2	0,3	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1
±	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1	0,1	-	0,1	-	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ky	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
carb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
law	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	-	-
Subst.	PC2-2002-24		PC-2002-23			PC2-2003-1			PC3-2002-1	PC2-2003-1		PC3-2002-1	PCJRH-92-5	PC2-2002-26	PC3-2000-13B				PC3-2000-11B						PC3-2001-11	PC3-2001-11

Subst. : composition du liquide silicaté utilisée pour le calcul du bilan de masse est une composition de substitution. La référence indiquée est celle de l'expérience source.

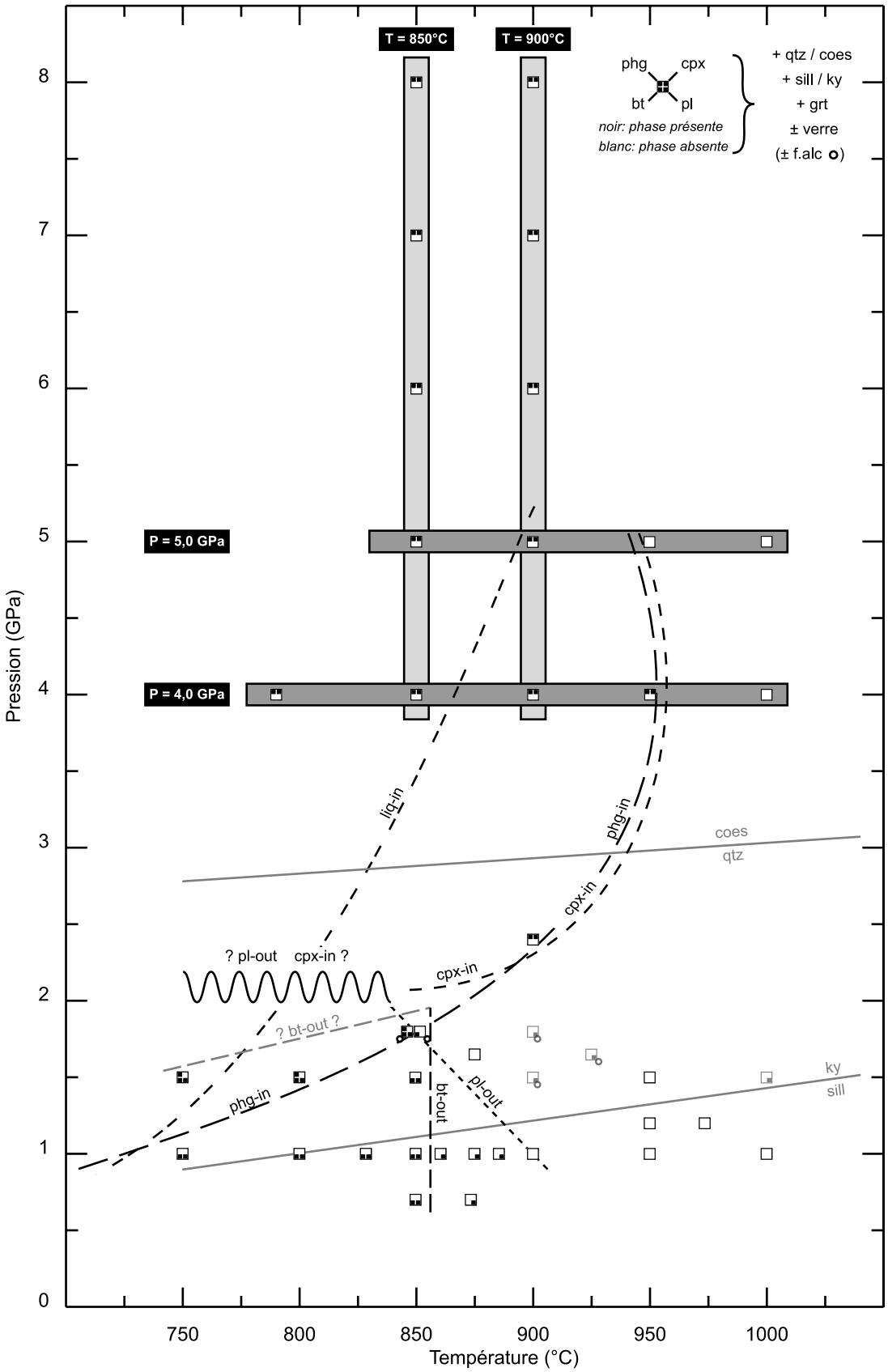
Annexe 2 (suite) : Bilans de masse - Echantillon CEVP.

Ref.	PC3-2001-16	PC3-2001-11	PC3-2000-10	PC3-2000-11	PC3-2000-7	PC3-2000-12	PC3-2000-3	PC3-2001-10	ME36	ME35	ME32	ME40	ME33	ME317	ME207	ME142	ME202	ME320	ME318	ME208	ME204	ME219	ME209	ME205	ME237	ME211
P (GPa)	2,40	2,40	2,40	2,40	2,80	2,80	2,80	3,30	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	6,00	6,00	6,00	7,00	7,00	8,00	8,00
T (°C)	850	870	900	950	800	900	950	900	790	850	900	950	1000	1000	850	900	900	950	1000	850	900	900	850	900	850	900
liq. sil.	11,2	27,0	34,3	45,7	-	25,5	35,5	11,9	-	-	20,7	21,1	59,0	55,7	-	10,3	9,0	31,3	40,3	-	-	-	-	-	-	-
±	3,4	2,6	2,6	2,1	-	3,0	2,4	3,9	-	-	3,9	4,5	5,4	4,0	-	2,9	4,6	1,0	1,6	-	-	-	-	-	-	-
qtz/coes	34,9	31,2	27,0	27,5	38,8	31,7	28,0	36,3	39,3	38,9	30,9	31,5	22,7	24,1	39,8	36,1	36,2	30,7	27,1	40,8	40,8	40,3	40,5	40,3	38,6	39,1
±	1,3	1,2	1,2	1,7	0,7	1,3	1,2	1,5	0,9	1,3	1,8	1,8	3,8	2,7	1,0	1,3	2,4	1,0	1,8	1,2	1,9	1,6	1,1	1,5	1,1	1,7
pl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
bt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
opx	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
grt	9,6	13,6	11,3	19,6	7,9	11,8	14,9	10,0	11,9	11,7	14,9	14,6	17,4	18,4	12,0	13,7	12,9	19,0	17,0	13,5	13,2	12,9	14,8	14,3	16,0	16,1
±	0,8	0,7	1,0	1,3	0,6	0,9	0,9	0,9	0,7	1,0	0,8	0,8	1,5	0,8	0,7	1,3	0,7	1,0	1,1	1,6	1,5	1,3	0,9	1,2	0,9	1,5
phg	20,5	12,3	9,4	-	25,6	12,7	7,3	17,3	21,3	21,3	10,0	11,4	-	-	21,7	15,0	15,9	-	-	21,1	20,7	20,9	21,0	20,5	21,6	20,9
±	1,6	1,3	1,4	-	0,7	1,4	1,1	1,6	0,7	1,1	2,3	2,3	-	-	0,8	1,8	3,0	-	-	1,0	1,4	1,3	0,9	1,2	0,9	1,4
cpx	23,4	15,7	17,8	5,3	26,9	17,7	14,1	23,8	26,5	27,1	23,5	21,5	-	-	25,4	24,2	25,2	17,9	14,8	23,1	23,8	24,6	22,4	23,6	22,7	22,8
±	1,6	1,3	1,7	2,6	0,9	1,6	1,5	1,9	0,9	1,5	0,9	1,2	-	-	1,0	0,8	1,4	1,0	3,6	1,5	1,8	1,6	1,0	1,4	0,9	1,5
mag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti-mag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ged	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ilm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
st	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
rt	0,0	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	-	0,1	0,2	0,2	0,1	0,0	-	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5
±	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ky	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	1,1	-	-	-	0,8	0,3	-	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6	1,0	-	-	-	0,5	1,0	-	-	-	-	-	-	-
carb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9	-	-	-	-	-	-
law	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	-

Subst.	PC3-2001-11	PC3-2001-11	PC3-2001-11	PC3-2001-11	PC3-2001-11	ME202

Subst. : composition du liquide silicaté utilisée pour le calcul du bilan de masse est une composition de substitution. La référence indiquée est celle de l'expérience source.

Annexe 3 : Localisation des coupes dans l'espace T-P - échantillon CO



Annexe 4 : Bilans de masse - Echantillon CO.

Ref.	PC-2002-28	PC3-2003-4	ME36	ME35	ME32	ME40	ME33	ME207	ME202	ME320	ME318	ME208	ME219	ME209	ME205	ME237	ME211
P (GPa)	1,50	1,65	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	5,00	5,00	5,00	5,00	6,00	6,00	7,00	7,00	8,00	8,00
T (°C)	950	875	790	850	900	950	1000	850	900	950	1000	850	900	850	900	850	900
liq. sil.	51,5	56,8	-	-	18,5	14,6	50,1	-	12,9	41,9	43,0	-	-	-	-	-	-
±	4,1	3,9	-	-	6,2	6,2	2,6	-	4,8	3,2	1,7	-	-	-	-	-	-
qtz/coes	15,6	11,1	33,2	33,7	26,0	28,5	17,6	34,8	30,5	21,9	21,6	34,2	34,1	34,0	34,1	33,1	33,5
±	2,9	2,8	1,1	1,4	2,6	2,5	1,9	0,8	1,6	2,4	1,2	1,2	1,6	0,9	0,7	1,3	1,7
grt	23,8	23,4	19,8	19,2	20,8	20,8	22,2	19,5	20,8	24,7	24,9	21,2	19,6	20,2	20,4	20,0	19,9
±	1,2	1,1	1,0	1,3	0,8	0,9	0,9	0,8	1,0	1,3	0,7	2,2	1,5	0,9	0,7	1,3	1,7
phg	-	-	25,6	25,5	16,1	17,7	-	23,6	16,5	-	-	23,2	23,5	23,4	22,7	23,7	23,0
±	-	-	1,2	1,6	3,0	3,0	-	0,8	2,7	-	-	1,1	1,6	0,9	0,7	1,3	1,7
cpx	-	-	14,3	14,5	11,6	10,8	-	13,8	10,1	-	-	13,3	13,8	12,9	13,0	12,0	12,6
±	-	-	0,8	1,1	1,3	1,5	-	0,6	1,7	-	-	0,7	1,1	0,5	0,5	0,7	1,0
ky	8,8	8,4	6,1	6,2	7,2	7,4	9,9	7,0	8,1	10,8	10,7	7,1	7,7	8,9	8,5	9,7	9,4
±	1,2	1,2	0,8	1,1	0,6	0,6	0,8	0,6	0,6	1,1	1,0	1,1	1,1	0,6	0,5	0,9	1,1
rt	0,5	0,5	0,4	0,3	0,2	0,3	0,1	0,4	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7
±	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
carb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,5	-	-	-	-	-
±	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1	-	-	-	-	-
Subst.									ME320								

Subst. : composition du liquide silicaté utilisée pour le calcul du bilan de masse est une composition de substitution. La référence indiquée est celle de l'expérience source.

Annexe 5 : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 11 oxygènes) des biotites expérimentales - Echantillon CEVP.

XFe = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg)

Ref.	PC2-91-13	A117-C	A117-B	PC1-91-19	A109-C	A115-C	A109-B	A118-A	A113-C	PC2-91-12	A114-C	A114-B	A120-C	PC1-91-21	PCJRH-92-6	PC2-91-11	PC2-91-1	PC2-91-4	PC2-2003-3	PC-2002-26	PC2-91-9	PC2-91-14
P (GPa)	0,50	0,50	0,50	0,75	0,80	0,80	0,80	0,80	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,25	1,25	1,25	1,50	1,50	1,50	1,50
T (°C)	800	809	867	830	855	875	879	913	803	850	860	885	922	930	960	850	900	950	750	800	850	850
SiO_2	38,72	40,44	39,84	37,75	41,00	38,10	39,36	39,17	40,91	37,47	37,73	37,87	non	37,90	42,21	39,46	39,71	39,03	38,47	38,75	39,23	39,31
TiO_2	2,99	3,63	4,92	3,36	3,10	3,82	4,16	5,08	2,65	3,48	4,87	4,91	analysé	7,13	5,12	3,78	4,85	5,64	2,69	3,19	4,39	4,10
Al_2O_3	17,95	17,76	16,56	18,52	18,28	17,38	17,16	16,85	18,70	19,56	16,97	16,27		15,27	15,62	17,89	15,67	17,22	19,70	19,65	18,61	18,49
FeO	17,46	13,71	13,76	15,65	14,33	13,14	14,34	10,71	11,64	14,39	14,94	14,55		11,52	7,13	14,33	13,54	11,75	16,55	13,83	12,69	12,69
MnO	0,16	0,08	0,13	0,05	0,12	0,00	0,05	0,01	0,11	0,00	0,12	0,01		0,04	0,01	0,00	0,02	0,03	0,08	0,00	0,03	0,00
MgO	9,39	10,86	11,43	10,35	9,50	13,51	11,52	13,91	12,06	10,96	11,56	12,62		14,39	16,44	10,50	12,31	11,92	8,71	10,44	11,02	11,11
CaO	0,15	0,19	0,13	0,07	0,49	0,07	0,11	0,12	0,16	0,05	0,01	0,04		0,04	0,02	0,07	0,03	0,14	0,05	0,14	0,02	0,00
Na_2O	0,61	1,01	0,83	0,68	1,55	1,02	0,92	0,83	1,00	1,05	0,69	0,68		0,65	1,01	0,54	0,63	1,02	0,81	0,78	0,49	0,53
K_2O	8,51	8,19	8,28	9,12	7,48	8,86	8,28	9,17	8,58	8,95	9,05	8,98		8,94	8,18	9,35	9,12	9,12	8,89	9,10	9,39	9,64
Total	95,95	95,86	95,88	95,55	95,86	95,90	95,89	95,85	95,82	95,91	95,94	95,93		95,88	95,73	95,90	95,90	95,87	95,93	95,89	95,87	95,88
Si	2,850	2,908	2,876	2,783	2,943	2,764	2,848	2,813	2,917	2,736	2,761	2,767		2,750	2,962	2,872	2,888	2,821	2,820	2,812	2,836	2,845
Al^{IV}	1,065	1,027	1,058	1,139	0,988	1,172	1,082	1,135	1,027	1,194	1,166	1,162		1,194	1,005	1,058	1,046	1,122	1,099	1,121	1,102	1,093
$(Fe^{3+})^{IV}$	0,086	0,066	0,066	0,077	0,069	0,064	0,069	0,051	0,056	0,070	0,073	0,071		0,056	0,033	0,070	0,066	0,057	0,081	0,067	0,061	0,061
Al^{VI}	0,493	0,478	0,351	0,470	0,559	0,314	0,381	0,291	0,544	0,490	0,298	0,240		0,112	0,286	0,476	0,297	0,346	0,604	0,560	0,483	0,485
$(Fe^{3+})^{VI}$	0,043	0,099	0,100	0,039	0,103	0,096	0,104	0,077	0,083	0,035	0,110	0,107		0,028	0,017	0,035	0,033	0,028	0,041	0,034	0,031	0,031
Ti	0,166	0,196	0,267	0,187	0,167	0,208	0,226	0,274	0,142	0,191	0,268	0,270		0,389	0,270	0,207	0,265	0,307	0,148	0,174	0,239	0,223
Fe^{2+}	0,945	0,659	0,665	0,849	0,688	0,638	0,694	0,515	0,555	0,773	0,732	0,711		0,615	0,368	0,767	0,725	0,625	0,893	0,739	0,675	0,676
Mn	0,010	0,005	0,008	0,003	0,007	0,000	0,003	0,001	0,007	0,000	0,007	0,001		0,002	0,001	0,000	0,001	0,002	0,005	0,000	0,002	0,000
Mg	1,030	1,164	1,230	1,137	1,017	1,461	1,243	1,489	1,282	1,193	1,261	1,375		1,556	1,719	1,139	1,335	1,285	0,952	1,130	1,188	1,199
Total	2,687	2,601	2,620	2,685	2,542	2,717	2,652	2,647	2,614	2,683	2,676	2,703		2,703	2,662	2,624	2,656	2,593	2,642	2,636	2,617	2,614
K	0,799	0,751	0,763	0,858	0,685	0,820	0,764	0,841	0,781	0,834	0,845	0,837		0,828	0,732	0,868	0,846	0,841	0,831	0,843	0,866	0,890
Na	0,087	0,140	0,116	0,097	0,216	0,144	0,129	0,116	0,138	0,149	0,098	0,096		0,092	0,137	0,076	0,089	0,143	0,115	0,110	0,069	0,074
Ca	0,012	0,015	0,010	0,005	0,038	0,005	0,009	0,009	0,012	0,004	0,001	0,003		0,003	0,001	0,005	0,002	0,011	0,004	0,011	0,002	0,000
Total	0,898	0,906	0,889	0,960	0,939	0,969	0,902	0,966	0,931	0,987	0,943	0,937		0,923	0,870	0,949	0,937	0,994	0,950	0,964	0,937	0,965
% Fe^{3+}	12	20	20	12	20	20	20	20	20	12	20	20		12	12	12	12	12	12	12	12	12
X Fe^{2+}	0,479	0,362	0,351	0,427	0,404	0,304	0,358	0,257	0,302	0,393	0,367	0,341		0,283	0,176	0,403	0,352	0,327	0,484	0,395	0,362	0,361

Annexe 5 (suite) : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 11 oxygènes) des biotites expérimentales - Echantillon CEVP.

$XFe = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg)$

Ref.	PC2-2002-24	PC-2000-25	PC-2002-23	PC-2002-28	PC3-2003-7	PC2-91-10	PC3-2002-1	PC3-2002-4	PC3-2002-5	PC3-2001-13	PCJRH-91-2	PCJRH-92-5	PC3-2001-12	PC3-2000-6B	PC3-2000-11B	PC3-2000-9B	PC3-2001-7	PC3-2001-1	PC3-2000-13B
P (GPa)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,65	1,70	1,80	1,80	1,80	1,90	2,00	2,00	2,10	2,10	2,20	2,20	2,20	2,30	2,30
T (°C)	850	900	900	950	925	850	850	850	900	800	850	900	800	880	880	900	900	850	850
SiO_2	39,49	39,87	39,08	39,16	38,88	39,32	39,42	39,20	39,79	37,64	39,61	40,21	42,12	40,11	41,57	41,46	40,48	40,27	42,26
TiO_2	3,97	5,53	6,18	6,00	6,07	4,18	4,38	4,46	5,52	3,15	4,47	4,93	3,79	5,00	5,38	4,92	4,97	4,33	4,26
Al_2O_3	18,58	15,79	16,26	15,68	15,38	19,23	18,83	19,35	15,73	19,77	19,86	17,44	17,65	18,71	19,17	18,70	17,80	20,26	18,51
FeO	12,84	11,77	11,72	11,56	10,18	12,81	9,40	10,71	10,37	14,53	10,36	8,96	11,80	8,06	6,53	6,11	6,75	10,57	7,50
MnO	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01	0,00	0,03	0,02	0,00	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01
MgO	10,96	12,61	12,68	13,42	15,04	10,24	13,47	11,70	13,94	10,68	11,17	13,71	10,51	13,95	13,07	14,43	15,70	10,33	13,02
CaO	0,07	0,26	0,12	0,09	0,04	0,02	0,04	0,12	0,06	0,08	0,13	0,02	0,06	0,02	0,02	0,05	0,04	0,18	0,06
Na_2O	0,53	0,98	0,59	0,66	0,78	0,48	0,75	0,75	0,55	0,59	0,62	0,80	0,66	0,75	0,64	0,51	0,58	0,89	0,75
K_2O	9,41	9,04	9,21	9,27	9,47	9,58	9,52	9,51	9,86	9,48	9,52	9,73	9,23	9,18	9,36	9,54	9,45	8,93	9,38
Total	95,87	95,87	95,87	95,87	95,86	95,87	95,82	95,84	95,85	95,92	95,82	95,81	95,82	95,78	95,73	95,73	95,76	95,80	95,74
Si	2,855	2,881	2,826	2,834	2,807	2,843	2,816	2,814	2,869	2,752	2,834	2,871	3,011	2,840	2,913	2,906	2,856	2,869	2,970
Al^{IV}	1,083	1,062	1,117	1,110	1,144	1,095	1,139	1,134	1,081	1,177	1,117	1,086	0,932	1,122	1,057	1,066	1,113	1,081	0,994
$(Fe^{3+})^{IV}$	0,062	0,057	0,057	0,056	0,049	0,062	0,045	0,051	0,050	0,071	0,050	0,043	0,056	0,038	0,031	0,029	0,032	0,050	0,035
Al^{VI}	0,501	0,283	0,269	0,228	0,164	0,543	0,446	0,504	0,255	0,526	0,557	0,381	0,555	0,439	0,526	0,479	0,368	0,620	0,539
$(Fe^{3+})^{VI}$	0,031	0,028	0,028	0,028	0,025	0,031	0,022	0,026	0,025	0,036	0,025	0,021	0,028	0,019	0,015	0,014	0,016	0,025	0,018
Ti	0,216	0,301	0,336	0,327	0,330	0,227	0,236	0,241	0,300	0,173	0,241	0,265	0,204	0,266	0,283	0,259	0,264	0,232	0,226
Fe^{2+}	0,683	0,626	0,624	0,616	0,541	0,681	0,494	0,566	0,550	0,782	0,546	0,471	0,621	0,420	0,337	0,315	0,351	0,554	0,388
Mn	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,000	0,002	0,001	0,000	0,004	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001
Mg	1,182	1,358	1,367	1,448	1,618	1,104	1,435	1,252	1,498	1,163	1,191	1,459	1,120	1,472	1,365	1,508	1,651	1,097	1,365
Total	2,614	2,598	2,626	2,648	2,679	2,587	2,633	2,590	2,629	2,680	2,564	2,598	2,528	2,617	2,526	2,576	2,649	2,530	2,535
K	0,868	0,834	0,850	0,856	0,872	0,884	0,867	0,871	0,907	0,884	0,869	0,886	0,842	0,829	0,837	0,853	0,850	0,812	0,841
Na	0,074	0,137	0,083	0,092	0,109	0,067	0,104	0,105	0,077	0,084	0,086	0,110	0,091	0,102	0,087	0,069	0,079	0,123	0,102
Ca	0,006	0,020	0,009	0,007	0,003	0,002	0,003	0,009	0,005	0,006	0,010	0,002	0,005	0,002	0,001	0,004	0,003	0,013	0,005
Total	0,948	0,990	0,942	0,954	0,985	0,953	0,974	0,985	0,989	0,975	0,965	0,998	0,937	0,934	0,925	0,926	0,932	0,948	0,947
% Fe^{3+}	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
X Fe^{2+}	0,366	0,315	0,313	0,298	0,251	0,382	0,256	0,311	0,269	0,402	0,314	0,244	0,357	0,222	0,198	0,173	0,175	0,335	0,221

Annexe 6 : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 8 oxygènes) des plagioclases expérimentaux - Echantillon CEVP.

Ref.	PC2-91-13	A117-C	A99	A117-B	A97	A117-A	PC1-91-19	A109-C	A115-C	A109-B	A118-A	A115-A	A113-C	PC2-91-12	A114-C	A114-B	A120-C	PC1-91-21	PCJRH-92-6	PC1-92-20	PC2-91-11	PC2-91-1
P (GPa)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,75	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,25	1,25
T (°C)	800	809	851	867	883	898	830	855	875	879	913	942	803	850	860	885	922	930	960	1000	850	900
SiO_2	63,37	62,15	60,76	62,69	62,29	62,60	62,65	64,26	61,82	62,16	63,09	62,73	64,84	62,31	62,63	63,30	63,05	62,31	61,84	61,40	62,78	62,35
TiO_2	0,07	0,00	0,17	0,03	0,03	0,06	0,00	0,02	0,08	0,04	0,04	0,07	0,06	0,06	0,02	0,04	0,09	0,11	0,06	0,05	0,05	0,08
Al_2O_3	22,41	23,64	24,15	23,01	23,52	22,90	23,26	22,24	23,97	23,18	22,40	22,69	22,27	23,37	23,55	23,11	23,00	23,00	23,74	23,50	23,19	23,44
FeO	0,39	0,31	0,60	0,40	0,25	0,33	0,31	0,39	0,18	0,49	0,37	0,50	0,30	0,36	0,40	0,33	0,37	0,25	0,30	0,48	0,27	0,26
MnO	0,06	0,00	0,04	0,05	0,00	0,00	0,06	0,10	0,00	0,00	0,00	0,10	0,04	0,00	0,02	0,04	0,00	0,01	0,00	0,05	0,00	0,01
MgO	0,17	0,07	0,32	0,07	0,10	0,14	0,06	0,07	0,01	0,00	0,14	0,24	0,07	0,16	0,01	0,10	0,14	0,06	0,03	0,12	0,04	0,13
CaO	4,54	5,26	7,11	5,42	6,10	5,65	4,38	4,98	5,24	5,45	4,76	4,43	4,02	4,66	5,16	4,93	4,87	5,08	5,18	5,47	4,41	4,49
Na_2O	7,87	7,79	6,02	6,95	6,85	6,97	8,00	7,27	7,73	7,60	6,59	6,38	7,08	7,64	7,29	7,10	6,70	7,38	6,75	6,60	8,27	7,78
K_2O	1,12	0,78	0,83	1,39	0,87	1,34	1,26	0,68	0,98	1,08	2,60	2,85	1,33	1,44	0,92	1,06	1,78	1,78	2,09	2,33	0,99	1,46
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Si	2,812	2,760	2,708	2,786	2,764	2,783	2,783	2,837	2,747	2,768	2,812	2,799	2,857	2,771	2,776	2,801	2,798	2,777	2,757	2,747	2,786	2,772
Al	1,172	1,237	1,269	1,205	1,230	1,200	1,218	1,157	1,255	1,216	1,177	1,193	1,156	1,225	1,231	1,205	1,203	1,208	1,247	1,240	1,213	1,228
Total	3,984	3,998	3,977	3,991	3,994	3,983	4,001	3,995	4,003	3,984	3,988	3,992	4,014	3,996	4,007	4,006	4,001	3,985	4,004	3,987	3,999	4,000
Ca	0,216	0,250	0,339	0,258	0,290	0,269	0,209	0,236	0,249	0,260	0,227	0,212	0,190	0,222	0,245	0,234	0,231	0,243	0,248	0,262	0,210	0,214
Na	0,677	0,670	0,520	0,598	0,589	0,600	0,689	0,623	0,666	0,656	0,570	0,552	0,605	0,659	0,626	0,609	0,576	0,638	0,583	0,572	0,711	0,671
K	0,063	0,044	0,047	0,079	0,049	0,076	0,071	0,038	0,056	0,061	0,148	0,162	0,075	0,082	0,052	0,060	0,101	0,101	0,119	0,133	0,056	0,083
Total	0,956	0,965	0,907	0,935	0,928	0,946	0,969	0,897	0,971	0,977	0,945	0,926	0,869	0,962	0,923	0,902	0,909	0,982	0,950	0,967	0,977	0,967
Ti	0,002	0,000	0,006	0,001	0,001	0,002	0,000	0,000	0,003	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,003	0,004	0,002	0,002	0,002	0,003
Fe	0,014	0,011	0,022	0,015	0,009	0,012	0,012	0,014	0,007	0,018	0,014	0,019	0,011	0,013	0,015	0,012	0,014	0,009	0,011	0,018	0,010	0,010
Mn	0,002	0,000	0,002	0,002	0,000	0,000	0,002	0,004	0,000	0,000	0,000	0,004	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,000
Mg	0,011	0,005	0,022	0,005	0,007	0,009	0,004	0,005	0,000	0,000	0,009	0,016	0,005	0,011	0,001	0,006	0,009	0,004	0,002	0,008	0,003	0,009
X an	0,226	0,259	0,374	0,276	0,312	0,285	0,215	0,263	0,257	0,266	0,241	0,228	0,218	0,231	0,265	0,259	0,255	0,247	0,261	0,271	0,215	0,221
X ab	0,708	0,695	0,574	0,640	0,635	0,635	0,711	0,694	0,686	0,671	0,603	0,596	0,696	0,684	0,678	0,675	0,634	0,650	0,614	0,592	0,728	0,693
X or	0,066	0,046	0,052	0,084	0,053	0,081	0,074	0,043	0,057	0,063	0,157	0,175	0,086	0,085	0,057	0,066	0,111	0,103	0,125	0,137	0,057	0,086

Annexe 6 (suite) : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 8 oxygènes) des plagioclases expérimentaux - Echantillon CEVP.

Ref.	PC2-91-4	PC2-2003-3	PC-2002-26	PC2-91-9	PC2-91-14	PC2-2002-24	PC-2000-25	PC-2002-23	PC-2002-28	PC2-91-5	PC2-2003-1	PC3-2003-7	PC2-91-10	PC2-91-8	PC3-2002-1	PC3-2002-4	PC3-2002-5	PC3-2001-13	PCJRH-91-2	PCJRH-92-5	PCJRH-92-4	PC3-2001-12
P (GPa)	1,25	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,65	1,70	1,70	1,80	1,80	1,80	1,90	2,00	2,00	2,00	2,10
T (°C)	950	750	800	850	850	850	900	900	950	1000	1000	925	850	1000	850	850	900	800	850	900	950	800
SiO_2	62,32	64,49	62,85	63,13	62,72	62,89	62,17	63,11	63,11	62,63	62,27	62,20	63,60	62,92	63,55	63,49	62,80	63,07	63,25	63,18	64,63	62,96
TiO_2	0,03	0,13	0,02	0,03	0,04	0,02	0,02	0,04	0,02	0,05	0,04	0,02	0,03	0,08	0,05	0,03	0,09	0,04	0,03	0,05	0,05	0,03
Al_2O_3	23,11	21,73	22,94	22,92	23,22	23,04	23,44	23,02	22,65	23,35	23,29	23,61	22,88	23,02	22,20	22,21	22,69	22,74	22,67	22,62	21,32	22,96
FeO	0,83	0,59	0,28	0,35	0,29	0,17	0,25	0,30	0,21	0,26	0,25	0,23	0,26	0,14	0,27	0,31	0,49	0,29	0,23	0,29	0,18	0,26
MnO	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,00	0,03	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
MgO	0,01	0,22	0,06	0,03	0,06	0,01	0,02	0,01	0,00	0,17	0,02	0,02	0,10	0,04	0,06	0,09	0,00	0,10	0,10	0,04	0,01	0,06
CaO	4,73	4,07	4,48	4,38	4,39	4,60	4,88	4,59	4,41	4,54	4,89	4,64	4,17	4,49	3,75	3,82	4,24	4,33	3,76	3,84	2,12	4,23
Na_2O	7,37	8,25	8,85	7,89	8,28	8,52	7,90	7,49	8,01	6,80	7,99	7,94	7,76	7,18	8,72	8,60	8,15	8,69	8,78	8,59	8,21	8,84
K_2O	1,61	0,52	0,51	1,24	0,99	0,74	1,30	1,45	1,57	2,17	1,22	1,33	1,21	1,91	1,37	1,44	1,51	0,73	1,18	1,38	3,49	0,65
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Si	2,778	2,849	2,788	2,801	2,783	2,789	2,766	2,800	2,805	2,784	2,771	2,766	2,814	2,799	2,823	2,821	2,796	2,798	2,807	2,807	2,878	2,792
Al	1,214	1,132	1,200	1,198	1,215	1,204	1,229	1,203	1,186	1,223	1,221	1,237	1,193	1,207	1,162	1,163	1,191	1,189	1,186	1,184	1,119	1,200
Total	3,992	3,980	3,988	3,999	3,998	3,994	3,996	4,003	3,992	4,008	3,992	4,003	4,007	4,006	3,985	3,984	3,986	3,987	3,993	3,992	3,997	3,992
Ca	0,226	0,192	0,213	0,208	0,209	0,219	0,233	0,218	0,210	0,216	0,233	0,221	0,198	0,214	0,179	0,182	0,202	0,206	0,179	0,183	0,101	0,201
Na	0,637	0,706	0,761	0,679	0,713	0,733	0,682	0,644	0,691	0,586	0,689	0,684	0,666	0,620	0,751	0,741	0,704	0,747	0,756	0,740	0,709	0,760
K	0,092	0,029	0,029	0,070	0,056	0,042	0,074	0,082	0,089	0,123	0,069	0,075	0,068	0,108	0,078	0,082	0,086	0,041	0,067	0,078	0,198	0,037
Total	0,954	0,928	1,003	0,957	0,977	0,993	0,988	0,944	0,990	0,925	0,992	0,981	0,932	0,942	1,008	1,004	0,992	0,994	1,001	1,001	1,008	0,998
Ti	0,001	0,004	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,001	0,003	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
Fe	0,031	0,022	0,010	0,013	0,011	0,006	0,009	0,011	0,008	0,010	0,009	0,009	0,010	0,005	0,010	0,011	0,018	0,011	0,009	0,011	0,007	0,010
Mn	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
Mg	0,001	0,014	0,004	0,002	0,004	0,001	0,001	0,001	0,000	0,011	0,002	0,001	0,007	0,003	0,004	0,006	0,000	0,007	0,007	0,003	0,000	0,004
X an	0,237	0,207	0,212	0,218	0,214	0,220	0,236	0,231	0,212	0,234	0,235	0,225	0,212	0,227	0,177	0,181	0,204	0,207	0,179	0,183	0,100	0,202
X ab	0,667	0,761	0,759	0,709	0,729	0,738	0,690	0,682	0,698	0,634	0,695	0,698	0,715	0,658	0,745	0,738	0,709	0,752	0,755	0,739	0,703	0,761
X or	0,096	0,032	0,029	0,073	0,057	0,042	0,075	0,087	0,090	0,133	0,070	0,077	0,073	0,115	0,077	0,081	0,087	0,041	0,067	0,078	0,197	0,037

Annexe 6 (suite) : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 8 oxygènes) des plagioclases expérimentaux - Echantillon CEVP.

Ref.	PC3-2000-6B	PC3-2000-11B	PC3-2000-9B	PC3-2001-7	PC3-2000-13B	PC3-2001-1
P (GPa)	2,10	2,20	2,20	2,20	2,30	2,30
T (°C)	880	880	900	900	850	850
SiO_2	63,43	64,09	64,09	63,97	64,43	63,92
TiO_2	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05	0,31
Al_2O_3	22,41	21,81	21,90	21,82	21,96	21,49
FeO	0,25	0,24	0,24	0,23	0,32	0,82
MnO	0,02	0,00	0,01	0,01	0,03	0,00
MgO	0,02	0,05	0,02	0,03	0,12	0,59
CaO	3,98	3,37	3,31	3,29	2,81	3,03
Na_2O	8,65	8,95	8,69	8,79	9,30	8,01
K_2O	1,22	1,47	1,71	1,81	0,98	1,83
Total	100	100	100	100	100	100
Si	2,816	2,844	2,845	2,842	2,850	2,840
Al	1,173	1,141	1,145	1,143	1,145	1,125
Total	3,989	3,985	3,990	3,985	3,994	3,966
Ca	0,189	0,160	0,158	0,157	0,133	0,144
Na	0,745	0,770	0,748	0,757	0,798	0,690
K	0,069	0,083	0,097	0,103	0,055	0,103
Total	1,003	1,014	1,002	1,017	0,986	0,938
Ti	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,010
Fe	0,009	0,009	0,009	0,009	0,012	0,031
Mn	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000
Mg	0,001	0,003	0,001	0,002	0,008	0,039
X an	0,189	0,158	0,157	0,154	0,135	0,154
X ab	0,742	0,760	0,746	0,745	0,809	0,736
X or	0,069	0,082	0,097	0,101	0,056	0,110

Annexe 7 : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 8 oxygènes) des feldspaths alcalins expérimentaux - Echantillon CEVP.

Ref.	PC1-91-21	PC2-91-4	PC2-91-5	PC2-91-8	PC3-2002-5	PCJRH-92-5	PC3-2000-9B	PC3-2001-7	PC3-2001-1	PC3-2000-11
P (GPa)	1,00	1,25	1,50	1,70	1,80	2,00	2,20	2,20	2,30	2,40
T (°C)	930	950	1000	1000	900	900	900	900	850	950
SiO_2	65,83	66,46	66,09	65,83	66,16	65,74	66,02	65,91	65,52	65,43
TiO_2	0,05	0,30	0,06	0,22	0,04	0,09	0,00	0,05	0,03	0,03
Al_2O_3	19,03	19,45	20,38	20,24	18,72	18,86	19,10	19,27	19,19	18,87
FeO	0,74	0,33	0,23	0,19	0,32	0,47	0,24	0,20	0,28	0,24
MnO	0,09	0,00	0,05	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
MgO	0,57	0,29	0,06	0,02	0,09	0,19	0,00	0,00	0,01	0,03
CaO	0,82	1,45	1,79	1,90	0,62	0,77	0,49	0,70	0,51	0,21
Na_2O	4,43	5,67	6,14	6,94	5,02	5,58	5,70	6,37	4,61	3,26
K_2O	8,45	6,04	5,45	4,60	9,02	8,30	8,46	7,50	9,82	11,93
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Si	2,990	3,005	2,971	2,954	2,992	2,963	2,971	2,956	2,966	2,982
Al	1,019	1,036	1,080	1,070	0,998	1,002	1,013	1,019	1,024	1,014
Total	4,009	4,041	4,050	4,024	3,990	3,964	3,984	3,974	3,990	3,996
Ca	0,040	0,070	0,086	0,091	0,030	0,037	0,023	0,034	0,025	0,010
Na	0,390	0,497	0,535	0,604	0,440	0,488	0,498	0,554	0,405	0,288
K	0,489	0,349	0,312	0,263	0,520	0,477	0,486	0,429	0,567	0,694
Total	0,920	0,916	0,934	0,958	0,991	1,002	1,007	1,017	0,996	0,992
Ti	0,002	0,010	0,002	0,007	0,001	0,003	0,000	0,002	0,001	0,001
Fe	0,028	0,013	0,008	0,007	0,012	0,018	0,009	0,008	0,010	0,009
Mn	0,003	0,000	0,002	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000
Mg	0,038	0,020	0,004	0,001	0,006	0,013	0,000	0,000	0,000	0,002
X an	0,044	0,077	0,092	0,095	0,030	0,037	0,023	0,033	0,025	0,010
X ab	0,424	0,543	0,573	0,630	0,445	0,487	0,494	0,545	0,406	0,290
X or	0,532	0,381	0,334	0,275	0,525	0,476	0,482	0,422	0,569	0,699

Annexe 8 : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 6 oxygènes) des orthopyroxènes expérimentaux - Echantillon CEVP.

X_{ens} = Mg / (0,5Al + Fe^{2+} + Mg) - X_{fs} = Fe / (0,5Al + Fe^{2+} + Mg) - X_{AlPx} = 0,5Al / (0,5Al + Fe^{2+} + Mg)

X_{Fe} = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg)

Ref.	A99	A117-B	A97	A117-A	A115-C	A109-B	A118-A	A115-A	A104	A120-C	PC1-91-21	PCJRH-92-6	PC1-92-20	PC2-91-4	PC2-91-5	PC2-2003-1	PC2-91-8
P (GPa)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	1,00	1,00	1,00	1,00	1,25	1,50	1,50	1,70
T (°C)	851	867	883	898	875	879	913	942	1026	922	930	960	1000	950	1000	1000	1000
SiO_2	48,84	45,74	49,18	49,67	48,76	48,92	49,06	47,27	47,63	48,69	48,70	50,20	48,26	50,87	50,74	50,09	51,36
TiO_2	0,22	0,42	0,46	0,51	0,42	0,16	0,50	0,28	0,36	0,52	0,45	0,46	0,45	0,40	0,42	0,39	0,42
Al_2O_3	10,40	13,59	8,16	6,89	9,34	8,16	12,44	10,96	12,51	8,91	8,93	9,70	10,29	8,45	7,71	7,79	7,45
FeO	17,90	23,61	20,62	22,35	23,89	25,82	20,55	21,46	16,23	24,86	22,88	18,99	20,55	21,39	18,68	19,56	18,12
MnO	0,50	0,41	0,42	0,47	0,50	0,40	0,19	0,44	0,41	0,54	0,20	0,27	0,18	0,27	0,38	0,24	0,17
MgO	21,56	15,93	20,70	19,79	16,55	15,32	15,56	19,39	22,61	15,93	18,57	19,77	19,89	17,70	21,32	21,15	21,54
CaO	0,15	0,15	0,38	0,32	0,31	0,26	0,74	0,10	0,23	0,21	0,21	0,30	0,25	0,38	0,55	0,55	0,63
Na_2O	0,12	0,06	0,09	0,00	0,09	0,57	0,74	0,08	0,00	0,09	0,03	0,20	0,08	0,27	0,13	0,17	0,22
K_2O	0,31	0,10	0,00	0,00	0,12	0,38	0,21	0,02	0,02	0,25	0,03	0,11	0,05	0,28	0,06	0,05	0,09
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Si	1,782	1,713	1,817	1,849	1,826	1,854	1,805	1,753	1,724	1,833	1,814	1,832	1,779	1,877	1,854	1,839	1,869
Al^{IV}	0,218	0,287	0,183	0,151	0,174	0,146	0,195	0,247	0,276	0,167	0,186	0,168	0,221	0,123	0,146	0,161	0,131
Al^{VI}	0,230	0,312	0,172	0,151	0,238	0,218	0,345	0,232	0,257	0,228	0,205	0,249	0,226	0,244	0,186	0,176	0,189
Fe^{2+}	0,546	0,739	0,637	0,695	0,748	0,818	0,632	0,666	0,491	0,782	0,713	0,580	0,633	0,660	0,571	0,600	0,552
Mn	0,016	0,013	0,013	0,015	0,016	0,013	0,006	0,014	0,013	0,017	0,006	0,008	0,006	0,008	0,012	0,008	0,005
Mg	1,173	0,889	1,140	1,098	0,924	0,865	0,854	1,072	1,220	0,894	1,031	1,076	1,093	0,973	1,161	1,158	1,168
Ti	0,006	0,012	0,013	0,014	0,012	0,004	0,014	0,008	0,010	0,015	0,013	0,013	0,012	0,011	0,011	0,011	0,012
Ca	0,006	0,006	0,015	0,013	0,012	0,010	0,029	0,004	0,009	0,008	0,008	0,012	0,010	0,015	0,022	0,022	0,025
Na	0,008	0,004	0,006	0,000	0,007	0,042	0,053	0,006	0,000	0,007	0,002	0,014	0,006	0,019	0,009	0,012	0,015
K	0,014	0,005	0,000	0,000	0,006	0,019	0,010	0,001	0,001	0,012	0,001	0,005	0,003	0,013	0,003	0,002	0,004
Total	3,999	3,980	3,996	3,986	3,963	3,990	3,943	4,003	4,000	3,964	3,980	3,957	3,989	3,945	3,975	3,989	3,969
X Fe	0,318	0,454	0,358	0,388	0,447	0,486	0,426	0,383	0,287	0,467	0,409	0,350	0,367	0,404	0,330	0,342	0,321
X ens	0,604	0,461	0,583	0,565	0,492	0,464	0,486	0,542	0,617	0,477	0,532	0,577	0,561	0,536	0,612	0,601	0,622
X fs	0,281	0,383	0,326	0,358	0,398	0,439	0,360	0,337	0,248	0,417	0,367	0,311	0,325	0,363	0,301	0,312	0,293
X AlPx	0,115	0,155	0,091	0,078	0,110	0,098	0,154	0,121	0,135	0,106	0,101	0,112	0,115	0,101	0,087	0,087	0,085

Annexe 9 : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 11 oxygènes) des phengites expérimentales - Echantillon CEVP.

XFe = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg)

Ref.	PC3-2001-13	PC3-2001-12	PC3-2000-13B	PC3-2001-1	PC3-2000-5	PC3-2000-8	PC3-2001-16	PC3-2001-11	PC3-2000-10	PC3-2000-7	PC3-2000-12	PC3-2000-3	PC3-2001-10	ME36	ME35	ME32	ME40	ME207	ME142	ME202	ME208	ME204
P (GPa)	1,90	2,10	2,30	2,30	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,80	2,80	2,80	3,30	4,00	4,00	4,00	4,00	5,00	5,00	5,00	6,00	6,00
T (°C)	800	800	850	850	800	850	850	870	900	800	900	950	900	790	850	900	950	850	900	900	850	900
SiO_2	49,58	50,74	49,55	50,89	49,91	49,87	49,65	49,58	49,26	51,04	51,57	48,28	49,79	51,90	51,77	51,37	50,85	51,39	51,49	51,45	52,25	51,63
TiO_2	1,34	1,28	2,96	1,98	1,66	1,81	2,32	2,52	2,84	1,50	2,51	3,67	2,20	1,44	1,75	2,07	2,28	0,94	1,38	1,49	0,57	0,80
Al_2O_3	28,00	27,12	26,36	25,52	26,00	26,84	25,89	26,29	25,91	25,19	24,47	27,60	26,58	24,46	24,50	25,53	25,79	25,51	24,67	24,79	25,11	25,70
FeO	2,97	2,85	1,85	2,89	4,06	3,41	3,03	2,43	3,06	3,91	2,53	1,75	2,55	2,22	2,42	2,18	2,22	2,45	2,52	2,64	2,20	2,15
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01	0,04	0,01	0,08	0,02	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01
MgO	2,87	3,17	3,90	3,46	3,90	3,06	3,80	3,89	3,51	4,11	4,16	3,06	3,45	3,92	3,80	3,39	3,48	4,02	4,17	3,89	4,45	4,28
CaO	0,04	0,02	0,08	0,10	0,06	0,06	0,08	0,22	0,03	0,12	0,03	0,02	0,02	0,08	0,13	0,17	0,04	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01
Na_2O	0,84	0,96	1,24	0,58	1,06	0,96	0,88	0,71	0,61	0,56	0,52	0,37	0,34	0,37	0,40	0,61	0,57	0,26	0,14	0,19	0,07	0,08
K_2O	9,68	9,20	9,45	9,92	8,63	9,29	9,69	9,73	10,11	8,83	9,56	10,67	10,43	10,95	10,59	9,97	10,12	10,79	10,99	10,87	10,69	10,70
Total	95,33	95,32	95,39	95,34	95,28	95,31	95,35	95,37	95,36	95,27	95,34	95,42	95,37	95,38	95,37	95,37	95,37	95,37	95,37	95,36	95,36	95,37
Si	3,303	3,365	3,299	3,392	3,329	3,325	3,320	3,307	3,302	3,395	3,425	3,229	3,326	3,463	3,452	3,414	3,384	3,426	3,440	3,436	3,471	3,433
Al^{IV}	0,697	0,635	0,701	0,608	0,671	0,675	0,680	0,693	0,698	0,605	0,575	0,771	0,674	0,537	0,548	0,586	0,616	0,574	0,560	0,564	0,529	0,567
Al^{VI}	1,502	1,485	1,367	1,396	1,372	1,435	1,360	1,374	1,348	1,369	1,339	1,405	1,418	1,387	1,377	1,414	1,406	1,430	1,382	1,388	1,437	1,446
$(Fe^{3+})^{VI}$	0,083	0,079	0,051	0,081	0,113	0,095	0,085	0,068	0,086	0,109	0,070	0,049	0,071	0,062	0,067	0,061	0,062	0,068	0,070	0,074	0,061	0,060
Ti	0,067	0,064	0,148	0,099	0,083	0,091	0,117	0,127	0,143	0,075	0,125	0,185	0,110	0,072	0,088	0,103	0,114	0,047	0,069	0,075	0,029	0,040
Fe^{2+}	0,083	0,079	0,051	0,081	0,113	0,095	0,085	0,068	0,086	0,109	0,070	0,049	0,071	0,062	0,067	0,061	0,062	0,068	0,070	0,074	0,061	0,060
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001	0,004	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000
Mg	0,285	0,313	0,387	0,343	0,388	0,304	0,379	0,387	0,351	0,407	0,411	0,305	0,343	0,390	0,378	0,336	0,346	0,400	0,415	0,388	0,441	0,425
Total	2,020	2,020	2,006	2,000	2,070	2,020	2,025	2,023	2,015	2,070	2,017	1,993	2,014	1,976	1,978	1,979	1,991	2,014	2,007	1,999	2,028	2,031
K	0,823	0,778	0,803	0,843	0,734	0,790	0,826	0,828	0,864	0,749	0,810	0,910	0,888	0,932	0,900	0,846	0,859	0,917	0,936	0,926	0,906	0,907
Na	0,109	0,123	0,161	0,075	0,137	0,124	0,114	0,092	0,079	0,072	0,067	0,048	0,044	0,048	0,052	0,078	0,074	0,034	0,018	0,025	0,009	0,010
Ca	0,003	0,001	0,005	0,007	0,004	0,004	0,006	0,016	0,002	0,008	0,002	0,001	0,002	0,006	0,009	0,012	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Total	0,935	0,902	0,969	0,925	0,876	0,919	0,946	0,936	0,945	0,829	0,879	0,959	0,934	0,986	0,962	0,936	0,936	0,952	0,955	0,952	0,916	0,918
% Fe^{3+}	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
X Fe^{2+}	0,225	0,202	0,117	0,190	0,226	0,238	0,183	0,149	0,197	0,211	0,146	0,138	0,172	0,137	0,151	0,153	0,152	0,146	0,145	0,160	0,122	0,123

Annexe 9 (suite) : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 11 oxygènes) des phengites expérimentales - Echantillon CEVP.

XFe = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg)

Ref.	ME219	ME209	ME205	ME237	ME211
P (GPa)	6,00	7,00	7,00	8,00	8,00
T (°C)	900	850	900	850	900
SiO_2	52,33	53,30	52,96	55,70	54,73
TiO_2	0,79	0,41	0,59	0,31	0,42
Al_2O_3	24,47	24,02	23,50	19,79	21,46
FeO	2,41	2,17	2,30	2,74	2,45
MnO	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00
MgO	4,40	4,58	4,97	5,77	5,26
CaO	0,03	0,02	0,02	0,05	0,05
Na_2O	0,10	0,03	0,03	0,01	0,03
K_2O	10,84	10,83	10,96	10,98	10,95
Total	95,36	95,36	95,37	95,34	95,35
Si	3,484	3,537	3,526	3,705	3,637
Al^{IV}	0,516	0,463	0,474	0,295	0,363
Al^{VI}	1,404	1,417	1,370	1,256	1,319
$(Fe^{3+})^{VI}$	0,067	0,060	0,064	0,076	0,068
Ti	0,039	0,020	0,030	0,015	0,021
Fe^{2+}	0,067	0,060	0,064	0,076	0,068
Mn	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000
Mg	0,436	0,453	0,493	0,572	0,521
Total	2,014	2,010	2,022	1,996	1,997
K	0,920	0,917	0,931	0,932	0,928
Na	0,013	0,004	0,004	0,001	0,004
Ca	0,002	0,001	0,002	0,003	0,003
Total	0,935	0,923	0,937	0,936	0,935
% Fe^{3+}	50	50	50	50	50
X Fe^{2+}	0,133	0,117	0,115	0,118	0,116

Annexe 10 : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 6 oxygènes) des clinopyroxènes expérimentaux - Echantillon CEVP.

XFe = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg) - Fractions molaires calculées d'après Cawthorn et Collerson (1974)

Ref.	PC3-2001-12	PC3-2001-1	PC3-2000-5	PC3-2000-8	PC3-2001-16	PC3-2001-11	PC3-2000-10	PC3-2000-11	PC3-2000-7	PC3-2000-12	PC3-2000-3	PC3-2001-10	ME36	ME35	ME32	ME40	ME207	ME142	ME202	ME320	ME318	ME208
P (GPa)	2,10	2,30	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,80	2,80	2,80	3,30	4,00	4,00	4,00	4,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	6,00
T (°C)	800	850	800	850	850	870	900	950	800	900	950	900	790	850	900	950	850	900	900	950	1000	850
SiO_2	55,72	54,52	56,40	57,22	57,01	55,53	55,15	55,31	57,19	55,64	55,92	56,25	58,32	58,68	58,75	59,01	58,09	57,65	57,96	57,88	57,45	57,78
TiO_2	0,42	0,39	0,57	0,50	0,50	0,59	0,55	0,77	0,33	0,69	0,81	0,60	0,32	0,29	0,40	0,62	0,26	0,28	0,28	0,32	0,48	0,18
Al_2O_3	13,26	14,58	17,32	17,26	16,93	17,19	17,33	17,87	18,38	17,73	17,55	18,11	19,90	19,72	20,07	19,16	20,10	21,02	20,37	20,77	20,39	21,52
FeO	5,47	7,42	6,09	7,35	6,69	6,22	7,40	5,03	5,04	6,44	5,81	5,84	3,25	3,38	3,02	2,89	3,20	2,90	3,53	3,17	3,42	2,24
MnO	0,03	0,21	0,19	0,19	0,13	0,14	0,25	0,14	0,11	0,10	0,10	0,11	0,11	0,15	0,06	0,02	0,06	0,05	0,06	0,06	0,05	0,06
MgO	6,82	7,10	4,16	3,98	4,28	5,41	5,23	5,84	3,41	5,31	6,08	4,64	3,18	3,09	3,03	3,28	2,84	2,64	2,81	2,81	3,57	2,35
CaO	11,30	9,63	5,75	4,65	5,41	6,38	6,34	7,05	5,36	5,06	5,76	4,98	4,40	4,42	4,42	4,45	4,40	4,54	4,36	4,45	4,90	3,94
Na_2O	6,83	5,91	9,39	8,81	8,89	8,46	7,63	7,78	10,11	8,84	7,91	9,36	10,42	10,00	9,96	10,21	10,86	10,84	10,48	10,31	9,47	11,89
K_2O	0,15	0,24	0,11	0,05	0,17	0,09	0,13	0,21	0,07	0,20	0,06	0,11	0,10	0,27	0,30	0,35	0,17	0,08	0,15	0,25	0,27	0,04
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Si	1,977	1,940	1,978	2,002	1,997	1,951	1,944	1,934	1,991	1,951	1,951	1,965	2,002	2,014	2,011	2,023	1,998	1,980	1,993	1,987	1,975	1,980
Al^{IV}	0,023	0,060	0,022	0,000	0,003	0,049	0,056	0,066	0,009	0,049	0,049	0,035	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,020	0,007	0,013	0,025	0,020
Al^{VI}	0,532	0,552	0,694	0,712	0,696	0,662	0,664	0,670	0,745	0,683	0,673	0,710	0,805	0,798	0,810	0,774	0,813	0,831	0,819	0,828	0,802	0,849
Ti	0,011	0,010	0,015	0,013	0,013	0,016	0,015	0,020	0,009	0,018	0,021	0,016	0,008	0,007	0,010	0,016	0,007	0,007	0,007	0,008	0,012	0,005
Fe^{2+}	0,162	0,221	0,179	0,215	0,196	0,183	0,218	0,147	0,147	0,189	0,170	0,171	0,093	0,097	0,086	0,083	0,092	0,083	0,102	0,091	0,098	0,064
Mn	0,001	0,006	0,006	0,006	0,004	0,004	0,008	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002
Mg	0,361	0,377	0,217	0,207	0,224	0,283	0,275	0,304	0,177	0,277	0,316	0,242	0,163	0,158	0,154	0,168	0,146	0,135	0,144	0,144	0,183	0,120
Ca	0,430	0,367	0,216	0,174	0,203	0,240	0,239	0,264	0,200	0,190	0,215	0,186	0,162	0,163	0,162	0,164	0,162	0,167	0,161	0,164	0,181	0,145
Na	0,470	0,408	0,639	0,597	0,604	0,576	0,522	0,527	0,682	0,601	0,535	0,634	0,694	0,666	0,661	0,679	0,724	0,722	0,698	0,686	0,631	0,790
K	0,007	0,011	0,005	0,002	0,008	0,004	0,006	0,009	0,003	0,009	0,003	0,005	0,004	0,012	0,013	0,015	0,007	0,003	0,006	0,011	0,012	0,002
Total	1,973	1,953	1,971	1,927	1,946	1,968	1,945	1,946	1,966	1,970	1,936	1,966	1,933	1,905	1,899	1,899	1,953	1,950	1,939	1,933	1,921	1,976
di + hd	0,390	0,271	0,180	0,118	0,159	0,174	0,143	0,164	0,166	0,129	0,123	0,133	0,108	0,103	0,094	0,124	0,121	0,104	0,100	0,092	0,089	0,106
fs + ens	0,067	0,167	0,111	0,155	0,132	0,148	0,179	0,146	0,081	0,170	0,183	0,141	0,076	0,078	0,074	0,064	0,060	0,058	0,074	0,072	0,097	0,040
jadéite	0,476	0,419	0,644	0,599	0,612	0,580	0,527	0,537	0,685	0,610	0,538	0,638	0,698	0,677	0,674	0,694	0,732	0,725	0,705	0,697	0,643	0,792
Ca-Ts	0,001	0,039	0,000	0,000	0,000	0,018	0,027	0,026	0,000	0,013	0,006	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,010
$CaTiAl_2O_6$	0,011	0,010	0,015	0,013	0,013	0,016	0,015	0,020	0,009	0,018	0,021	0,016	0,008	0,007	0,010	0,016	0,007	0,007	0,007	0,008	0,012	0,005
Ca-eskola	0,055	0,095	0,042	0,086	0,061	0,064	0,109	0,107	0,051	0,060	0,129	0,068	0,091	0,105	0,115	0,048	0,070	0,100	0,106	0,127	0,158	0,047
X Fe^{2+}	0,310	0,369	0,451	0,509	0,467	0,392	0,443	0,326	0,453	0,405	0,349	0,414	0,364	0,380	0,359	0,331	0,387	0,382	0,413	0,387	0,350	0,349

Annexe 10 (suite) : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 6 oxygènes) des clinopyroxènes expérimentaux - Echantillon CEVP.

XFe = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg) - Fractions molaires calculées d'après Cawthorn et Collerson (1974)

Ref.	ME204	ME219	ME209	ME205	ME237	ME211
P (GPa)	6,00	6,00	7,00	7,00	8,00	8,00
T (°C)	900	900	850	900	850	900
SiO_2	58,01	58,08	58,47	58,38	58,90	59,04
TiO_2	0,21	0,29	0,15	0,19	0,13	0,12
Al_2O_3	21,24	21,17	21,67	21,92	22,81	22,48
FeO	2,38	2,32	1,70	1,87	1,08	1,22
MnO	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02
MgO	2,60	2,69	2,07	2,07	1,47	1,58
CaO	4,04	4,25	3,71	3,56	2,90	3,27
Na_2O	11,44	11,12	12,16	11,92	12,64	12,18
K_2O	0,04	0,04	0,04	0,06	0,05	0,08
Total	100	100	100	100	100	100
Si	1,986	1,987	1,996	1,992	1,999	2,004
Al^{IV}	0,014	0,013	0,004	0,008	0,001	0,000
Al^{VI}	0,843	0,841	0,867	0,873	0,911	0,899
Ti	0,005	0,008	0,004	0,005	0,003	0,003
Fe^{2+}	0,068	0,066	0,048	0,053	0,031	0,035
Mn	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Mg	0,133	0,137	0,106	0,105	0,074	0,080
Ca	0,148	0,156	0,136	0,130	0,105	0,119
Na	0,760	0,737	0,805	0,789	0,832	0,802
K	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,004
Total	1,960	1,948	1,968	1,959	1,959	1,942
di + hd	0,100	0,099	0,103	0,085	0,066	0,072
fs + ens	0,051	0,053	0,026	0,037	0,020	0,022
jadéite	0,761	0,739	0,806	0,791	0,834	0,806
Ca-Ts	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$CaTiAl_2O_6$	0,005	0,008	0,004	0,005	0,003	0,003
Ca-eskola	0,079	0,099	0,057	0,080	0,072	0,087
X Fe^{2+}	0,339	0,326	0,315	0,336	0,292	0,302

Annexe 11 : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 24 oxygènes) des grenats expérimentaux - Echantillon CEVP.

$XFe = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg)$ - $X\ alm = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca)$ - $X\ sp = Mn / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca)$

$X\ py = Mg / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca)$ - $X\ grs = Ca / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca)$

Ref.	PC2-91-13	A117-C	A117-B	PC1-91-19	A109-C	A115-C	A109-B	A118-A	A115-A	PC2-91-12	A114-C	A114-B	A120-C	PC1-91-21	PCJRH-92-6	PC1-92-20	PC2-91-11	PC2-91-1	PC2-91-4	PC2-2003-3	PC-2002-26	PC2-91-9
P (GPa)	0,50	0,50	0,50	0,75	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,25	1,25	1,25	1,50	1,50	1,50
T (°C)	800	809	867	830	855	875	879	913	942	850	860	885	922	930	960	1000	850	900	950	750	800	850
SiO_2	37,82	38,21	39,81	37,86	38,31	39,40	39,05	38,92	39,64	38,37	38,71	39,18	38,58	38,94	38,93	38,97	37,73	38,00	39,19	37,61	38,17	38,55
TiO_2	0,27	0,66	1,20	0,42	0,54	1,15	0,53	0,51	0,48	0,72	0,77	1,09	1,12	0,87	0,82	0,83	0,61	0,91	0,91	0,82	0,65	0,72
Al_2O_3	21,32	21,82	21,31	21,60	21,51	21,76	21,63	22,30	22,27	21,81	21,42	21,19	22,17	21,56	22,18	22,45	21,84	21,40	22,09	20,97	21,16	21,44
FeO	30,63	27,69	24,22	29,87	27,96	24,33	26,79	26,72	23,10	27,20	27,07	26,10	26,56	25,91	25,09	23,52	28,92	26,61	23,01	25,62	28,08	27,32
MnO	3,71	2,85	1,70	2,04	3,56	0,97	0,90	0,62	1,39	1,97	0,53	0,58	0,68	0,79	0,61	0,57	1,42	1,31	0,32	4,91	1,55	0,81
MgO	5,62	7,23	9,86	6,74	6,14	9,74	8,87	10,12	11,86	7,59	8,61	9,08	9,71	10,21	10,81	12,46	6,19	8,62	10,52	3,23	4,95	7,09
CaO	0,54	1,41	1,73	1,19	1,86	2,48	2,16	0,72	1,20	2,24	2,77	2,67	1,04	1,61	1,54	1,12	3,21	3,07	3,29	6,68	5,36	3,92
Na_2O	0,06	0,06	0,10	0,23	0,10	0,10	0,06	0,06	0,01	0,04	0,06	0,08	0,10	0,08	0,02	0,04	0,06	0,08	0,43	0,11	0,04	0,06
K_2O	0,03	0,07	0,07	0,06	0,03	0,06	0,01	0,03	0,05	0,06	0,05	0,03	0,04	0,04	0,01	0,03	0,02	0,00	0,24	0,04	0,04	0,09
P_2O_5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Si	5,991	5,958	6,068	5,947	6,006	6,006	6,011	5,956	5,990	5,959	5,979	6,018	5,916	5,966	5,929	5,887	5,914	5,892	5,955	5,970	6,000	5,990
P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	3,980	4,011	3,829	3,999	3,974	3,909	3,925	4,023	3,966	3,992	3,899	3,836	4,007	3,893	3,982	3,998	4,035	3,910	3,957	3,924	3,919	3,927
Ti	0,032	0,077	0,138	0,050	0,063	0,131	0,061	0,059	0,054	0,084	0,090	0,126	0,129	0,100	0,093	0,094	0,072	0,106	0,104	0,098	0,077	0,084
Fe^{2+}	4,058	3,611	3,088	3,924	3,665	3,102	3,449	3,420	2,919	3,533	3,496	3,353	3,406	3,319	3,195	2,972	3,792	3,451	2,924	3,401	3,691	3,551
Mn	0,498	0,377	0,219	0,271	0,472	0,126	0,118	0,081	0,177	0,259	0,069	0,075	0,088	0,103	0,078	0,074	0,188	0,172	0,041	0,660	0,207	0,106
Mg	1,326	1,681	2,241	1,578	1,434	2,214	2,036	2,309	2,671	1,756	1,983	2,079	2,221	2,331	2,455	2,806	1,447	1,992	2,384	0,764	1,160	1,643
Ca	0,092	0,236	0,282	0,200	0,312	0,405	0,356	0,119	0,195	0,373	0,459	0,439	0,171	0,264	0,252	0,182	0,539	0,510	0,535	1,136	0,902	0,652
Na	0,019	0,018	0,029	0,069	0,031	0,030	0,018	0,017	0,003	0,012	0,018	0,023	0,028	0,024	0,006	0,012	0,018	0,024	0,126	0,034	0,014	0,018
Total	15,996	15,968	15,894	16,038	15,958	15,923	15,974	15,982	15,975	15,967	15,992	15,950	15,966	16,000	15,990	16,025	16,006	16,058	16,026	15,987	15,970	15,971
X Fe^{2+}	0,754	0,682	0,579	0,713	0,719	0,583	0,629	0,597	0,522	0,668	0,638	0,617	0,605	0,587	0,565	0,514	0,724	0,634	0,551	0,816	0,761	0,684
X alm	0,679	0,612	0,530	0,657	0,623	0,530	0,579	0,577	0,490	0,597	0,582	0,564	0,579	0,552	0,534	0,493	0,636	0,563	0,497	0,571	0,619	0,597
X sp	0,083	0,064	0,038	0,045	0,080	0,022	0,020	0,014	0,030	0,044	0,012	0,013	0,015	0,017	0,013	0,012	0,032	0,028	0,007	0,111	0,035	0,018
X py	0,222	0,285	0,384	0,264	0,244	0,379	0,342	0,389	0,448	0,297	0,330	0,350	0,377	0,387	0,411	0,465	0,243	0,325	0,405	0,128	0,195	0,276
X Grs	0,015	0,040	0,048	0,033	0,053	0,069	0,060	0,020	0,033	0,063	0,076	0,074	0,029	0,044	0,042	0,030	0,090	0,083	0,091	0,191	0,151	0,110

Annexe 11 (suite) : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 24 oxygènes) des grenats expérimentaux - Echantillon CEVP.

XFe = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg) - X alm = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca) - X sp = Mn / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca)

X py = Mg / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca) - X grs = Ca / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca)

Ref.	PC2-91-14	PC2-2002-24	PC-2000-25	PC-2002-23	PC-2002-28	PC2-91-5	PC2-2003-1	PC3-2003-7	PC2-91-10	PC2-91-8	PC3-2002-1	PC3-2002-4	PC3-2002-5	PC3-2001-13	PCJRH-91-2	PCJRH-92-5	PCJRH-92-4	PC3-2001-12	PC3-2000-6B	PC3-2000-11B	PC3-2000-9B	PC3-2001-7
P (GPa)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,65	1,70	1,70	1,80	1,80	1,80	1,90	2,00	2,00	2,00	2,10	2,10	2,20	2,20	2,20
T (°C)	850	850	900	900	950	1000	1000	925	850	1000	850	850	900	800	850	900	950	800	880	880	900	900
SiO_2	38,65	38,07	38,43	38,94	39,53	39,70	38,90	38,26	38,63	39,90	37,65	38,31	38,35	38,31	38,21	38,81	39,64	38,49	38,35	38,05	38,04	37,97
TiO_2	0,73	0,62	0,90	0,76	0,76	1,16	1,39	1,23	0,82	1,38	0,92	0,70	2,01	0,47	0,80	0,73	1,47	0,52	1,00	0,84	1,17	1,08
Al_2O_3	21,90	21,28	21,65	21,49	21,38	21,96	21,44	21,42	21,45	22,04	21,55	21,35	21,03	21,24	21,33	21,60	21,74	21,29	21,51	21,59	21,58	21,55
FeO	27,02	28,18	25,53	25,82	25,63	21,53	23,15	24,22	27,67	20,62	25,98	26,93	26,63	28,43	25,38	24,52	19,75	26,87	25,29	25,43	23,61	24,83
MnO	0,72	1,32	0,46	0,68	0,67	0,61	0,45	0,47	0,90	0,36	0,78	0,62	0,66	0,87	0,99	0,41	0,35	0,55	0,52	0,46	0,64	0,48
MgO	6,32	6,10	9,30	8,64	9,08	11,40	10,77	9,74	6,51	11,66	7,18	7,01	8,75	5,45	5,07	9,17	11,23	5,35	7,78	7,51	8,46	8,03
CaO	4,54	4,31	3,57	3,46	2,79	3,51	3,73	3,86	3,78	3,89	5,83	4,88	2,19	5,08	8,03	4,51	5,56	6,81	5,37	5,87	6,25	5,81
Na_2O	0,08	0,08	0,12	0,13	0,05	0,11	0,12	0,21	0,17	0,12	0,11	0,15	0,13	0,13	0,14	0,19	0,23	0,12	0,16	0,19	0,19	0,21
K_2O	0,04	0,03	0,03	0,07	0,11	0,03	0,05	0,04	0,06	0,04	0,00	0,06	0,26	0,02	0,04	0,07	0,04	0,01	0,01	0,05	0,07	0,04
P_2O_5	-	-	-	-	-	-	-	0,55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Si	5,996	5,965	5,911	5,994	6,059	5,980	5,920	5,852	6,011	5,983	5,859	5,960	5,928	6,006	5,966	5,954	5,959	6,010	5,925	5,897	5,862	5,871
P	-	-	-	-	-	-	-	0,071	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	4,005	3,930	3,925	3,899	3,862	3,897	3,846	3,861	3,934	3,895	3,953	3,914	3,831	3,925	3,926	3,905	3,851	3,918	3,916	3,943	3,918	3,927
Ti	0,086	0,073	0,104	0,088	0,088	0,131	0,159	0,142	0,096	0,155	0,107	0,081	0,234	0,055	0,094	0,084	0,166	0,061	0,117	0,098	0,136	0,125
Fe^{2+}	3,505	3,693	3,284	3,324	3,286	2,712	2,946	3,098	3,600	2,586	3,382	3,504	3,444	3,728	3,314	3,146	2,482	3,509	3,268	3,296	3,042	3,210
Mn	0,095	0,176	0,060	0,089	0,087	0,078	0,058	0,061	0,119	0,046	0,102	0,082	0,086	0,116	0,131	0,053	0,045	0,073	0,068	0,060	0,083	0,063
Mg	1,463	1,424	2,133	1,984	2,076	2,560	2,443	2,221	1,509	2,608	1,665	1,625	2,016	1,275	1,181	2,098	2,517	1,244	1,793	1,736	1,944	1,850
Ca	0,755	0,724	0,588	0,571	0,458	0,566	0,609	0,633	0,631	0,624	0,972	0,814	0,363	0,853	1,344	0,741	0,896	1,139	0,889	0,975	1,031	0,963
Na	0,023	0,024	0,035	0,040	0,016	0,031	0,036	0,061	0,051	0,035	0,033	0,045	0,038	0,039	0,043	0,055	0,067	0,035	0,049	0,058	0,056	0,062
Total	15,927	16,009	16,040	15,989	15,931	15,956	16,016	16,000	15,951	15,932	16,073	16,024	15,941	15,996	15,998	16,037	15,983	15,988	16,025	16,063	16,072	16,071
X Fe^{2+}	0,706	0,722	0,606	0,626	0,613	0,514	0,547	0,582	0,705	0,498	0,670	0,683	0,631	0,745	0,737	0,600	0,497	0,738	0,646	0,655	0,610	0,634
X alm	0,603	0,614	0,541	0,557	0,556	0,458	0,486	0,515	0,614	0,441	0,552	0,582	0,583	0,624	0,555	0,521	0,418	0,588	0,543	0,543	0,499	0,527
X sp	0,016	0,029	0,010	0,015	0,015	0,013	0,010	0,010	0,020	0,008	0,017	0,014	0,015	0,019	0,022	0,009	0,008	0,012	0,011	0,010	0,014	0,010
X py	0,251	0,237	0,352	0,332	0,351	0,433	0,403	0,369	0,258	0,445	0,272	0,270	0,341	0,213	0,198	0,347	0,424	0,209	0,298	0,286	0,319	0,304
X Grs	0,130	0,120	0,097	0,096	0,078	0,096	0,101	0,105	0,108	0,106	0,159	0,135	0,061	0,143	0,225	0,123	0,151	0,191	0,148	0,161	0,169	0,158

Annexe 11 (suite) : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 24 oxygènes) des grenats expérimentaux - Echantillon CEVP.

XFe = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg) - X alm = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca) - X sp = Mn / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca)

X py = Mg / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca) - X grs = Ca / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca)

Ref.	PC3-2000-13B	PC3-2001-1	PC3-2000-5	PC3-2000-8	PC3-2001-16	PC3-2001-11	PC3-2000-10	PC3-2000-11	PC3-2000-7	PC3-2000-12	PC3-2000-3	PC3-2001-10	ME36	ME35	ME32	ME40	ME33	ME317	ME207	ME142	ME202	ME320
P (GPa)	2,30	2,30	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,80	2,80	2,80	3,30	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	5,00	5,00	5,00	5,00
T (°C)	850	850	800	850	850	870	900	950	800	900	950	900	790	850	900	950	1000	1000	850	900	900	950
SiO_2	38,00	38,11	37,71	38,80	38,47	37,54	38,39	39,16	37,75	38,51	37,68	37,80	37,94	38,72	38,95	38,81	40,59	39,60	38,56	38,58	38,96	38,84
TiO_2	0,88	1,00	0,82	0,62	1,03	0,85	0,82	1,29	0,77	0,86	1,96	0,96	1,00	0,80	1,30	1,14	1,60	1,38	0,83	0,58	0,64	0,78
Al_2O_3	21,42	21,56	21,20	21,26	20,90	21,44	21,45	22,27	21,25	21,85	21,30	21,36	21,28	21,56	21,43	21,25	22,28	22,00	21,16	21,68	21,42	21,62
FeO	25,72	27,49	30,68	29,84	28,90	27,24	27,07	21,36	30,97	27,25	24,83	28,21	27,96	26,42	24,98	25,67	17,87	19,51	27,55	26,49	26,82	24,95
MnO	0,80	0,74	0,41	0,30	0,47	0,35	0,35	0,28	0,50	0,45	0,45	0,52	0,46	0,47	0,42	0,55	0,37	0,35	0,45	0,42	0,45	0,39
MgO	5,96	7,47	4,64	5,91	6,11	6,74	7,40	10,37	5,24	7,22	7,70	7,33	6,98	7,86	7,98	8,08	12,37	11,81	7,29	7,93	8,02	9,12
CaO	7,02	3,42	4,27	2,98	3,75	4,89	4,15	4,91	3,28	3,48	5,82	3,38	3,99	3,77	4,55	4,06	4,55	5,03	3,79	3,97	3,33	3,81
Na_2O	0,15	0,16	0,22	0,24	0,33	0,26	0,31	0,32	0,20	0,34	0,23	0,40	0,39	0,40	0,40	0,46	0,38	0,26	0,33	0,30	0,32	0,31
K_2O	0,07	0,06	0,05	0,06	0,04	0,06	0,06	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,05	0,05	0,04	0,05
P_2O_5	-	-	-	-	-	0,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,51
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Si	5,925	5,924	5,961	6,064	6,016	5,841	5,957	5,920	5,958	5,965	5,832	5,899	5,919	5,980	5,987	5,984	6,017	5,939	5,992	5,965	6,017	5,925
P	-	-	-	-	-	0,085	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,066
Al	3,937	3,949	3,950	3,917	3,852	3,933	3,923	3,968	3,953	3,989	3,886	3,929	3,913	3,925	3,882	3,861	3,892	3,889	3,875	3,950	3,898	3,887
Ti	0,103	0,117	0,097	0,072	0,121	0,099	0,096	0,147	0,091	0,101	0,228	0,113	0,117	0,094	0,150	0,132	0,178	0,155	0,097	0,068	0,075	0,089
Fe^{2+}	3,354	3,573	4,055	3,900	3,779	3,544	3,513	2,700	4,087	3,530	3,215	3,682	3,648	3,412	3,211	3,310	2,216	2,447	3,581	3,425	3,464	3,183
Mn	0,105	0,097	0,055	0,040	0,063	0,046	0,046	0,036	0,066	0,059	0,059	0,069	0,061	0,061	0,055	0,072	0,046	0,044	0,059	0,055	0,059	0,051
Mg	1,385	1,732	1,093	1,376	1,425	1,564	1,712	2,337	1,234	1,667	1,777	1,706	1,623	1,810	1,829	1,858	2,733	2,640	1,689	1,828	1,847	2,074
Ca	1,172	0,570	0,724	0,499	0,629	0,816	0,690	0,796	0,554	0,578	0,964	0,565	0,667	0,623	0,749	0,670	0,723	0,809	0,631	0,657	0,551	0,623
Na	0,044	0,047	0,067	0,073	0,100	0,077	0,093	0,095	0,063	0,103	0,070	0,121	0,119	0,119	0,119	0,136	0,109	0,074	0,099	0,089	0,097	0,091
Total	16,026	16,008	16,001	15,941	15,986	16,005	16,031	15,997	16,006	15,991	16,032	16,084	16,067	16,024	15,982	16,022	15,914	15,998	16,023	16,037	16,008	15,989
X Fe^{2+}	0,708	0,674	0,788	0,739	0,726	0,694	0,672	0,536	0,768	0,679	0,644	0,683	0,692	0,653	0,637	0,640	0,448	0,481	0,679	0,652	0,652	0,605
X alm	0,557	0,598	0,684	0,671	0,641	0,594	0,589	0,460	0,688	0,605	0,534	0,611	0,608	0,578	0,550	0,560	0,388	0,412	0,601	0,574	0,585	0,537
X sp	0,018	0,016	0,009	0,007	0,011	0,008	0,008	0,006	0,011	0,010	0,010	0,011	0,010	0,010	0,009	0,012	0,008	0,007	0,010	0,009	0,010	0,009
X py	0,230	0,290	0,184	0,237	0,242	0,262	0,287	0,398	0,208	0,286	0,295	0,283	0,271	0,306	0,313	0,314	0,478	0,444	0,283	0,306	0,312	0,350
X Grs	0,195	0,095	0,122	0,086	0,107	0,137	0,116	0,136	0,093	0,099	0,160	0,094	0,111	0,106	0,128	0,113	0,126	0,136	0,106	0,110	0,093	0,105

Annexe 11 (suite) : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 24 oxygènes) des grenats expérimentaux - Echantillon CEVP.

XFe = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg) - X alm = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca) - X sp = Mn / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca)

X py = Mg / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca) - X grs = Ca / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca)

Ref.	ME318	ME208	ME204	ME219	ME209	ME205	ME237	ME211
P (GPa)	5,00	6,00	6,00	6,00	7,00	7,00	8,00	8,00
T (°C)	1000	850	900	900	850	900	850	900
SiO_2	38,43	38,53	38,62	38,54	38,77	38,52	38,91	38,95
TiO_2	1,31	0,52	0,37	0,40	0,35	0,27	0,33	0,34
Al_2O_3	21,33	21,76	21,83	21,74	21,88	21,83	21,74	21,85
FeO	22,74	26,13	25,23	25,50	25,28	24,59	23,81	22,50
MnO	0,33	0,49	0,43	0,44	0,45	0,39	0,34	0,37
MgO	10,25	6,86	7,82	7,31	6,24	7,24	5,32	5,82
CaO	4,16	5,27	5,48	5,83	6,79	6,99	9,25	9,87
Na_2O	0,45	0,32	0,19	0,22	0,21	0,16	0,22	0,18
K_2O	0,04	0,12	0,05	0,03	0,05	0,01	0,08	0,05
P_2O_5	0,94	-	-	-	-	-	-	0,10
Total	100	100	100	100	100	100	100	100
Si	5,837	5,975	5,959	5,961	6,001	5,950	6,024	5,999
P	0,120	-	-	-	-	-	-	0,013
Al	3,819	3,977	3,969	3,964	3,992	3,975	3,967	3,967
Ti	0,150	0,061	0,043	0,047	0,040	0,031	0,038	0,040
Fe^{2+}	2,889	3,389	3,255	3,298	3,272	3,177	3,084	2,899
Mn	0,042	0,064	0,056	0,057	0,059	0,051	0,045	0,048
Mg	2,321	1,585	1,799	1,685	1,440	1,666	1,229	1,337
Ca	0,678	0,875	0,905	0,965	1,126	1,156	1,534	1,629
Na	0,133	0,097	0,057	0,067	0,062	0,048	0,067	0,054
Total	15,990	16,024	16,043	16,044	15,993	16,055	15,988	15,986
X Fe^{2+}	0,554	0,681	0,644	0,662	0,694	0,656	0,715	0,684
X alm	0,487	0,573	0,541	0,549	0,555	0,525	0,523	0,490
X sp	0,007	0,011	0,009	0,010	0,010	0,008	0,008	0,008
X py	0,391	0,268	0,299	0,281	0,244	0,275	0,209	0,226
X Grs	0,114	0,148	0,150	0,161	0,191	0,191	0,260	0,276

Annexe 12 : Analyses des verres silicatés - Echantillon CEVP.
Cases grises : valeurs corrigées ou calculées par bilan de masse.

Ref.	A99	A117-B	A97	A117-A	A115-C	A115-A	A104	PC1-92-20	PC-2002-26	PC2-2002-24	PC-2002-23	PC-2002-28	PC2-2003-1	PC3-2003-7	PC3-2002-1
P (GPa)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,80	0,80	0,80	1,00	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,65	1,80
T (°C)	851	867	883	898	875	942	1026	1000	800	850	900	950	1000	925	850
SiO_2	71,44	72,54	71,15	71,72	70,72	69,35	69,28	67,20	71,32	70,22	70,45	70,24	70,71	69,82	70,02
TiO_2	0,31	0,22	0,35	0,36	0,26	0,21	0,42	0,37	0,09	0,13	0,21	0,39	0,42	0,28	0,25
Al_2O_3	14,59	13,89	14,73	14,66	14,74	15,01	16,46	16,20	14,79	14,50	14,15	13,91	14,01	14,16	15,14
FeO	1,28	1,40	1,59	1,90	1,48	1,56	1,87	1,66	0,71	0,71	0,82	0,88	1,34	0,78	0,69
MnO	0,03	0,03	0,09	0,00	0,03	0,13	0,09	0,04	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,03	0,00
MgO	0,44	0,30	0,49	0,40	0,87	0,64	0,50	0,38	0,17	0,20	0,22	0,33	0,36	0,26	0,65
CaO	1,01	0,56	1,17	0,80	0,66	1,08	2,43	1,37	0,88	0,58	0,85	0,64	0,84	0,76	0,78
Na_2O	3,64	3,03	3,33	2,80	3,79	3,90	4,13	3,99	4,46	4,77	4,94	4,02	4,53	4,65	4,74
K_2O	4,11	4,21	4,09	4,17	4,93	4,45	3,37	5,04	3,70	4,90	5,18	5,31	4,77	5,03	4,48
H_2O	2,58	3,82	2,58	2,81	3,47	3,66	2,00	3,74	4,36	5,25	4,34	4,51	3,03	3,51	3,43
Total	99,43	100,00	99,57	99,62	100,95	99,99	100,55	99,99	100,49	101,26	101,16	100,25	100,03	99,28	100,18

Ref.	PCJRH-92-5	PCJRH-92-4	PC3-2000-11B	PC3-2000-9B	PC3-2001-7	PC3-2000-13B	PC3-2001-11	PC3-2000-11	ME32	ME40	ME33	ME317	ME202	ME320	ME318
P (GPa)	2,00	2,00	2,20	2,20	2,20	2,30	2,40	2,40	4,00	4,00	4,00	4,00	5,00	5,00	5,00
T (°C)	900	950	880	900	900	850	870	950	900	950	1000	1000	900	950	1000
SiO_2	69,42	69,66	69,79	70,35	70,03	69,83	70,30	69,67	71,67	70,41	68,60	69,19	68,55	68,19	69,22
TiO_2	0,21	0,28	0,31	0,26	0,19	0,21	0,17	0,27	0,40	0,56	0,98	0,52	0,41	0,27	0,53
Al_2O_3	15,63	14,52	15,84	15,56	15,68	15,09	15,09	15,65	12,82	13,69	15,15	14,82	12,06	14,96	15,20
FeO	0,67	0,88	0,60	0,51	0,52	0,57	0,48	0,57	0,80	0,87	1,56	1,60	1,13	0,84	1,03
MnO	0,01	0,01	0,00	0,04	0,00	0,03	0,06	0,00	0,03	0,00	0,00	0,12	0,08	0,07	0,02
MgO	0,44	0,27	0,58	0,23	0,25	0,26	0,20	0,17	0,27	0,41	0,78	0,53	0,18	0,28	0,27
CaO	0,82	0,71	0,58	0,77	0,96	0,48	0,28	0,40	0,53	0,90	1,37	1,59	0,25	0,50	0,61
Na_2O	4,93	4,63	5,21	5,39	5,12	5,19	4,98	5,41	2,20	3,05	4,99	5,21	2,85	3,34	3,57
K_2O	4,81	4,65	4,30	4,28	4,37	4,34	4,43	5,27	6,62	5,82	3,97	4,36	7,17	7,56	5,89
H_2O	3,39	3,29	3,11	2,88	3,09	3,46	3,06	3,13	4,66	4,30	2,60	2,57	8,00	4,57	3,49
Total	100,33	98,90	100,32	100,27	100,21	99,46	99,05	100,54	100,00	100,01	100,00	100,51	100,68	100,58	99,83

Annexe 13 : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 11 oxygènes) des biotites expérimentales - Echantillon CO.

Ref.	PC-2002-26	PC2-2002-24	PC2-2003-4	PC3-2002-1	PC3-2002-4
P (GPa)	1,5	1,5	1,5	1,8	1,8
T (°C)	800	850	850	850	850
SiO_2	39,83	non	38,30	39,84	41,48
TiO_2	3,39	analysé	4,29	4,04	4,16
Al_2O_3	20,86		20,70	20,63	20,13
FeO	13,03		12,13	10,15	9,38
MnO	0,04		0,03	0,04	0,00
MgO	8,93		10,56	10,88	10,61
CaO	0,29		0,06	0,25	0,11
Na_2O	0,86		0,46	0,46	0,51
K_2O	8,60		9,34	9,50	9,41
Total	95,84		95,86	95,81	95,77
Si	2,860		2,760	2,841	2,934
Al^{IV}	1,077		1,181	1,111	1,022
$(Fe^{3+})^{IV}$	0,063		0,059	0,048	0,044
Al^{VI}	0,689		0,577	0,623	0,656
$(Fe^{3+})^{VI}$	0,031		0,029	0,024	0,022
Ti	0,183		0,232	0,217	0,221
Fe^{2+}	0,689		0,644	0,533	0,488
Mn	0,002		0,002	0,002	0,000
Mg	0,956		1,134	1,157	1,119
Total	2,550		2,619	2,556	2,506
K	0,788		0,859	0,864	0,849
Na	0,120		0,064	0,064	0,070
Ca	0,022		0,004	0,019	0,008
Total	0,930		0,927	0,948	0,927
% Fe^{3+}	12		12	12	12
X Fe	0,419		0,362	0,315	0,304

$XFe = Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$

Annexe 14 : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 8 oxygènes) des feldspaths - Echantillon CO.

	Plagioclases				Feldspaths alcalins		Charges ayant perdu de l'eau au cours de l'expérience						
							Plagioclases				Feldspaths alcalins		
Ref.	PC-2002-26	PC2-2002-24	PC2-2003-4	PC3-2002-1	PC3-2002-1	PC3-2002-4	PC-2002-23	PC2-2003-1	PC3-2003-7	PC3-2002-5	PC-2002-23	PC3-2003-7	PC3-2002-5
P (GPa)	1,50	1,50	1,50	1,80	1,80	1,80	1,50	1,50	1,65	1,80	1,50	1,65	1,80
T (°C)	800	850	850	850	850	850	900	1000	925	900	900	925	900
SiO_2	61,04	61,67	61,42	64,27	64,22	64,71	61,96	59,55	60,89	60,44	65,09	64,83	63,74
TiO_2	0,02	0,06	0,05	0,06	0,46	0,08	0,01	0,05	0,06	0,01	0,05	0,07	0,01
Al_2O_3	24,22	23,41	23,64	22,14	19,48	19,42	23,28	25,02	23,20	24,38	19,30	19,43	20,80
FeO	0,42	0,52	0,43	0,58	0,67	0,79	0,45	0,43	1,56	0,58	0,53	0,58	0,70
MnO	0,01	0,02	0,02	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,07	0,06	0,01	0,05	0,08
MgO	0,06	0,15	0,08	0,27	0,29	0,34	0,13	0,09	0,67	0,26	0,12	0,21	0,32
CaO	5,79	4,85	5,40	3,46	0,52	0,57	5,65	7,02	5,00	6,06	0,61	0,97	1,09
Na_2O	7,99	8,29	7,90	7,13	3,85	3,72	7,12	6,46	6,18	6,97	3,15	3,42	4,21
K_2O	0,45	1,03	1,07	2,08	10,50	10,35	1,42	1,37	2,37	1,25	11,14	10,43	9,06
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Si	2,719	2,750	2,740	2,847	2,920	2,945	2,761	2,668	2,735	2,702	2,973	2,957	2,890
Al	1,271	1,231	1,243	1,156	1,044	1,042	1,223	1,321	1,228	1,285	1,039	1,044	1,111
Total	3,990	3,981	3,983	4,003	3,965	3,986	3,984	3,989	3,963	3,987	4,012	4,002	4,002
Ca	0,276	0,232	0,258	0,164	0,025	0,028	0,270	0,337	0,240	0,290	0,030	0,047	0,053
Na	0,690	0,717	0,683	0,612	0,339	0,328	0,615	0,561	0,538	0,604	0,279	0,303	0,370
K	0,026	0,058	0,061	0,118	0,609	0,601	0,081	0,078	0,136	0,071	0,649	0,607	0,524
Total	0,992	1,007	1,002	0,894	0,974	0,957	0,965	0,976	0,915	0,965	0,958	0,957	0,947
Ti	0,001	0,002	0,002	0,002	0,016	0,003	0,000	0,002	0,002	0,000	0,002	0,002	0,000
Fe	0,016	0,019	0,016	0,022	0,025	0,030	0,017	0,016	0,059	0,022	0,020	0,022	0,026
Mn	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,003	0,002	0,000	0,002	0,003
Mg	0,004	0,010	0,005	0,018	0,020	0,023	0,008	0,006	0,045	0,017	0,008	0,015	0,022
X an	0,279	0,230	0,258	0,184	0,026	0,029	0,279	0,345	0,263	0,301	0,031	0,050	0,056
X ab	0,695	0,712	0,682	0,685	0,349	0,343	0,637	0,575	0,589	0,626	0,291	0,316	0,391
X or	0,026	0,058	0,061	0,132	0,626	0,628	0,083	0,080	0,149	0,074	0,678	0,634	0,553

Annexe 15 : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 11 oxygènes) des phengites expérimentales - Echantillon CO.

XFe = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg)

Ref.	PC-2002-26	PC3-2002-1	PC3-2002-6	ME36	ME35	ME32	ME40	ME207	ME202	ME208	ME219	ME209	ME205	ME237	ME211
P (GPa)	1,50	1,80	2,40	4,00	4,00	4,00	4,00	5,00	5,00	6,00	6,00	7,00	7,00	8,00	8,00
T (°C)	800	850	900	790	850	900	950	850	900	850	900	850	900	850	900
SiO_2	48,86	48,55	48,49	51,39	50,58	50,72	50,11	50,17	49,78	51,35	51,56	52,74	52,40	55,21	54,37
TiO_2	1,33	2,34	2,53	1,02	1,30	2,18	1,70	1,02	1,17	0,54	1,01	0,46	0,61	0,23	0,44
Al_2O_3	30,55	27,99	28,64	27,28	27,88	27,02	27,67	28,17	27,86	26,29	25,92	24,38	24,11	21,01	21,87
FeO	2,49	2,61	2,47	1,77	1,54	1,82	2,05	1,92	2,32	2,27	2,29	2,40	2,60	2,76	2,71
MnO	0,01	0,03	0,01	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,04
MgO	2,04	3,08	2,69	3,13	3,09	3,04	2,84	3,16	3,34	3,88	3,84	4,35	4,46	5,54	5,17
CaO	0,09	0,10	0,13	0,04	0,05	0,04	0,02	0,02	0,03	0,02	0,06	0,02	0,01	0,01	0,03
Na_2O	0,87	0,87	0,65	0,57	0,66	0,56	0,85	0,30	0,22	0,08	0,09	0,04	0,05	0,07	0,03
K_2O	9,11	9,80	9,77	10,12	10,29	10,01	10,15	10,62	10,64	10,94	10,57	10,94	11,11	10,50	10,68
Total	95,33	95,37	95,37	95,37	95,39	95,38	95,38	95,38	95,37	95,37	95,36	95,36	95,36	95,33	95,34
Si	3,236	3,244	3,233	3,402	3,354	3,363	3,333	3,335	3,318	3,419	3,427	3,509	3,496	3,663	3,614
Al^{IV}	0,764	0,756	0,767	0,598	0,646	0,637	0,667	0,665	0,682	0,581	0,573	0,491	0,504	0,337	0,386
Al^{VI}	1,620	1,448	1,483	1,531	1,533	1,475	1,502	1,542	1,507	1,481	1,458	1,421	1,392	1,305	1,327
$(Fe^{3+})^{VI}$	0,069	0,073	0,069	0,049	0,043	0,050	0,057	0,053	0,065	0,063	0,064	0,067	0,073	0,077	0,075
Ti	0,066	0,118	0,127	0,051	0,065	0,109	0,085	0,051	0,059	0,027	0,051	0,023	0,031	0,011	0,022
Fe^{2+}	0,069	0,073	0,069	0,049	0,043	0,050	0,057	0,053	0,065	0,063	0,064	0,067	0,073	0,077	0,075
Mn	0,001	0,002	0,000	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,002
Mg	0,201	0,306	0,267	0,309	0,305	0,300	0,281	0,314	0,332	0,386	0,380	0,432	0,444	0,548	0,512
Total	2,025	2,019	2,015	1,991	1,989	1,985	1,982	2,013	2,028	2,020	2,017	2,010	2,012	2,017	2,014
K	0,770	0,835	0,831	0,855	0,871	0,847	0,861	0,900	0,905	0,930	0,896	0,928	0,946	0,889	0,906
Na	0,111	0,113	0,083	0,073	0,085	0,072	0,110	0,039	0,028	0,010	0,012	0,006	0,006	0,009	0,003
Ca	0,006	0,007	0,009	0,003	0,004	0,003	0,001	0,001	0,002	0,001	0,004	0,001	0,001	0,001	0,002
Total	0,887	0,955	0,923	0,931	0,959	0,921	0,972	0,940	0,936	0,941	0,912	0,935	0,953	0,898	0,911
% Fe^{3+}	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
X Fe^{2+}	0,255	0,192	0,205	0,137	0,123	0,144	0,168	0,145	0,163	0,141	0,143	0,134	0,141	0,123	0,128

Annexe 16 : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 6 oxygènes) des clinopyroxènes expérimentaux - Echantillon CO.

XFe = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg) - Fractions molaires calculées d'après Cawthorn et Collerson (1974).

Ref.	PC3-2002-6	ME36	ME35	ME32	ME40	ME207	ME202	ME208	ME219	ME209	ME205	ME237	ME211
P (GPa)	2,40	4,00	4,00	4,00	4,00	5,00	5,00	6,00	6,00	7,00	7,00	8,00	8,00
T (°C)	900	790	850	900	950	850	900	850	900	850	900	850	900
SiO_2	55,41	57,61	57,69	57,96	57,07	57,49	57,32	57,70	57,69	58,14	58,51	58,67	58,61
TiO_2	0,79	0,22	0,27	0,23	0,36	0,24	0,28	0,20	0,30	0,11	0,16	0,08	0,12
Al_2O_3	19,22	21,61	21,17	21,76	21,43	20,54	20,86	21,84	21,78	22,29	22,61	23,22	22,70
FeO	4,34	2,67	2,65	2,70	3,57	2,87	3,17	2,20	2,15	1,61	1,64	1,10	1,25
MnO	0,03	0,07	0,01	0,02	0,00	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02
MgO	4,90	2,46	2,73	2,40	2,79	2,84	2,80	2,14	2,31	1,80	1,59	1,15	1,49
CaO	6,84	4,99	5,30	5,07	4,99	4,96	4,83	3,75	4,22	3,55	3,06	2,42	2,96
Na_2O	8,34	10,26	10,14	9,64	9,47	10,96	10,62	12,08	11,46	12,44	12,35	13,33	12,79
K_2O	0,13	0,11	0,05	0,21	0,32	0,06	0,10	0,08	0,07	0,05	0,07	0,03	0,05
Total	100	100	100	100	100	100	100,00	100	100	100	100	100	100
Si	1,928	1,974	1,977	1,981	1,963	1,979	1,973	1,977	1,975	1,984	1,991	1,993	1,993
Al^{IV}	0,072	0,026	0,023	0,019	0,037	0,021	0,027	0,023	0,025	0,016	0,009	0,007	0,007
Al^{VI}	0,716	0,847	0,833	0,858	0,832	0,812	0,819	0,859	0,854	0,881	0,898	0,922	0,903
Ti	0,021	0,006	0,007	0,006	0,009	0,006	0,007	0,005	0,008	0,003	0,004	0,002	0,003
Fe^{2+}	0,126	0,076	0,076	0,077	0,103	0,083	0,091	0,063	0,062	0,046	0,047	0,031	0,036
Mn	0,001	0,002	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001
Mg	0,254	0,126	0,140	0,123	0,143	0,146	0,144	0,109	0,118	0,091	0,081	0,058	0,076
Ca	0,255	0,183	0,194	0,186	0,184	0,183	0,178	0,138	0,155	0,130	0,112	0,088	0,108
Na	0,563	0,682	0,674	0,639	0,631	0,731	0,709	0,803	0,761	0,823	0,815	0,877	0,843
K	0,006	0,005	0,002	0,009	0,014	0,003	0,004	0,003	0,003	0,002	0,003	0,001	0,002
Total	1,942	1,927	1,926	1,898	1,916	1,965	1,953	1,980	1,960	1,977	1,960	1,980	1,971
di + hd	0,145	0,090	0,105	0,071	0,072	0,133	0,111	0,100	0,097	0,094	0,067	0,063	0,076
fs + ens	0,118	0,057	0,056	0,064	0,087	0,048	0,062	0,037	0,041	0,022	0,031	0,014	0,018
jadéite	0,568	0,686	0,676	0,648	0,646	0,734	0,713	0,806	0,764	0,825	0,818	0,879	0,845
Ca-Ts	0,031	0,014	0,009	0,007	0,019	0,008	0,013	0,013	0,010	0,010	0,000	0,003	0,000
$CaTiAl_2O_6$	0,021	0,006	0,007	0,006	0,009	0,006	0,007	0,005	0,008	0,003	0,004	0,002	0,003
Ca-eskola	0,117	0,147	0,148	0,203	0,168	0,070	0,094	0,039	0,080	0,046	0,080	0,040	0,057
X Fe^{2+}	0,332	0,378	0,353	0,386	0,418	0,362	0,388	0,365	0,342	0,335	0,366	0,350	0,321

Annexe 17 : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 24 oxygènes) des grenats expérimentaux - Echantillon CO.

Ref.	PC-2002-26	PC2-2002-24	PC2-2003-4	PC-2002-28	PC3-2002-1	PC3-2002-4	PC3-2003-4	PC3-2002-6	ME36	ME35	ME32	ME40	ME33	ME207	ME202	ME320	ME318	ME208	ME219	ME209	ME205	ME237	ME211
P (GPa)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,80	1,80	1,65	2,40	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	5,00	5,00	5,00	5,00	6,00	6,00	7,00	7,00	8,00	8,00
T (°C)	800	850	850	950	850	850	875	900	790	850	900	950	1000	850	900	950	1000	850	900	850	900	850	900
SiO_2	37,60	non	38,08	38,53	38,20	38,37	39,00	38,13	38,18	37,82	38,91	39,35	39,85	38,08	38,74	38,63	38,78	38,76	38,45	38,41	38,38	38,91	39,05
TiO_2	0,18	analysé	0,28	0,87	0,43	0,58	0,93	0,17	0,56	0,62	0,66	0,33	0,47	0,57	0,38	0,69	0,66	0,30	0,37	0,29	0,30	0,28	0,27
Al_2O_3	21,28		21,22	21,62	21,87	21,85	21,83	21,96	21,34	21,15	21,82	21,58	22,32	22,10	21,83	21,67	22,15	22,08	21,81	21,79	21,80	21,66	21,76
FeO	30,73		29,40	25,22	26,89	26,83	23,20	28,83	28,05	29,78	26,13	25,15	21,64	26,66	26,11	24,57	23,61	25,52	25,74	26,22	26,16	25,69	25,05
MnO	1,16		0,35	0,27	0,40	0,57	0,76	0,48	1,05	0,85	0,05	0,16	0,30	0,25	0,22	0,16	0,42	0,28	0,25	0,29	0,32	0,25	0,28
MgO	2,87		5,21	8,47	7,55	7,52	9,79	7,29	5,60	5,20	7,91	7,69	10,16	7,31	7,57	9,33	8,79	6,64	7,50	6,31	6,32	5,84	6,58
CaO	6,03		5,10	4,84	4,53	4,14	4,41	3,05	4,97	4,36	4,26	5,15	5,09	4,61	4,88	4,42	4,92	6,28	5,66	6,49	6,45	7,09	6,69
Na_2O	0,08		0,17	0,11	0,10	0,10	0,05	0,00	0,25	0,22	0,25	0,59	0,17	0,31	0,22	0,19	0,25	0,12	0,17	0,15	0,18	0,17	0,16
K_2O	0,07		0,18	0,07	0,04	0,05	0,04	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,06	0,05	0,07	0,02	0,04	0,04	0,09	0,04	0,04
P_2O_5	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,29	0,36	-	-	-	-	0,08	0,11
Total	100		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Si	5,992		5,998	5,934	5,924	5,945	5,946	5,943	5,982	5,962	5,990	6,051	6,015	5,907	5,984	5,915	5,921	5,989	5,946	5,968	5,966	6,030	6,026
P	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,038	0,046	-	-	-	-	0,010	0,014
Al	3,996		3,938	3,924	3,998	3,990	3,923	4,034	3,940	3,931	3,959	3,911	3,971	4,040	3,973	3,911	3,985	4,020	3,976	3,990	3,994	3,956	3,958
Ti	0,022		0,034	0,101	0,050	0,067	0,107	0,020	0,066	0,074	0,076	0,038	0,054	0,066	0,044	0,080	0,076	0,035	0,043	0,034	0,035	0,033	0,031
Fe^{2+}	4,096		3,873	3,249	3,488	3,477	2,959	3,758	3,675	3,926	3,365	3,235	2,732	3,459	3,373	3,146	3,014	3,297	3,330	3,408	3,400	3,329	3,233
Mn	0,156		0,047	0,036	0,053	0,074	0,098	0,063	0,139	0,114	0,007	0,021	0,039	0,032	0,029	0,021	0,055	0,037	0,032	0,038	0,043	0,033	0,037
Mg	0,682		1,223	1,944	1,747	1,738	2,225	1,694	1,308	1,223	1,816	1,763	2,286	1,691	1,743	2,129	2,001	1,529	1,730	1,462	1,465	1,350	1,513
Ca	1,029		0,861	0,799	0,753	0,687	0,721	0,510	0,834	0,737	0,703	0,848	0,823	0,766	0,808	0,725	0,805	1,040	0,939	1,081	1,074	1,177	1,107
Na	0,026		0,051	0,033	0,029	0,030	0,014	0,000	0,075	0,067	0,076	0,177	0,050	0,093	0,064	0,056	0,075	0,036	0,052	0,046	0,054	0,051	0,048
Total	16,000		16,025	16,019	16,042	16,008	15,992	16,021	16,019	16,032	15,992	16,044	15,970	16,054	16,018	16,020	15,978	15,984	16,048	16,026	16,030	15,970	15,967
X Fe^{2+}	0,857		0,760	0,626	0,666	0,667	0,571	0,689	0,737	0,763	0,650	0,647	0,544	0,672	0,659	0,596	0,601	0,683	0,658	0,700	0,699	0,711	0,681
X alm	0,687		0,645	0,539	0,577	0,582	0,493	0,624	0,617	0,654	0,571	0,551	0,465	0,582	0,567	0,522	0,513	0,559	0,552	0,569	0,568	0,565	0,549
X sp	0,026		0,008	0,006	0,009	0,012	0,016	0,010	0,023	0,019	0,001	0,004	0,007	0,005	0,005	0,003	0,009	0,006	0,005	0,006	0,007	0,006	0,006
X py	0,114		0,204	0,322	0,289	0,291	0,371	0,281	0,220	0,204	0,308	0,300	0,389	0,284	0,293	0,354	0,341	0,259	0,287	0,244	0,245	0,229	0,257
X Grs	0,173		0,143	0,133	0,125	0,115	0,120	0,085	0,140	0,123	0,119	0,145	0,140	0,129	0,136	0,120	0,137	0,176	0,156	0,180	0,180	0,200	0,188

XFe = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg) - X alm = Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca) - X sp = Mn / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca) - X py = Mg / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca) - X grs = Ca / (Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca)

Annexe 17 : Analyses et formules structurales (calculées sur la base de 24 oxygènes) des grenats expérimentaux - Echantillon CO. Charges ayant perdu de l'eau au cours de l'expérience

Ref.	PC-2002-23	PC2-2003-1	PC3-2003-7	PC3-2002-5
P (GPa)	1,50	1,50	1,65	1,80
T (°C)	900	1000	925	900
SiO_2	39,61	38,50	38,68	38,87
TiO_2	0,50	0,58	0,28	0,22
Al_2O_3	21,92	22,81	21,26	21,78
FeO	24,24	24,94	28,81	26,89
MnO	0,28	0,21	0,97	0,19
MgO	9,17	8,65	6,35	7,16
CaO	4,01	3,57	3,62	4,66
Na_2O	0,20	0,22	0,02	0,17
K_2O	0,08	0,51	0,02	0,06
P_2O_5	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	100	100	100	100
Si	6,040	5,916	6,043	6,017
P	0,000	0,000	0,000	0,000
Al	3,939	4,132	3,913	3,972
Ti	0,057	0,067	0,033	0,026
Fe^{2+}	3,091	3,205	3,763	3,481
Mn	0,036	0,028	0,128	0,025
Mg	2,085	1,982	1,479	1,652
Ca	0,655	0,589	0,606	0,773
Na	0,058	0,064	0,005	0,051
Total	15,962	15,983	15,971	15,996
X Fe^{2+}	0,597	0,618	0,718	0,678
X alm	0,527	0,552	0,630	0,587
X sp	0,006	0,005	0,021	0,004
X py	0,355	0,342	0,248	0,279
X Grs	0,112	0,101	0,101	0,130

Annexe 18 : Analyses des verres silicatés - Echantillon CO.
Cases grises : valeurs corrigées ou calculées par bilan de masse.

Ref.	PC-2002-28	PC3-2003-4	ME32	ME40	ME33	ME320	ME318
P (GPa)	1,50	1,65	4,00	4,00	4,00	5,00	5,00
T (°C)	950	875	900	950	1000	950	1000
SiO_2	70,55	71,83	70,73	68,06	68,33	69,02	67,85
TiO_2	0,25	0,23	0,34	0,83	1,15	0,37	0,46
Al_2O_3	14,60	14,12	12,35	12,31	14,03	14,36	14,48
FeO	1,20	0,67	0,71	1,03	1,94	1,09	1,26
MnO	0,01	0,00	0,03	0,02	0,01	0,01	0,00
MgO	0,43	0,41	0,18	0,20	0,58	0,27	0,31
CaO	1,04	1,60	0,60	0,79	1,31	0,84	0,89
Na_2O	3,17	2,76	2,22	2,43	3,30	3,83	3,71
K_2O	4,92	4,39	5,15	5,07	5,04	6,05	5,88
H_2O	4,17	3,89	7,69	9,25	4,30	5,13	5,00
Total	100,34	99,89	100,00	100,00	100,00	100,96	99,84

Annexe 19 : Analyses des phases accessoires - Echantillon CEVP.

Magnétite

Ref.	A117-C	A99	A117-B	A97	A117-A	A109-C	A115-C	A118-A	A113-C
P (GPa)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,80	0,80	0,80	1,00
T (°C)	809	851	867	883	898	855	875	913	803
SiO_2	1,04	0,34	3,68	0,39	0,24	0,26	3,67	2,83	1,98
TiO_2	4,26	3,33	5,46	4,50	5,15	3,61	2,71	0,09	6,47
Al_2O_3	10,49	8,87	11,53	12,96	14,51	9,62	10,00	1,03	2,86
FeO	76,85	74,85	73,18	70,48	69,64	77,56	72,39	74,24	81,04
MnO	0,35	0,33	0,29	0,35	0,26	0,35	0,27	0,04	0,02
MgO	1,53	2,53	2,03	3,08	2,44	1,13	1,83	0,53	0,25
CaO	0,08	0,06	0,08	0,07	0,08	0,02	0,05	0,06	0,10
Na_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,08
K_2O	0,04	0,10	0,09	0,04	0,02	0,06	0,18	0,07	0,01
Total	94,65	90,41	96,34	91,87	92,34	92,61	91,27	78,89	92,81

Rutile

Ref.	PC3-2000-13B	ME320	ME320
P (GPa)	2,30	5,00	7,00
T (°C)	850	950	900
SiO_2	0,66	0,76	0,47
TiO_2	93,34	96,96	94,92
Al_2O_3	0,68	1,32	1,63
FeO	0,52	0,94	1,37
MnO	0,00	0,01	0,00
MgO	0,05	0,00	0,06
CaO	0,09	0,17	0,09
Na_2O	0,00	0,05	0,00
K_2O	0,14	0,13	0,11
Total	95,49	100,33	98,66

Titano-magnétite

Ref.	A99	A97	A117-A	A109-C	A115-C	A109-B	A115-A	A104	A113-C	A113-B	A114-C	A113-A	A114-B	PC1-92-20
P (GPa)	0,50	0,50	0,50	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
T (°C)	851	883	898	855	875	879	942	1026	803	858	860	874	885	1000
SiO_2	2,63	0,22	0,32	6,24	3,96	2,47	1,71	0,00	1,40	1,36	2,97	0,59	2,26	0,00
TiO_2	23,22	26,99	33,49	23,01	21,85	24,88	25,73	23,82	15,74	21,11	28,96	14,40	28,97	31,55
Al_2O_3	1,97	1,69	1,33	1,43	2,25	1,77	2,69	3,66	2,35	2,32	1,69	2,68	1,44	2,43
FeO	62,93	60,69	57,57	61,58	64,01	60,37	61,90	68,44	73,85	66,97	61,47	73,82	60,48	63,13
MnO	0,11	0,13	0,24	0,03	0,05	0,12	0,22	0,11	0,14	0,17	0,20	0,00	0,00	0,07
MgO	1,33	1,64	1,76	0,63	0,97	0,96	1,44	1,99	0,73	0,06	1,08	0,94	1,10	2,18
CaO	0,08	0,06	0,12	0,10	0,06	0,08	0,08	0,00	0,11	0,06	0,05	0,00	0,09	0,00
Na_2O	0,08	0,00	0,25	0,00	0,20	0,28	0,30	0,00	0,00	0,00	0,31	0,00	0,20	0,00
K_2O	0,15	0,10	0,12	0,11	0,17	0,20	0,13	0,00	0,12	0,11	0,09	0,15	0,15	0,00
Total	92,49	91,52	95,20	93,13	93,49	91,13	94,20	98,02	94,44	92,16	96,82	92,58	94,69	99,36

Hercynite | **ged.** | **ilm.** | **st.** | **law.** | **carb.** | **Disthène**

Ref.	A117-B	A117-A	A109-C	A118-A	A113-C	ME237	ME208	PC3-2000-11	ME317	ME320	ME318
P (GPa)	0,50	0,50	0,80	0,80	1,00	8,00	6,00	2,40	4,00	5,00	5,00
T (°C)	867	898	855	913	803	850	850	950	1000	950	1000
SiO_2	1,78	0,22	42,21	1,44	27,09	40,20	0,06	53,39	41,07	36,57	38,79
TiO_2	0,73	1,32	0,53	50,43	0,89	0,24	0,00	0,16	0,71	0,39	0,48
Al_2O_3	47,53	45,46	17,57	0,64	53,91	31,51	0,03	45,66	56,21	62,25	60,00
FeO	42,16	41,42	22,11	40,88	11,44	0,27	27,12	0,36	0,48	0,48	0,53
MnO	0,29	0,27	0,93	0,24	0,35	0,00	0,29	0,02	0,00	0,00	0,00
MgO	7,17	6,80	10,93	3,71	4,19	0,09	25,81	0,31	0,31	0,20	0,32
CaO	0,05	0,06	0,49	0,09	0,04	16,19	3,54	0,10	0,16	0,04	0,05
Na_2O	0,00	0,00	1,56	0,02	0,00	0,04	0,01	0,50	0,30	0,03	0,14
K_2O	0,14	0,01	0,08	0,21	0,03	0,03	0,04	0,93	0,57	0,05	0,28
Total	99,84	95,56	96,40	97,66	97,92	88,57	56,90	101,42	99,82	100,00	100,59

ged. : gédrite - **ilm.** : ilménite - **st.** : staurotide - **law.** : lawsonite - **carb.** : carbonate

Annexe 20 : Analyses des phases accessoires et du disthène - Echantillon CO.

Disthène

Ref.	PC2-2002-24	PC3-2003-7	PC3-2002-6	ME207	ME320	ME209	ME237	ME211
P (GPa)	1,5	1,65	2,4	5	5	7	8	8
T (°C)	850	925	900	850	950	850	850	900
SiO_2	37,45	38,97	37,85	38,22	38,32	37,00	37,01	36,88
TiO_2	0,04	0,13	0,14	0,10	0,02	0,00	0,07	0,03
Al_2O_3	61,62	59,59	61,19	60,95	60,77	62,22	62,47	62,51
FeO	0,56	0,53	0,53	0,53	0,45	0,60	0,37	0,41
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,04	0,00
MgO	0,16	0,21	0,09	0,09	0,04	0,05	0,03	0,10
CaO	0,04	0,14	0,02	0,07	0,08	0,05	0,00	0,04
Na_2O	0,03	0,17	0,06	0,00	0,07	0,02	0,00	0,00
K_2O	0,10	0,25	0,11	0,04	0,22	0,01	0,01	0,02
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

Carbonate

Ref.	ME208
P (GPa)	6
T (°C)	850
SiO_2	0,07
TiO_2	0,03
Al_2O_3	0,05
FeO	30,61
MnO	0,24
MgO	21,97
CaO	3,31
Na_2O	0,06
K_2O	0,05
Total	56,39

Rutile

Ref.	ME211
P (GPa)	8
T (°C)	900
SiO_2	0,35
TiO_2	92,59
Al_2O_3	2,04
FeO	1,56
MnO	0,05
MgO	0,06
CaO	0,05
Na_2O	0,00
K_2O	0,05
Total	96,75

Résumé

Des expériences ont été réalisées à partir d'un métagrauwacke et d'une métapélite saturée en silicate d'alumine dans un vaste domaine pression-température (P = 0,5 à 8,0 GPa; T = 750 à 1000°C) afin d'étudier les relations de phases dans les roches de la croûte continentale subduite et les variations de la composition chimique des minéraux. Pour le métagrauwacke, l'assemblage minéralogique phengite + clinopyroxène + grenat + quartz/coésite est stable à des pressions supérieures à 2,3 GPa, alors que l'assemblage biotite + plagioclase + grenat + quartz est stable à des pressions comprises entre 0,5 et 2,0 GPa. Pour des températures inférieures à 900°C, contrairement aux roches basiques, un minéral hydraté - la phengite - demeure stable à ultra-haute pression. La présence d'un minéral hydraté au moment du pic de pression et durant l'exhumation a d'importantes conséquences sur la fusion partielle et la rétromorphose. Si le solidus est franchi (T > 800°C), la diminution de la pression lors de l'exhumation entraîne la déstabilisation de la phengite et une augmentation du taux de fusion grâce à une réaction du type phg + cpx + grt + qtz/coes = liq. La transition entre les faciès des éclogites et des amphibolites (P ≈ 2,3 GPa) entraîne elle aussi une augmentation du taux de fusion en rapport avec la réaction cpx + phg + qtz = bt + pl + grt + liq. Cet événement favorise la recristallisation de la roche lors de la rétromorphose. Enfin, entre 2,3 et 0,5 GPa, la diminution de la pression entraîne une diminution du taux de fusion en relation avec la réaction $grt_{(alm\text{-}py\text{-}grs)}$ + liq (+ f.alc) = bt + $pl_{(an)}$ + qtz. Contrairement aux roches basiques, l'apport de fluide n'est pas indispensable à la rétromorphose et à la fusion partielle des roches acides subduites puis exhumées. L'examen des principales unités métamorphiques de ultra-haute pression confirme le rôle de la fusion partielle lors de l'exhumation dans la plupart d'entre elles. La fraction molaire de grossulaire dans les grenats est sensible à la pression et à la nature des phases coexistantes. La diminution de la pression entraîne généralement une diminution de la concentration en calcium dans les grenats mais la transition entre les faciès des éclogites (assemblages à clinopyroxène) et des amphibolites (assemblages à plagioclase) est au contraire marquée par un brusque enrichissement en grossulaire. Ceci explique les bordures riches en grossulaire observées dans les grenats des roches crustales de UHP rétromorphosées dans le faciès des amphibolites. Cette étude expérimentale montre aussi que les concentrations en titane et en sodium dans les grenats ainsi que la concentration en titane dans les phengites varient avec la pression. Ces variations démontrent que ces éléments peuvent être considérés comme des indicateurs des conditions de cristallisation des métasédiments subduits.

Abstract

Experiments have been carried out on a metagreywacke and a metapelite in a large pressure-temperature range (P = 0.5-8.0 GPa; T = 750-1000°C) in order to study phase relationships of such rocks in the subducted continental crust and to determine the variations of mineral compositions. In the case of metagreywacke, the mineralogical assemblage phengite + clinopyroxene + garnet + quartz/coesite is stable above 2.3 GPa, while, the assemblage biotite + plagioclase + garnet + quartz is stable in the pressure range 0.5-2.0 GPa. Contrary to basic rocks, at temperatures lower than 900°C, a hydrous mineral - phengite - remains stable at ultra-high pressure up to 8.0 GPa. The presence of a hydrous mineral at peak metamorphic conditions and during exhumation has profound consequences on both partial melting and retrogression. If the solidus is crossed (T > 800°C), the pressure decrease during exhumation allows the breakdown of phengite and an increase of melt proportion caused by the model reaction phe + cpx + grt + qtz/coes = melt. At lower pressure (P ≈ 2.3 GPa), the eclogite/amphibolite facies transition also involves an increase of melt proportion in connection with the reaction cpx + phe + qtz = bt + pl + grt + melt. This melting pulse facilitates recrystallization of the rock during retrogression. Finally, from 2.3 to 0.5 GPa, the reaction $grt_{(alm\text{-}py\text{-}grs)}$ + melt (+ kfs) = bt + $pl_{(an)}$ + qtz causes the progressive decrease of melt fraction with pressure. Again, contrary to basic rocks, the influx of H_2O-rich fluids is not essential for retrogression and partial melting of subducted-exhumed acid rocks. The survey of the main ultra-high pressure metamorphic regions confirms the role of partial melting during exhumation in most cases. The molar fraction of grossular in garnet is sensitive to pressure and to the nature of coexisting phases. The pressure decrease generally involves a decrease of calcium concentration in garnet. On the contrary, the eclogite (cpx-present assemblages) / amphibolite (pl-present assemblages) facies transition is marked by a sharp increase of grossular content in garnet. This behaviour explains the grossular-rich growth zone in garnets from UHP crustal rocks re-equilibrated under amphibolite facies conditions. This experimental study also shows that sodium and titanium concentrations in garnet as well as titanium concentrations in phengite vary as a function of pressure. These variations show that these elements can be regarded as indicators of crystallization conditions of the subducted metasediments.