



HAL
open science

Modélisation thermodynamique et Spectroscopies IRTF, RMN des pyroxènes : des xénolites à la rhéologie mantellique

Karine Begaudeau

► **To cite this version:**

Karine Begaudeau. Modélisation thermodynamique et Spectroscopies IRTF, RMN des pyroxènes : des xénolites à la rhéologie mantellique. Sciences de la Terre. Université de La Rochelle, 2011. Français. NNT : 2011LAROS335 . tel-00696775

HAL Id: tel-00696775

<https://theses.hal.science/tel-00696775>

Submitted on 13 May 2012

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

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



UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE

ÉCOLE DOCTORALE

Sciences pour l'environnement Gay-Lussac

Laboratoire Littoral Environnement et Sociétés (LIENSs)

THÈSE

présentée par :

Karine BEGAUDEAU

le 14 septembre 2011

pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : Sciences de la Terre

Des xénolites à la rhéologie mantellique :

**Modélisation thermodynamique et
Spectroscopies IRTF, RMN des pyroxènes**

JURY :

Jannick Ingrin
Olivier Bourgeois
Sylvie Demouchy
Julien Berger
Hervé Diot
Yann Morizet
Jean Claude Mercier

Directeur de Recherche CNRS, Université de Lille 1, Rapporteur
Maître de Conférences, Université de Nantes, Rapporteur
Chargée de Recherche CNRS, Université de Montpellier, Examinatrice
Chargé de Recherche FNRS, Université Libre de Bruxelles, Examineur
Professeur, Université de La Rochelle, Examineur
Maître de Conférences, Université de Nantes, Invité
Professeur, Université de La Rochelle, Directeur de thèse



Remerciements

Un seul mot me vient à l'esprit : Enfin ! La ligne d'arrivée est franchie. C'est donc avec plaisir que je peux exprimer ici tous mes remerciements aux personnes qui m'ont aidé, conseillé, ou simplement encouragé, de près comme de loin, au cours de ces 4 années de thèse.

Je remercie mon directeur de thèse, Jean Claude Mercier; de m'avoir proposé ce sujet de thèse dans les couloirs de l'université de Nantes et de m'avoir choisi. Bien qu'il rage que je le vouvoie encore, cela n'est signe que de mon profond respect. Je le remercie de m'avoir permis d'acquérir une expérience dans le domaine de la thermodynamique, domaine qui ne m'était pas du tout familier, de son soutien et de son côté humain au cours de ces six derniers mois difficiles pour moi et d'avoir consacré beaucoup de son temps à la relecture du mémoire. Je le remercie aussi de m'avoir permis d'aller travailler à Nantes pour acquérir une expérience expérimentale afin de retrouver un second souffle et de m'avoir toujours donné son accord pour que je puisse participer à différents congrès internationaux (Francfort, San Francisco et Prague), ou à des écoles d'été (Les Houches et Bonascre).

Je remercie aussi Yann Morizet qui malgré son statut non officiel a accepté de jouer le rôle d'encadrant principal de cette thèse. Je le remercie de m'avoir guidé et permis de relancer le sujet de la thèse, de réaliser tout ce que je voulais dans le laboratoire au même titre que les autres doctorants, mais aussi de m'avoir poussé à participer à des journées scientifiques, envoyé à des congrès, effectué des analyses à Orléans, et à l'IMN Jean Rouxel. Je le remercie aussi pour sa grande patience, ses bons conseils, mais aussi de son efficacité scientifique et de l'élan apporté à la thématique du sujet.

Je remercie également les membres du laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes (LPGN) pour tous les échanges techniques, scientifiques et pour leur sympathie, leur accueil chaleureux pendant cette thèse et son directeur Eric Humler de m'avoir accueilli et mis à disposition tous les outils nécessaires au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie aussi tous les membres du jury, qui ont accepté de juger ce mémoire.

Je dois également beaucoup à Hervé Diot, qui m'a fait l'honneur de participer au jury. Il a suivi de près l'ensemble de mes travaux et a contribué au bon déroulement et à la finalité de cette thèse. Je le remercie de son rôle d'intermédiaire entre La Rochelle et Nantes, de m'encouragé à participer à des formations extérieures, de ses bons conseils, de son aide précieuse, de son grand soutien moral, mais aussi des moments partagés dans les sorties terrain qui ont comblé mon manque de terrain dans ma thèse et de sa disponibilité sans faille que ce soit pour la recherche ou l'enseignement. Merci pour tout.

Je remercie également l'ensemble de l'équipe DPL, et plus particulièrement Isabelle Brenon, pour sa très grande humanité, ses conseils précieux, de son grand soutien dans les moments de doute et de peine coté professionnel comme privé, d'avoir trouvé les bons mots pour me remotiver; et de m'avoir toujours concocté des emplois du temps parfaits. Merci Isabelle !

Je remercie également les personnes côtoyées au cours de ces 4 années, Mickael Paris, Pierre Florian, François Lévêque pour leurs collaborations et discussions scientifiques, Jean Yves Mevellec pour les séances au microscope IRTF en mode polarisé, Nicolas Stephant et Stéphane Grolleau pour m'avoir permis d'effectuer les séances MEB à l'Institut des Matériaux de Nantes et le CCA de l'université de La Rochelle, Michel Fialin et Frederic Couffignal du service Camparis de l'université Paris VI pour leur accueil et leur aide apportée lors des analyses microsonde. Je remercie Hervé Loyen, pour son aide technique apportée pour la préparation des échantillons, de ses bons conseils ainsi que pour sa contribution à m'offrir de bonnes conditions matérielles de travail.

Je remercie toute l'équipe administrative de mon laboratoire, Sylvie Jaouen pour le rayon soleil qu'elle apportait dans les couloirs, toujours un petit mot sympa et de son accueil chaleureux, Caroline Fabre au service de la scolarité pour sa gentillesse et de m'avoir permis de déplacer certains cours et trouver des salles pour me faciliter mes déplacements à Nantes. Puis Johann, Nicolas, Lucia, Patricia, Marie et Claude, de leur disponibilité. Un grand merci à l'équipe administrative de l'école doctorale, Brigitte et Jennifer, avec lesquelles j'ai toujours eu plaisir à discuter, ou à aller demander des renseignements.

Je remercie chaleureusement mes amis de labo. Tout d'abord mes collègues de bureau à La Rochelle, Thomas, Nicolas et Marion. Je passais de supers moments dans ce bureau 142, vécu

de grands moments ponctués de grands fous rires. Ce ne fut pas de tout repos par moment. Merci d'avoir enduré mes coups de gueule.... Je remercie aussi Camille de son grand soutien, des moments partagés deux années de suite à San Francisco, mais aussi en dehors, de son écoute dans un moment difficile. Puis Aline, Marion, Adrien, Julien, Florence, Luc,...et les non scientifiques, Nicolas, Marine, Virginie, Andréas, Hervé...

Merci aussi à tous les doctorants nantais de m'avoir accueilli chaleureusement parmi eux, la liste est longue : Marion, Jonathan, Nolwenn pour le démarrage de l'aventure nantaise, pour les très bons moments partagés en dehors aussi. Aurore, Farzaneh, Déborah, Cécile pour tous vos bons conseils (préparation, matériel...), et les bons moments partagés à San Francisco, Mélanie D pour nos discussions, Erwin, Thomas, Patrick, Mélanie S...

Un énorme merci à trois amies : Gaëlle, Emilie M et Emilie O, les confidentes, les soutiens de cette aventure. Merci d'avoir su me remonter le moral, me faire rire, de votre incroyable générosité et écoute. Gaëlle pour ta bonne humeur, ton énergie débordante, tes remotivations, et de tous ses moments partagés à La Rochelle et à Nantes, et de ses longues discussions et ses sorties. Emilie M pour cette amitié de longue date, très importante pour moi, de ces petits mails, ces pauses café à La Rochelle, ou à midi à Nantes avec des discussions apaisantes en parlant de sujets externes à la thèse, et de m'avoir redonné sourire et poussé à un moment clé et ça n'a pas de prix. Emilie O et François pour tous les bons moments partagés en dehors de la thèse, les longues discussions, votre soutien et amitié.

Merci aussi à tous ceux que j'ai pu côtoyer en dehors du labo, Claudine, Marjorie, Eva, Julie B, Julie R, Fabien, Charlène pour votre soutien au combien important. Merci également à l'ensemble des personnes de mon club, et des commissaires de course pour ces très bons moments de détente et de sport partagés ensemble qui m'ont permis de m'aérer les esprits le week-end, redonner le sourire afin de repartir sur les bons rails pour la semaine. Je remercie aussi toute ma famille, mes parents, mon frère Pascal et ma belle sœur Laurence, Virginie, Coraline, Christophe, Linette qui m'ont épaulé et soutenu dans cette aventure, d'avoir supporté mes changements d'humeur, mes peurs, mes doutes mais aussi les joies.

Enfin, je tiens à dédier ce mémoire à ma plus fidèle amie Armelle, disparue il y a quelques mois, à qui je pense très fort, qui n'aura pas pu voir ce projet arriver à son terme. Son amitié

et soutien durant toutes ces années, malgré la distance, ainsi que ses petits messages d'encouragements me manquent cruellement aujourd'hui. Ma peine est grande que tu ne sois pas là pour vivre avec moi ce dénouement qui nous aura tant fait parler. A mon grand regret, je n'ai pas eu le temps de te remercier pour tout ça avant, mais où que tu sois, je te dis infiniment merci...

A Armelle

Plan du manuscrit

REMERCIEMENTS.....	3
PLAN DU MANUSCRIT.....	9
TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	15
Liste des Figures	15
Liste des Tableaux.....	37
INTRODUCTION.....	43
1-MODELISATION THERMODYNAMIQUE DE L'EQUILIBRE ENTRE L'ORTHOPYROXENE ET LE CLINOPYROXENE DES PÉRIDOTITES MANTELLIQUES EN VUE DE CONTRAINDRE LEUR ÉTAT D'ÉQUILIBRE RÉEL	53
1.1-Introduction.....	53
1.1.1-Les pyroxènes.....	53
1.1.2-Concepts généraux de thermodynamique	56
1.1.2.1-La notion de Système	56
Généralités.....	56
Application.....	57
1.1.2.2-Solution solide	58
1.1.2.3-Descriptions des systèmes	59
Paramètres d'état	59
Transformations	59
Variance	60
1.1.2.4-Réactions de transfert	61
1.1.2.5-Réactions d'échanges	62
1.1.2.6-Ecarts à l'idéalité	64
1.2-Le système CMS (CaO-MgO-SiO₂).....	68
1.2.1-Introduction	68
1.2.1.1-Etat des connaissances sur la thermobarométrie des pyroxènes.....	68
1.2.1.2- Objectifs.....	76
1.2.2- Modélisation thermodynamique.....	77
1.2.2.1-Définition des équations thermodynamiques	77
1.2.2.2-Pourquoi résoudre simultanément les deux réactions de transfert?.....	84
1.2.2.3-Inversion	85

1.2.2.4-Données expérimentales et traitement	86
Données	86
Utilisation de données renversées	87
Traitement des données et choix des probabilités	89
1.2.3- Calibration des paramètres ΔU , ΔV , ΔS par les modèles de solution opx (idéal) - cpx (idéal).....	92
1.2.3.1-Choix de la valeur des paramètres <i>a priori</i>	92
1.2.3.2-Le choix de l'itération finale.	94
1.2.3.4-Choix de la valeur du critère d'arrêt (ϵ_a).....	95
1.2.3.5-Choix des paramètres <i>a priori</i> optimum pour ΔU_{En}	95
1.2.3.6-Détermination de la variance associée.....	96
1.2.3.7-Ajustement final	97
1.2.3.8-Test de la qualité du modèle	98
Calcul Direct	98
Energies résiduelles	100
1.2.4- Introduction de paramètres d'excès pour des modèles de solution plus complexes	102
1.2.5-Résultats	103
1.2.5.1-Les modèles de solution opx (symétrique) – cpx (symétrique).....	103
1.2.5.2-Les modèles de solution opx (idéal) – cpx (asymétrique)	111
1.2.5.3-Les modèles de solution opx (symétrique) – cpx (asymétrique)	116
1.2.5.4-Les modèles de solution opx (asymétrique) – cpx (asymétrique)	125
1.2.6-Discussion-Conclusion.....	126
1.3-Le système CMAS	128
1.3.1-Introduction	128
1.3.2-Les données expérimentales CMAS	130
Choix des données expérimentales	130
Choix des probabilités.....	133
1.3.3-Méthode.....	135
1.3.4-Teneur en Ca en site M2 des systèmes CMS et CMAS	135
1.3.5-Inversion des données CMAS avec le modèle CMS.....	139
1.3.6-Modélisation avec Al exclusivement en site M1	143
1.3.7-Modélisation avec Al en site M1 et site M2.....	147
1.3.9- Synthèse	151
1.4-Le système NaCMAS	151
1.4.1-Introduction	151
1.4.2-Les données expérimentales.....	153
1.4.3-Méthode.....	154
1.4.4- Données NaCMAS appliquées aux systèmes CMS et CMAS.....	155
1.4.5-Modélisation du système NaCMAS	160
1.5-Le système CrCMAS	166
1.5.1-Introduction	166

1.5.2-Les données expérimentales.....	167
1.5.3-Méthode.....	167
1.5.4- Données CrCMAS appliquées aux systèmes CMS et CMAS.....	168
1.5.5-Modélisation du système CrCMAS.....	173
1.6-Le système CFMS	177
1.6.1-Introduction	177
1.6.2-Les données expérimentales.....	177
1.6.3-Méthode.....	179
1.6.4- Tests en système CMS des données CFMS	180
1.6.5-Modélisation du Fe dans les sites M1 et M2.....	184
1.7-Le système CFMAS.....	190
1.7.1-Introduction	190
1.7.2-Données expérimentales.....	190
1.7.3-Méthode.....	191
1.7.4- Tests des données CFMAS en système CMS, CFMS et CMAS	192
1.7.5-Modélisation du système CFMAS	199
1.8-Vers le système naturel.....	206
1.8.1-Introduction	206
1.8.2-Données expérimentales.....	206
1.8.3-Résultats	212
Application des données expérimentales des systèmes simples au système naturel	212
Modélisation du système naturel	226
1.8.4- Discussion	231
1.9 -Synthèse - Conclusion	235
2. ANALYSES QUANTITATIVES DE L'EAU DANS LES PYROXENES DES PERIDOTITES NATURELLES : APPROCHE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF).	241
2.1 Introduction	241
2.2- Localisation des gisements	248
2.2.1- Kilbourne Hole.....	248
2.2.2- Mont Briançon et Barges.....	251
2.2.3-Maar de Borée	256
2.2.4- San Carlos (Arizona).....	257
2.2.5- Dreiser Weiher	259
2.2.6- Salt Lake Crater (Hawaii)	261
2.2.7- Black Rock Summit	263
2.2.8-Letseng-la-Terae.....	264

2.3-Pétrographie des xénolites.....	267
2.3.1- Kilbourne Hole.....	267
2.3.2- Mont Briançon.....	270
2.3.3- Barges.....	271
2.3.4- Borée.....	272
2.3.5- San Carlos.....	272
2.3.6- Dreiser Weiher.....	273
2.3.7- Salt Lake Crater.....	275
2.3.8- Black Rock Summit.....	275
2.3.9- Letseng-la-Terae.....	276
2.4-Méthodes expérimentales.....	277
2.4.1- Le microscope électronique à balayage (MEB).....	278
2.4.1.1-Principe.....	278
2.4.1.2-Préparation des échantillons.....	282
2.4.1.3-Matériel.....	283
2.4.2-La microsonde électronique.....	283
2.4.2.1-Principe.....	283
2.4.2.2-Préparation des échantillons.....	284
2.4.2.3-Matériel et conditions analytiques.....	285
2.4.2.4-Standards utilisés.....	285
2.4.3- La spectroscopie RAMAN.....	286
2.4.3.1-Principe.....	286
2.4.3.2-Matériel.....	288
2.4.3.3-Application aux pyroxènes.....	290
2.4.4-La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	290
2.4.4.1-Généralités.....	290
2.4.2.2-Principe.....	291
2.4.4.3-Spectromètres et conditions d'analyse.....	295
2.4.4.4-Préparation des échantillons.....	297
2.4.4.5-Quantification de la teneur en eau dans les NAMs.....	299
2.4.4.5.1-Mesures polarisées.....	301
2.4.4.5.2-Détermination de l'absorbance et de la position des bandes d'absorption ..	304
2.5- Résultats.....	306
2.5.1-Résultats des analyses par microscopie électronique.....	306
2.5.2- Résultats des analyses par spectroscopie RAMAN.....	346
2.5.3- Résultats des analyses par spectroscopie IRTF.....	352
2.6- Discussion.....	370
2.6.1-Préservation des teneurs en eau initiales dans les pyroxènes ?.....	370
2.6.2- La chimie.....	373
2.6.3-Pression et Température d'équilibre.....	379
Calibration d'un nouveau géothermobaromètre.....	382

2.6.4-Fugacité de l'oxygène fO_2	392
2.6.5-Développement de géohygromètres expérimentaux	403
2.6.6-Révision du géothermobaromètre pour l'équilibre opx-cpx	415
Conclusion du chapitre	419
3-CARACTERISATION DES ENVIRONNEMENTS OH DANS LES PYROXENES DE PERIDOTITES NATURELLES MANTELLIQUES PAR SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) A L'ETAT SOLIDE.	425
3.1-Introduction.....	425
3.2-Echantillons : Pyroxènes de Kilbourne Hole (Nouveau Mexique)	428
3.3- La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide	431
3.3.1-Principe.....	431
3.3.1.1-Etats énergétiques	431
3.3.1.2-Fréquence de précession	435
3.3.1.3-Résonance	436
3.3.1.4-Population des niveaux d'énergie	437
3.3.1.5-Temps de relaxation.....	438
3.3.2-RMN solide	441
3.3.2.1-Rotation à l'angle magique.....	442
3.3.2.2-Séquences	444
3.3.2.2.1-La Séquence simple	444
3.3.2.2.2-La Séquence Echo.....	445
3.3.2.2.3-La Séquence CPMAS	445
3.3.3-Matériel	447
3.3.4-Spectromètres et conditions d'analyse	450
3.3.5-Préparation des échantillons.....	454
3.4-Résultats de la spectroscopie RMN solide	454
3.4.1-Résultats pour ^{29}Si , des environnements des siliciums	454
3.4.2-Résultats pour ^{27}Al , des environnements d'aluminium.	459
3.4.3-Résultats pour ^1H : les environnements des hydrogènes.....	461
3.4.4-Séquence $\{^{27}\text{Al}\}$ - ^1H Echo Hahn CPMAS	465
3.5-Discussion.....	467
3.5.1-Des analyses qualitatives et quantitatives: distribution structurale	467
3.5.2-Perturbation du signal RMN	470
3.6-Conclusion	472
4-INFLUENCE DES ELEMENTS PARAMAGNETIQUES ET/OU FERROMAGNETIQUES DANS LES PYROXENES SUR LE SIGNAL RMN.....	475

4.1- Introduction.....	475
4.2-Echantillon.....	478
4.3-Conditions d'analyse.....	481
4.4-Résultats.....	482
4.4.1-Résultats pour ^{29}Si , des environnements des siliciums	482
4.4.2-Résultats pour ^{27}Al , des environnements des aluminiums	485
4.4.3-Résultats pour ^1H , des environnements des hydrogènes	489
4.5- Influence réelle des particules ferro- et paramagnétiques sur les signaux RMN ...	492
4.6- Conclusion et perspectives	497
CONCLUSION GENERALE	503
PERSPECTIVES.....	509
BIBLIOGRAPHIE	513

Table des illustrations

Liste des Figures

Figure 1: Analyse des tendances du niveau marin (Moyennes mensuelles collectées au PSMSL, http://www.pol.ac.uk/psmsl) d'après Pouvreau (2008). La tendance globale illustrée par la zone de moyennes latitudes, montre une élévation du niveau de la mer, contrastant avec un abaissement sensible par mouvements verticaux de la croûte terrestre, soit suite à la fonte des grands glaciers (régions scandinaves), soit par compression tectonique (SE de l'Espagne).	44
Figure 2: Variation de la concentration de CO ₂ durant le Pléistocène. La variation des températures est directement liée au taux de CO ₂ et l'asymétrie des pics aux processus et cinétiques dissemblables de piégeage et de libération du carbone (d'après Thomas Ruen, 2005 ; en.wikipedia.org/wiki/File:Atmospheric_CO2_with_glaciers_cycles.gif).	45
Figure 1.1 1 : Structure des pyroxènes.	53
Figure 1.1 2 : Structures cristallographiques des orthopyroxènes et clinopyroxènes. Les sites M1 et M2 correspondent aux sites octaédriques, les sites T correspondent aux sites tétraédriques.	56
Figure 1.1 3 : Diagramme d'énergie pour un système binaire à deux phases de structures minéralogiques différentes caractérisées par des courbes d'énergie distinctes (phases : X et Y ; constituants : A et B ; potentiel chimique μ).	62
Figure 1.1 4 : Diagramme de type Roozeboom. Représentation de courbes isothermes théoriques pour une réaction d'échange impliquant deux solutions idéales. $X=A/(A+B)$ où A et B sont les éléments échangés. Les indices 1 et 2 correspondent aux deux phases de la réaction et les chiffres sur les courbes correspondent à la valeur de la constante K (extraite de Glücklich-Herbas, 1992).	64
Figure 1.1 5 : Effets des modèles de solutions solides (a) sur les conditions d'équilibre (b) pour la coexistence opx-cpx dans le système CMS à pression et température constantes. Chaque modèle de la solution est appliqué à deux phases dans les diagrammes d'énergie libre. Toutes les courbes obéissent aux équations théoriques dont les modèles asymétriques sont limités aux termes du premier ordre.	66
Figure 1.2 2: Diagramme binaire En-Di à 1 atm (figure originale extraite de Lindsley, 1983). Cette modélisation des données expérimentales est limitée aux seuls solvi théoriques et ignore la courbe de solidus qui recouperait le solvus $Pig + Di_{ss}$	70
Figure 1.2 3: Diagramme en énergie pour le couple opx-cpx à 1200°C en système CMS.	81
Figure 1.2 4 : Données de composition du système CMS pour chacune des phases, cpx et opx, représentées dans le plan P-T par une surface créée par la méthode 'Minimum curvature gridding' du logiciel Surfer.	91

Figure 1.2 5 : Comparaison des conditions P-T expérimentales et de celles obtenues à partir des équations thermodynamiques du modèle opx (idéal) - cpx (idéal). La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction linéaire. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974). 99

Figure 1.2 6 : Energies résiduelles suivant la température des données expérimentales en système CMS pour les réactions Enstatite et Diopside. La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction polynomiale d'ordre 2. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974). 101

Figure 1.2 7 : Précision des paramètres suivant la variation de la variance *a priori* introduite. A : résultats des tests d'inversion sur les termes thermodynamiques spécifiques des réactions En et Di. B : résultats sur les paramètres d'excès pour le modèle opx (symétrique) – cpx (symétrique). 104

Figure 1.2 8 : Comparaison des conditions P-T expérimentales et de celles obtenues par les équations thermodynamiques du modèle opx (idéal) - cpx (sym). La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction linéaire. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974). 107

Figure 1.2 9 : Energies résiduelles suivant la température des données expérimentales en système CMS pour les réactions Enstatite et Diopside. La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction polynomiale d'ordre 2. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974). 108

Figure 1.2 10 : Solvi du clinopyroxène et de l'orthopyroxène obtenus à partir des modèles de solution opx (idéal) - cpx (idéal) et opx (idéal) - cpx (symétrique). 110

Figure 1.2 11 : Précision des paramètres suivant la variation de la variance *a priori* introduite. A : résultats des tests d'inversion sur les termes thermodynamiques spécifiques des réactions En et Di. B : résultats des tests sur les paramètres d'excès pour le modèle opx (idéal) – cpx (asymétrique). 112

Figure 1.2 12 : Energies résiduelles suivant la température, des données expérimentales en système CMS pour les réactions Enstatite et Diopside. La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction polynomiale d'ordre 2. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974). 114

Figure 1.2 13 : Comparaison des conditions P-T expérimentales et de celles obtenues avec les équations thermodynamiques du modèle opx (idéal) - cpx (asymétrique). La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction linéaire. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974).	115
Figure 1.2 14: Solvi des pyroxènes pour le modèle opx (idéal) – cpx (asymétrique).....	116
Figure 1.2 15 : Précision des paramètres suivant la variation de la variance <i>a priori</i> introduite. A : résultats des tests d'inversion sur les termes thermodynamiques spécifiques des réactions En et Di. B : résultats des tests sur les paramètres d'excès pour le modèle opx (symétrique) - cpx (asymétrique). Tous les paramètres sont laissés libres d'évoluer au cours de l'inversion.	118
Figure 1.2 16 : Précision des paramètres suivant la variation de la variance <i>a priori</i> introduite. A : résultats des tests d'inversion sur les termes thermodynamiques spécifiques des réactions En et Di. B : résultats des tests sur les paramètres d'excès pour le modèle opx (symétrique) - cpx (asymétrique). Tous les paramètres d'excès opx sont laissés libres d'évoluer au cours de l'inversion alors que $W_S^{MgCa,cpx}$ et $W_S^{CaMg,cpx}$ sont bloqués.	119
Figure 1.2 17 : Solvi des pyroxènes obtenus avec le modèle opx (symétrique) – cpx (asymétrique).....	122
Figure 1.2 18: Energies résiduelles suivant la température, des données expérimentales en système CMS pour les réactions Enstatite et Diopside. La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction polynomiale d'ordre 2. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974).	123
Figure 1.2 19 : Comparaison des conditions P-T expérimentales et de celles obtenues par les équations thermodynamiques du modèle opx (symétrique) - cpx (asymétrique). La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction linéaire. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974).	124
Tableau 1.3 1 : Valeurs retirées de la base de données initiales CMAS	131
Tableau 1.3 2: Base de données expérimentales pour le système CMAS.....	132
Figure 1.3 1 : Surface P-T-X du Ca de l'opx au solvus, estimée à partir des données expérimentales CMAS par le logiciel Surfer par projection 2D en isoplètes (courbes d'isoconcentration en espace P-T).	134
Figure 1.3 2: Surface P-T-X du Ca du cpx au solvus, estimée à partir des données expérimentales CMAS par le logiciel Surfer par projection 2D en isoplètes (courbes d'isoconcentration en espace P-T).	134

Figure 1.3 3 : Différences des teneurs en Ca entre les clinopyroxènes des expériences CMAS et celles calculées avec le modèle CMS, portées en fonction de la teneur en ^{VI} Al (octaédrique), pour les diverses pressions expérimentales. Les barres d'erreurs représentées correspondent aux fourchettes de recouvrement.....	136
Figure 1.3 4: Différences des teneurs en Ca dans les orthopyroxènes des données expérimentales CMAS et celles calculées par le modèle CMS suivant la teneur en ^{VI} Al (octaédrique) reportées en fonction des pressions expérimentales. Les barres d'erreurs représentées correspondent aux fourchettes de recouvrements.....	137
Figure 1.3 5: Différences des teneurs en Ca dans les cpx (rouge) et opx (bleu) des données expérimentales CMAS et celles calculées par le modèle CMS suivant les énergies résiduelles des données CMAS obtenues par les équations CMS pour la réaction de transfert Enstatite.	138
Figure 1.3 6: Différences des teneurs en Ca dans les cpx (rouge) et opx (bleu) des données expérimentales CMAS et celles calculées par le modèle CMS suivant les énergies résiduelles des données CMAS obtenues par les équations CMS pour la réaction de transfert Diopside.	139
Figure 1.3 7 : Energies résiduelles des données CMAS et CMS calculées à partir des équations CMS, en fonction de la température pour la réaction de transfert Enstatite.	141
Figure 1.3 8: Energies résiduelles des données CMAS et CMS calculées à partir des équations CMS, en fonction de la température pour la réaction de transfert Diopside.	142
Figure 1.3 9: Energies résiduelles calculées pour les données expérimentales CMAS, en fonction de la température pour la réaction de transfert Enstatite. Les données sont : PN80 = Perkins et Newton (1980); FU77 = Fujii (1977); SN85= Sen (1985) ; NB85 = Nickel <i>et al.</i> (1985); YT84 = Yamada et Takahashi (1984). B08 = Brey <i>et al.</i> (2008).	144
Figure 1.3 10: Energies résiduelles calculées pour les données expérimentales CMAS suivant la température pour la réaction de transfert Diopside. Les données sont : PN80 = Perkins et Newton (1980); FU77 = Fujii (1977); SN85= Sen (1985) ; NB85 = Nickel <i>et al.</i> (1985); YT84 = Yamada et Takahashi (1984). B08 = Brey <i>et al.</i> (2008).	145
Figure 1.3 11: Comparaison des conditions P-T expérimentales et de celles obtenues par application des équations du modèle de solution réciproque pour le système CMAS. Les données sont : PN80 = Perkins et Newton (1980); FU77 = Fujii (1977); SN85= Sen (1985) ; NB85 = Nickel <i>et al.</i> (1985); YT84 = Yamada et Takahashi (1984). B08 = Brey <i>et al.</i> (2008).	146
Figure 1.3 12: Energies résiduelles pour les données expérimentales CMAS, en fonction de la température pour 1) un modèle de solution réciproque (100% ^{VI} Al en site M1 ; carrés bleus, le plus souvent masqués) et 2) un modèle de solution réciproque combiné à un modèle de solution ternaire (70% ^{VI} Al en sites M1 et 30% en M2 ; carrés rouges) pour la réaction de transfert Enstatite.....	148

Figure 1.3 13: Energies résiduelles pour les données expérimentales CMAS, en fonction de la température pour 1) un modèle de solution réciproque (100% ^{VI} Al en site M1 ; carrés bleus, le plus souvent masqués) et 2) un modèle de solution réciproque combiné à un modèle de solution ternaire (70% ^{VI} Al en sites M1 et 30% en M2 ; carrés rouges) pour la réaction de transfert Diopside.	149
Figure 1.3 14: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles obtenues par les équations thermodynamiques établies à partir des données CMAS, 1) pour un modèle de solution réciproque seul ; et 2) pour un modèle de solution réciproque couplé à un modèle de solution ternaire.....	150
Figure 1.4 1: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS et CMAS, appliquées aux données expérimentales NaCMAS pour la réaction de transfert du constituant Enstatite.	156
Figure 1.4 2: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS et CMAS, appliquées aux données expérimentales NaCMAS pour la réaction de transfert du constituant Diopside.....	157
Figure 1.4 3: Comparaison des énergies résiduelles des données NaCMAS calculées à partir des modèles CMS et CMAS en fonction de la teneur en Na dans les cpx et opx et pour chaque réaction de transfert (Enstatite et Diopside).....	158
Figure 1.4 5: Différences des teneurs en Ca entre les données expérimentales NaCMAS et celles recalculées à partir du modèle CMS en fonction des énergies résiduelles pour la réaction de transfert Diopside entre cpx et opx.....	160
Figure 1.4 6 : Energies résiduelles calculées à partir des nouvelles équations thermodynamiques établies pour le système NaCMAS comparées à celles calculées pour les systèmes CMS et CMAS, pour les données expérimentales NaCMAS dans la réaction de transfert du constituant Enstatite.	163
Figure 1.4 7: Energies résiduelles calculées à partir des nouvelles équations thermodynamiques établies pour le système NaCMAS comparées à celles calculées pour les systèmes CMS et CMAS, pour les données expérimentales NaCMAS dans la réaction de transfert du constituant Diopside.....	164
Figure 1.4 8: Comparaison des conditions P-T expérimentales et de celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système NaCMAS. Les données sont : WP94 = Walter et Presnall (1994) ; LI06 : Liu <i>et al.</i> (2006).	165
Figure 1.5 1: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS et CMAS et appliquées aux données expérimentales CrCMAS pour la réaction de transfert du constituant Enstatite	169
Figure 1.5 2: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS et CMAS et appliquées aux données expérimentales CrCMAS pour la réaction de transfert du constituant Diopside.....	170

Figure 1.5 3: Comparaison des énergies résiduelles des données CrCMAS calculées à partir des modèles CMS et CMAS en fonction de la teneur en Cr dans les cpx et opx, et pour chaque réaction de transfert (Enstatite et Diopside).....	171
Figure 1.5 4: Différences des teneurs en Ca entre les données expérimentales CrCMAS et celles recalculées à partir du modèle CMS en fonction des énergies résiduelles pour la réaction de transfert Enstatite pour les cpx et opx.	172
Figure 1.5 5: Différences des teneurs en Ca entre les données expérimentales CrCMAS et celles recalculées à partir du modèle CMS en fonction des énergies résiduelles pour la réaction de transfert Diopside pour les cpx et opx.....	173
Figure 1.5 6: Energies résiduelles calculées à partir des nouvelles équations thermodynamiques établies pour le système CrCMAS comparées à celles calculées pour les systèmes CMS et CMAS pour les données expérimentales CrCMAS dans la réaction de transfert du constituant Enstatite.....	174
Figure 1.5 7: Energies résiduelles calculées à partir des nouvelles équations thermodynamiques établies pour le système CrCMAS comparées à celles calculées pour les systèmes CMS et CMAS à partir des données expérimentales CrCMAS, pour la réaction de transfert du constituant Diopside.....	175
Figure 1.5 8 : Comparaison des conditions P-T expérimentales et de celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CrCMAS.	176
Figure 1.6 1: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour le système CMS et appliquées aux données expérimentales CFMS ; réaction de transfert du constituant Enstatite.	180
Figure 1.6 2: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS et les données expérimentales CFMS, pour la réaction de transfert du constituant Diopside.....	182
Figure 1.6 3: Différences des teneurs en Ca pour les cpx et opx, entre les données expérimentales CFMS et celles recalculées à partir du modèle CMS, en fonction des énergies résiduelles ; réaction de transfert Enstatite.....	183
Figure 1.6 4: Différences des teneurs en Ca pour les cpx et opx, entre les données expérimentales CFMS et celles recalculées à partir du modèle CMS, en fonction des énergies résiduelles ; réaction de transfert Diopside.	184
Figure 1.6 5: Energies résiduelles calculées à partir des nouvelles équations thermodynamiques établies pour le système CFMS comparées à celles calculées en système CMS pour les données expérimentales CFMS ; réaction de transfert du constituant Enstatite.	186
Figure 1.6 6: Energies résiduelles calculées à partir des nouvelles équations thermodynamiques établies pour le système CFMS comparées à celles calculées système CMS pour les données expérimentales CFMS ; réaction de transfert du constituant Diopside.	186

Figure 1.6 7: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CFMS. Les données sont : LD83 = Lindsley (1983) ; MO78 : Mori (1978) ; TL81= Turnock et Lindsley (1981).	188
Figure 1.6 8: Comparaison des énergies résiduelles des données CFMS calculées à partir des modèles CMS et CFMS en fonction de la teneur en Fe dans les sites M1 et M2 des cpx et opx, pour chaque réaction de transfert (Enstatite et Diopside).	189
Figure 1.7 1: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS, CMAS et CFMS appliquées aux données expérimentales CFMAS ; réaction de transfert du constituant Enstatite.	194
Figure 1.7 2: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS, CMAS et CFMS appliquées aux données expérimentales CFMAS dans la réaction de transfert du constituant Diopside.....	194
Figure 1.7 3: Comparaison des énergies résiduelles des données CFMAS calculées à partir des modèles CMS, CMAS et CFMS, en fonction de la teneur en Al en site M1 et Fe dans les sites M1 et M2 dans la phase cpx, laquelle joue un rôle majeur dans la réaction de transfert Enstatite.	196
Figure 1.7 4: Comparaison des énergies résiduelles des données CFMAS calculées à partir des modèles CMS, CMAS et CFMS en fonction de la teneur en Al en site M1 et Fe dans les sites M1 et M2 dans la phase opx, laquelle contrôle principalement la réaction de transfert Diopside.	197
Figure 1.7 5: Différences des teneurs en Ca entre les données expérimentales CFMAS et celles recalculées à partir du modèle CMS, en fonction des énergies résiduelles pour la réaction de transfert Enstatite pour les cpx et opx.	198
Figure 1.7 6: Différences des teneurs en Ca pour les cpx et opx, entre les données expérimentales CFMAS et celles recalculées à partir du modèle CMS en fonction des énergies résiduelles ; réaction de transfert Diopside.	199
Figure 1.7 7: Comparaison des énergies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour le nouveau modèle CFMAS et de celles des systèmes CMS, CMAS et CFMS, appliquées aux données expérimentales CFMAS ; réaction de transfert du constituant Enstatite. La ligne noire indique la tendance globale des données CFMAS pour le nouveau modèle.....	201
Figure 1.7 8: Comparaison des énergies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour le nouveau modèle CFMAS et de celles des systèmes CMS, CMAS et CFMS pour les données expérimentales CFMAS ; réaction de transfert du constituant Diopside. La ligne noire dessine la tendance globale des données CFMAS pour le nouveau modèle.....	202
Figure 1.7 9 : Comparaison des énergies résiduelles des données CFMAS calculées à partir des modèles CMS, CMAS et CFMS en fonction de la teneur en Al en site M1 et Fe dans les	

sites M1 et M2 de la phase cpx, laquelle contrôle principalement la réaction de transfert Enstatite.....	203
Figure 1.7 10: Comparaison des énergies résiduelles des données CFMAS calculées à partir des modèles CMS, CMAS et CFMS en fonction de la teneur en Al en site M1 et Fe dans les sites M1 et M2 de la phase opx, laquelle contrôle principalement la réaction de transfert Diopside	204
Figure 1.7 11: Comparaison des conditions P-T expérimentales des données de Gudfinnsson et Presnall (2000) et de celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CFMAS.	205
Figure 1.8 1: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel dans les réactions de transfert des constituants Enstatite et Diopside. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986 ; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey <i>et al.</i> (2008) ; GR73 : Green <i>et al.</i> (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro <i>et al.</i> (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).	214
Figure 1.8 2: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CMS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey <i>et al.</i> (2008) ; GR73 : Green <i>et al.</i> (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro <i>et al.</i> (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).....	215
Figure 1.8 3: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel dans les réactions de transfert des constituants Enstatite et Diopside. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey <i>et al.</i> (2008) ; GR73 : Green <i>et al.</i> (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro <i>et al.</i> (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).....	216
Figure 1.8 4: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey <i>et al.</i> (2008) ; GR73 : Green <i>et al.</i> (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro <i>et al.</i> (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).....	217
Figure 1.8 5: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes NaCMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel dans les réactions de transfert des constituants Enstatite et Diopside. Les données	

utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983)..... 218

Figure 1.8 6: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système NaCMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983)..... 219

Figure 1.8 7: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CrCMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel dans les réactions de transfert des constituants Enstatite et Diopside. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983)..... 220

Figure 1.8 8: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CrCMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983)..... 221

Figure 1.8 9: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CFMS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel dans les réactions de transfert des constituants Enstatite et Diopside. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983)..... 222

Figure 1.8 10: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CFMS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983)..... 223

Figure 1.8 11: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CFMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le

système naturel dans les réactions de transfert des constituants Enstatite et Diopside. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983)..... 224

Figure 1.8 12: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CFMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983)..... 225

Figure 1.8 13: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour le système naturel pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel dans les réactions de transfert des constituants Enstatite et Diopside. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983)..... 229

Figure 1.8 14: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système naturel pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983)..... 230

Figure 2.2 1 : Carte des environs de Kilbourne Hole avec les caractéristiques géographiques du centre-sud du Nouveau-Mexique. Les lignes grises sont des zones de failles qui contrôlent l'alignement des volcans dans le district volcanique de Potrillo (Hoffer, 1976a, b)..... 248

Figure 2.2 2: Image satellite de Kilbourne Hole à partir de Google Earth 249

Figure 2.2 3: Cartes des différentes parties du Rift Ouest-européen (Michon *et al.*, 2000) .. 252

Figure 2.2 4 : Carte géologique simplifiée du Massif Central extraite de Harvey *et al.* (2010) avec la localisation des gisements de Mont Briançon, Barges et Maar de Borée..... 253

Figure 2.2 5: Image satellite de Mont Briançon à partir de Google Earth. La carrière permettant l'échantillonnage est visible sur la droite..... 255

Figure 2.2 6 : Photos de l'intérieur de la carrière de Mont Briançon (JCC Mercier) 255

Figure 2.2 7: Image satellite de la carrière à grosses enclaves de Borée (Google Earth). 257

Figure 2.2 8: Image satellite du gisement de San Carlos (Arizona) à partir de Google Earth. 258

Figure 2.2 9: Carte géologique simplifiée des terrains volcaniques Cénozoïques (gris foncé) du Bouclier Rhenan (Schmincke, 2007). Le massif de l'Ouest Eifel est indiqué par WEVF et celui de l'Est Eifel par EEVF et sont chevauchés par le massif de Hocheifel (HEVF). Le symbole 'rond' désigne l'emplacement de Dreiser Weiher dans le massif de l'Ouest Eifel.	260
Figure 2.2 10: Image satellite du Maar de Dreiser Weiher (Allemagne) à partir de Google Earth.	261
Figure 2.2 11: Localisation de l'Ile d'Oahu (Hawaii) à partir de Google Earth	263
Figure 2.2 12: Localisation de Black Rock Summit à partir de Google Earth.	264
Figure 2.2 13: Image satellite des pipes de Letseng-la-Terae à partir de Google Earth Le Satellite Pipe se situe à gauche et le Main Pipe à droite.	266
Figure 2.3 1: Localisation de l'échantillonnage des xénolites	268
Figure 2.3 2: Lherzolite à spinelle à grain fin (KLB8320) et texture associée stationnaire dite 'granoblastique' aux environs de 35-40 km de profondeur.	269
Figure 2.3 3: Lherzolite à spinelle à gros grain (KLB8312) et texture associée stationnaire dite 'granoblastique' aux environs de 70-80 km de profondeur.	270
Figure 2.3 4: Lherzolite à spinelle du Mont Briançon (MTB1001).	271
Figure 2.3 5: Lherzolite à spinelle de Barges (BAR8301)	271
Figure 2.3 6: Lherzolite à spinelle de Borée (BOR1001).	272
Figure 2.3 7: Lherzolite à spinelle très oxydée (SNC1001).	273
Figure 2.3 8: Lherzolites à spinelle SNC8335 (à gauche), SNC8341 (à droite)	273
Figure 2.3 9: Lherzolites à spinelle DSW8902 (à gauche), DSW8904 (à droite).	274
Figure 2.3 10: Lherzolites à spinelle (SLC1001)	275
Figure 2.3 11: Lherzolites à spinelle de Black Rock Summit BRS1001 et BRS1003	276
Figure 2.3 12: Harzburgites à grenat et cpx (LTS9810-LTS9814)	276
Figure 2.3 13: Lherzolites à grenat (LTS9811).	277
Figure 2.4 1: Schéma du Microscope électronique à balayage (MEB).	279
Figure 2.4 2: Canon à électrons.	279
Figure 2.4 3: Poire d'interaction	280
Figure 2.4 4: Interactions électrons-matière.	280
Figure 2.4 5: Electrons secondaires.	281
Figure 2.4 6: Electrons rétrodiffusés	281
Figure 2.4 7: Rayons X	282
Figure 2.4 8: Fond continu ou Brehmsstrahlung.	282

Figure 2.4 9: Schéma d'une microsonde WDS d'après un document CAMECA.	284
Figure 2.4 10: Les différents phénomènes de réflexion, transmission, absorption et diffusion de la lumière d'après Bouchard (2001).	286
Figure 2.4 11: Position des bandes Raman correspondantes respectivement aux transitions : Raman anti-Stokes, Rayleigh et Raman Stokes ainsi que les niveaux énergétiques relatifs à chacune de ces transitions d'après Bouchard (2001)	288
Figure 2.4 12: Schéma d'un spectromètre RAMAN (Bouchard, 2001).....	289
Figure 2.4 13: Spectre électromagnétique – Domaines de l'infrarouge.....	291
Figure 2.4 14: Vibrations normales des molécules de H ₂ O d'après Beran <i>et al.</i> (2004): a) ν_3 la vibration « Stretching » asymétrique correspondant à une élongation antisymétrique (3756 cm ⁻¹); b) ν_1 vibration « Stretching » symétrique correspondant à une élongation symétrique (3651 cm ⁻¹); c) ν_2 la vibration « Bending » correspondant à une déformation ou flexion (1595 cm ⁻¹).	292
Figure 2.4 15: Schéma d'un spectromètre IR à interférogramme de Michelson (Dalibart et Servant, 2000)	293
Figure 2.4 16: Acquisition et génération d'un spectre IRTF. A : Interférogramme de référence, B : Interférogramme de l'échantillon, C : Spectre simple faisceau de référence (background), D : Spectre simple faisceau de l'échantillon, E : Spectre d'absorbance.	294
Figure 2.4 17: Spectromètre Nicolet 5700-IRTF couplé avec le microscope Continuum IRTF	295
Figure 2.4 18: Propagation d'une onde électromagnétique (à gauche) – Effet du polariseur (à droite)	296
Figure 2.4 19: Orientation et intensité d'un absorbeur dans un cristal de type monoclinique d'après Libowitzky et Rossman (1996).....	302
Figure 2.4 20 : Exemples de stéréogrammes permettant de caractériser l'orientation des cristaux étudiés. L'aire totale intégrée dans la région des OH stretching (3000-3800 cm ⁻¹) est reportée en fonction de la valeur de l'angle de rotation du porte-échantillon entre 0 et 360° (points rouges reliés par des pointillés). Le maximum d'absorbance correspond à une direction privilégiée (traits noirs) par comparaison des spectres obtenus à la littérature.	303
Figure 2.4 21: Construction d'une ligne de base hypothétique pour un spectre IRTF d'un minéral (ici un cpx). La ligne de base ou baseline se caractérise par la ligne rouge et est déterminée par un ajustement spline. La zone hachurée correspond à l'aire sous les pics que l'on introduit ensuite dans les quantifications des teneurs en eau. Les lignes en pointillés correspondent aux positions de pics théoriques pour les cpx.....	305
Figure 2.4 22: Exemple de procédure de déconvolution de pics réalisée sous le logiciel Origin.8.0 pour les spectres IRTF non polarisés des cpx (A) et des opx (B) de Kilbourne Hole normalisés à 1 mm et corrigés de la ligne de base. La ligne noire représente le spectre original	

IR, les lignes en pointillée noire représente les bandes Gaussiennes ou Lorentziennes et la ligne en pointillé rouge correspond au spectre modélisé sommé avec un coefficient $r^2 > 0.98$.
 306

Figure 2.5 1: Quelques images en électrons rétrodiffusés (MEB) des clinopyroxènes (cpx) et des orthopyroxènes (opx) des xénolites de Kilbourne Hole (KLB), Mont Briançon (MTB), Borée (BOR), Letseng-la-Terae. 308

Figure 2.5 2: Rapport Cr# vs Mg# dans les cpx et opx..... 316

Figure 2.5 3: Rapport Ca/Al dans les cpx et opx 317

Figure 2.5 4: Ti vs Cr# dans les cpx et opx..... 318

Figure 2.5 5: Na vs Cr# dans les cpx et opx..... 319

Figure 2.5 6: Composition des opx – Variation du Ca^{2+} suivant Mg#. Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) : Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) : croix orange, Barges (BAR) : carré rose, Borée (BOR) : hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) : étoile jaune, San Carlos (SNC) : pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) : triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) : croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) : triangle gris..... 320

Figure 2.5 7: Composition des orthopyroxènes – Variation du Na^+ suivant Ca^{2+} . Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) : Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) : croix orange, Barges (BAR) : carré rose, Borée (BOR) : hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) : étoile jaune, San Carlos (SNC) : pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) : triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) : croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) : triangle gris..... 321

Figure 2.5 8: Composition des orthopyroxènes – Variation de Ti^{4+} selon Mg#. Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) : Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) : croix orange, Barges (BAR) : carré rose, Borée (BOR) : hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) : étoile jaune, San Carlos (SNC) : pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) : triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) : croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) : triangle gris..... 322

Figure 2.5 9: Composition des orthopyroxènes - Variation du Na^+ suivant la somme de $Cr^{3+} + VIAl^{3+}$. Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) : Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) : croix orange, Barges (BAR) : carré rose, Borée (BOR) : hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) : étoile jaune, San Carlos (SNC) : pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) : triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) : croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) : triangle gris. 323

Figure 2.5 10: Composition des orthopyroxènes – Variation de $IVAl^{3+}$ suivant $VIAl^{3+}$. Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) : Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) : croix orange, Barges (BAR) : carré rose, Borée (BOR) : hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) : étoile jaune, San Carlos (SNC) : pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) :

triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) : croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) : triangle gris. 324

Figure 2.5 11: Teneur en TiO_2 dans les orthopyroxènes suivant Mg#. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris. 326

Figure 2.5 12: Teneur en SiO_2 dans les orthopyroxènes suivant Mg#. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris. 327

Figure 2.5 13: Teneur en Al_2O_3 dans les orthopyroxènes suivant Mg#. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris. 329

Figure 2.5 14: Teneur en Cr_2O_3 dans les orthopyroxènes suivant Mg#. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge sur l’ensemble de nos figures : Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris. 330

Figure 2.5 15: Teneur en Na_2O dans les orthopyroxènes suivant Mg#. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge sur l’ensemble de nos figures : Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond

vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris. 332

Figure 2.5 16: Composition des clinopyroxènes – Variation du Na^+ suivant $\text{Mg}\#$. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron. 334

Figure 2.5 17: Composition des clinopyroxènes. Variation du $\text{Cr}^{3+} + \text{VIAl}^{3+}$ suivant Na^+ . Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron. 335

Figure 2.5 18: Composition des clinopyroxènes. Variation de VIAl^{3+} suivant IVAl^{3+} . Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron. 336

Figure 2.5 19: Teneur en SiO_2 dans les clinopyroxènes suivant $\text{Mg}\#$. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris. 338

Figure 2.5 20: Teneur en TiO_2 dans les clinopyroxènes suivant $\text{Mg}\#$. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris. 339

Figure 2.5 21: Teneur en Al_2O_3 dans les clinopyroxènes suivant $\text{Mg}\#$. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*

al., 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris. 341

Figure 2.5 22: Teneur en Cr₂O₃ dans les clinopyroxènes suivant Mg#. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris. 342

Figure 2.5 23: Teneur en CaO dans les clinopyroxènes suivant Mg#. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris. 344

Figure 2.5 24: Teneur en Na₂O dans les clinopyroxènes suivant Mg#. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris. 345

Figure 2.5 25: Spectres RAMAN des pyroxènes de Kilbourne Hole et de Mont Briançon .. 347

Figure 2.5 26: Spectres RAMAN des orthopyroxènes..... 350

Figure 2.5 27: Spectres RAMAN des clinopyroxènes 351

Figure 2.5 28: Spectres IRTF non polarisés et non orientés des cpx et opx des xénolites étudiés. Tous les spectres sont normalisés à 1 mm d'épaisseur. 352

Figure 2.5 29: Spectres IRTF polarisés et moyennés des clinopyroxènes de chaque xénolite étudié. Tous les spectres sont normalisés à 1 mm d'épaisseur. Les axes cristallographiques α , β et γ sont déterminés par rotation du porte-échantillon (0° - 180°) avec un pas constant de 20° . L'aire totale intégrée dans la région des OH stretching est calculée afin de déterminer le maximum d'intensité et par le pléochroïsme des bandes d'absorption et les données de la littérature (Skogby *et al.*, 1990) les axes sont alors identifiés. Nous considérons que $\alpha=\beta$ lorsque γ est identifié. Les spectres IRTF sont décalés verticalement. ^aLe total d'eau (Total ppm H₂O) estimé par la calibration de Libowitzky et Rossman (1997) sous une lumière non polarisée représentatif de la série naturelle de roches étudiée. 354

Figure 2.5 30: Spectres IRTF polarisés et moyennés des orthopyroxènes de chaque xénolite étudié. Tous les spectres sont normalisés à 1 mm d'épaisseur. Les axes cristallographiques α , β et γ sont déterminés par rotation du porte-échantillon (0° - 180°) avec un pas constant de 20° . L'aire totale intégrée dans la région des OH stretching est calculée afin de déterminer le maximum d'intensité et par le pléochroïsme des bandes d'absorption et les données de la littérature (Skogby *et al.*, 1990) les axes sont alors identifiés. Nous considérons que $\alpha=\beta$ lorsque γ est identifié. Les spectres IRTF sont décalés verticalement. ^aLe total d'eau (Total ppm H₂O) estimé par la calibration de Libowitzky et Rossman (1997) sous une lumière non polarisée représentatif de la série naturelle de roches étudiée. 357

Figure 2.5 31: Exemple de procédure de déconvolution de pics réalisée sous le logiciel Origin.8.0 pour les spectres IRTF non polarisés des cpx (A) et des opx (B) de Kilbourne Hole normalisés à 1 mm et corrigés de la ligne de base. La ligne noire représente le spectre original IR, les lignes en pointillée noire représentent les bandes Gaussiennes ou Lorentziennes et la ligne en pointillé rouge correspond au spectre modélisé sommé avec un coefficient $r^2 > 0.98$ 358

Figure 2.5 32: Exemple de profils d'hydrogène pour les pyroxènes de Kilbourne. Séries de spectres IRTF non polarisés acquis du cœur à la bordure des grains (Exemple d'un profil dans un cpx ; Figure du haut) pour une taille de faisceau IR de 50 μm 361

Figure 2.5 33: Comparaison des résultats de teneurs en eau dans les cpx et opx obtenues par les calibrations développées par Libowitzky et Rossman (1997), Paterson (1982) suivant celle de Bell *et al.* (2003)..... 366

Figure 2.5 34: Teneurs en eau des opx suivant celles des cpx (en ppm). Nous comparons nos valeurs avec d'autres teneurs en eau mesurées dans les lherzolites à spinelle (Peslier *et al.*, 2002; Grant *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008; Litasov *et al.*, 2008, Yang *et al.*, 2008, Bonadiman *et al.*, 2009). La ligne en pointillé rouge symbolise le KdH₂O (cpx/opx) moyen de l'ensemble de nos xénolites. 369

Figure 2.6 1: Spectres IRTF polarisés moyennés des cpx et opx de Kilbourne Hole. Les spectres sont normalisés à 1 mm d'épaisseur. La teneur en eau estimée est calculée par la calibration de Libowitzky et Rossman (1997) sous lumière polarisée. $[OH]_{\alpha+\beta}$ correspond à la somme des teneurs en eau suivant les axes cristallographiques α et β . $[OH]_{\gamma}$ correspond à la

teneur en eau suivant l'axe cristallographique γ . $[OH]_{Total} = [OH]_{\alpha+\beta} + [OH]_{\gamma}$. Les conditions de P-T des xénolites sont calculées par le géothermobaromètre de Bertrand et Mercier (1985).	372
Figure 2.6 2 : Teneurs en eau dans les opx et cpx suivant la teneur en ^{IV}Al et ^{VI}Al de chaque phase.....	374
Figure 2.6 3: Teneurs en eau dans les opx et cpx suivant la teneur en Al_2O_3 de chaque phase.	375
Figure 2.6 4 : Teneurs en eau suivant Ca/(1-Na), Cr#, Mg#, ^{IV}Al , Ti et Na pour les cpx des lherzolites à spinelle.....	377
Figure 2.6 5 : Teneurs en eau suivant Ca/(1-Na), Cr#, Mg#, ^{IV}Al , Ti et Na pour les opx des lherzolites à spinelle.....	378
Figure 2.6 6: Diagrammes P-T. Les valeurs des pressions et températures d'équilibre de nos xénolithes sont comparées à celles estimées par les géothermobaromètres de Bertrand et Mercier (1985) et Brey et Köhler (1990) – Köhler et Brey (1990).....	388
Figure 2.6 7: Teneurs en eau dans les cpx et opx suivant la pression d'équilibre des xénolites.	390
Figure 2.6 9: Teneur en Na^+ des cpx suivant le Cr# des spinelles pour les xénolites étudiés.	396
Figure 2.6 10: Fugacité de l'oxygène ($\Delta \log (fO_2)$ FMQ) suivant Cr# des spinelles.....	398
Figure 2.6 11: Pressions d'équilibre suivant la fugacité de l'oxygène. Les incertitudes sur les fugacités d'oxygènes est de 0.4 unité-log.	399
Figure 2.6 12: Températures d'équilibre suivant la fugacité de l'oxygène. Les incertitudes sur les fugacités d'oxygènes est de 0.4 unité-log.	399
Figure 2.6 13: Teneurs en eau dans les cpx suivant la fugacité de l'oxygène. La flèche rouge matérialise la tendance des données de Peslier <i>et al.</i> (2002). La flèche bleue décrit la tendance pour les péridotites étudiées.	400
Figure 2.6 14: Teneurs en eau dans les opx suivant la fugacité de l'oxygène. La flèche rouge matérialise la tendance des données de Peslier <i>et al.</i> (2002). La flèche bleue décrit la tendance pour les péridotites étudiées.	401
Figure 2.6 15: Teneurs en eau dans les cpx suivant le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe^{Tot}$ dans les spinelles. La flèche rouge matérialise la tendance des données de Peslier <i>et al.</i> (2002). La flèche bleue décrit la tendance pour les péridotites étudiées.....	402
Figure 2.6 16: Teneurs en eau dans les opx suivant le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe^{Total}$ dans les spinelles. La flèche rouge matérialise la tendance des données de Peslier <i>et al.</i> (2002). La flèche bleue décrit la tendance pour les péridotites étudiées.....	403

Figure 2.6 17: Comparaison des teneurs en eau mesurées par les analyses IRTF pour les cpx et opx et des solubilités en eau prédites par les équations des modèles de régression linéaire représentant de potentiels géohygromètres pour chaque phase.	406
Figure 2.6 18: Contributions en % de chaque paramètre significatif définissant les géohygromètres des cpx et opx.	407
Figure 2.6 19: Teneurs en eau dans les cpx suivant la fugacité de l'oxygène	410
Figure 2.6 20: Tests des géohygromètres cpx et opx sur les données de Peslier <i>et al.</i> (2002)	411
Figure 2.6 21: Différences entre teneurs en eau mesurées et calculées par le géohygromètre des cpx pour les données utilisées dans la calibration et celles de Peslier <i>et al.</i> (2002).	412
Figure 2.6 22: Différences entre teneurs en eau mesurées et calculées par le géohygromètre des opx pour les données utilisées dans la calibration et celles de Peslier <i>et al.</i> (2002).	413
Figure 3.3 1 Représentation des noyaux ^1H (spin 1/2) soumis à un champ Magnétique B_0	432
Figure 3.3 2 : Séparation des niveaux d'énergie (pour le cas d'un spin $S = 1/2$) en présence d'un champ magnétique externe B_0	434
Figure 3.3 3 : Principe de la fréquence de précession (extraites du livre de E. Maes, 2009)	435
Figure 3.3 4 : Représentation vectorielle de l'application d'une radiofréquence B_1 sur un vecteur moment magnétique μ représentant un spin nucléaire de proton. La résonance est obtenue quand la radiofréquence appliquée ν_1 est égale à la fréquence de précession du noyau ν_0 (d'après E. Maes, 2009).	437
Figure 3.3 5 : Schéma résumant la situation en l'absence de champ magnétique (à gauche) et en présence d'un champ (à droite).	438
Figure 3.3 6 : Principe de la Magnétisation d'après E. Maes, 2009.	439
Figure 3.3 7 : Application d'une radiofréquence B_1 sur la magnétisation macroscopique M (d'après E. Maes, 2009).	439
Figure 3.3 8 : Retour à l'équilibre après arrêt de l'impulsion de la magnétisation macroscopique M (d'après E. Maes, 2009).	440
Figure 3.3 9 : Acquisition du spectre RMN grâce au traitement de la FID par Transformée de Fourier.	441
Figure 3.3 10: Schéma du dispositif expérimental de la rotation à l'angle magique.	442
Figure 3.3 11 : D'après Massiot <i>et al.</i> (2002). Exemple de spectres ^{31}P statique et MAS d'un phosphonate de Zn. statique et MAS. A basse vitesse (au centre), le spectre statique est modulé par la rotation (bandes fines séparées par la vitesse de rotation) et le spectre résolu est obtenu à haute vitesse (en bas).	443
Figure 3.3 12 : Schéma de la séquence simple.	445
Figure 3.3 13 : Schéma de la séquence Echo	445

Figure 3.3 14 : Schéma de la séquence CPMAS.....	447
Figure 3.3 15 : Dispositif de la RMN.....	448
Figure 3.3 16: Rotors d'après IRCELYON.....	448
Figure 3.3 17 : Tête de sonde MAS (à gauche) - Bobine de radiofréquence et stator MAS (à droite) (d'après IRCELYON).....	449
Figure 3.3 18 : Spectromètre 750MHz (CEMHTI-Orléans).....	450
Figure 3.3 19 : Spectromètre 500MHz (IMN- Nantes).....	450
Figure 3.4 1 : Spectres ^{29}Si Echo MAS RMN pour les orthopyroxènes (opx) et clinopyroxènes (cpx) obtenus avec les spectromètres 300 et 500 MHz. Les bandes de rotation sont indiquées par une étoile. Les acquisitions ont été faites avec une séquence d'impulsion Echo à l'angle magique (MAS).....	455
Figure 3.4 2 : Spectres ^{29}Si Echo MAS RMN pour opx obtenus avec le spectromètre de 300 MHz avec différents temps d'écho (entre 0,06 et 3,07 ms) pour une analyse sélective T2. Les bandes de rotation sont matérialisées par des étoiles.	458
Figure 3.4 3 : Spectres ^{27}Al Echo MAS RMN des cpx et opx obtenus avec le spectromètre 500 MHz pour une vitesse de rotation de 14 kHz. Les environnements ^{27}Al sont matérialisés par un pic proche de 0 ppm et un signal large bombé entre -70 et -20 ppm à partir desquels nous pouvons déduire plusieurs environnements ^{27}Al présents: $^{\text{IV}}\text{Al}$ et $^{\text{VI}}\text{Al}$	459
Figure 3.4 4 : Spectres ^{27}Al Echo MAS RMN pour les cpx et opx à partir du spectromètre 750 MHz et avec des vitesses de rotation de 40 et 60 kHz. Les deux environnements Al sont clairement identifiés et sont centrées autour de 3.5 ppm pour $^{\text{VI}}\text{Al}$ et 50 ppm pour $^{\text{IV}}\text{Al}$	461
Figure 3.4 5 : Spectres ^1H Echo MAS RMN pour les opx et cpx obtenus avec le spectromètre 750 MHz suivant différentes vitesses de rotation : 30 et 60 kHz. Le spectre des rotors est rajouté aux spectres de pyroxènes pour comparaison mais n'est pas soustrais.	462
Figure 3.4 6 : Spectres ^1H Echo MAS RMN pour les cpx et opx obtenus à différents champs magnétiques : 7T (300 MHz), 11.7T (500 MHz) et 17.6T (750 MHz) pour une vitesse de rotation de 30 kHz. La ligne en pointillée matérialise la variation de largeur de la forme en M en fonction de l'augmentation du champ magnétique.	463
Figure 3.4 7 : Spectres $\{^{27}\text{Al}\}$ - ^1H Echo Hahn CPMAS RMN des cpx et opx obtenus avec le spectromètre 750 MHz pour une vitesse de rotation de 30 kHz. Le temps de contact (ct) appliqué durant la séquence est relativement court (250 μs). Les spectres ^1H Echo MAS RMN acquis dans les mêmes conditions sont reportés pour chaque espèce à titre de comparaison.	466
Figure 3.5 1 : Spectre ^{27}Al Echo MAS des cpx (décrit dans la Figure 3.4 4) simulé par une distribution <i>Czsimple</i> à l'aide du logiciel DMFit (Massiot <i>et al.</i> , 2002.) Pour les cpx les 2 environnements Al montrés sont: $^{\text{IV}}\text{Al}$ à 63.0 ppm, $C_q = 11.5$ MHz et $^{\text{VI}}\text{Al}$ à 1.7 ppm, $C_q = 5.6$ MHz.....	468

Figure 3.5 2 : Spectre ^{27}Al Echo MAS des opx (décrit dans la Figure 3.4 4) simulé par une distribution <i>Czsimple</i> à l'aide du logiciel DMFit (Massiot <i>et al.</i> , 2002.) Pour les opx les 2 environnements Al montrés sont: $^{\text{IV}}\text{Al}$ à 63.7 ppm, $C_q = 8.7$ MHz et $^{\text{VI}}\text{Al}$ à 8.7 ppm, $C_q = 5.6$ MHz.....	469
Figure 4.2 1: Images MEB en électrons rétrodiffusés d'une poudre d'opx montrant des compositions hétérogènes dues aux inclusions ferromagnétiques. La couleur blanche brillante montre que les inclusions sont enrichies en éléments lourds tels que Fe, Ti et Cr, entre autres.	479
Figure 4.2 2: Diagramme binaire chromite (FeCr_2O_4) – magnétite (Fe_3O_4).....	479
Figure 4.2 3: Barreau aimanté (~ 15 cm)	480
Figure 4.4 1: Spectres ^{29}Si Echo MAS RMN pour les opx (opx bruts) et les opxFF (opx sans inclusions ferromagnétiques) obtenus avec les spectromètres 300 et 500 MHz. Les bandes de rotation sont représentées par une étoile. Les acquisitions ont été faites avec une séquence d'impulsion Echo à l'angle magique (MAS).	483
Figure 4.4 2: Spectres ^{29}Si Echo MAS RMN des opx et opxFF obtenus avec le spectromètre 300 MHz suivant différents temps de rotation écho : 0.06 et 3.07 ms. Les bandes de rotation sont indiquées par des étoiles.	484
Figure 4.4 3: Spectres ^{27}Al Echo MAS RMN pour opxFF, opx et cpx obtenus avec le spectromètre 500 MHz et des vitesses de rotation de 14 et 30 kHz. Les environnements ^{27}Al pour opxFF sont représentés par un large signal qui induit plusieurs environnements ^{27}Al : $^{\text{IV}}\text{Al}$ et $^{\text{VI}}\text{Al}$	485
Figure 4.4 4: Spectres ^{27}Al Echo MAS RMN obtenus à 750 MHz pour les mélanges synthétiques kaolinite + magnétite (KM). La teneur en wt.% de magnétite ajoutée à la kaolinite est indiquée à côté de chaque spectre (de 0 à 3.5 wt.% mag). Les environnements ^{27}Al se caractérisent par 4 signatures majeures.	487
Figure 4.4 5 : Spectres ^1H Echo MAS RMN des opx et opx FF (rouge) obtenus à partir des spectromètres 300 et 500 MHz pour une vitesse de rotation de 30 kHz. La ligne en pointillé bleue montre le changement de la forme en M définie comme une fonction : 1) des conditions d'analyse: l'augmentation des champs magnétiques appliqués réduit la large de cette forme en M; et 2) des échantillons: la séparation des phases ferromagnétiques des pyroxènes réduit également la largeur et intensité de la forme en M.	490
Figure 4.4 6: Spectres ^1H Echo MAS RMN MAS des mélanges KM (de 0 à 3.5 wt.% mag) obtenus avec le spectromètre 750 MHz pour une vitesse de rotation 30 kHz. La ligne noire indique l'amplitude de la forme en M qui augmente avec la teneur en magnétite ajoutée. ...	491
Figure 4.5 1 : Structures cristallographiques des cpx et opx. Les sites M1 et M2 correspondent aux sites octaédriques, le site T correspond au site tétraédrique.....	493
Figure 4.5 2 : Spectres ^{27}Al MAS RMN simulés par une distribution <i>Czsimple</i> à l'aide de DMFit (Massiot <i>et al.</i> , 2002) pour les mélanges KM 0 et 3.5 wt.% de magnétite. A 0 wt.% mag, le spectre peut être simulé par 4 pics gaussiens individuels (suggérant l'effet du 2 ^{ème}	

ordre quadripolaire est négligeable), alors que pour 3.5 wt.% mag seulement 3 pics peuvent être simulés. Les particules ferromagnétiques n'ont aucune influence sur les spectres et les résultats des simulations sont similaires (avec et sans ajout de magnétite). 496

Liste des Tableaux

Tableau 1.2 1 : Base de données pour le système CaO-MgO-SiO ₂ (CMS).....	88
Tableau 1.2 2 : Calibration des paramètres ΔU , ΔV , ΔS	94
Tableau 1.2 3 : Paramètres et variances associés obtenus par inversion pour les données CMS et le modèle opx (idéal) - cpx (idéal).	97
Tableau 1.2 4 : Paramètres <i>a priori</i> et variances associées, et paramètres et variances obtenues par inversion pour les données CMS et le modèle opx (idéal) - cpx (idéal) après ajustement de ΔV	98
Tableau 1.2 5 : Paramètres <i>a priori</i> et variances associées et paramètres et variances obtenus pour les données expérimentales CMS et le modèle opx (idéal) - cpx (symétrique).	106
Tableau 1.2 6 : Paramètres <i>a priori</i> et variances associées et valeurs calculées pour les données expérimentales CMS avec le modèle opx (idéal) - cpx (asymétrique).	113
Tableau 1.2 7 : Paramètres <i>a priori</i> et variances associées, et paramètres et matrice de covariance obtenus pour les données expérimentales CMS avec le modèle opx (symétrique) - cpx (asymétrique).	121
Tableau 1.3 1 : Valeurs retirées de la base de données initiales CMAS	131
Tableau 1.3 2: Base de données expérimentales pour le système CMAS.....	132
Tableau 1.3 3 : Valeurs des paramètres thermodynamiques calculés par les inversions pour le système CMS en utilisant les données expérimentales des systèmes CMS et CMAS.....	140
Tableau 1.3 4: Paramètres et variances calculés par l'inversion des données CMAS.....	143
Tableau 1.3 5: Paramètres et variances calculés par l'inversion des données CMAS. Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_s = J/K$	147
Tableau 1.4 1 : Base de données expérimentales pour le système NaCMAS.....	154
Tableau 1.4 2: Paramètres thermodynamiques calculés à partir des systèmes CMS, CMAS et NaCMAS. Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_s = J/K$	162
Tableau 1.5 1: Base de données expérimentales pour le système CrCMAS. Les données LN04 correspondent à la base fournie par Liu et O'Neill (2004).	168
Tableau 1.5 2: Paramètres thermodynamiques calculés à partir des données CrCMAS. Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_s = J/K$	174
Tableau 1.6 1: Base de données expérimentales pour le système CFMS	179
Tableau 1.6 2: Paramètres thermodynamiques calculés à partir de la base de données expérimentales CFMS dans le système CMS et CFMS. Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_s = J/K$	181
Tableau 1.7 1: Base de données expérimentales pour le système CFMAS	192

Tableau 1.7 2: Résultats de l'inversion de la base de données expérimentales pour le système CFMAS. Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_s = J/K$	200
Tableau 1.8 1: Base de données expérimentales pour le système naturel.....	207
Tableau 1.8 2 : Températures estimées pour chaque système à partir des thermomètres calibrés sur les réactions de transfert Enstatite et Diopside pour les données expérimentales suivantes : AK76 : Akella (1976); B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986); B08 : Brey <i>et al.</i> (2008); GR73 : Green <i>et al.</i> (1973a, b); JG80 : Jaques et Green (1980); KU72 : Kushiro <i>et al.</i> (1972); MB75 : Mysen et Boettcher (1975); MG78 : Mori et Green (1978); NI86 : Nickel (1986); NI83 : Nickel (1983)	208
Tableau 1.8 3: Paramètres thermodynamiques et variances associées pour les données expérimentales en système naturel. Unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_s = J/K$	226
Tableau 1.8 4: Températures (°C) estimées à partir des thermomètres des réactions de transfert Enstatite et Diopside développés dans cette étude pour les lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (Nouveau Mexique), Mont Briançon et Barges (France), comparés aux valeurs des thermomètres de Bertrand et Mercier (1985) et de Brey et Köhler (1990).....	234
Tableau 2.1 1 : Taux de diffusion de l'hydrogène dans les Minéraux Nominaleme nt Anhydres du manteau supérieur (Demouchy, 2004)	246
Tableau 2.5 1: Analyses chimiques EMPA des clinopyroxènes de l'ensemble des xénolites sélectionnés	309
Tableau 2.5 2: Analyses chimiques EMPA des orthopyroxènes de l'ensemble des xénolites sélectionnés	312
Tableau 2.5 3: Principaux modes RAMAN vibrationnels actifs dans les pyroxènes de cette étude	348
Tableau 2.5 4: Teneurs en eau des pyroxènes (cpx/opx) de Kilbourne Hole. Les erreurs n'excèdent pas 10% hormis pour les échantillons KLB8304, KLB8309, KLB8320 où les erreurs sont estimées à 30% (fort rapport signal/bruit ratio sur les spectres IR)	362
Tableau 2.6 1: Géothermobarométrie des xénolites sélectionnés	380
Tableau 2.6 2: Paramètres thermodynamiques et variances associées pour les données naturelles des lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (Nouveau Mexique) et de Black Rock Summit et les données de Peslier <i>et al.</i> (2002). Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_s = J/K$	383
Tableau 2.6 3: Fugacités de l'oxygène des xénolites	394
Tableau 2.6 4: Constantes du géohygromètre pour les cpx avec leurs erreurs respectives....	404
Tableau 2.6 5: Constantes du géohygromètre pour les opx avec leurs erreurs respectives. ..	405
Tableau 2.6 6: Paramètres correctifs pour l'OH dans la structure des pyroxènes. Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_s = J/K$	416

Tableau 3.2 1 : Analyses chimiques en éléments majeurs des cpx et opx de Kilbourne Hole. Les erreurs sur les concentrations en éléments majeurs sont négligeables. Les teneurs en eau (ppm) sont déterminées à partir des analyses IRTF et les erreurs relatives n'excèdent pas 10%. 430

Tableau 3.3 1: Conditions d'analyse ^1H , ^{27}Al et ^{29}Si RMN pour les pyroxènes (opx, cpx). Les spectres ont été acquis avec les spectromètres 300, 500 et 750 MHz à différentes vitesses de rotations : 14 à 60 kHz. Le délai de relaxation est généralement court et a été optimisé utilisant une séquence Saturation Recovery. Le délai du temps Echo est aussi court à part pour deux expériences conduites sur le ^{29}Si pour l'opx où τ a varié entre 68 et 3139 μs . Dans la séquence $\{^{27}\text{Al}\}$ - ^1H CPMAS NMR, le temps de contact (ct) pour le transfert de magnétisation des atomes ^{27}Al vers les atomes ^1H a été fixé à 500 μs 453

Tableau 3.5 1 : Résultats des simulations pour les spectres ^{27}Al des opx et cpx. L'erreur pour chaque paramètre est donnée par le logiciel DMFit. 468

Tableau 4.2 1: Mélanges mécaniques synthétiques de kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et de magnétite ($(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$) notés KM. 481

Tableau 4.3 1 : Conditions d'analyse ^1H , ^{27}Al et ^{29}Si RMN pour l'échantillon opxFF et les mélanges de kaolinite + magnétite. Les spectres ont été acquis avec les spectromètres 300, 500 et 750 MHz à différentes vitesses de rotations : 14, 30 et 60 kHz. Le temps de relaxation est généralement court et a été optimisé utilisant une séquence Saturation Recovery. Le délai du temps Echo est variable pour l'opxFF où τ a varié entre 68 et 3139 μs alors que ce dernier est court pour les expériences de mélanges avec $\tau = 349 \mu\text{s}$ 482

Tableau 4.5 1 : Résultats des simulations pour les spectres ^{27}Al des mélanges mécaniques KM représentés à la Figure 4.4 4. Les 4 environnements Al ont été simulés avec des pics gaussiens. Au cours de la simulation, tous les paramètres ont été laissés libres. L'erreur pour chaque paramètre est donnée par le programme de simulation DMFit. Les résultats de simulation sont similaires pour KM-0 et KM-3.5. 495

Introduction

Introduction

Problématique générale

L'une des problématiques environnementales actuelles de notre société est l'élévation générale du niveau de la mer observée depuis la fin du XIX^{ème} siècle. Son estimation attire de plus en plus l'attention de la communauté scientifique car ce phénomène concerne directement la population avec quelques centaines de millions de personnes vivants sur le littoral ou à moins de 1 m du niveau de la mer (Small et Nicholls, 2003 ; Douglas et Peltier, 2002).

Les changements actuels du niveau de la mer sont estimés au moyen des marégraphes (Douglas, 1995) situés le long des côtes et installés depuis le XVIII^{ème} siècle. Ils enregistrent le niveau de la mer par rapport au support sur lequel repose l'appareil (terre ferme), mais ce niveau local n'est qu'un différentiel car la surface de référence subit aussi un déplacement vertical par déformation plastique du géoïde à moyen terme (la déformation élastique à court terme, ou marées terrestres, est bien analysée). Depuis une quinzaine d'années, ces observations sont couplées à des mesures altimétriques radars satellitaires (GPS) (Cazenave, 1999) qui offrent une complémentarité d'observation terrestre permettant une estimation précise des variations globales du niveau de la mer.

L'analyse critique des données marégraphiques anciennes depuis le XVIII^{ème} siècle (Pouvreau, 2008 ; Gouriou *et al.*, 2008) permet de s'affranchir des problèmes de changements de référentiels, de méthodes de mesures, etc., ainsi que d'illustrer des différences de comportement attribuables à la déformation plastique du géoïde, soit par tectonique (Andalousie), soit par rebond post-glaciaire (Scandinavie) (Wöppelmann *et al.*, 2007) comme le montre la Figure 1. Ces travaux se révèlent alors critiques pour changer d'un ordre de grandeur la période d'observation rationnelle et utiles permettant de modéliser l'évolution actuelle du niveau de la mer et d'anticiper ses effets à moyen terme.

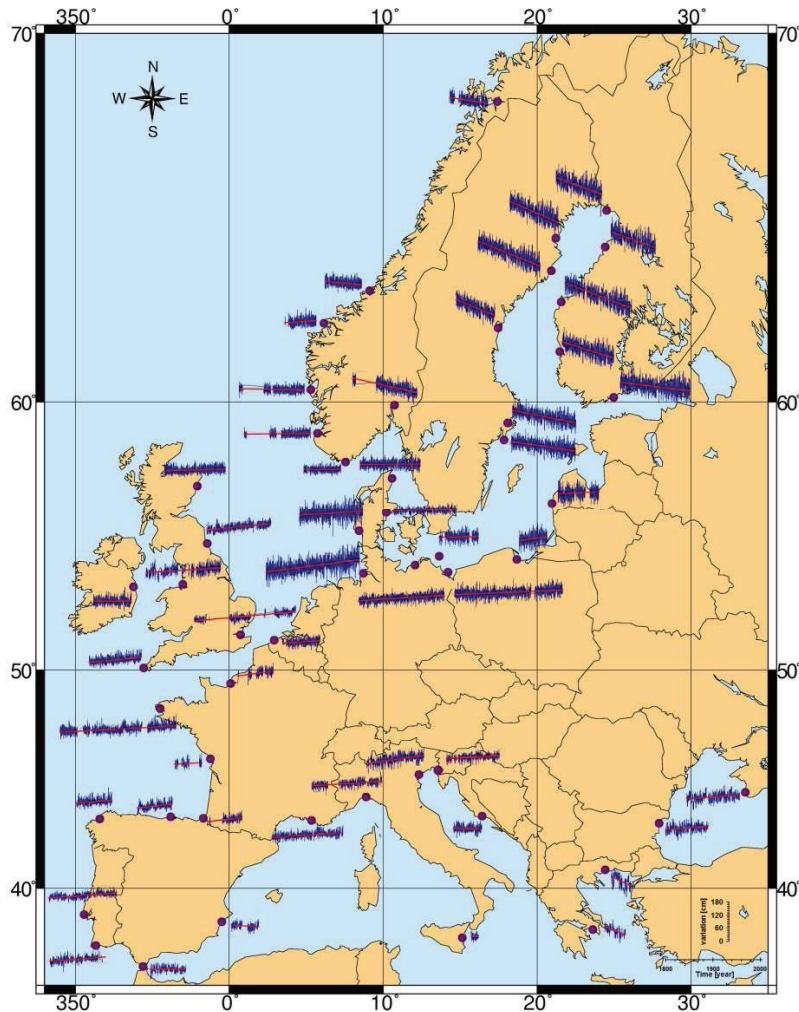


Figure 1: Analyse des tendances du niveau marin (Moyennes mensuelles collectées au PSMSL, <http://www.pol.ac.uk/psmsl>) d'après Pouvreau (2008). La tendance globale illustrée par la zone de moyennes latitudes, montre une élévation du niveau de la mer, contrastant avec un abaissement sensible par mouvements verticaux de la croûte terrestre, soit suite à la fonte des grands glaciers (régions scandinaves), soit par compression tectonique (SE de l'Espagne).

La problématique de la montée absolue a été traitée par modélisation (SELEN) (Spada et Stocchi, 2007) intégrant la modélisation de la déformation plastique à long terme d'un géoïde « idéal » (effets tectoniques négligés) formé de deux couches profondes plastiques à viscosités homogènes en 3D (TABOO ; Spada, 2003). Les trois paramètres injectés dans ces modèles (épaisseur de lithosphère, viscosité de chaque « manteau ») sont alors testés par comparaison des variations de niveau ainsi prédites aux données d'observation à plus long terme.

Ces données résultent de l'analyse géologique de paléo-niveaux marins, avec une observation très fragmentaire (Ters, 1986 ; Lambeck, 1998 ; Tushingham et Peltier, 1993), au point de n'avoir que récemment identifié 4 périodes glaciaires antérieurement regroupées en une seule, Mindel (Figure 2) ; d'où la difficulté d'estimer des taux moyens d'élévation, surtout en présence d'un phénomène plus ou moins discontinu (possibilité d'événements catastrophiques).

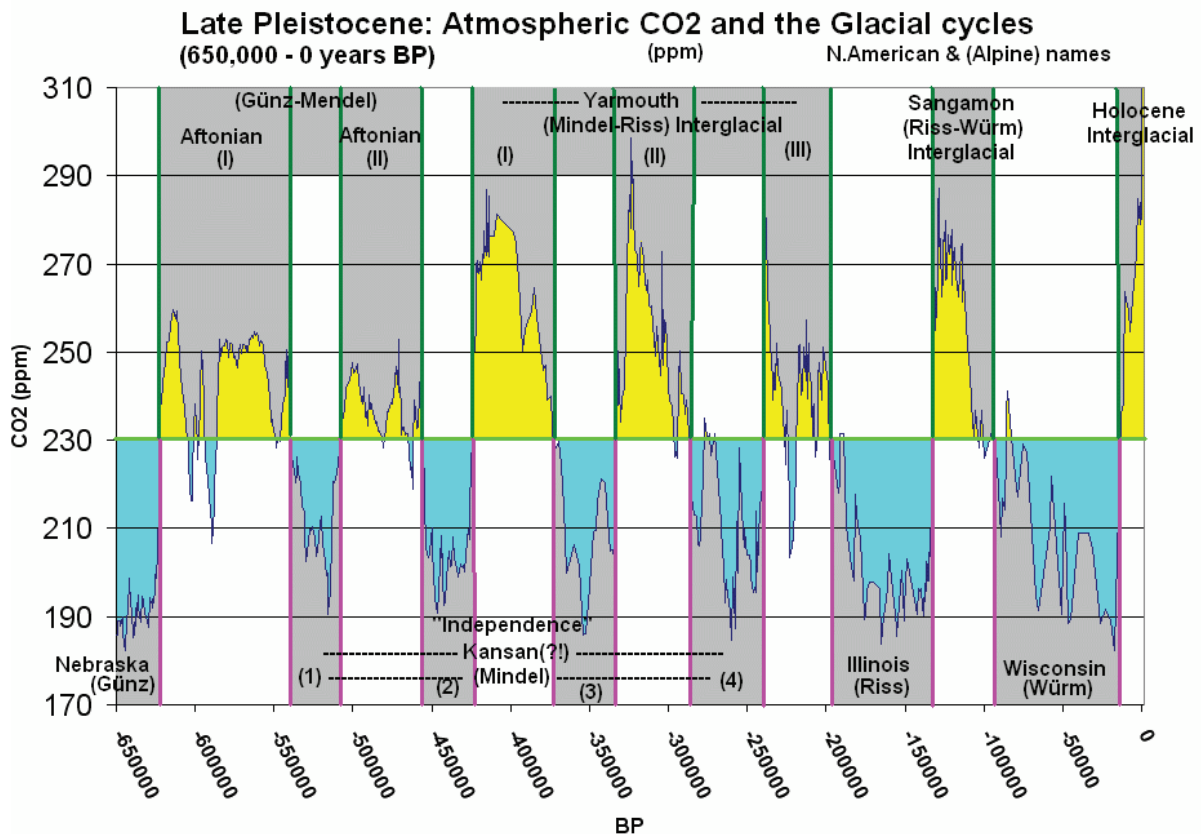


Figure 2: Variation de la concentration de CO₂ durant le Pléistocène. La variation des températures est directement liée au taux de CO₂ et l'asymétrie des pics aux processus et cinétiques dissemblables de piégeage et de libération du carbone (d'après Thomas Ruen, 2005 ; [en.wikipedia.org/wiki/File:Atmospheric_CO₂_with_glaciers_cycles.gif](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Atmospheric_CO2_with_glaciers_cycles.gif)).

De plus, le modèle en deux couches homogènes du manteau terrestre (Allègre et Turcotte, 1986) est tellement simple qu'il ne peut *a priori* expliquer les variations régionales, même hors de toute tectonique. Verticalement, la zone de transition mécanique entre lithosphère et manteau supérieur convectif présente une épaisseur significative (Mercier, 1977), la zone de transition de phases à la base de ce manteau doit certainement aussi s'accompagner d'une

transition mécanique et chacun des manteaux présente une rhéologie variable suivant la profondeur et le gradient thermique. D'autre part, des variations latérales d'épaisseur de la lithosphère, de sa composition (Depleted Mantle 'DM' vs PREM, subcontinental vs subocéanique, *i.e.* vs âge) et surtout de son état d'hydratation/déshydratation potentielles, impliquent une régionalisation des modèles.

Pour s'affranchir des viscosités moyennes des manteaux estimées globalement à partir des mesures relatives de niveaux et injectées dans les équations afin d'essayer de reproduire ces mêmes valeurs, il peut être envisagé de tester des modèles rhéologiques de manteau obtenus indépendamment à partir de l'étude expérimentale des lois de déformation de roches *ad-hoc* et de l'analyse texturale quantitative de péridotites naturelles, essentiellement des enclaves.

Ces « enclaves » sont des fragments du manteau terrestre constitués d'olivines (ol), orthopyroxènes (opx), clinopyroxènes (cpx), spinelles (sp) et/ou grenats (gt), brutalement arrachés et apportés en quelques heures ou jours à la surface par des phénomènes volcaniques à l'origine des kimberlites et des basaltes. De par la vitesse de remontée rapide des enclaves, les analyses pétrologiques et la chimie de leurs phases minérales permettent d'identifier des échantillons assez peu modifiés et représentatifs de l'état physique du manteau et nous renseignent donc directement sur la composition chimique et l'évolution de la partie profonde la lithosphère (~200 premiers km) c'est-à-dire de la partie inférieure de la croûte et la partie supérieure du manteau supérieur. Les roches de ce manteau, des péridotites, sont souvent des résidus de fusions partielles locales et à divers degrés (Salters et Stracke, 2004 ; Workman et Hart, 2005 ; Glücklich-Herbas, 1992), mais elles peuvent également témoigner dans certains cas d'un « manteau primitif » représentatif de régions profondes de grande extension (Glücklich-Herbas, 1992). De plus, ces enclaves montrent que dans les 250 premiers km, le manteau est soumis à des changements de phases qui ne concernent que la phase alumineuse. De ce fait, diverses variétés de péridotites se succèdent : a) les péridotites à plagioclase dans les 30 premiers km (limité aux océans), b) les péridotites à spinelle entre 30 et 60/100 km; et c) les péridotites à grenat, les plus profondes, et dont un faciès ultime témoigne de transitions rhéologique et minéralogique de très hautes pressions. L'étude des péridotites se révèle donc pertinente pour mieux cerner la structure physique et chimique du manteau supérieur par observation directe d'objets géologiques.

Les études menées ces 30 dernières années sur des séries de péridotites naturelles ont permis d'obtenir des modèles conduisant à une évaluation de la viscosité qu'il appartient toutefois de tester par rapport aux derniers résultats expérimentaux. Ces modèles sont de trois sortes :

- des modèles basés sur la composition des phases minérales coexistant à l'équilibre (hypothèse évidemment également à tester), composition qui permet d'établir la profondeur d'origine de l'échantillon et sa température (Bertrand et Mercier, 1985 ; Coussaert, 2005).
- des modèles basés sur la relation entre textures et conditions de déformation à l'état stationnaire vraisemblable dans le manteau profond hors limites de plaques ; notamment la taille des cristaux inversement proportionnelle au seul déviateur de contrainte (Avé Lallemant *et al.*, 1980).
- des modèles basés sur la connaissance des lois d'écoulement permettant de déduire des paramètres précédents une vitesse de déformation et viscosité équivalente, lesquelles peuvent alors être calculées par échantillon (Ross, 1983 ; Karato, 1984 ; Hager, 1984).

Ces modèles thermiques, rhéologiques et mécaniques ainsi obtenus sont de valeur locale, mais *a priori*, ils sont aussi représentatifs de régions de même histoire géologique à l'échelle de millions/milliards d'années.

Dans ce mémoire, l'accent sera d'abord porté sur la réévaluation des thermobaromètres minéralogiques, c'est-à-dire sur les données et les outils permettant d'évaluer pressions et températures des échantillons. De nombreuses données expérimentales ont été obtenues ces dernières années par divers laboratoires, dont principalement celui de G. Brey (Université de Francfort). La méthode d'inversion généralisée de telles données, introduite par Bertrand et Mercier (1986) et ré-évaluée par Coussaert (2005), a été ici développée et améliorée de telle sorte à rendre les modèles totalement indépendants d'éventuels choix de protocoles du chercheur. Par contre, les modèles ainsi obtenus restent limités par la complexité chimique des systèmes naturels, et d'importantes lacunes en termes de données expérimentales, notamment pour certains éléments en traces (*e.g.* Na dans l'olivine), et surtout pour la teneur en ions hydrogènes aux effets potentiellement critiques.

Les thermobaromètres pyroxéniques constituant un véritable référentiel international pour la caractérisation des conditions d'équilibre initiales des échantillons mantelliques, et les

pyroxènes pouvant être susceptibles d'accueillir jusqu'à des chaînes/poutrelles porteuses d'OH (cas des orthopyroxènes des ophiolites de Newfoundland ; Mercier, comm. pers.), il a semblé important d'évaluer prioritairement leurs teneurs en hydroxyles et, pour les calculs thermodynamiques, leurs environnements structuraux au sein de cristaux. Ces travaux réalisés à Nantes sous la direction de Y. Morizet, sont présentés en deux chapitres complémentaires à celui de thermodynamique : l'un portant sur l'analyse infrarouge (IRTF), l'autre sur la caractérisation des environnements en RMN solide.

La conclusion de ce travail apporte une base solide pour l'évaluation des thermobaromètres, et s'ouvre alors sur de réelles perspectives, à terme, d'une connaissance fine et fiable de la viscosité mantellique et de ses variations spatiales à fin ultime de modélisation quantitative du rebond en toute indépendance des mesures de variation de niveau.

Structure de la thèse

Ce mémoire de thèse se décline alors en trois parties.

La première est consacrée à une approche numérique visant à estimer simultanément au travers d'une modélisation thermodynamique stricte les pressions et températures d'équilibre à partir de solutions solides pyroxène en utilisant les données disponibles provenant de la bibliographie. Une procédure d'inversion robuste de données d'expériences synthétiques à l'équilibre, a été développée dans le but de modéliser la solubilité mutuelle du couple opx-cpx, du système synthétique le plus simple jusqu'au système naturel. Cette solubilité est décrite par les réactions de transfert des constituants Enstatite et Diopside. Le couple d'équations définissant l'équilibre est résolu simultanément et se base sur la thermodynamique statistique avec modélisation des non-idéalités et des interactions entre éléments formalisée au travers de paramètres de Margules. Différents systèmes ont pu être étudiés en augmentant progressivement la complexité des systèmes : CMS, CMAS, NaCMAS, CrCMAS, CFMS, CFMAS dans le but d'atteindre un modèle proche du système naturel et d'être applicables aux péridotites naturelles.

La deuxième partie s'intéresse à l'approche expérimentale. Les résultats de la première partie, remettent en partie en cause la simplicité de l'approche thermodynamique utilisée. La distribution de Al dans les sites tétraédriques/octaédriques et la présence de groupements OH

sont effectivement négligées. Or dans les pyroxènes, l'eau joue un rôle non négligeable sur la modélisation thermodynamique. La molécule d'H₂O se dissout sous forme de groupements hydroxyles OH dans ces minéraux nominaleme^{nt} anhydres (« NAMs » ; Bell *et al.*, 1995). Les propriétés physiques du manteau (densité, viscosité) vont donc être influencées par la présence cette « eau » (Dimanov et Dresen, 2005 ; Bystricky et Mackwell, 2001 ; Hirth et Kohlstedt, 2003 ; Mei et Kohlstedt, 2000b) et les modèles de convection seront donc fonction des teneurs en eau, même à l'état de traces. Différentes méthodes spectroscopiques RAMAN, et IRTF dont les principes sont décrits dans cette partie ont été utilisées. Nous nous sommes intéressés aux xénolites de lherzolites à spinelle naturelles remontés par les magmas basaltiques alcalins : Kilbourne Hole (Nouveau Mexique), Mont Briançon et Maar de Borée (France), Salt Lake Crater (Hawaii), Dreiser Weiher (Allemagne), Black Rock Summit (Nevada), San Carlos (Arizona) et à ceux remontés par les magmas kimberlitiques : Letseng La Terae (Afrique du Sud). Ces objets ont fait l'objet d'une description tant du point de vue de leur contexte géodynamique que de leurs caractéristiques pétrographiques. La géochimie des phases cpx et opx est étudiée par microscopie électronique. Les conditions d'équilibre P-T sont estimées à partir d'un nouveau géothermobaromètre développé au cours de cette étude. La fugacité de l'oxygène est également déterminée pour chaque xénolite. Les spectres des analyses IRTF pour tous les pyroxènes étudiés sont reportés. L'intégration des bandes d'absorption permet alors de calculer la concentration en eau pour chaque phase. Cette partie discute également des relations existantes entre les paramètres physico-chimiques tels que P, T, fO_2 , la chimie des péridotites du manteau et les teneurs en eau.

La troisième partie est consacrée aux analyses de la structure moléculaire et atomique des pyroxènes réalisées par RMN solide. La signature spectrale de nombreux éléments (¹H, ²⁷Al et ²⁹Si) des pyroxènes naturels de péridotites est étudiée afin de caractériser la structure chimique de ces minéraux et de définir les possibles corrélations entre les environnements Al³⁺ et les groupes OH, pour compléter les informations déduites de la spectroscopie IRTF et contraindre les mécanismes de dissolution des OH dans la structure cristallographique. En outre, dans cette partie nous discutons également de la fiabilité de la spectroscopie RMN. Les spectres RMN doivent être optimisés en éliminant les particules magnétiques détectées dans la structure des pyroxènes. Nous discuterons, enfin, les résultats RMN obtenus pour différents noyaux (¹H, ²⁷Al et ²⁹Si) sur une poudre exclue de particules magnétiques, tout en les

comparant à ceux obtenus pour des mélanges synthétiques de kaolinite et de magnétite afin de valider nos résultats et conclusions.

Le résumé de l'ensemble de ces résultats et les perspectives soulevées au cours de cette thèse pour de futurs projets de recherche alimenteront la conclusion de ce travail.

Chapitre 1

Modélisation thermodynamique de l'équilibre entre l'orthopyroxène et le clinopyroxène des péridotites mantelliques en vue de contraindre leur état d'équilibre réel

1-Modélisation thermodynamique de l'équilibre entre l'orthopyroxène et le clinopyroxène des péridotites mantelliques en vue de contraindre leur état d'équilibre réel

1.1-Introduction

1.1.1-Les pyroxènes

La structure cristallographique des pyroxènes est constituée d'un assemblage de chaînes simples de tétraèdres SiO_4 , infinies et de période 2. Elle est représentée dans la Figure 1.1 1. Ces tétraèdres sont reliés entre eux par un de leur sommet occupé par un atome d'oxygène (Deer *et al.*, 1992). Chaque tétraèdre SiO_4 partage donc avec les tétraèdres voisins deux de ses oxygènes présents à ses sommets. Ils forment donc des chaînes $(\text{SiO}_3)_\infty$ que l'on peut aussi appeler poutrelles, parallèles à l'axe $[001]$ du cristal et dont une de chaque tétraèdre est quasiment parallèle au plan (001) . Suivant la projection au plan (001) (Figure 1.1 1), la structure des pyroxènes est constituée de 2 types de sites octaédriques M1 et M2 (Morimoto, 1988).

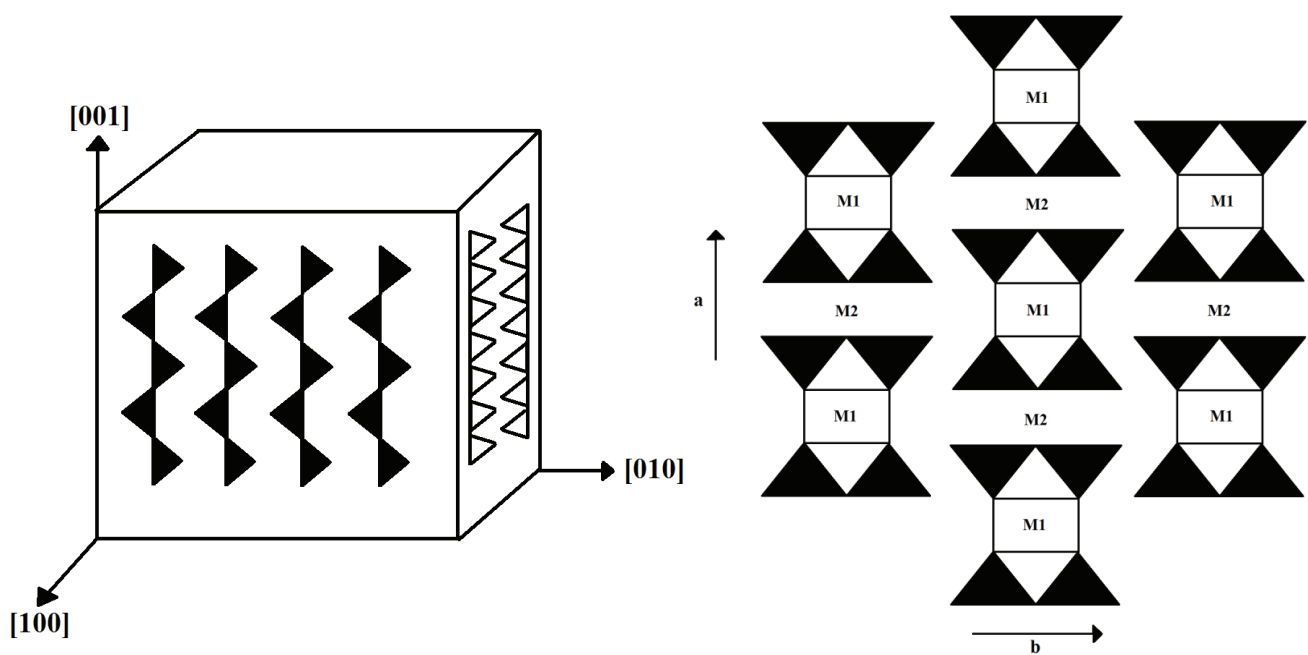


Figure 1.1 1 : Structure des pyroxènes.

Les sites octaédriques M1 et M2 se distinguent par leur taille et géométrie. En effet, le site M1 se trouve entre les sommets convergents des chaînes (Figure 1.1.1) qu'il permet de lier deux à deux en poutrelles. Par conséquent, le site M1 est donc petit et surtout peu déformable. Il ne peut accueillir que les cations de petites tailles (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+}) ou les cations divalents de taille intermédiaire (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ...). Le site M2, lui, se situe entre les poutrelles (Figure 1.1.1). Contrairement au site M1, il est peu contraint dans l'espace 3D. Il est par conséquent plus grand. Ce site est donc plus facilement déformable et peut accueillir des cations de grosse taille tels que Na^+ (0.97Å), Ca^{2+} (0.99Å), mais aussi des cations intermédiaires divalents comme Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ... dont le rayon typique est proche de 0.7Å. Les sites M1 et M2 sont donc tous deux susceptibles d'accueillir Mg^{2+} et Fe^{2+} qui ont des tailles voisines mais le site M2 accueille préférentiellement Fe^{2+} comme le montre des expériences dépendantes de la température (Virgo et Hafner, 1969; Saxena et Ghose, 1971). Na^+ , qui est un gros cation, est présent dans les pyroxènes sous forme de traces mais son comportement diffère des autres cations. En effet, sa présence est le résultat d'une substitution couplée $[\text{Na}^+\text{R}^{3+}] \leftrightarrow [\text{R}^{2+}\text{R}^{2+}]$ où R^{3+} peut représenter les atomes Cr^{3+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} du site M1. En effet, les pyroxènes des xénolites de lherzolites à spinelle remontés par les basaltes alcalins présentent des teneurs en Fe^{3+} négligeables (Glücklich-Herbas, 1992) et les teneurs en Cr^{3+} n'apparaissent jamais corrélées à celles de Na^+ . De ce fait, le déficit de charge introduit par les cations Na^+ est entièrement compensé par des Al^{3+} dans les sites M1 voisins.

Par rapport aux deux sites octaédriques (M), le site tétraédrique (T) est de petite taille. Ce site peut accueillir des atomes dont le rayon typique est de 0.4Å. En fait, nous pouvons trouver des poutrelles à chaînes A subrectilignes formées de tétraèdres réguliers $(\text{SiO}_3)^{2-}$ avec comme atome quasi-exclusif le Si dont le rayon est de 0.4Å. Ces sites sont notés TA. Ces poutrelles alternent avec d'autres à chaînes B caractérisées par un axe en zig zag et dont 50% de tétraèdres sont distordus. Ce sont les sites TB. De ce fait cette distorsion des tétraèdres permet aux cations de Al^{3+} de taille légèrement supérieure (0.44Å) de rentrer dans la limite de 50% (règle d'exclusion de Al qui ne permet pas à cet élément d'occuper deux tétraèdres pontés). A forte concentration de Al tétraédrique, il peut donc y avoir une alternance locale de tétraèdres occupés par Al^{3+} et par Si^{4+} . L'entrée de cation trivalent Al^{3+} permet de stabiliser la torsion de ce type de chaîne (Ganguly et Ghose, 1979). Ce site (T) est donc occupé presque exclusivement par Si. Le remplacement partiel de Si^{4+} par l' Al^{3+} , voire Fe^{3+} (McGuire *et al.*, 1989). Ceci provoque donc un déficit de charge qui est compensé par des substitutions

couplées $[R^{3+}Al] \Leftrightarrow [R^{2+}Si]$ ou $[Ti^{4+}Al_2] \Leftrightarrow [R^{2+}Si_2]$. Ainsi un ou plusieurs éléments trivalents (ou plus) vont être introduits dans un des sites octaédriques proches pour garantir l'électroneutralité locale au sein du minéral.

La teneur en Al en site tétraédrique (noté ^{IV}Al) est distinguée de la teneur en Al dans les sites octaédriques (noté ^{VI}Al). Ainsi, l'Al total calculé lors des analyses microsonde est recalculé par la formulation de Cameron et Papike (1981) :

$$^{IV}Al = (Al^{Tot} + 2 * Ti + Cr + Fe^{3+} - Na) / 2 \quad (1)$$

avec

$$^{VI}Al = Al^{Tot} - ^{IV}Al \quad (2)$$

Deux catégories de pyroxènes peuvent en plus être distinguées selon la symétrie du réseau cristallin. Certains pyroxènes sont monocliniques. De ce fait, ils sont appelés clinopyroxènes. Un pôle chimique typique est le Diopside de formule chimique théorique $CaMgSi_2O_6$. Selon leur composition initiale et leur histoire génétique, les clinopyroxènes peuvent cristalliser dans plusieurs groupes d'espace $C2/c$, $P2/c$ et $P2/n$. Les paramètres de maille à température ambiante et à 1 atm sont d'environ $a = 9.75\text{\AA}$, $b = 8.92\text{\AA}$ et $c = 5.25\text{\AA}$, avec $\beta = 105.86^\circ$. D'autres pyroxènes sont orthorhombiques : les orthopyroxènes. Un pôle chimique théorique serait $Mg_2Si_2O_6$. Leur groupe d'espace est $Pbca$. Les paramètres de maille à température ambiante et à 1 atm sont $a = 18.228\text{\AA}$, $b = 8.805\text{\AA}$, $c = 5.185\text{\AA}$. Cette différence de symétrie entre les deux minéraux implique des conséquences sur l'occupation des sites octaédriques M1 et M2 (Figure 1.1 2). En effet, dans l'orthopyroxène, les deux sites M1 et M2 seront occupés essentiellement par Mg^{2+} et Fe^{2+} alors que pour le clinopyroxène, le site M2 sera en général largement occupé en partie par le Ca^{2+} mais aussi par Na^+ , en remplacement de Mg^{2+} ou Fe^{2+} .

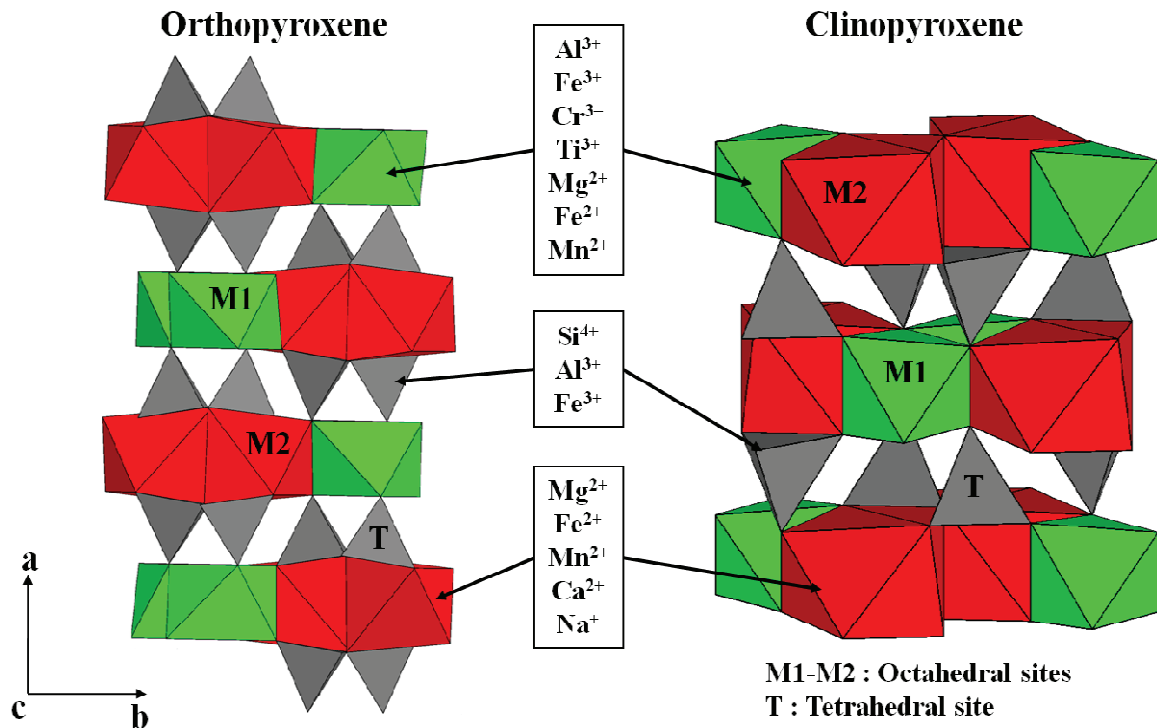


Figure 1.1 2 : Structures cristallographiques des orthopyroxènes et clinopyroxènes. Les sites M1 et M2 correspondent aux sites octaédriques, les sites T correspondent aux sites tétraédriques.

1.1.2-Concepts généraux de thermodynamique

L'objectif de ce chapitre a pour but de définir le sens de termes employés en thermodynamique afin de mieux appréhender les lois correspondantes, mais aussi les notions fondamentales qui gouverneront par la suite les modèles thermodynamiques développés, pour une meilleure compréhension globale.

1.1.2.1-La notion de Système

Généralités

La thermodynamique étudie les échanges de matière et d'énergie qui se déroulent entre un milieu matériel appelé système et son environnement appelé extérieur. La thermodynamique classique s'intéresse à des systèmes macroscopiques. Ces systèmes macroscopiques sont une

portion d'espace, délimitée par une surface réelle ou imaginaire, contenant la matière étudiée. Il est constitué d'un grand nombre de particules (atomes ou molécules).

Le système est caractérisé par la nature des parois qui l'entourent. On peut définir différents types de systèmes en fonction des échanges entre un système et l'extérieur où l'on distingue les transferts de matière et les transferts d'énergie. En effet, lorsque qu'il n'y a pas d'échange entre le système et l'extérieur, et donc aucun transfert d'énergie sous forme de travail ou de chaleur, ni aucun transfert de matière, le système est isolé. Il est fermé et adiabatique. D'autres systèmes peuvent échanger uniquement de l'énergie avec l'extérieur mais pas de matière, ce sont les systèmes isolés. Enfin, il existe des systèmes pour lesquels il existe à la fois des échanges de matière et d'énergie avec l'extérieur. Ce sont les systèmes ouverts.

Application

Dans notre étude, le système macroscopique représente la roche naturelle et plus précisément la péridotite du manteau terrestre. Ce système est représenté thermodynamiquement comme un assemblage de phases qui interagissent entre elles. Les phases de ce système sont les cristaux constitutifs de nos roches. Pour les péridotites naturelles, l'assemblage est constitué de trois phases majeures : olivine (ol), orthopyroxène (opx), clinopyroxène (cpx) qui coexistent avec des phases mineures telles que du spinelle, du grenat ou du feldspath plagioclase. Chaque grain d'une même espèce minérale possède des propriétés physiques et chimiques identiques donnant un caractère homogène à l'espèce. L'état du système va dépendre du nombre de phases coexistantes, de la nature et de la composition chimique de ces dernières et des proportions relatives ou composition modale. Les éléments constitutifs de la composition chimique des phases sont par contre dépendants du choix des méthodes analytiques et de la limite de détection des équipements.

L'énergie du système doit être minimum à l'équilibre. En raison du nombre de phases dans ce système qui le rend complexe, il est souhaitable de le simplifier en ne s'intéressant uniquement qu'à l'équilibre de deux phases majeures comme par exemple le couple opx-cpx.

En effet, si l'on considère l'ensemble des phases, de nombreux cations Si, Ti, Al, Cr, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, Co, Zn décrivent chimiquement le système et leurs abondances sont toutes fixées par les lois thermodynamiques régissant leurs échanges entre phases. Ce sont les constituants. Mais la restriction au couple opx-cpx permet de réduire la problématique de l'équilibre aux

seuls éléments nécessaires pour écrire la plus simple des formules structurales, c'est-à-dire Ca, Mg et Si. En d'autres termes, à conditions physiques données, la concentration en ces éléments est totalement indépendante de la composition modale.

Par contre, ce système ainsi simplifié nécessite des études expérimentales complémentaires au travers desquelles les interactions des autres éléments du système réel présents dans ces minéraux devront être estimées. De nombreuses études expérimentales sur des assemblages synthétiques se sont limitées dans un premier temps à n'étudier que le système réduit CMS, où les initiales désignent les principaux constituants de ce système chimique CaO, MgO et SiO₂ (Warner et Luth, 1974 ; Lindsley et Dixon, 1976 ; Mori et Green, 1975 ; Perkins et Newton, 1980 ; Brey *et al.*, 2008). Puis, par la suite, les éléments susceptibles d'affecter les teneurs relatives en Ca et Mg, ont été ajoutés un à un, puis, deux à deux, etc., donnant lieu à des systèmes plus complexes : CMAS, NaCMAS, CrCMAS, CFMAS (Brey *et al.*, 2008, Nickel et Brey, 1985 ; Gasparik, 1984, Walter et Presnall, 1984 ; Gudfinnsson et Presnall, 2000). Les nouvelles initiales introduites, F et A, correspondent aux oxydes simples FeO et Al₂O₃ et les autres oxydes, Cr₂O₃ et Na₂O sont représentés par le symbole de leur cation. Les résultats de ces expériences réalisées sur des minéraux synthétiques ont ensuite été comparés à ceux d'expériences de rééquilibrage de minéraux naturels pour contrôler la validité du formalisme thermodynamique utilisé dans le traitement des données obtenues pour les systèmes synthétiques (Bertrand, 1986).

1.1.2.2-Solution solide

Une solution solide (appelée aussi mélange chimique ou mélange homogène) correspond à une structure cristalline au sein de laquelle peuvent se mélanger intimement des éléments chimiques variés sur chacun des sites. Ces éléments peuvent être rapportés à des entités stœchiométriques simples correspondant aux pôles purs définissant en composition la limite des phases minérales concernées. Ce type de « mélange » est fondamentalement différent des mélanges mécaniques (ou mélanges hétérogènes) qui ne reflètent que l'addition de phases différentes dans un même système (= l'ensemble des minéraux d'une roche). La composition d'une solution solide est définie par la concentration en chacun de ses pôles purs que l'on exprime en termes de fractions molaires.

1.1.2.3-Descriptions des systèmes

Paramètres d'état

Pour décrire l'état d'un système en thermodynamique macroscopique, nous utilisons des variables macroscopiques observables que l'on appelle paramètres d'états. Ces paramètres se divisent en 2 groupes, les paramètres intensifs et les paramètres extensifs. Les paramètres intensifs sont indépendants de la quantité de matière du système: ce sont la pression P, la température T, la masse volumique ρ , la contrainte σ , la concentration. A l'opposé, les paramètres extensifs sont proportionnels à la quantité de matière du système et donc dépendent de la taille de ce système. Ce sont le volume V, l'entropie S, l'enthalpie H, ainsi que la masse, le nombre de moles des phases ou du système. Les paramètres intensifs peuvent se définir en tout point d'un système (P, T), alors que les paramètres extensifs ne sont définis que pour un système dans son entier (m, V). L'équilibre d'un système chimique est établi lorsque les paramètres intensifs qui le décrivent sont homogènes dans tout le système et restent constant au cours du temps.

A l'inverse, une variation de ces paramètres d'état dans l'espace ou dans le temps indique un déséquilibre. Enfin, si l'écart à l'équilibre est tellement faible qu'il peut être négligé, l'équilibre thermodynamique est dit local.

Transformations

Un système subit une transformation lorsqu'il passe d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final. Dans cette étude, nous considérons que le système à l'équilibre constitué de corps purs est soumis à une transformation réversible. Selon les principes de la thermodynamique, nous pouvons décrire cet équilibre chimique par l'énergie libre du système ou énergie de Gibbs exprimée par la relation suivante:

$$G_{P,T} = U + PV - TS \quad (1)$$

$G_{P,T}$: Energie libre ou de Gibbs ; U représente l'énergie interne c'est-à-dire la différence entre le système et l'extérieur. Dans cette expression, les deux types de paramètres d'état sont présents. Nous retrouvons ceux qui traduisent les causes de l'état du système, ce sont les paramètres intensifs P et T, et ceux qui traduisent de l'effet sur l'état du système comme le volume V et l'entropie S.

Variance

La variance est un nombre de paramètres physiques et chimiques que l'on peut faire varier simultanément et indépendamment sans modifier l'état d'un système (nombre et nature de ces phases). L'énergie interne d'un système correspond donc un état où le nombre de variable qui peuvent indépendamment varier s'exprime par :

$$V = c + 2 - \phi \quad (2)$$

c : nombre de constituants indépendants

2 : nombre de paramètres physiques (pression-température)

ϕ : nombre de phases observées

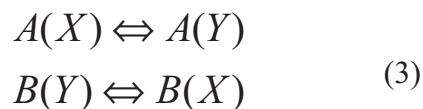
L'équilibre d'un système correspond toujours à un minimum d'énergie. Il est donc possible en théorie d'estimer à partir de l'ensemble des compositions des phases, les conditions physiques qui permettent d'atteindre ce minimum absolu. Cependant, chaque couple de phases considéré doit lui-même avoir atteint un minimum d'énergie en rééquilibrant mutuellement la composition de celles-ci mais aussi en s'équilibrant avec celle de chacune des autres phases. Il est alors possible de définir une série de réactions dites 'd'équilibre' pour un nombre minimum de phases choisies parmi celles du système.

Par exemple, l'équilibre opx-cpx en système CMS n'implique que 2 phases. Chacune forme une solution solide entre deux pôles purs représentés par l'Enstatite et le Diopside. Tout changement de conditions physiques modifie la proportion des phases pour ajuster leur composition. Dans un espace P-T-X, chaque phase d'un couple à l'équilibre correspond à une surface qui peut être projeté dans le plan P-T sous forme de courbes d'isoteneurs (isoplètes). Considérant ces surfaces à composition donnée, chaque phase est alors décrite par une ligne dont l'intersection donne un point unique. Les deux phases ne peuvent coexister à l'équilibre qu'en ce point. Le comportement d'un tel couple de phases est défini au travers d'un couple de réactions indépendantes appelée réactions de transfert. Pour des variances supérieures à 2, il est nécessaire d'appliquer des corrections et simplifications pour faire des projections simples en 2D ou 3D.

1.1.2.4-Réactions de transfert

Les roches sont considérées en thermodynamique comme un mélange mécanique, assemblage de phases minérales coexistantes. Chaque phase est caractérisée par des constituants chimiques intrinsèques, et donc chaque phase minérale possède sa propre solubilité. Ainsi les phases minérales auront des solubilités limitées vis-à-vis des constituants fondamentaux des autres phases présentes au sein du même système. En outre ces restrictions de solubilités peuvent changer en fonction de la modification des conditions physiques dans le système (diminution de la température et/ou augmentation de la pression). Ainsi, suivant le sens de déplacement de l'équilibre, les espèces minérales, même isolées, soit subissent une exsolution d'une partie de leurs constituants chimiques en excès, soit acceptent en solution une plus grande quantité de constituants fournis par les autres phases minérales. Ces transferts de matière existant entre deux phases ne sont pas identiques d'un point de vue quantitatif mais cependant, il existe une modification du volume des phases impliquées par ces transferts ce qui affecte la composition modale de la roche. De manière générale, les réactions de transfert impliquent au minimum deux constituants indépendants (phase pure, espèce atomique, oxyde simple) A et B et d'un couple de phases X et Y (ou de deux sites cristallographiques différents pour les espèces atomiques A et B).

L'équilibre X-Y est alors tamponné par un couple de réactions simultanées. Les équations ci-dessous (éq.3) permettent de décrire la solubilité mutuelle de ces 2 phases :



Cet équilibre peut être illustré par un diagramme en énergie. Dans la Figure 1.1 3, les phases X et Y sont représentées par des courbes d'énergies continues allant du pôle pur A au pôle pur B. La coexistence de ces 2 phases engendre le croisement des deux courbes. L'équilibre thermodynamique des 2 phases se caractérise par la tangente aux deux courbes d'énergie des solvi des phases au point où leurs compositions correspondent à des énergies de configuration minimales du système (α et β). La tangente aux courbes définit aux pôles purs les potentiels chimiques des constituants de la phase (éq.4):

$$\begin{aligned}\mu_A^Y &= \mu_A^X \\ \mu_B^X &= \mu_B^Y\end{aligned}\quad (4)$$

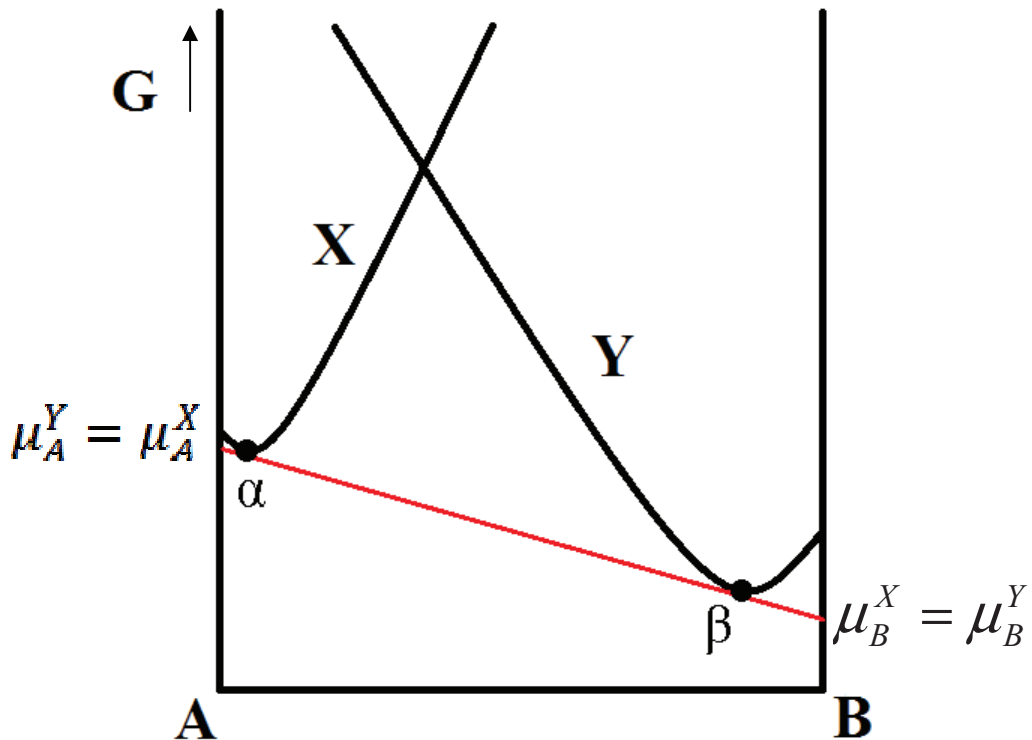


Figure 1.1 3 : Diagramme d'énergie pour un système binaire à deux phases de structures minéralogiques différentes caractérisées par des courbes d'énergie distinctes (phases : X et Y ; constituants : A et B ; potentiel chimique μ).

Par conséquent, lorsque les variations sont très importantes, on assiste à des modifications chimiques mais aussi structurales des phases minérales au sein du système. La majorité des thermobaromètres développés se basent sur ces réactions de transfert pour des systèmes binaires à deux phases minérales coexistantes (Bertrand et Mercier, 1985).

1.1.2.5-Réactions d'échanges

Contrairement aux réactions de transfert, certaines phases minérales, même isolées restent chimiquement stables (pas de phénomènes d'exsolution et/ou de dissolution) quelles que soient les conditions physiques de P-T autorisées par leur structure.

Dans les réactions d'échange, il existe au moins au minimum deux constituants A et B représentant soit des phases pures, espèces atomiques ou oxydes simples mais également 2 phases X et Y représentant soit des phases ou des sites cristallographiques différents pour les espèces atomiques A et B. Le rapport de ces 2 constituants peut varier librement sans que le rapport modal entre X et Y change. La coexistence des deux phases provoque un échange entre les cations A et B des deux phases pouvant s'exprimer suivant la relation (éq.5) :



Dans ce type de réaction, la composition des phases devient un paramètre physique du système. En effet, il est nécessaire de prendre en considération un paramètre de composition X exprimant la teneur relative en A et B pour le système ou pour l'autre phase ce qui implique de ce fait une variance $v=3$. Cette réaction n'est donc pas contrôlée uniquement par les conditions physiques.

Il existe une parfaite réciprocité et aucun changement de nombre de moles des phases coexistantes pour ce type de réaction. Les phases coexistantes étant pratiquement stœchiométriques, le potentiel chimique vrai d'un constituant de l'une ou l'autre phase ne devrait pas être différent de façon significative de celui de la phase considérée dans son propre système binaire.

$$\mu_A^X + \mu_B^Y = \mu_B^X + \mu_A^Y \quad (6)$$

La concentration relative des espèces échangées dans les deux phases coexistantes au cours de ces réactions à P et T constantes, est alors définie par la constante d'équilibre suivante:

$$K_d = \frac{X_A^X \cdot X_B^Y}{X_B^X \cdot X_A^Y} = \frac{A_{\#}^X \cdot (1 - A_{\#}^Y)}{(1 - A_{\#}^X) \cdot A_{\#}^Y} \text{ avec } A_{\#}^i = \frac{X_A^i}{X_A^i + X_B^i} \quad (7)$$

Cette constante d'équilibre est indépendante de la composition du système. Grâce à cette constante d'équilibre, les concentrations relatives $A_{\#}^i$ de deux phases peuvent être représentées dans des diagrammes d'échange ou diagrammes de Roozeboom (Figure 1.1 4).

Ce diagramme est très utilisé lorsque l'on cherche à estimer l'équilibre Fe/Mg d'un système (par exemple olivine-opx). Cela permet de définir des domaines de composition selon P et T,

de vérifier la cohérence d'échantillons dits à l'équilibre, sur un géotherme auquel correspond une courbe de corrélation.

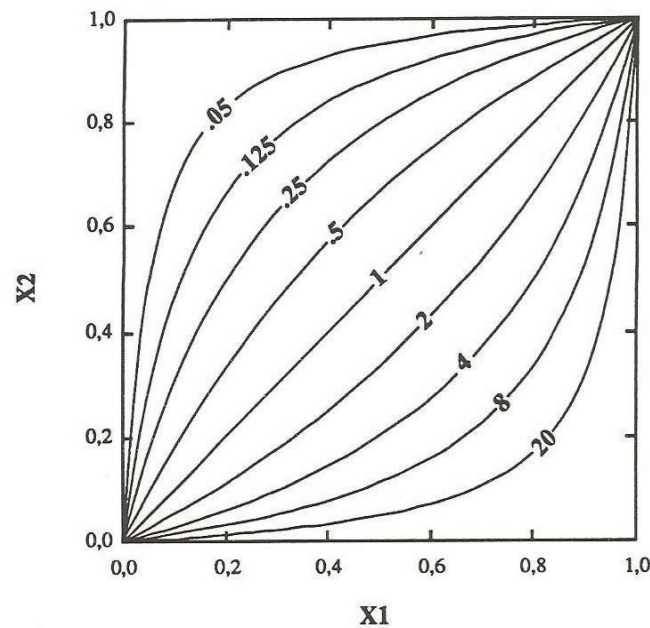


Figure 1.1 4 : Diagramme de type Roozeboom. Représentation de courbes isothermes théoriques pour une réaction d'échange impliquant deux solutions idéales. $X=A/(A+B)$ où A et B sont les éléments échangés. Les indices 1 et 2 correspondent aux deux phases de la réaction et les chiffres sur les courbes correspondent à la valeur de la constante K (extraite de Glücklich-Herbas, 1992).

1.1.2.6-Ecarts à l'idéalité

Une solution idéale implique une similitude parfaite des interactions propres entre les atomes d'une même phase et des interactions mutuelles entre les atomes des différentes phases. Cette solution représente donc un modèle de solution simple par rapport auquel peuvent être définis les mélanges réels.

La plupart des solutions réelles présentent ainsi des écarts significatifs par rapport aux modèles théoriques idéaux. En effet, dans certains cas, la solution solide peut être limitée entre les pôles purs et définit une lacune de miscibilité. Dans d'autres cas, la modélisation des données expérimentales ne permet pas d'admettre une symétrie pour le terme de configuration alors que la solution solide est pourtant continue. Enfin, dans certains minéraux, l'enrichissement en un élément dans un site peut être nettement corrélé sans équivoque aux

concentrations d'autres éléments dans des sites distincts et non directement à des variations de système. Dans le cas général, la répartition des éléments sur les sites n'est donc pas strictement aléatoire (cause : différence relative de taille, atomes pouvant occuper chaque site, anisotropie de charge, contraintes d'électroneutralité locale...).

En thermodynamique classique, le potentiel chimique s'exprime :

$$\mu_i^j = (\mu_o)_i^j + nRT \ln a_i^j = (\mu_o)_i^j + nRT \ln X_i^j + nRT \ln \gamma_i^j \quad (8)$$

i : le constituant

j : la phase

$(\mu_o)_i^j$: le potentiel chimique de la phase pure dans les mêmes conditions d'équilibre

n : un coefficient éventuel (nombre de molécules)

a_i^j : l'activité du constituant i dans la phase j qui est égal au produit du coefficient d'activité

γ_i^j et de la fraction molaire X_i^j)

Le terme $RT \ln \gamma_i^j$ ou 'énergie d'excès' peut être nul (solution idéale) ou positif (solution régulière) suivant que le coefficient d'activité est égal ou supérieur à 1 (loi de Raoult), mais quels que soient les types de solutions solides que représentent les phases minérales, celles-ci se réajustent en fonction des conditions physiques afin de réduire l'énergie du système.

Le comportement d'une solution simple (par ex, monosite) peut être décrit au moins comme idéal, symétrique ou asymétrique, par ordre de complexité (Lindsley *et al.*, 1981). Les courbes d'énergie respectives sont significativement différentes les unes des autres (Figure 1.1 5).

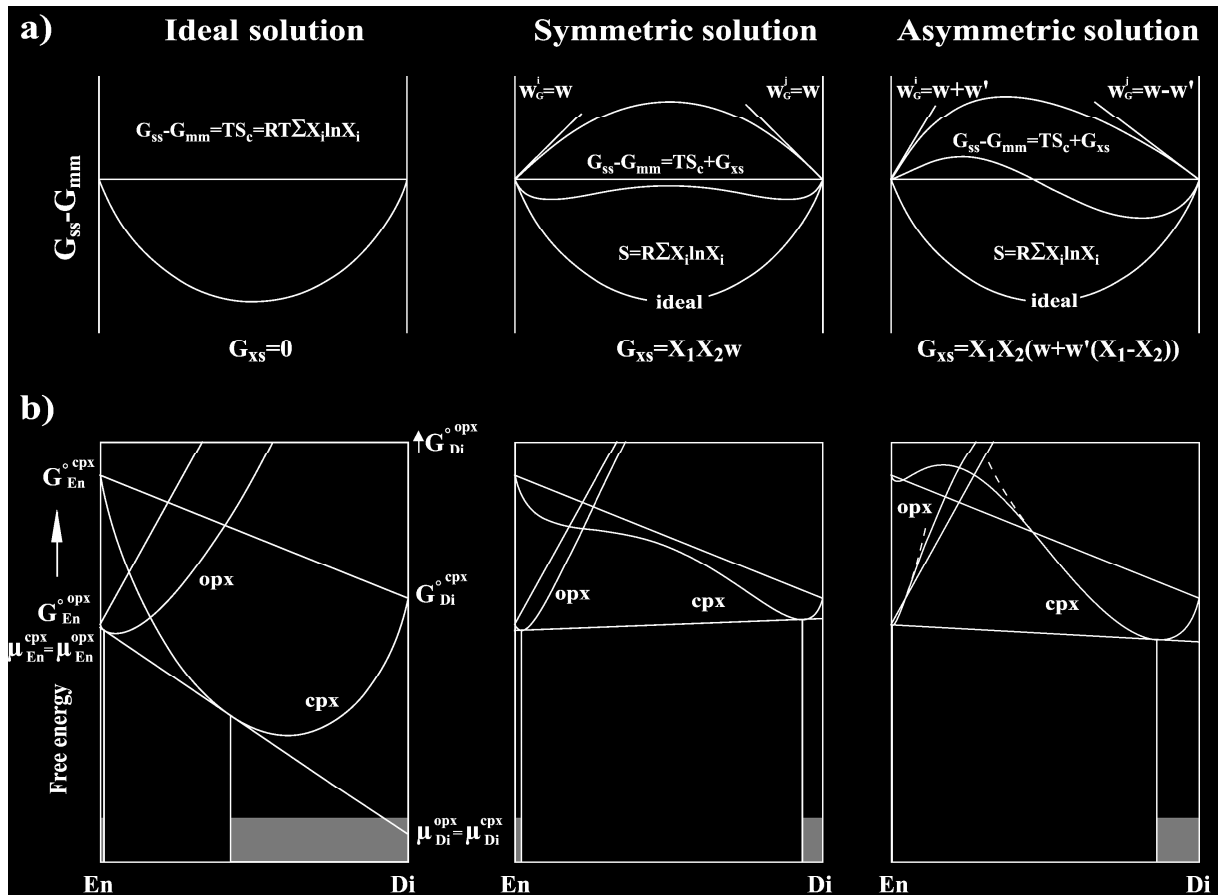


Figure 1.1 5 : Effets des modèles de solutions solides (a) sur les conditions d'équilibre (b) pour la coexistence opx-cpx dans le système CMS à pression et température constantes. Chaque modèle de la solution est appliqué à deux phases dans les diagrammes d'énergie libre. Toutes les courbes obéissent aux équations théoriques dont les modèles asymétriques sont limités aux termes du premier ordre.

Cet écart à l'idéalité peut être modélisé au travers d'une simple énergie d'excès G^{xs} dont la forme est plus facilement ajustée au comportement réel :

$$G_{réel} = G_{idéal} + G^{xs} \text{ avec } G^{xs} = U^{xs} + PV^{xs} - TS^{xs} \quad (9)$$

Comme l'énergie d'excès doit être nulle pour les pôles purs en raison de leur configuration unique, l'expression de cette énergie doit être de plus proportionnelle à $X_A X_B$.

Pour cela un développement limité de la série de MacLaurin a été utilisé pour décrire la non idéalité dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$G^{xs} = X_A X_B \cdot [W' + W''(X_B - X_A) + W'''(X_B - X_A)^2 + \dots] \quad (10)$$

L'utilisation d'une énergie libre (éq.9) conduit alors à définir chacune des constantes W , ou paramètres de Margules, en termes d'énergie interne, de volume et/ou d'entropie :

$$W = W_U + W_V P + W_S T \quad (11)$$

Thompson (1967) a généralisé les propriétés thermodynamiques des solutions simples. Il a décrit une solution régulière binaire comme symétrique ou asymétrique selon le degré du développement en série de l'expression du paramètre de Margules. En effet, les développements d'ordres 0 et 1 de $X_B - X_A$ donnent de bonnes représentations des déviations symétriques et asymétriques par rapport aux solutions idéales.

Pour une solution symétrique, l'écart est croissant avec le degré de solution et ce, de manière symétrique à partir de chaque pôle pur, jusqu'au point où la composition est de 50% (mi chemin entre les pôles purs A et B). L'écart atteint est maximum et la pente $\frac{dG^{xs}}{dX}$ est nulle.

L'énergie d'excès dépend donc d'un seul paramètre, la pente W à l'une des origines telle que $W_A = -W_B$ que l'on peut aussi appeler $W_A = W_{ij}$ et $W_B = W_{ji}$ avec i le solvant, j le soluté.

$W_{ij} = W_{ji}$ correspondent donc aux pentes extrêmes de la courbe d'énergie d'excès en fonction de la composition aux points de celles des constituants considérés d'où la définition de potentiels chimiques :

$$\frac{dG^{xs}}{dX_B} = \mu_A^{xs} \quad \text{et} \quad \frac{dG^{xs}}{dX_A} = \mu_B^{xs} \quad (12)$$

De ce fait pour une solution asymétrique de degré 1, après dérivation de l'expression (éq.10) le terme d'excès du potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i^{xs} = X_j^2 \cdot W_{ij} + 2 \cdot X_j^2 \cdot X_i \cdot (W_{ji} - W_{ij}) \quad (13)$$

où $W_{ij} \neq W_{ji}$

Pour des systèmes plus complexes, systèmes ternaires par exemples, eux aussi sont caractérisés par des énergies d'excès qui peuvent être approximées. Pour une solution symétrique ij , l'énergie d'excès aura la forme :

$$G^{xs} = (X_j)^2 W_{ij} + (X_k)^2 W_{ik} + X_j \cdot X_k (W_{ij} + W_{jk} - W_{ki}) \quad (14)$$

i, j, k représentent les éléments du site admettant cette solution ternaire.

1.2-Le système CMS (CaO-MgO-SiO₂)

1.2.1-Introduction

1.2.1.1-Etat des connaissances sur la thermobarométrie des pyroxènes

L'étude des enclaves de péridotites provenant des kimberlites et des basaltes a contribué ces dernières décennies à l'amélioration de la compréhension de l'état du manteau supérieur. En effet, les lherzolites à spinelle et les péridotites à grenat constituent une base d'informations capitales pour la connaissance des propriétés physiques et chimiques et les processus du manteau supérieur terrestre.

Dans cette étude, nous nous intéressons aux assemblages minéralogiques de ces roches naturelles car ils présentent un grand potentiel pour estimer les pressions et les températures d'équilibre. Les études thermodynamiques se sont souvent basées sur la coexistence mutuelle des orthopyroxènes (opx) et des clinopyroxènes (cpx) dans ce type de roches en général profondes. Une détermination correcte de la distribution des pressions et températures dans la croûte et dans le manteau terrestre représente un grand intérêt pour les Sciences de la Terre.

Les premières études thermodynamiques effectuées à partir des données de composition pour des clinopyroxènes et orthopyroxènes coexistant datent des années 60. Mueller (1960), Bartholomé (1961) et Kretz (1961; 1963) ont montré que la distribution de Fe²⁺ et Mg²⁺ entre ces phases était fonction de la température d'équilibre des assemblages métamorphiques ou ignés, mais la pression était alors négligée. Davidson (1963) découvrit par la suite que la distribution Fe²⁺-Mg²⁺ entre les pyroxènes était bien plus complexe. Il montra qu'en plus d'un échange global entre les deux minéraux, un autre échange se produit entre les sites octaédriques M1 et M2 de chacune des phases pyroxéniques. De plus, ces travaux mettent en

avant que la teneur en Ca^{2+} se distribue entre les sites M2 des pyroxènes et modifie de ce fait la valeur du coefficient de partage K_d . Les solutions binaires s'écartent donc de l'idéalité. Pour les orthopyroxènes, l'écart est d'autant plus grand qu'ils sont riches en Fe^{2+} et Ca^{2+} . Ainsi les différences dans la composition chimique des pyroxènes métamorphiques et ignés sont attribuées à une réaction de transfert qui détermine la teneur en Ca^{2+} des minéraux, puis à une réaction d'échange qui détermine le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$. Ces études ont en fait montré dès lors que la composition des pyroxènes est particulièrement appropriée à la problématique d'estimation des conditions d'équilibre car elle est très sensible aux variations des conditions P-T. La thermobarométrie minéralogique repose donc sur la modélisation thermodynamique du partage d'un élément entre 2 ou plusieurs phases coexistantes, ce qui permet de déterminer les conditions d'équilibre initiales de la roche.

Les pyroxènes les plus communs (Ca, Mg, Fe) sont définis dans un diagramme quadrilatéral diopside-hedenbergite-enstatite-ferrosilite (Figure 1.2 1).

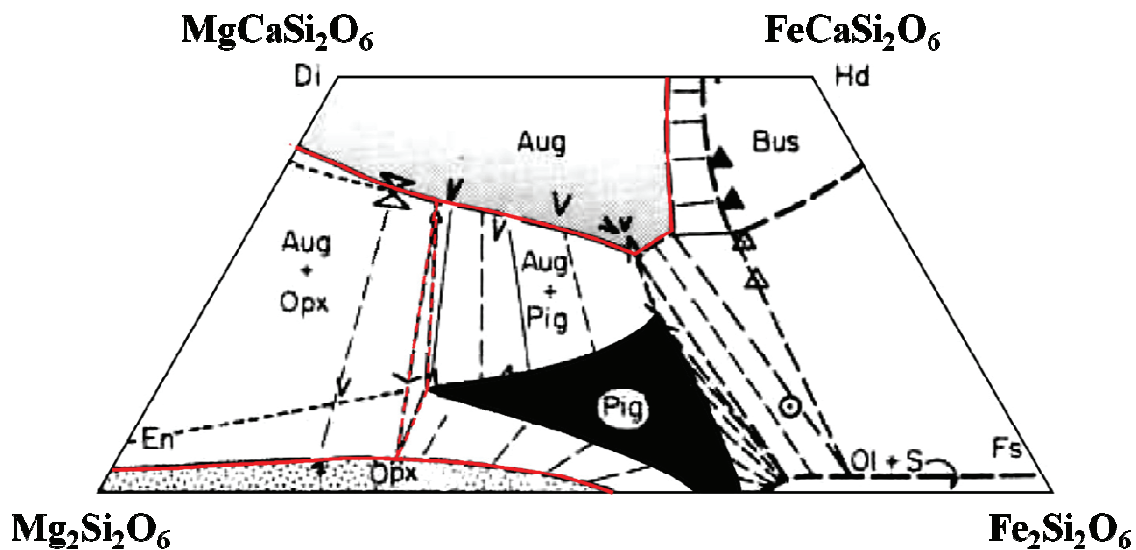


Figure 1.2 1 : QUAD à 1 bar - 1100°C pour les pyroxènes (extraite de Lindsley, 1983). Les sommets correspondent aux pôles purs : diopside $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$, enstatite $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, ferrosilite $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ et hedenbergite $\text{FeCaSi}_2\text{O}_6$. Domaines définis par la ligne rouge :- clinopyroxène C2/c riche en Ca = « augite » (magmas) ou « diopside » (manteau) et - orthopyroxène ; enstatite (manteau), bronzite (météorites), hypersthène (croûte profonde). Domaine en noir - clinopyroxène C2/c à HT, pauvre en Ca ; inversion P2/c à BT = pigeonite. Triangle en traits rouges = domaine invariant à 3 phases : opx+aug+pig.

L'expérimentation pour modélisation thermobarométrique s'est alors basée sur le système chimique le plus simple permettant la coexistence de deux pyroxènes, le système CaO-MgO-SiO₂ (CMS), dont les constituants Enstatite (En-Mg₂Si₂O₆) et Diopside (Di-CaMgSi₂O₆) forment les pôles purs. Les diagrammes de phases binaires définissent une lacune de miscibilité entre les orthopyroxènes et les clinopyroxènes communs C2/c (Figure 1.2 2) et c'est cette dernière qui constitue la base des géothermomètres car elle dépend fortement de la température.

Si les études menées sur des systèmes simples comme le système CMS ne peuvent pas être directement extrapolées à des roches naturelles, elles constituent le fondement théorique des thermomètres développés thermodynamiquement ou empiriquement et permettent de contraindre le degré minimum de complexité à considérer pour la modélisation des pyroxènes.

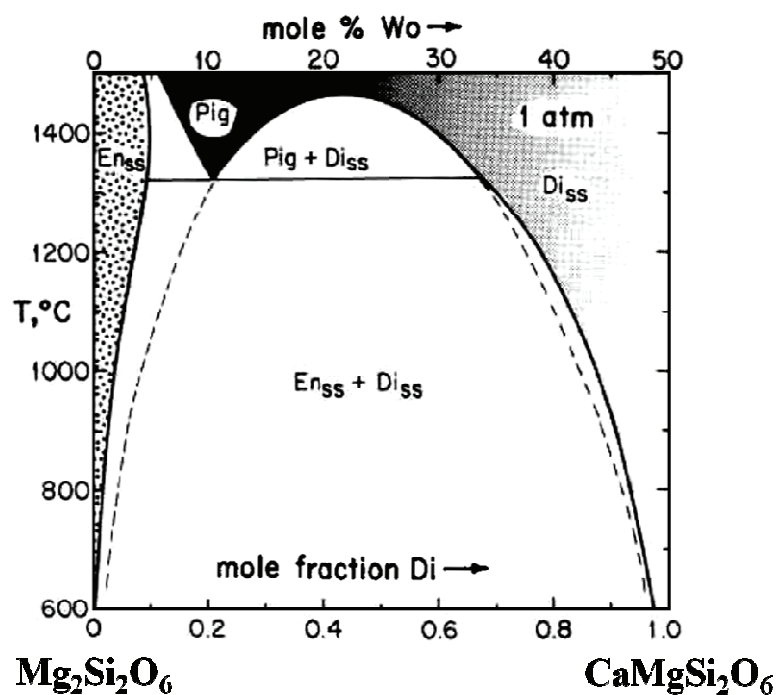


Figure 1.2 2: Diagramme binaire En-Di à 1 atm (figure originale extraite de Lindsley, 1983). Cette modélisation des données expérimentales est limitée aux seuls solvi théoriques et ignore la courbe de solidus qui recouperait le solvus Pig + Di_{ss}.

Les travaux expérimentaux en système CMS ont été effectués par Barth (1951) et Atlas (1952) où ils ont esquissé les premiers diagrammes binaires à pression ambiante. En dépit

d'un nombre limité d'expériences, et qui plus est de mauvaise qualité, la modélisation géothermobarométrique basée sur l'inversion de ces données disponibles a conduit à des résultats médiocres et pas interprétables (O'Hara, 1967). Dans la même période, quelques méthodes ont été proposées pour des paragénèses de roches volcaniques (Lindsley, 1962 ; 1963). Boyd et Schairer (1964), Davis et Boyd (1966), Boyd (1969) et Boyd et Nixon (1972) ont aussi mené des études par rayons X sur des assemblages à deux pyroxènes pauvres en Fe^{2+} et Al^{3+} , pour un système simple CMS afin d'estimer le solvus Enstatite-Diopside par projection de la composition quadrilatère des pyroxènes. Ces travaux de thermobarométrie pyroxénique ont montré que la température était dépendante de la lacune de miscibilité pour la solution enstatite-diopside. De ce fait, ces études ont permis d'étalonner le thermomètre à deux pyroxènes pour des compositions de pôles purs en considérant par contre l'effet de la pression comme négligeable.

La mise au point des outils d'analyse en routine des éléments légers (Si, Na, etc.) à la microsonde a permis à Boyd (1970) d'accéder directement à la composition des phases, ce qui a ouvert de nouvelles perspectives pour la modélisation thermodynamique et pour la cartographie détaillée de solvi dans l'espace P-T. L'étude des pyroxènes se base donc désormais sur les diagrammes de phases et/ou des modèles de solution utilisables en tant que géothermomètres (Wood et Banno, 1973, Boyd, 1973 ; Saxena et Nehru, 1975; Saxena, 1976; Wells, 1977; Kretz, 1982).

Le premier véritable outil thermobarométrique appliqué aux pyroxènes de roches naturelles a été développé par Boyd (1970) pour des assemblages opx-cpx-grenat d'enclaves de péridotites contenues dans les kimberlites d'Afrique australe (in : Nixon, 1972). Il montra que la teneur en Ca^{2+} du clinopyroxène était peu sensible à la pression et pouvait donc, en première approximation, être utilisée comme un géothermomètre auquel il combina une estimation de la pression obtenue à partir de la teneur en Al^{3+} dans l'orthopyroxène. Toutefois, Boyd a directement extrapolé des résultats expérimentaux acquis pour des systèmes simples aux roches naturelles, et de plus pour des conditions P-T qui n'étaient pas couvertes par ses expériences. Les résultats obtenus tracent un 'kinked geotherm' dont la forme à courbure inverse de celle attendue par conduction dans la zone externe du globe terrestre, a entraîné de vives polémiques à l'époque. A la suite des travaux de Boyd (1973), il y eut alors un débat sur la validité de l'extrapolation du système simple au système naturel et

sur les erreurs systématiques portant sur les estimations de la pression ou de la température en raison des termes de correction omis et potentiellement corrélés à ces paramètres.

Pour pallier cela, de nouveaux géothermobaromètres ont été développés sur une base plus théorique de vrais coefficients de partage extrapolables aux systèmes complexes. Wood et Banno (1973), Saxena et Nehru (1975) et Saxena (1976) ont ainsi essayé d'appliquer les données du système enstatite-diopside en évaluant, par exemple, l'effet de Fe à l'aide de modèles de mélange complexes sans véritables bases théoriques sur les interactions intersites.

Le thermomètre de Wood et Banno (1973) est fondé sur la lacune de miscibilité déterminée par Davis et Boyd (1966). Il développa un modèle simple pour la solution En-Di et un thermomètre basé sur l'enthalpie estimée de la réaction orthoenstatite=clinoenstatite. Il s'agit d'un modèle semi-empirique développé pour corriger la non-idéalité de la distribution Fe-Mg. Il permet de reproduire la plupart des données expérimentales à $\pm 70^\circ\text{C}$. Cependant pour de basses températures, il ne permet pas de reproduire les données expérimentales de l'époque, obtenues par microsonde, diffraction optique ou rayons X (Nehru et Wyllie, 1974; Mori et Green, 1975, 1976; Lindsley et Dixon, 1976).

Ulérieurement, Saxena et Nehru (1975) et Saxena (1976) calibrent de nouveaux thermomètres en utilisant les données enstatite-diopside de Nehru et Wyllie (1974), données provenant exclusivement d'expériences de dissolution. Saxena (1976) décrit les écarts à l'idéalité par l'introduction de nouveaux paramètres dits « de Margules », alors que Navrotsky et Loucks (1977) choisissent de modéliser cet écart au travers des équations plus théoriques de Redlich-Kister.

Des expériences renversées 'dissolution-exsolution' permettent d'obtenir quasiment des températures avec des fourchettes serrées de composition. Ces fourchettes chevauchent en principe les compositions d'équilibre et permettent d'améliorer encore la définition du solvus En(cpx) (Warner et Luth, 1974; Nehru et Wyllie, 1974; Howells et O'Hara, 1975, Lindsley et Dixon, 1976; Mori et Green, 1975 ; 1976). Toutefois, certains auteurs pointent immédiatement le fait que le véritable équilibre ne peut être atteint dans les expériences (Lindsley et Dixon, 1976) d'autant qu'une zonation chimique des cristaux néoformés est observée (Perkins et Newton, 1980). Un débat s'ensuit sur la signification des fourchettes de recouvrement et sur le principe de leur traitement statistique.

En parallèle, certains chercheurs tels qu'Akella et Boyd (1973) et Lindsey *et al.* (1974a ; b) ont alors tenté une première étude des relations de phases dans le diagramme quadrilatère CFMS des pyroxènes, et Lindsley et Munoz (1969) et Smith (1972) examinant plus particulièrement les relations de phases entre ferrosiilite-hédenbergite, c'est-à-dire le domaine riche en fer du quadrilatère.

Quant à Henry et Medaris (1976) et Stormer et Whitney (1977), ils modélisent les données de solvus de Nehru et Wyllie (1974) et Lindsley et Dixon (1976) en utilisant le modèle de Wood et Banno (1973). Restant dans le domaine des pyroxènes magnésiens, Wells (1977) formule alors un autre thermomètre à deux pyroxènes pour simuler les nouvelles données expérimentales renversées, en adaptant la forme de l'équation de Wood et Banno (1973), tout en s'affranchissant quelque peu de leur modèle. Il montre ainsi que les thermomètres antérieurement établis étaient erronés et, pour valider son thermomètre, il l'applique à certains pyroxènes métamorphiques. La température révisée est corrigée de 70°C, ce qui démontre l'intérêt de la modélisation des systèmes complexes.

Plus ou moins en parallèle, Ross et Huebner (1975), Mercier (1976), puis Kretz (1982) ont ensuite développé diverses versions de géothermomètres pour les pyroxènes, en se basant sur les relations composition-température pour une combinaison d'équilibre de phases provenant de données expérimentales et de données naturelles. Les expériences sont alors non renversées à des températures au delà de 1000°C et donc l'emplacement précis des solvi peut être erroné. Kretz (1982) développa deux thermomètres à deux pyroxènes, l'un basé sur la distribution de Mg et Fe et l'autre sur le partage du Ca. Lindsley et Andersen (1983) devaient par la suite démontrer que le premier de ces thermomètres (Ross et Huebner, 1975), surestime toutefois nettement les températures pour de nouvelles séries de pyroxènes équilibrés expérimentalement.

C'est alors que Lindsley et Dixon (1976) et Mori et Green (1975, 1976) démontrent que la pression a également un effet, jusque là considéré comme négligeable, sur la lacune de miscibilité dans le système CMS, mais très peu de données existent. A pression ambiante (1 bar), Boyd et Schairer (1964), Longhi et Boudreau (1980) et Yang et Foster (1972) ont obtenu des données pour la plupart non renversées et, de plus Jenner et Green (1983) et Longhi et Boudreau (1980) constatent que ces expériences ne permettaient même pas de déterminer correctement l'existence des polymorphes de pyroxènes à faible teneur en Ca. Aux « basses »

pressions (1-5 kbar), il existe très peu d'expériences et l'effet de ce paramètre a donc été largement limité aux seules expériences disponibles pour des pressions de l'ordre de 10-30 kbar. Actuellement, des données sont également disponibles à des pressions plus élevées (Brey et Huth, 1984), ce qui permet une réévaluation pertinente des modèles définissant la lacune de miscibilité.

Durant les années 80, de nombreuses évolutions se produisent, notamment avec des études plus précises des compositions à l'équilibre et un perfectionnement des méthodes de traitement numérique (approche thermodynamique améliorée). Dans un même temps, nous assistons également à une amélioration de la compréhension de l'état physique de l'intérieur de la terre (croûte profonde, manteau supérieur). De nombreuses études expérimentales se sont ainsi focalisées sur la coexistence mutuelle des orthopyroxènes et clinopyroxènes dans le système de CMS utilisé comme analogue, en se basant sur les constituants En et Di pour leur modélisation thermodynamique (Lindsley *et al.*, 1981 ; Lindsley, 1982 ; Grover, 1982).

Quelques études empiriques dans le système CMS ont également été menées de front à cette époque, comme celle de Finnerty et Boyd (1984, 1987) qui définissent un thermomètre empirique à partir d'expériences renversées sur le seul solvus cpx, alors que d'autres études expérimentales ont été effectuées sur les pyroxènes QUAD (« quadrilatère » Di-Hd-En-Fs ; diopside-hédenbergite-enstatite-ferrosilite), donc en système CFMS pour développer graphiquement le thermomètre à deux pyroxènes vers leurs pôles ferrofères (Lindsley, 1983).

Plusieurs méthodes mathématiques sont par contre développées par Lindsley *et al.*, (1981) qui a utilisé des régressions des moindres carrés ou par Gasparik (1990) qui leur préfère un ajustement de Monte-Carlo. Toutefois, les équations de base sont non linéaires, ce qui implique que les données en entrée doivent être ajustées à la main pour obtenir le meilleur rendu des modèles vis-à-vis des données expérimentales. Les équations sont résolues par itération (Lindsley et Davidson, 1988) ou par une programmation linéaire nécessitant des corrections en fonction de la perception de l'opérateur (Carlson et Lindsley, 1988).

Bertrand et Mercier (1985) préférèrent à ces approches, une méthode d'inversion généralisée développée par Tarantola et Valette (1982) en sismologie. Ils l'appliquèrent à un ensemble de données d'expériences renversées alors disponibles dans la littérature pour le système CMS, afin de développer un thermobaromètre basé sur l'équilibre entre opx et cpx. Ils prirent en considération le couple de réactions de transfert: En (cpx) \leftrightarrow En (opx) et Di (opx) \leftrightarrow Di

(cpx), mais leur inversion n'est en fait basée que sur l'équation Enstatite (En), ce qui ne représente pas une condition thermodynamique suffisante. Ils ont ensuite tenté d'extrapoler leur modèle CMS en introduisant des modèles de solutions impliquant notamment une correction théorique pour l'effet de Na dans les deux pyroxènes et une correction empirique de Ca(cpx) pour Fe, basée sur des données expérimentales en système CFMS. Bertrand et Mercier (1985) et Bertrand *et al.* (1986) ont enfin testé simultanément ce « thermomètre » et un « baromètre » mis au point simultanément à partir de la teneur en Al^{3+} des pyroxènes sur l'ensemble des données expérimentales disponibles pour des systèmes naturels (Akella, 1976 ; Mori et Green, 1978). La reproduction de ces données expérimentales était satisfaisante.

Plus récemment, de nouveaux thermomètres ont été développés par Brey et Köhler (1990) et Nimis et Taylor (2000) à partir de leurs propres données expérimentales. Toutefois, en termes de modélisation, ils se basent sur des équations empiriques dont les conditions sont non conformes à l'équation de base thermodynamique (ajout d'un paramètre empirique correctif) et introduisent même des sous-domaines P-T d'application suivant le modèle retenu, ce qui introduit des incohérences inacceptables dans les estimations de conditions déduites d'échantillons naturels. Parallèlement à leur thermomètre, Köhler et Brey (1990) ont aussi développé un baromètre à partir des assemblages ol-cpx, lequel serait un outil exceptionnel pour les lherzolites à spinelle s'il était mieux contraint quant aux interactions de divers éléments traces de l'olivine avec le Ca de cette phase. Glücklich-Herbas (1992) tenta, elle aussi de développer un géothermobaromètre en combinant le thermomètre de Bertrand et Mercier (1985) et un baromètre basé sur le couple ol-cpx combinant les données CMS de Adams et Bishop (1982) et celles de Köhler et Brey (1990). Comparées au baromètre de ces derniers, les valeurs de pression calculées sont légèrement inférieures.

Coussaert (2005), en se basant sur Bertrand et Mercier (1985), tenta enfin de développer une méthode plus robuste pour définir un géothermobaromètre applicable au système naturel en tenant compte simultanément des deux réactions de transfert. Cependant il échoua, car il négligea l'analyse des contraintes sur les paramètres *a priori* nécessaires au calcul et, de plus, le test de ces modèles se heurta à un manque de bases de données expérimentales suffisamment cohérentes.

Les années 70-80 ont donc marqué l'essor de la thermobarométrie pyroxénique avec le développement d'un grand nombre de géothermobaromètres pour systèmes simples mais, malgré divers travaux ultérieurs, expérimentaux, théoriques et mathématiques, la fiabilité de leur application à des systèmes naturels reste encore ouverte au débat. Ayant analysé les manques des divers travaux exposés, une nouvelles étude pouvait être envisagée sur la base de nouvelles technologies analytiques ou numériques récemment développées. Ceci permettrait également d'obtenir, entre autres, une meilleure estimation des pressions d'équilibre pour les assemblages opx-cpx des lherzolites à spinelle.

1.2.1.2- Objectifs

Les objectifs du travail exposé ici sont multiples. En effet, nous avons vu que beaucoup d'études ont cherché à calculer les propriétés thermodynamiques des solutions cristallines et ont essayé d'établir des lois simples applicables aux solutions naturelles (Thompson, 1967, Thompson et Walbraum, 1969; Green, 1970; Saxena, 1972). Saxena (1973) est l'un des précurseurs de la thermobarométrie minéralogique grâce à l'estimation de l'activité des constituants dans les phases solides dans le but d'évaluer les relations pression-température-composition d'équilibre des phases coexistantes au sein d'un assemblage minéralogique. Pour cela, une approche statistique avait été utilisée pour décrire les propriétés thermodynamiques des phases minérales, ce qui permet d'introduire les contraintes structurales des phases cristallines dans les modèles.

C'est donc à partir de ce concept, que j'ai cherché à modéliser la solubilité mutuelle entre opx et cpx au travers du couple de réactions de transfert En-Di, en se basant sur les concepts de la thermodynamique statistique, et ce, afin d'estimer simultanément les conditions P-T d'équilibre. L'approche utilisée ici consiste à partir du système le plus simple possible, en principe binaire (CMS), puis à augmenter de manière progressive la complexité du système en ajoutant des composants un à un et regarder enfin leur influence sur le modèle précédemment défini dans le but d'approcher le système naturel. L'ajout de composants supplémentaires *via* des paramètres de Margules entraîne des interactions multiples qui répondent à des lois statistiques et les équations thermodynamiques deviennent rapidement très complexes suivant la qualité des données expérimentales. Le problème essentiel est donc de déterminer parmi des dizaines, voire des centaines de paramètres potentiels, lesquels seront vraiment significatifs pour l'inversion des données et ce, de manière exhaustive. En cas d'erreur

d'appréciation, le modèle erroné produira des mauvaises estimations des conditions physiques par création d'artefacts. Cette étude a donc pour but d'établir une procédure robuste pour l'inversion des données expérimentales à l'équilibre afin d'établir un nouveau géothermobaromètre que l'on pourra appliquer aux assemblages naturels opx-cpx des lherzolites à spinelle.

1.2.2- Modélisation thermodynamique

1.2.2.1-Définition des équations thermodynamiques

La solubilité mutuelle des pyroxènes est décrite par un couple de réactions de transfert. Ces réactions (Mercier et Bertrand, 1984) résultent des solutions solides limitées décrites par des surfaces de solvus dans un espace multidimensionnel P-T-X. De nombreux modèles de solutions solides existent pour le système CMS (Figure 1.1 5; *supra*). Le comportement peut être décrit comme idéal, symétrique ou asymétrique par ordre de complexité (Lindsley *et al.*, 1981). Les courbes d'énergie de chaque comportement varient significativement des unes aux autres. Cependant quel que soit le comportement, les compositions des phases coexistantes donnent un minimum d'énergie pour le système à P et T données. Cette condition se traduit par une tangente commune aux courbes d'énergie décrivant chaque phase dans les diagrammes binaires.

La condition générale nécessaire pour l'équilibre est donc la suivante :

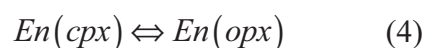
$$\mu_{En}^{opx} - \mu_{En}^{cpx} = \mu_{Di}^{opx} - \mu_{Di}^{cpx} = \Delta\mu \quad (1)$$

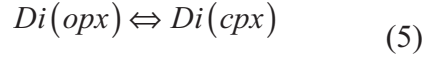
où la variance limitée du système ($v = 2$) implique qu'une condition spécifique soit ajoutée, tels que : $\Delta\mu = 0$ donc,

$$\mu_{En}^{cpx} = \mu_{En}^{opx} \quad (2)$$

$$\mu_{Di}^{opx} = \mu_{Di}^{cpx} \quad (3)$$

Ces conditions simultanées sont suffisantes pour décrire les réactions de transfert :





Ces équations sont communément nommées "réaction Enstatite (En)" et "réaction Diopside (Di)". Bien que la plupart des modèles publiés soient basés uniquement sur la réaction Enstatite (éq. 2), les thermobaromètres pyroxéniques doivent formellement être déterminés à partir de la résolution simultanément des deux équations pour être fiables. Les deux équations utilisées au cours de cette étude sont développées ci-dessous.

Dans le système simple CMS, le cation Ca^{2+} ne peut occuper que des sites M2 dans la structure pyroxène $[M2][M1][TB][TA]O_6$ définie précédemment (Sack et Ghiorso, 1994). Pour chacun des pyroxènes (cpx et opx), la solution est monosite et d'après la relation déjà établie (éq. 2 et éq. 3) l'équilibre s'écrit :

$$\mu_{En}^{cpx} = \mu_{En}^{opx} \quad (6)$$

$$\mu_{Di}^{opx} = \mu_{Di}^{cpx} \quad (7)$$

ou encore

$$(\mu_o)_{En}^{cpx} + RT \ln(a_{En}^{cpx}) = (\mu_o)_{En}^{opx} + RT \ln(a_{En}^{opx}) \quad (8)$$

$$(\mu_o)_{Di}^{opx} + RT \ln(a_{Di}^{opx}) = (\mu_o)_{Di}^{cpx} + RT \ln(a_{Di}^{cpx}) \quad (9)$$

ce qui donne :

$$(\mu_o)_{En}^{cpx} - (\mu_o)_{En}^{opx} = RT \ln(a_{En}^{opx}) - RT \ln(a_{En}^{cpx}) \quad (10)$$

$$(\mu_o)_{Di}^{opx} - (\mu_o)_{Di}^{cpx} = RT \ln(a_{Di}^{cpx}) - RT \ln(a_{Di}^{opx}) \quad (11)$$

Les activités des constituants Enstatite et Diopside en solution solide, ont pour expression:

$$a_{En}^{cpx} = \gamma_{En}^{cpx} \cdot X_{En}^{cpx} \quad \text{ou} \quad a_{En}^{opx} = \gamma_{En}^{opx} \cdot X_{En}^{opx} \quad (12)$$

$$a_{Di}^{cpx} = \gamma_{Di}^{cpx} \cdot X_{Di}^{cpx} \quad \text{ou} \quad a_{Di}^{opx} = \gamma_{Di}^{opx} \cdot X_{Di}^{opx} \quad (13)$$

où X_{En}^{cpx} et X_{En}^{opx} ; X_{Di}^{cpx} et X_{Di}^{opx} sont les fractions molaires des composés En et Di pour chaque phase (cpx, opx).

Les expressions deviennent alors:

$$(\mu_o)_{En}^{cpx} - (\mu_o)_{En}^{opx} = \left[RT \ln(X_{En}^{opx}) + RT \ln(\gamma_{En}^{opx}) \right] - \left[RT \ln(X_{En}^{cpx}) + RT \ln(\gamma_{En}^{cpx}) \right] \quad (14)$$

$$(\mu_o)_{Di}^{opx} - (\mu_o)_{Di}^{cpx} = \left[RT \ln(X_{Di}^{cpx}) + RT \ln(\gamma_{Di}^{cpx}) \right] - \left[RT \ln(X_{Di}^{opx}) + RT \ln(\gamma_{Di}^{opx}) \right] \quad (15)$$

Les termes $RT \ln(\gamma_{En}^{cpx})$ et $RT \ln(\gamma_{En}^{opx})$ correspondent à l'énergie d'excès que l'on peut noter $G_{En}^{xs,cpx}$ et $G_{En}^{xs,opx}$ par simplification. Pour la réaction diopside, les termes $RT \ln(\gamma_{Di}^{cpx})$ et $RT \ln(\gamma_{Di}^{opx})$ correspondent à l'énergie d'excès que l'on peut noter $G_{Di}^{xs,cpx}$ et $G_{Di}^{xs,opx}$ soit:

pour la réaction Enstatite :

$$\begin{aligned} (\mu_o)_{En}^{cpx} - (\mu_o)_{En}^{opx} &= \left[RT \ln(X_{En}^{opx}) + G_{En}^{xs,opx} \right] - \left[RT \ln(X_{En}^{cpx}) + G_{En}^{xs,cpx} \right] \\ (\mu_o)_{En}^{cpx} - (\mu_o)_{En}^{opx} &= -RT \ln\left(\frac{X_{En}^{cpx}}{X_{En}^{opx}}\right) - G_{En}^{xs,cpx} + G_{En}^{xs,opx} \end{aligned} \quad (16)$$

pour la réaction Diopside :

$$\begin{aligned} (\mu_o)_{Di}^{opx} - (\mu_o)_{Di}^{cpx} &= \left[RT \ln(X_{Di}^{cpx}) + G_{Di}^{xs,cpx} \right] - \left[RT \ln(X_{Di}^{opx}) + G_{Di}^{xs,opx} \right] \\ (\mu_o)_{Di}^{opx} - (\mu_o)_{Di}^{cpx} &= -RT \ln\left(\frac{X_{Di}^{opx}}{X_{Di}^{cpx}}\right) + G_{Di}^{xs,cpx} - G_{Di}^{xs,opx} \end{aligned} \quad (17)$$

La fraction molaire X correspond directement à la fraction atomique. La fraction atomique d'un pôle pur est égale au produit des fractions atomiques de ses cations constitutifs dans leurs sites respectifs soit :

$$X_{En}^{cpx} = X_{Mg}^{M1,cpx} \cdot X_{Mg}^{M2,cpx} \cdot X_{Si}^{TB,cpx} \cdot X_{Si}^{TA,cpx} \quad (18)$$

$$X_{En}^{opx} = X_{Mg}^{M1,opx} \cdot X_{Mg}^{M2,opx} \cdot X_{Si}^{TB,opx} \cdot X_{Si}^{TA,opx} \quad (19)$$

Et

$$X_{Di}^{cpx} = X_{Mg}^{M1,cpx} \cdot X_{Ca}^{M2,cpx} \cdot X_{Si}^{TB,cpx} \cdot X_{Si}^{TA,cpx} \quad (20)$$

$$X_{Di}^{opx} = X_{Mg}^{M1,opx} \cdot X_{Ca}^{M2,opx} \cdot X_{Si}^{TB,opx} \cdot X_{Si}^{TA,opx} \quad (21)$$

pour le système simple CMS, nous pouvons considérer que les quantités $X_{Mg}^{M1,cpx}$, $X_{Si}^{TB,cpx}$, $X_{Si}^{TA,cpx}$, $X_{Mg}^{M1,opx}$, $X_{Si}^{TB,opx}$, $X_{Si}^{TA,opx}$ sont égales à l'unité. Il n'y a pas d'autres espèces d'atomes sur les sites considérés. Seuls les éléments en site M2 sont pris en considération, soit les teneurs en Mg pour l'ensatite et celles en Ca pour le diopside.

L'expression devient :

$$(\mu_o)_{En}^{cpx} - (\mu_o)_{En}^{opx} = -RT \ln \left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right) - G_{En}^{xs,cpx} + G_{En}^{xs,opx} \quad (22)$$

$$(\mu_o)_{Di}^{opx} - (\mu_o)_{Di}^{cpx} = -RT \ln \left(\frac{X_{Ca}^{M2,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx}} \right) + G_{Di}^{xs,cpx} - G_{Di}^{xs,opx} \quad (23)$$

Les proportions $\left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right)$ et $\left(\frac{X_{Ca}^{M2,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx}} \right)$ caractérisent l'équilibre considéré, c'est-à-dire les solubilités relatives en constituant En et Di pour le couple opx-cpx. Ce sont les constantes d'équilibre que l'on peut trouver notées K.

D'après la Figure 1.2 3 ci-dessous :

$$\Delta G_{En} = (\mu_o)_{En}^{cpx} - (\mu_o)_{En}^{opx} \quad \text{avec} \quad \Delta G_{En} = \Delta U_{En} + \Delta V_{En} P - \Delta S_{En} T \quad (24)$$

$$\Delta G_{Di} = (\mu_o)_{Di}^{opx} - (\mu_o)_{Di}^{cpx} \quad \text{avec} \quad \Delta G_{Di} = \Delta U_{Di} + \Delta V_{Di} P - \Delta S_{Di} T \quad (25)$$

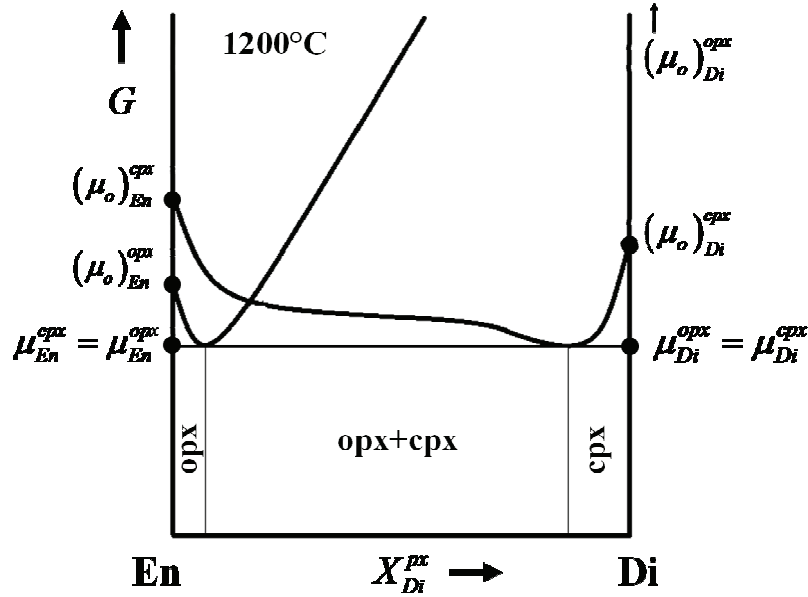


Figure 1.2 3: Diagramme en énergie pour le couple opx-cpx à 1200°C en système CMS.

Les termes d'énergie libre G^{xs} sont interprétés comme le résultat des interactions des constituants écrits sous la forme d'un développement MacLaurin dont la forme générale est :

$$G_i^{xs} = X_j^2.W_{ij} + 2.X_j^2.X_i.(W_{ji} - W_{ij}) \quad (26)$$

avec i,j les éléments du site M2 pour le système CMS.

Ce terme d'énergie va définir le comportement de notre solution solide. Il peut être nul dans le cas d'une solution idéale ou positif pour une solution régulière. Dans cette dernière, nous pouvons distinguer deux cas : si $W_{ij} = W_{ji}$ on parle d'une solution symétrique, si $W_{ij} \neq W_{ji}$ la solution est qualifiée d'asymétrique. Les exemples ci-dessous illustrent la forme des équations caractéristiques de chaque type de solution, ici appliquée simultanément aux deux phases.

Pour des solutions solides idéales :

$$\begin{aligned} G_{En}^{xs,cpx} = 0 & \quad \text{et} \quad G_{Di}^{xs,cpx} = 0 \\ G_{En}^{xs,opx} = 0 & \quad \text{et} \quad G_{Di}^{xs,opx} = 0 \end{aligned} \quad (27)$$

D'où les équations finales des réactions En et Di s'écrivent :

$$\Delta U_{En} + \Delta V_{En}P - \Delta S_{En}T = -RT \ln \left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right) \quad (28)$$

$$\Delta U_{Di} + \Delta V_{Di}P - \Delta S_{Di}T = -RT \ln \left(\frac{X_{Ca}^{M2,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx}} \right) \quad (29)$$

➤ Pour des solutions solides symétriques :

Les énergies d'excès s'écrivent sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} G_{En}^{xs,cpx} &= (X_{Ca}^{cpx})^2 W_{MgCa}^{cpx} & \text{et} & & G_{Di}^{xs,cpx} &= (X_{Mg}^{cpx})^2 W_{CaMg}^{cpx} \\ G_{En}^{xs,opx} &= (X_{Ca}^{opx})^2 W_{MgCa}^{opx} & & & G_{Di}^{xs,opx} &= (X_{Mg}^{opx})^2 W_{CaMg}^{opx} \end{aligned} \quad (30)$$

où W désigne les paramètres de Margules où pour chaque phase : $W = W_U + W_V P - W_S T$

Le couple de réactions (En et Di) finales s'écrivent:

$$\Delta U_{En} + \Delta V_{En}P - \Delta S_{En}T = -RT \ln \left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right) - (X_{Ca}^{cpx})^2 W_{MgCa}^{cpx} + (X_{Ca}^{opx})^2 W_{MgCa}^{opx} \quad (31)$$

$$\Delta U_{Di} + \Delta V_{Di}P - \Delta S_{Di}T = -RT \ln \left(\frac{X_{Ca}^{M2,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx}} \right) + (X_{Mg}^{cpx})^2 W_{CaMg}^{cpx} - (X_{Mg}^{opx})^2 W_{CaMg}^{opx} \quad (32)$$

Or la condition de la symétrie s'applique $W_{MgCa} = W_{CaMg}$ et de ce fait les équations s'écrivent :

$$\begin{aligned} \Delta U_{En} + \Delta V_{En}P - \Delta S_{En}T &= -RT \ln \left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right) - (X_{Ca}^{cpx})^2 [W_U^{cpx} + W_V^{cpx}P - W_S^{cpx}T] \\ &\quad + (X_{Ca}^{opx})^2 [W_U^{opx} + W_V^{opx}P - W_S^{opx}T] \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \Delta U_{Di} + \Delta V_{Di}P - \Delta S_{Di}T &= -RT \ln \left(\frac{X_{Ca}^{M2,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx}} \right) + (X_{Mg}^{cpx})^2 [W_U^{cpx} + W_V^{cpx}P - W_S^{cpx}T] \\ &\quad - (X_{Mg}^{opx})^2 [W_U^{opx} + W_V^{opx}P - W_S^{opx}T] \end{aligned} \quad (35)$$

➤ Pour des solutions solides asymétriques :

Les énergies d'excès s'écrivent sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} G_{En}^{xs,cpx} &= (X_{Ca}^{cpx})^2 W_{MgCa}^{cpx} + 2.(X_{Ca}^{cpx})^2 .X_{Mg}^{cpx} (W_{CaMg}^{cpx} - W_{MgCa}^{cpx}) \\ G_{En}^{xs,opx} &= (X_{Ca}^{opx})^2 W_{MgCa}^{opx} + 2.(X_{Ca}^{opx})^2 .X_{Mg}^{opx} (W_{CaMg}^{opx} - W_{MgCa}^{opx}) \end{aligned} \quad (36)$$

et

$$\begin{aligned} G_{Di}^{xs,cpx} &= (X_{Mg}^{cpx})^2 W_{CaMg}^{cpx} + 2.(X_{Mg}^{cpx})^2 .X_{Ca}^{cpx} (W_{MgCa}^{cpx} - W_{CaMg}^{cpx}) \\ G_{Di}^{xs,opx} &= (X_{Mg}^{opx})^2 W_{CaMg}^{opx} + 2.(X_{Mg}^{opx})^2 .X_{Ca}^{opx} (W_{MgCa}^{opx} - W_{CaMg}^{opx}) \end{aligned} \quad (37)$$

où W désigne les paramètres de Margules où pour chaque phase : $W = W_U + W_V P - W_S T$

Le couple des équations finales des réactions Enstatite et Diopside s'écrivent:

$$\begin{aligned} \Delta U_{En} + \Delta V_{En} P - \Delta S_{En} T &= -RT \ln \left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right) - (X_{Ca}^{cpx})^2 W_{MgCa}^{cpx} - 2.(X_{Ca}^{cpx})^2 .X_{Mg}^{cpx} (W_{CaMg}^{cpx} - W_{MgCa}^{cpx}) \\ &\quad + (X_{Ca}^{opx})^2 W_{MgCa}^{opx} + 2.(X_{Ca}^{opx})^2 .X_{Mg}^{opx} (W_{CaMg}^{opx} - W_{MgCa}^{opx}) \end{aligned} \quad (38)$$

et

$$\begin{aligned} \Delta U_{Di} + \Delta V_{Di} P - \Delta S_{Di} T &= -RT \ln \left(\frac{X_{Ca}^{M2,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx}} \right) + (X_{Mg}^{cpx})^2 W_{CaMg}^{cpx} + 2.(X_{Mg}^{cpx})^2 .X_{Ca}^{cpx} (W_{MgCa}^{cpx} - W_{CaMg}^{cpx}) \\ &\quad - (X_{Mg}^{opx})^2 W_{CaMg}^{opx} - 2.(X_{Mg}^{opx})^2 .X_{Ca}^{opx} (W_{MgCa}^{opx} - W_{CaMg}^{opx}) \end{aligned} \quad (39)$$

Soit en développant les paramètres de Margules :

$$\begin{aligned}
\Delta U_{En} + \Delta V_{En}P - \Delta S_{En}T = & -RT \ln \left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right) - (X_{Ca}^{cpx})^2 \left[W_U^{MgCa,cpx} + PW_V^{MgCa,cpx} - TW_S^{MgCa,cpx} \right] \\
& - 2.(X_{Ca}^{cpx})^2 . X_{Mg}^{cpx} \left(\left[W_U^{CaMg,cpx} + PW_V^{CaMg,cpx} - TW_S^{CaMg,cpx} \right] - \left[W_U^{MgCa,cpx} + PW_V^{MgCa,cpx} - TW_S^{MgCa,cpx} \right] \right) \\
& + (X_{Ca}^{opx})^2 . \left[W_U^{MgCa,opx} + PW_V^{MgCa,opx} - TW_S^{MgCa,opx} \right] \\
& + 2.(X_{Ca}^{opx})^2 . X_{Mg}^{opx} \left(\left[W_U^{CaMg,opx} + PW_V^{CaMg,opx} - TW_S^{CaMg,opx} \right] - \left[W_U^{MgCa,opx} + PW_V^{MgCa,opx} - TW_S^{MgCa,opx} \right] \right)
\end{aligned} \tag{40}$$

et

$$\begin{aligned}
\Delta U_{Di} + \Delta V_{Di}P - \Delta S_{Di}T = & -RT \ln \left(\frac{X_{Ca}^{M2,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx}} \right) + (X_{Mg}^{cpx})^2 \left[W_U^{CaMg,cpx} + PW_V^{CaMg,cpx} - TW_S^{CaMg,cpx} \right] \\
& + 2.(X_{Mg}^{cpx})^2 . X_{Ca}^{cpx} \left(\left[W_U^{MgCa,cpx} + PW_V^{MgCa,cpx} - TW_S^{MgCa,cpx} \right] - \left[W_U^{CaMg,cpx} + PW_V^{CaMg,cpx} - TW_S^{CaMg,cpx} \right] \right) \\
& - (X_{Mg}^{opx})^2 \left[W_U^{CaMg,opx} + PW_V^{CaMg,opx} - TW_S^{CaMg,opx} \right] \\
& - 2.(X_{Mg}^{opx})^2 . X_{Ca}^{opx} \left(\left[W_U^{MgCa,opx} + PW_V^{MgCa,opx} - TW_S^{MgCa,opx} \right] - \left[W_U^{CaMg,opx} + PW_V^{CaMg,opx} - TW_S^{CaMg,opx} \right] \right)
\end{aligned} \tag{41}$$

1.2.2.2-Pourquoi résoudre simultanément les deux réactions de transfert?

La forme de ces équations est donc non linéaire pour tous les cas cités ci-dessus ce qui a posé de nombreux problèmes dans le passé pour résoudre ces équations. En effet, les études thermodynamiques de Lindsley et Davidson (1980), Nickel et Brey (1984) et Gasparik (1990) se sont focalisées à ne résoudre qu'une seule équation de manière itérative. Carlson (1988), lui, utilisa une programmation linéaire. Mais toutes ces méthodes ont fait appel à des corrections subjectives pour obtenir le meilleur ajustement possible par rapport aux données expérimentales. Les résultats de ces études ont montré que les équations non résolues simultanément donnaient un rôle très dominant à la composition du clinopyroxène à cause des variations plus importantes de composition le long de son solvus contrairement à celle de l'orthopyroxène. Bertrand et Mercier (1985) et Nimis et Taylor (2000) se sont donc intéressés exclusivement à la réaction Enstatite trouvant qu'elle était plus facilement ajustable aux données expérimentales mais ne prirent pas du tout en compte le rôle de la réaction Diopside. Ainsi ces études ne tiennent pas compte de la condition même de l'équilibre, le solvus de l'orthopyroxène n'étant pas défini.

1.2.2.3-Inversion

Contrairement à Bertrand et Mercier (1985), les deux équations thermodynamiques seront ici résolues par une inversion généralisée (Tarantola et Valette, 1982) qui minimise simultanément toutes les données et tous les paramètres *a priori*, et traite directement les données dans son ensemble. Cette technique garantit que le modèle représente strictement les données réelles injectées (c'est-à-dire les données expérimentales) et soit l'unique solution. De plus, grâce à cette technique, le solvus de l'orthopyroxène est simultanément contraint. La forme la plus générale des équations (modèle idéal pour les deux phases opx-cpx) est d'abord utilisée comme un test, puis, la forme des équations est complexifiée en rajoutant des paramètres d'excès par l'intermédiaire des paramètres de Margules suivant un développement de MacLaurin de degré 1, afin de minimiser les écarts à l'idéalité et ainsi obtenir des modèles mieux ajustés. Toutefois cette méthode ne permet pas seule d'identifier directement quels sont les paramètres importants et ce travail propose en outre une technique pour déterminer les paramètres réellement significatifs et alléger ainsi les équations complexifiées par l'ajout des paramètres d'excès.

De plus, avec cette inversion, nous pouvons déterminer la matrice de covariance liée intrinsèquement aux valeurs numériques des paramètres, permettant ainsi d'attribuer des intervalles de confiance pour chaque paramètre et de donner aux données simulées, un sens physique par rapport à l'inversion. Cette matrice permet un traitement totalement objectif des données en détectant les paramètres non significatifs qui pourront être éliminés par la suite.

Bien que la forme la plus générale des équations puisse maintenant beaucoup mieux être adaptée aux données, la qualité du modèle dépend fortement de la nature et sélection des paramètres utilisés dans les équations thermodynamiques lors du traitement. En effet, les données expérimentales se rapportent à de petits domaines de compositions déterminés par les points extrêmes d'évolution de composition liée à chaque réaction d'équilibre (*cf infra*). Comme le nombre de paramètres augmente dans les équations, les données peuvent être adaptées plus facilement, mais les paramètres sont limités par les incertitudes relatives du domaine de composition recherché. Plus de termes créent des artefacts. En conséquence, les paramètres importants et significatifs doivent d'abord être identifiés objectivement (c'est-à-dire, obligatoirement à partir de l'ensemble de données d'équilibre), ce qui n'a jamais été fait jusqu'à présent.

Toutes les inversions généralisées réalisées ici pour résoudre les deux équations thermodynamiques ont été obtenus par l'intermédiaire de programmes écrits sous le logiciel Matlab.

1.2.2.4-Données expérimentales et traitement

Données

Les données expérimentales en système simple CMS utilisées dans l'inversion généralisée correspondent à des expériences renversées, c'est-à-dire à des couples d'expériences d'exsolution et de dissolution, avec un recouvrement de composition entre ces deux types d'expériences. Ces données sont des compositions pour les opx et cpx synthétisés pour des conditions connues P-T. Les données numériques sont extraites directement d'articles publiés ou de figures scannées, ré-interprétées ou non. Nous utilisons au total un jeu de 41 expériences qui sont listées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** L'ensemble des données expérimentales présenté ici a déjà été utilisé et approuvé par Coussaert (2005). La nouvelle base de données « CMS » de Brey *et al.* (2008) n'a pas été incluse dans l'inversion car le système contient en fait une faible quantité de Al sans que les pyroxènes en soient saturés.

Certaines expériences incluses dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** proviennent d'expériences non renversées, mais que nous avons pu combiner avec d'autres expériences non renversées réalisées dans les mêmes conditions expérimentales (double référence bibliographique ; ex : « WL+LD »). Ceci permet d'obtenir une base de données plus conséquente et cette procédure a déjà été suivie par Nickel et Brey (1984) et par Coussaert (2005).

Les concentrations X_{Ca} reportées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** correspondent aux fractions atomiques (apfu) recalculées sur la base de 6 oxygènes pour chaque phase (opx, cpx) et pour chaque type d'expériences (exsolution et dissolution). Pour le système simple CMS, la teneur X_{Mg} dans le site M2 est considérée comme égale à $1 - X_{Ca}$. Les pressions varient entre 0.2 et 6 GPa. La gamme des températures s'étend entre 895 et 1500°C.

Utilisation de données renversées

L'utilisation d'expériences renversées pour l'inversion apparaît comme le meilleur choix afin de limiter des effets de la cinétique de la réaction pouvant être à l'origine de rares points totalement aberrants, soit en exsolution, soit en dissolution (Lindsley et Dixon, 1976).

La différence entre la valeur minimale lors de l'exsolution et de la valeur maximale lors de la dissolution pour l'opx et inversement pour le clinopyroxène, crée une fourchette expérimentale qui matérialise des variations de composition présumées significatives, lors de la formation des cristaux (Perkins et Newton, 1980). Ces variations de composition peuvent résulter de la cinétique lente de réhomogénéisation de la diffusion aux joints de grains ou dans le milieu environnant, même si elle est aidée par un peu de liquide (par exemple, silicaté sous traces H₂O, ou par solvant PbO). Ce phénomène peut être comparé à la zonation oscillatoire des phases cristallines dans un magma (Wang et Wu, 1995; Shore et Fowler, 1996; Ginibre et *al.*, 2002.). Dans ce cas, il semble raisonnable de considérer que dans un processus global d'exsolution ou de dissolution, la dispersion de la composition des phases de ces deux types d'expériences devraient se recouvrir et que les valeurs de la composition à l'équilibre doivent se trouver dans le recouvrement. Lindsley et Dixon (1976) ont montré que la longueur des fourchettes augmente en fonction de la température, et que cette longueur n'est donc pas en soi une mesure de la qualité d'une expérience.

Tableau 1.2 1: Base de données pour le système CaO-MgO-SiO₂ (CMS)

Data	P (GPa)	T°C	$X_{Ca,exs}^{M2,opx}$	$X_{Ca,diss}^{M2,opx}$	Prior prob.	$X_{Ca,diss}^{M2,cpx}$	$X_{Ca,exs}^{M2,cpx}$	Prior prob.
WL	0.2	1200	0.075	0.086	90	0.792	0.813	90
LD	0.5	1200	0.074	0.097	90	0.771	0.787	90
WL+LD	1.0	1100	0.050	0.062	90	0.865	0.880	90
WL+MG	1.0	1200	0.067	0.084	90	0.760	0.853	95
LD	1.5	1000	0.032	0.032	15	0.880	0.908	99
LD	1.5	1100	0.041	0.049	90	0.853	0.878	95
LD	1.5	1200	0.058	0.064	90	0.818	0.853	99
LD	1.5	1300	0.083	0.090	90	0.741	0.769	90
LD	1.5	1400	0.116	0.119	50	0.597	0.651	95
LD	2.0	900	0.021	0.027	90	0.930	0.934	90
LD	2.0	1000	0.030	0.042	90	0.902	0.913	95
LD	2.0	1100	0.037	0.051	90	0.862	0.900	99
LD	2.0	1200	0.052	0.058	90	0.818	0.853	95
LD	2.0	1300	0.064	0.080	90	0.756	0.797	95
LD	2.0	1400	0.087	0.107	90	0.613	0.676	99
LD	2.0	1000	0.031	0.041	90	0.902	0.916	95
LD	2.0	1100	0.034	0.052	90	0.862	0.880	90
LD	2.0	1200	0.047	0.062	90	0.820	0.844	90
LD	2.0	1300	0.075	0.084	90	0.733	0.800	99
LD	2.0	1400	0.097	0.114	90	0.617	0.643	90
PN	2.0	900	0.012	0.030	90	0.930	0.946	99
PN	2.0	1000	0.030	0.030	90	0.910	0.914	90
BH	2.0	1400	0.102	0.103	15	0.609	0.646	90
PN	2.5	903	0.016	0.020	90	0.938	0.946	95
PN	2.5	1000	0.024	0.030	90	0.910	0.916	90
PN*	2.5	1100	0.022	0.028	5	0.870	0.884	75
PN*	3.0	895	0.010	0.012	15	0.940	0.940	5
PN	3.0	991	0.018	0.032	90	0.904	0.916	95
PN*	3.0	1100	0.026	0.028	5	0.866	0.892	75
MG	3.0	900	0.016	0.020	15	0.929	0.939	15
MG	3.0	1200	0.047	0.059	90	0.826	0.892	99
MG	3.0	1500	0.095	0.102	50	0.546	0.581	90
NB	3.0	1500	0.108	0.110	50	0.456	0.654	99
NW+LD*	3.0	1400	0.027	0.085	5	0.675	0.732	75
B	4.0	1100	0.028	0.040	90	0.850	0.892	99
BH	4.0	1200	0.034	0.038	95	0.842	0.872	95
BH	4.0	1300	0.052	0.052	15	0.780	0.794	90
BH	4.0	1500	0.092	0.100	95	0.478	0.574	99
NB*	5.0	900	0.006	0.009	75	0.914	0.948	99
BH	5.0	1100	0.023	0.032	95	0.872	0.894	99
BH	5.0	1300	0.046	0.048	50	0.784	0.816	90
BH	5.0	1400	0.063	0.063	15	0.724	0.752	90
BH	5.0	1500	0.086	0.086	15	0.586	0.608	95
BH	6.0	1300	0.036	0.038	50	0.788	0.828	95

Les données de composition présentées dans ce tableau sont recalculées à partir de données publiées dans la littérature. Certaines ont été extraites à partir de figures scannées. Les données sont : B = Brey, 1983 (comm. pers.); WL = Warner et Luth, 1974; LD = Lindsley et Dixon, 1976; MG = Mori et Green, 1975; PN = Perkins et Newton, 1980; BH = Brey et Huth, 1984; NB = Nickel et Brey, 1984; NW = Nehru et Wyllie, 1974. Les indices 'exs' et 'diss' correspondent aux expériences d'exsolution et de dissolution. Les données erronées sont marquées par un astérisque.

Traitement des données et choix des probabilités

L'inversion nécessite l'introduction d'erreurs sur les données expérimentales. Les erreurs sur la pression et la température ont été définies selon les estimations de Brey et Huth (1984) et sont de $\pm 0,1$ GPa pour la pression et de ± 7 K pour les températures.

Les erreurs individuelles associées aux données expérimentales correspondent à la probabilité estimée que la composition d'équilibre se situe effectivement à l'intérieur de la fourchette exsolution-dissolution. Cette probabilité est décrite par une loi de Gauss centrée sur la valeur médiane de la fourchette établie. Ce protocole a déjà été adopté par Nickel et Brey (1984) et Coussaert (2005). Ces erreurs individuelles sont introduites comme paramètres d'entrée au même titre que les données expérimentales dans le programme d'inversion et participent à la probabilité de l'espace de dimension n , où n désigne le nombre de données *a priori* et de paramètres *a posteriori* des deux équations, toutes confondues, à l'intérieur duquel ils sont réduits simultanément au minimum pour donner la loi (c'est-à-dire les deux équations simultanées) qui est la meilleure probabilité de décrire l'ensemble des données. La signification physique des erreurs *a priori* sur les données est critique pour l'inversion et celles-ci doivent être bien évaluées, du moins en valeurs relatives. En effet, comme la loi de Gauss s'étend de $-\infty$ à $+\infty$, aucune valeur ne peut contraindre à l'intérieur de la fourchette la composition *a posteriori* (= valeur obtenue à partir du modèle par calcul direct). Les divergences des données par rapport au modèle sont prises en compte au travers des matrices de covariance *a posteriori*. Ainsi, en d'autres termes, les probabilités *a priori* ne forcent pas les valeurs du modèle, mais accordent plutôt des degrés de liberté au système afin de minimiser au mieux les écarts avec les données expérimentales les plus significatives. Les valeurs des probabilités ont peu d'importance en valeurs absolues mais fournissent un poids relatif aux données individuelles utilisées.

Les fourchettes pour les orthopyroxènes et les clinopyroxènes ont la même signification statistique. La probabilité *a priori* de base est fixée à 90% pour les deux phases. Cette valeur est ensuite modifiée en fonction des différences dans la représentativité des valeurs : nombre d'analyses pour les deux types d'expériences (exsolution ou dissolution), position de la valeur médiane au sein de la fourchette, recouvrement estimé insuffisant par rapport à ceux des données proches en termes de conditions P-T, voire absence de recouvrement (seulement pour certains systèmes complexes où cette condition est difficile à remplir ; ne s'applique pas ici).

Pour chaque pyroxène, nous avons vu que les recouvrements étaient liés à la cinétique de diffusion. La taille des fourchettes semble être dépendante de la pression ou de la température, et ceci doit être abord évalué. Pour ce faire, les données de composition pour chaque phase ont été représentées dans le plan P-T par une surface créée par la méthode 'Minimum curvature gridding' dans le logiciel Surfer (exemple pour le système CMS en Figure 1.2 4). Cette représentation permet de détecter d'éventuelles données «aberrantes», c'est-à-dire, au sens statistique, des données qui n'obéissent pas à une loi générale et peuvent fortement affecter le traitement de la base de données. Cependant, les valeurs aberrantes ne sont pas éliminées d'office car elles peuvent toujours aider à contraindre le modèle à un certain point, tant que la valeur de la phase associée ne se comporte pas aussi comme une valeur aberrante. De ce fait, une probabilité spécifique lui sera seulement appliquée.

Pour les orthopyroxènes, aucune relation n'est observée entre les longueurs des fourchettes et les conditions physiques. Par conséquent, les probabilités individuelles choisies n'ont pas à fournir de correction pour la cinétique potentiellement variable avec la température. Le poids individuel de base des données à pressions élevées (peu nombreuses) est augmenté en fixant une probabilité à 95% pour leur donner plus de poids par rapport aux données à basse pression. Lorsque les recouvrements sont compris entre 0,002 et 0,004 apfu, les probabilités *a priori* associées sont abaissées à 50%, voire même à 15% pour des recouvrements < à 0,002 apfu. Quant aux deux expériences renversées «reconstruites» (à 3GPa, 900°C), leur probabilité est de même fixée à 15%. Une probabilité encore plus faible de 5% a de plus été choisie pour les valeurs aberrantes détectées à ce stade (3 couples de données sur un total de 44).

Pour les clinopyroxènes, la longueur des fourchettes de composition est corrélée à la température mais pas à la pression. Comme les recouvrements à haute température sont plus susceptibles de contenir des compositions à l'équilibre à cause d'une diffusion plus facile, nous avons augmenté la probabilité entre 95 et 99% suivant la longueur des fourchettes. En outre, nous avons réduit la probabilité à 75% pour les trois clinopyroxènes coexistant avec les orthopyroxènes dont les valeurs semblent aberrantes. Une probabilité de 15% est appliquée pour les deux recouvrements «reconstruits» ainsi qu'une probabilité de 5% pour les expériences renversées sans recouvrement (ne s'applique pas à la base de données CMS).

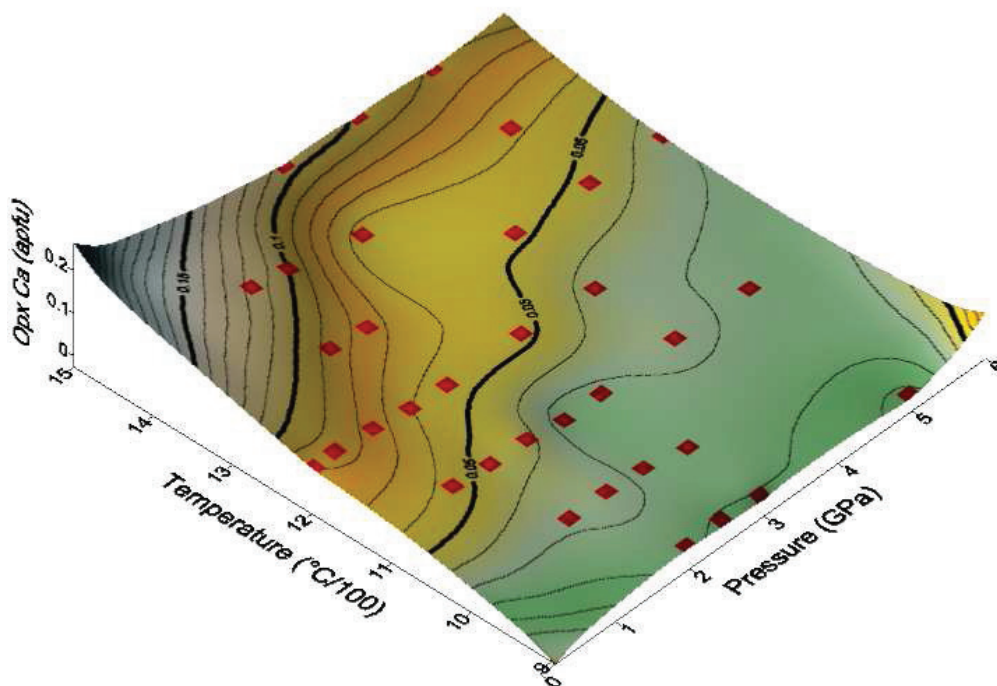
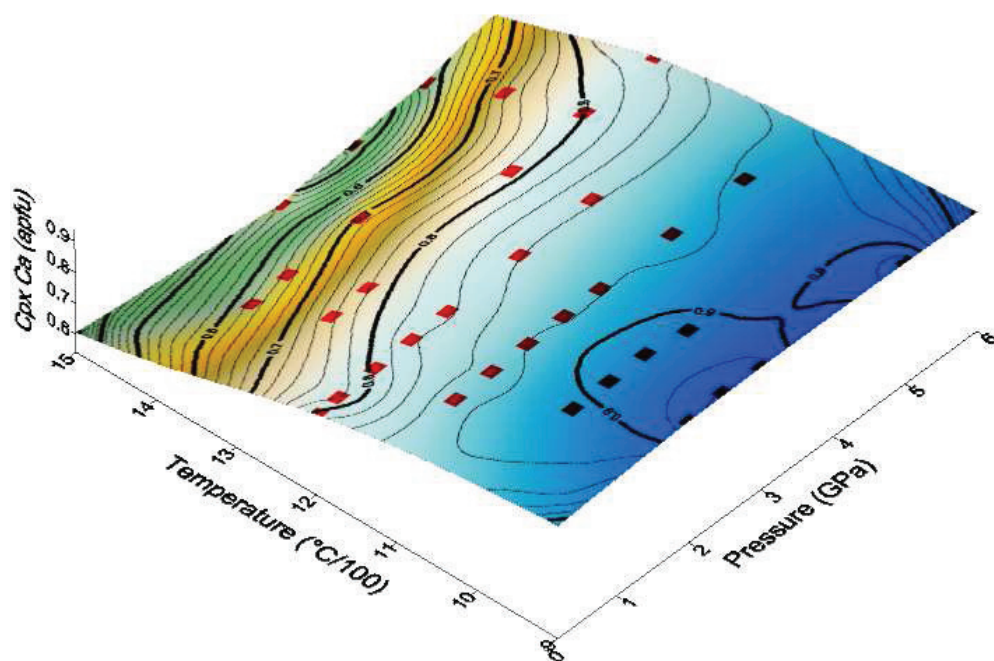


Figure 1.2 4 : Données de composition du système CMS pour chacune des phases, cpx et opx, représentées dans le plan P-T par une surface créée par la méthode 'Minimum curvature gridding' du logiciel Surfer.

1.2.3- Calibration des paramètres ΔU , ΔV , ΔS par les modèles de solution opx (idéal) - cpx (idéal).

La procédure d'inversion généralisée utilisée ici donne une solution unique et cette solution apparaît indépendante des valeurs *a priori* rentrées en amont pour démarrer les programmes. Il est important d'introduire des valeurs *a priori* pour éviter des instabilités dans le processus itératif. Ainsi nous utiliserons en premier lieu, un modèle de solution opx (idéal) –cpx (idéal) comme une référence pour améliorer les paramètres thermodynamiques ΔU , ΔV et ΔS . Pour cela, une démarche rigoureuse doit être définie pour traiter les résultats de l'inversion afin d'améliorer l'identification des paramètres thermodynamiques significatifs et de ce fait supprimer tous les termes non significatifs à partir des équations théoriques pour éviter la formation éventuelle d'artéfacts non contrôlés en raison d'un degré de liberté accordé par les données (poids accordé par la probabilité). Nous allons exposer celle-ci de manière détaillée.

Comme nous l'avons exposé précédemment, les équations pour les deux pyroxènes considérés comme des solutions idéales s'écrivent :

$$\Delta U_{En} + \Delta V_{En}P - \Delta S_{En}T = -RT \ln \left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right) \quad (1)$$

$$\Delta U_{Di} + \Delta V_{Di}P - \Delta S_{Di}T = -RT \ln \left(\frac{X_{Ca}^{M2,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx}} \right) \quad (2)$$

Le but est de trouver au travers de l'inversion, les valeurs numériques de six inconnues correspondant à ΔU_{En} , ΔV_{En} , ΔS_{En} pour la réaction Enstatite et ΔU_{Di} , ΔV_{Di} et ΔS_{Di} pour la réaction Diopside.

1.2.3.1-Choix de la valeur des paramètres *a priori*

Les premières tentatives d'exécution du programme ont été d'accorder la même valeur *a priori* à chacun des six paramètres des équations mais ceci échoua : une solution en nombres imaginaires a été produite par le programme. Nous avons ensuite tenté de fixer les paramètres *a priori* suivant une relation qui permet d'attribuer un poids identique à chaque terme polynomial : ΔU_{En} , $\Delta V_{En}P$, $\Delta S_{En}T$, ΔU_{Di} , $\Delta V_{Di}P$, $\Delta S_{Di}T$. Par conséquent, nous avons fixé

arbitrairement ΔU_{En} *a priori*, mais pour respecter la pondération des valeurs, le paramètre ΔV_{En} *a priori* est alors calculé comme $\frac{\Delta U_{En}}{P}$ et le paramètre *a priori* ΔS_{En} par $\frac{\Delta U_{En}}{T}$, où T et P doivent avoir un ordre de grandeur représentatif des vraies valeurs de pression et de température de l'ensemble de données expérimentales utilisées.

Plusieurs tests ont été effectués en utilisant, soit les valeurs minimales ou maximales, soit l'écart max-min des pressions et températures des données expérimentales, mais tous ont échoué à fournir une solution fiable. Une solution en nombres imaginaires a été de nouveau produite. Par contre, le choix de valeurs intermédiaires telles que les médianes a été un véritable succès. Nous avons donc alors défini une gamme de valeurs à tester pour ΔU . Une plage de paramètres *a priori* pour ΔU a été testée entre 10^4 et 10^5 en accord avec les valeurs déduites de précédentes études thermodynamiques (Bertrand et Mercier, 1985). Les paramètres *a priori* ΔV et ΔS sont définis par les relations suivantes :

$$\Delta V = \frac{\Delta U}{P_{med}} \quad \text{et} \quad \Delta S = \frac{\Delta U}{T_{med}} \quad (3)$$

où P_{med} et T_{med} sont les valeurs médianes de la gamme des conditions de P-T des données expérimentales. Pour notre jeu de données, ces valeurs sont : $P_{med} = 3.1GPa$ et $T_{med} = 1473K$

Les mêmes paramètres *a priori* sont utilisés pour la réaction Enstatite et la réaction Diopside.

En ce qui concerne le choix des variances associées aux paramètres *a priori*, nous avons utilisé en premier lieu la plus grande valeur possible, c'est-à-dire le nombre qui a permis que l'un des paramètres *a priori*, puisse atteindre zéro, par exemple pour ΔU_{En} :

$$\text{var}(\Delta U_{En}) = \sigma^2(\Delta U_{En}) = (\Delta U_{En})^2 \quad (4)$$

Cependant si la valeur des variances est trop grande, le processus d'inversion devient instable et conduit à l'apparition de nombres imaginaires.

Le Tableau 1.2 2 ci-dessous résume la procédure de détermination des paramètres *a priori* en termes de ΔU_{En} , dont la valeur est discutée par la suite.

Tableau 1.2 2 : Calibration des paramètres ΔU , ΔV , ΔS .

Paramètre	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}
Valeur	ΔU_{En}	$\frac{\Delta U_{En}}{P}$	$\frac{\Delta U_{En}}{T}$	ΔU_{En}	$\frac{\Delta U_{En}}{P}$	$\frac{\Delta U_{En}}{T}$
Variance	$(\Delta U_{En})^2$	$\left(\frac{\Delta U_{En}}{P}\right)^2$	$\left(\frac{\Delta U_{En}}{T}\right)^2$	$(\Delta U_{En})^2$	$\left(\frac{\Delta U_{En}}{P}\right)^2$	$\left(\frac{\Delta U_{En}}{T}\right)^2$

Une série de tests d'inversion a ensuite été effectuée pour les valeurs *a priori* de ΔU_{En} pour évaluer l'effet des valeurs *a priori* sur les résultats d'inversion, le cas échéant.

1.2.3.2-Le choix de l'itération finale.

Le système n'étant pas linéaire, il faut procéder par itération. Il est donc important de déterminer l'arrêt du programme d'inversion afin de trouver les meilleurs paramètres *a priori*. Pour cela, nous avons utilisé un critère d'arrêt suivant le principe suivant : après chaque itération, la valeur *a posteriori* du paramètre est comparée à la valeur de la précédente itération :

Ce critère d'arrêt est basé sur l'erreur absolue tolérée : \mathcal{E}_a .

$$|X_n - X_{n-1}| < \mathcal{E}_a \quad (5)$$

où n : désigne le numéro de l'itération et X : le paramètre étudié.

Le programme va donc poursuivre l'itération jusqu'à ce que le critère d'arrêt soit atteint. Lorsque cette condition est satisfaite pour tous les paramètres, le processus est arrêté. Une fois que cette valeur (\mathcal{E}_a) est définie, le choix de l'itération appropriée est indépendant de l'opérateur, même pour toutes les autres étapes où l'on ajoute des paramètres d'excès au modèle idéal-idéal de base.

1.2.3.4-Choix de la valeur du critère d'arrêt (ϵ_a).

Le choix de la valeur du critère d'arrêt fut choisi d'une manière très précise. Tout d'abord, le seuil optimum est estimé en exécutant des essais pour des valeurs s'étendant de 0,0001 à 0,1. Une valeur de 0,1 n'est pas satisfaisante à cause de la taille des paramètres d'entropie ΔS (E_n et D_i) dont les valeurs sont généralement inférieures à 10^2 . Seuls les trois premiers chiffres des paramètres seraient significatifs, le programme s'arrête dès la deuxième itération qui, graphiquement ne nous satisfait clairement pas.

D'autre part, le rétrécissement du seuil pour améliorer la précision sur les paramètres fonctionne rapidement contre le bruit intrinsèquement produit par le procédé d'inversion lui-même. Nous trouvons que cette valeur-seuil pourrait être légèrement en dessous de 0.01 dans nos essais, mais par prudence, nous avons choisi la valeur de 0,01. Les expériences numériques suivantes ont prouvé que seulement les 6 à 8 premières itérations sont nécessaires pour répondre à la condition du critère d'arrêt.

Nous avons aussi essayé d'améliorer notre modèle en trouvant une solution convergente de l'ordre de quelques centaines à quelques milliers d'itérations. Cependant, même en diminuant la valeur du seuil, nous n'avons pas réussi à trouver une solution, non seulement dans la fourchette prévue, mais même aussi pour 10^5 à 10^6 itérations. Par conséquent, le nombre de chiffres significatifs pour tous les paramètres *a posteriori* est bien contraint par l'ensemble des données et ne peut pas excéder 5 chiffres. Les implications sont discutées ci-dessous avec les résultats définitifs du modèle opx (idéal)-cpx (idéal).

1.2.3.5-Choix des paramètres *a priori* optimum pour ΔU_{En}

Après avoir mis en place le procédé d'inversion, une grande série de valeurs de ΔU_{En} a été examinée s'étendant entre de 10^4 à 10^6 par des paliers successifs de 10^3 . Or aucune solution n'a été trouvée pour des valeurs de ΔU_{En} au-delà de $1.3 \cdot 10^5$. Le processus d'inversion ne converge plus vers une solution optimale.

Chaque configuration (paramètre *a priori* et variance *a priori*) a été utilisée pour calculer les compositions modélisées pour chaque ensemble de données aux conditions P-T. Nous

calculons et moyennons un écart moyen par rapport aux compositions des données expérimentales par l'expression suivante:

$$D = \left\{ \sum_1^n [(X_{Ca}^{M2,cpx})_{calc} - (X_{Ca}^{M2,cpx})_{exp}] + \sum_1^n [(X_{Ca}^{M2,opx})_{calc} - (X_{Ca}^{M2,opx})_{exp}] \right\} / 2n \quad (6)$$

Malgré la grande différence du rapport de concentrations Ca/Mg dans les cpx et opx, l'écart moyen calculé intègre les écarts individuels absolus pour les deux phases, c'est-à-dire l'erreur analytique lors des analyses microsonde. Cependant l'écart moyen diminue avec l'augmentation des valeurs des paramètres *a priori*, jusqu'à un point de rupture situé à $1.3 \cdot 10^5$. Au-dessus de cette valeur, le programme ne trouve pas de solution. Ainsi, nous donnons comme valeur à $\Delta U_{En} \cdot 10^5$, valeur pour laquelle l'écart calculé est le plus faible.

1.2.3.6-Détermination de la variance associée.

Selon le degré de liberté maximum d'abord donné au programme en calculant les variances associées comme étant le carré des paramètres *a priori*, on peut maintenant étudier la réduction de ce degré *a priori* de liberté pour voir s'il peut affecter les résultats de l'inversion. À partir de la valeur de 10^{10} , la variance de ΔU_{En} a été progressivement abaissée par des étapes, et les autres variances ont été calculées selon les rapports donnés ci-dessus.

Chaque inversion est arrêtée dès que la condition d'arrêt sur les 6 paramètres est satisfaite, selon le procédé employé ci-dessus pour examiner le paramètre ΔU_{En} . L'écart moyen, également calculé comme ci-dessus, a été alors employé pour apprécier le comportement du système.

L'écart moyen diminue avec la variance *a priori* introduite, jusqu'au point où les contraintes imposées au système sont trop importantes pour qu'une solution puisse être trouvée. Les valeurs choisies sont présentées ci-dessous :

$$\text{var}(\Delta U) = 10^7 ; \text{var}(\Delta V) = 10^6 ; \text{var}(\Delta S) = 4.6 \quad (7)$$

1.2.3.7-Ajustement final

Dans le Tableau 1.2 3, nous reportons les valeurs des paramètres et variances acquises par l'inversion des données expérimentales d'après les valeurs *a priori* introduites que nous avons discutées précédemment.

Tableau 1.2 3 : Paramètres et variances associées obtenus par inversion pour les données CMS et le modèle opx (idéal)- cpx (idéal).

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}
Paramètres	62000	970	30	72000	2900	32
Variances	190000	2400	0,110	540000	5400	0,240

Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; W_U : J ; W_V : J/GPa ; W_S = J/K

Ces résultats montrent que la taille relative estimée au départ pour les différents paramètres en donnant un poids semblable aux différentes termes ΔU , $\Delta V.P$ et $\Delta S.T$, n'est pas adaptée à ΔV .

En outre, alors que ΔS , le paramètre le plus petit, pourrait avoir limité la précision sur les autres à cause du critère d'arrêt appliqué aux valeurs absolues des paramètres, ΔV est réellement beaucoup moins stable. Ces observations nous ont mené à modifier nos paramètres *a priori* pour ΔV , réduisant ΔV_{En} d'un facteur 15 et ΔV_{Di} d'un facteur 5.

Le procédé entier décrit précédemment a donc été alors réitéré. Les résultats finaux pour le modèle opx (idéal) - cpx (idéal) sont présentés dans le Tableau 1.2 4. Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔU , ΔV et ΔS (pour les deux réactions Enstatite et Diopside) trouvés pour le modèle idéal-idéal seront considérées dans les inversions suivantes comme information *a priori* de référence pour ces paramètres cités.

Tableau 1.2 4 : Paramètres *a priori* et variances associées, et paramètres et variances obtenues par inversion pour les données CMS et le modèle opx (idéal) - cpx (idéal) après ajustement de ΔV .

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}
Paramètres <i>a priori</i>	100000	2133	68	100000	6400	68
Variances <i>a priori</i>	100000000	45510	46	100000000	409600	46
Paramètres <i>a posteriori</i>	59060	840	28	66380	2669	27
Variances <i>a posteriori</i>	199900	2336	0,113	549600	5122	0,248

Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; W_U : J ; W_V : J/GPa ; W_S = J/K

1.2.3.8-Test de la qualité du modèle

Calcul Direct

Une fois les paramètres thermodynamiques trouvés pour le modèle de solution grâce à l'inversion de Tarantola et Valette (1982), un calcul direct est effectué afin d'apprécier la qualité de ce dernier. Pour cela, nous reproduisons les pressions et températures expérimentales de nos données expérimentales d'origine à partir des équations thermodynamiques définies. Nous introduisons comme paramètres les teneurs en Ca des cpx et des opx. Nous choisissons d'utiliser la méthode de Newton-Raphson pour résoudre ce système d'équations non linéaires. La comparaison entre les données expérimentales de P-T et celles simulées nous permet d'évaluer l'ajustement du modèle grâce à la détermination d'un coefficient de détermination et donc de valider les paramètres thermodynamiques *a posteriori* définis. Pour les modèles de solution opx (idéal) – cpx (idéal), les résultats sont présentés dans la Figure 1.2 5.

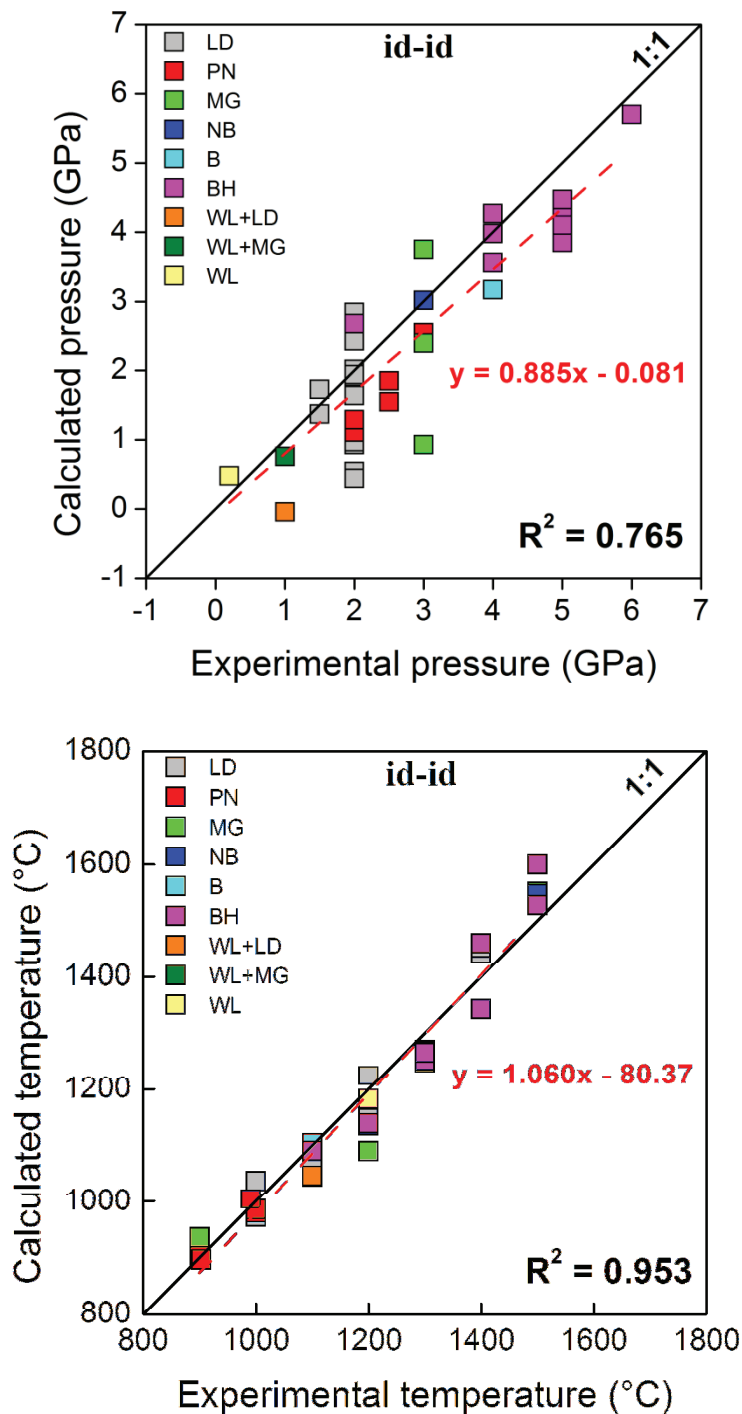


Figure 1.2 5 : Comparaison des conditions P-T expérimentales et de celles obtenues à partir des équations thermodynamiques du modèle opx (idéal) - cpx (idéal). La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction linéaire. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974).

Les conditions P-T des données expérimentales sont plus ou moins bien reproduites par les équations thermodynamiques dont les paramètres ont été simulés au travers de l'inversion. La gamme des PT calculée est proche de celle déterminée expérimentalement. Pour la pression, le coefficient de détermination est de $r^2= 0.765$ tandis que pour la température, ce coefficient est plus élevé avec une valeur de $r^2=0.953$. Une correction est donc à apporter pour améliorer ces résultats et ceci s'effectuera au travers de l'ajout de paramètres d'excès.

Energies résiduelles

Nous pouvons également évaluer la qualité des modèles tout en regardant, en parallèle, les énergies résiduelles (résidus de l'énergie de Gibbs) en fonction de la température (Figure 1.2 6). Pour le modèle idéal-idéal, les résidus sont calculés pour chaque ensemble de données expérimentales P-T-X au travers des expressions suivantes:

$$\begin{aligned} \delta_{En} &= [\Delta U_{En} + \Delta V_{En} \cdot P - \Delta S_{En} \cdot T] + RT \ln \left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right) \\ \delta_{Di} &= [\Delta U_{Di} + \Delta V_{Di} \cdot P - \Delta S_{Di} \cdot T] + RT \ln \left(\frac{X_{Ca}^{M2,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx}} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

Sur ces diagrammes (Figure 1.2 6), les écarts entre les données individuelles expérimentales et le modèle sont présentés. Pour chaque réaction, nous remarquons que les tendances générales montrent une courbure très importante (ligne rouge). La pente pour l'ensemble des données suggère que des termes thermodynamiques significatifs peuvent avoir été omis puisque les équations ne donnent pas le meilleur ajustement mathématique possible. En outre, ces figures permettent de détecter si des points aberrants ont pu être introduits lors du calcul de l'inversion. La base de données utilisée est cohérente, il n'y a pas de points en dehors de la tendance observée, même pour les recouvrements reconstruits WL+LD et WL+MG de Warner et Luth (1974), Lindsley et Dixon (1976) et Mori et Green (1975).

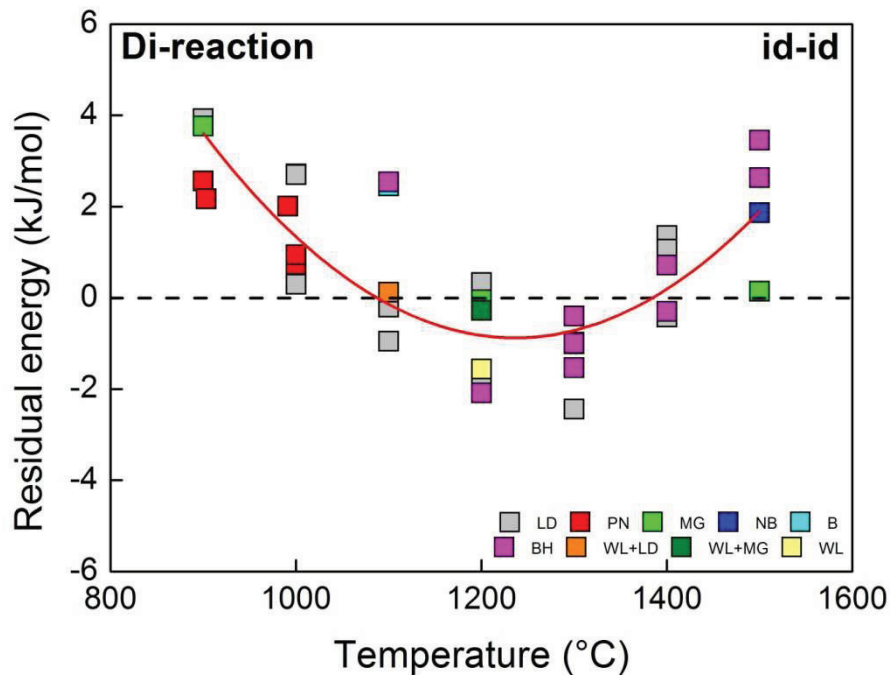
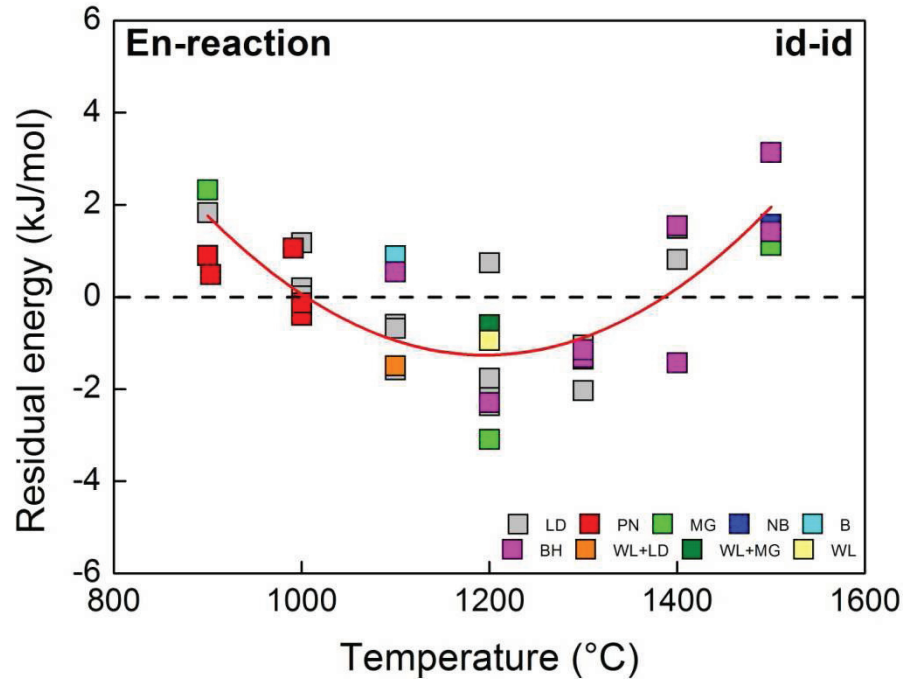


Figure 1.2 6 : Energies résiduelles suivant la température des données expérimentales en système CMS pour les réactions Enstatite et Diopside. La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction polynomiale d'ordre 2. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974).

1.2.4- Introduction de paramètres d'excès pour des modèles de solution plus complexes

La forme des équations thermodynamiques est modifiée par l'ajout de paramètres d'excès (paramètres de Margules), suite au développement de MacLaurin d'ordre 1, afin de décrire le comportement des pyroxènes comme symétrique ou asymétrique. Différents cas de comportements sont étudiés ici. L'inversion utilisée nécessite de rechercher tout comme dans le modèle de solution idéal-idéal, les paramètres *a priori* optimaux des nouveaux termes d'excès introduits dans les équations.

En première approximation, les valeurs des paramètres *a priori* sont choisis de telle manière à ce qu'il y ait au moins un ordre de grandeur de différence par rapport aux paramètres ΔU , ΔV , ΔS pour chaque réaction. Cependant, une pondération est respectée entre les paramètres de Margules : W_U , W_V , W_S (par exemple: $W_U = 10.W_S$ et $W_V = 10.W_S$). La variance est, quant à elle, fixée initialement comme le carré de la valeur *a priori* du paramètre. Toute une gamme de paramètres *a priori* peut être testée.

L'application d'un critère d'arrêt défini dans le cas idéal-idéal est utilisée afin de déterminer une itération optimale lorsque le modèle converge vers la solution adéquate. Ensuite, pour chaque cas de paramètres *a priori* testés, les nouvelles teneurs en Ca des cpx et des opx sont calculées et les résidus par rapport aux données expérimentales sont aussi calculés dans un but statistique afin d'estimer et d'apprécier la qualité de l'ajustement des paramètres thermodynamiques nécessaires entre les différents modèles étudiés, ce qui permet de finaliser le choix des paramètres *a priori*.

Ensuite, il est important d'étudier la réduction du degré de liberté de la variance *a priori* pour chaque paramètre car, grâce à celle-ci, il est possible de supprimer tous les termes non significatifs. Une bonne détermination de la variance associée aux paramètres doit être réalisée en tenant compte d'une pondération entre W_U , W_V , W_S . Nous appliquons la même procédure.

Une fois que tous les paramètres thermodynamiques nécessaires pour le calcul de l'inversion sont identifiés pour un ensemble donné de modèles de solution, l'inversion finale est effectuée une nouvelle fois en prenant en compte les valeurs des paramètres *a priori* des équations thermodynamiques donnant ainsi les valeurs *a posteriori* des paramètres pour le modèle

étudié. Afin de déterminer l'influence de la variance introduite, nous pouvons estimer une précision pour chaque paramètre thermodynamique des équations générales, comme étant le rapport de la racine de la variance *a posteriori* sur la valeur du paramètre *a posteriori*. Cette précision est estimée lors de l'inversion pour un grand nombre de variances *a priori*.

1.2.5-Résultats

La calibration réalisée sur le modèle idéal-idéal a montré que des paramètres thermodynamiques supplémentaires sont absolument nécessaires pour ajuster le modèle par rapport aux données expérimentales. La forme des équations thermodynamiques est donc modifiée par l'ajout de paramètres d'excès (paramètres de Margules), suite au développement de MacLaurin d'ordre 1, afin de décrire le comportement des pyroxènes comme symétrique ou asymétrique. Différents cas de comportements sont étudiés ici. L'inversion utilisée nécessite de rechercher tout comme dans le modèle idéal-idéal, les paramètres *a priori* optimaux des nouveaux termes d'excès introduits dans les équations.

1.2.5.1-Les modèles de solution opx (symétrique) – cpx (symétrique)

Nous étudions dans un premier temps, le modèle pour lequel les deux pyroxènes ont un comportement symétrique. Les équations sont présentées ci-dessous (éq.1 et éq.2). Chaque équation contient neuf inconnues. Six sont communes aux deux réactions et représentent les paramètres d'excès (Margules) : W_U^{cpx} , W_V^{cpx} , W_S^{cpx} , W_U^{opx} , W_V^{opx} , W_S^{opx} . Les autres termes sont spécifiques à chaque réaction, il s'agit de ΔU_{En} , ΔV_{En} , ΔS_{En} pour la réaction du composant Enstatite et de ΔU_{Di} , ΔV_{Di} , ΔS_{Di} pour la réaction du composant Diopside.

$$\begin{aligned} \Delta U_{En} + \Delta V_{En}P - \Delta S_{En}T = -RT \ln \left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right) - (X_{Ca}^{cpx})^2 [W_U^{cpx} + W_V^{cpx}P - W_S^{cpx}T] \\ + (X_{Ca}^{opx})^2 [W_U^{opx} + W_V^{opx}P - W_S^{opx}T] \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta U_{Di} + \Delta V_{Di}P - \Delta S_{Di}T = -RT \ln \left(\frac{X_{Ca}^{M2,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx}} \right) + (X_{Mg}^{cpx})^2 [W_U^{cpx} + W_V^{cpx}P - W_S^{cpx}T] \\ - (X_{Mg}^{opx})^2 [W_U^{opx} + W_V^{opx}P - W_S^{opx}T] \end{aligned} \quad (2)$$

L'inversion utilisée nécessite de rechercher tout comme dans le cas idéal-idéal, les paramètres *a priori* optimum des nouveaux paramètres d'excès introduits : W_U^{cpx} , W_V^{cpx} , W_S^{cpx} , W_U^{opx} , W_V^{opx} , W_S^{opx} .

La Figure 1.2 7A montre que les valeurs des termes spécifiques à chaque réaction, ΔU_{En} , ΔV_{En} , ΔS_{En} ne sont pas affectées par l'augmentation progressive de la variance *a priori* lors de l'inversion. En outre, pour les paramètres d'excès (Figure 1.2 7B), des différences significatives apparaissent. Seul le paramètre W_S^{cpx} ne semble pas être affecté par la valeur de la variance *a priori* introduite. En revanche les autres paramètres sont plus ou moins affectés et aucune stabilité n'apparaît au-delà d'une variance *a priori* de 10^5 . Ces perturbations peuvent être donc introduire des erreurs dans l'estimation des paramètres *a posteriori*.

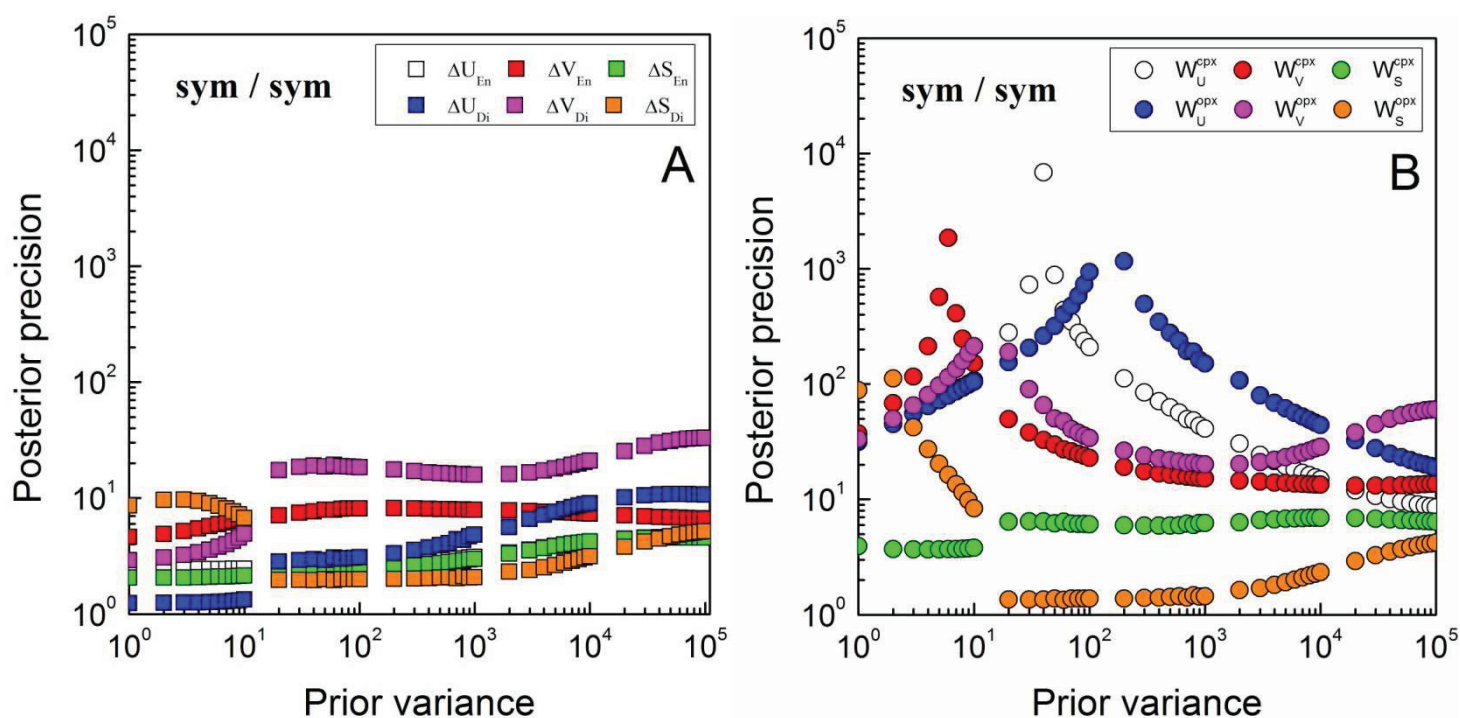


Figure 1.2 7 : Précision des paramètres suivant la variation de la variance *a priori* introduite. A : résultats des tests d'inversion sur les termes thermodynamiques spécifiques des réactions En et Di. B : résultats sur les paramètres d'excès pour le modèle opx (symétrique) – cpx (symétrique).

Le paramètre W_S^{cpx} peut donc être considéré comme un paramètre significatif en accord avec le modèle de Bertrand et Mercier (1985). Son introduction au sein des équations thermodynamiques apparaît comme une solution pour ajuster correctement les données expérimentales de composition.

Ce paramètre a aussi été trouvé significatif par Nickel et Brey (1984), lesquels utilisèrent les mêmes équations, mais en recherchant les paramètres significatifs par une simulation régression multiple gaussienne. Pour le clinopyroxène, leurs résultats montrent qu'il était nécessaire d'introduire dans les équations thermodynamiques de la réaction Enstatite, un terme W_S^{cpx} associé à la température, mais aussi les termes W_U^{cpx} et $W_V^{cpx}.P$. Cependant leur terme W_V^{cpx} est négatif ce qui est en contradiction avec Holland *et al.* (1979) et avec notre étude, pour lesquelles ce paramètre n'apparaît pas significatif. En effet, d'après la Figure 1.2 7, la précision sur les autres paramètres de Margules (W_U et W_V pour les cpx/opx et W_S^{opx}) est variable et dépend de la variance *a priori* introduite. Ces paramètres thermodynamiques ne sont donc pas contraints par l'ensemble des données et leur introduction peut créer des artefacts importants. Par conséquent, nous les éliminons du calcul d'inversion. On réitère de ce fait, la méthode employée ci-dessus pour trouver les paramètres *a priori* optimum des paramètres de Margules. On trouve ainsi comme paramètre *a priori* optimum pour $W_S^{cpx} = 7 \text{ J/K}$ et une variance *a priori* de 49.

L'inversion finale est donc réalisée avec ces nouvelles valeurs *a priori* des paramètres des équations thermodynamiques donnant les valeurs *a posteriori* pour un modèle idéal-symétrique puisqu'aucun terme significatif n'a été trouvé pour l'opx. Les nouveaux paramètres sont reportés dans le Tableau 1.2 5.

La valeur obtenue par notre inversion pour W_S^{cpx} est de -11.23 J/K, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que la valeur de - 4.431 (J/K) trouvée par Nickel et Brey (1984).

Tableau 1.2 5 : Paramètres *a priori* et variances associées et paramètres et variances obtenus pour les données expérimentales CMS et le modèle opx (idéal) - cpx (symétrique).

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	W_S^{cpx}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}
Paramètres <i>a priori</i>	100000	2100	68	7	100000	6400	68
Variances <i>a priori</i>	100000000	46000	46	49	100000000	410000	46
Paramètres <i>a posteriori</i>	37330	683	20,043	-11,230	60200	2604	22,441
Variances <i>a posteriori</i>	802401	737	0,162	0,149	553686	5059	0,257

Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; W_U : J ; W_V : J/GPa ; W_S = J/K

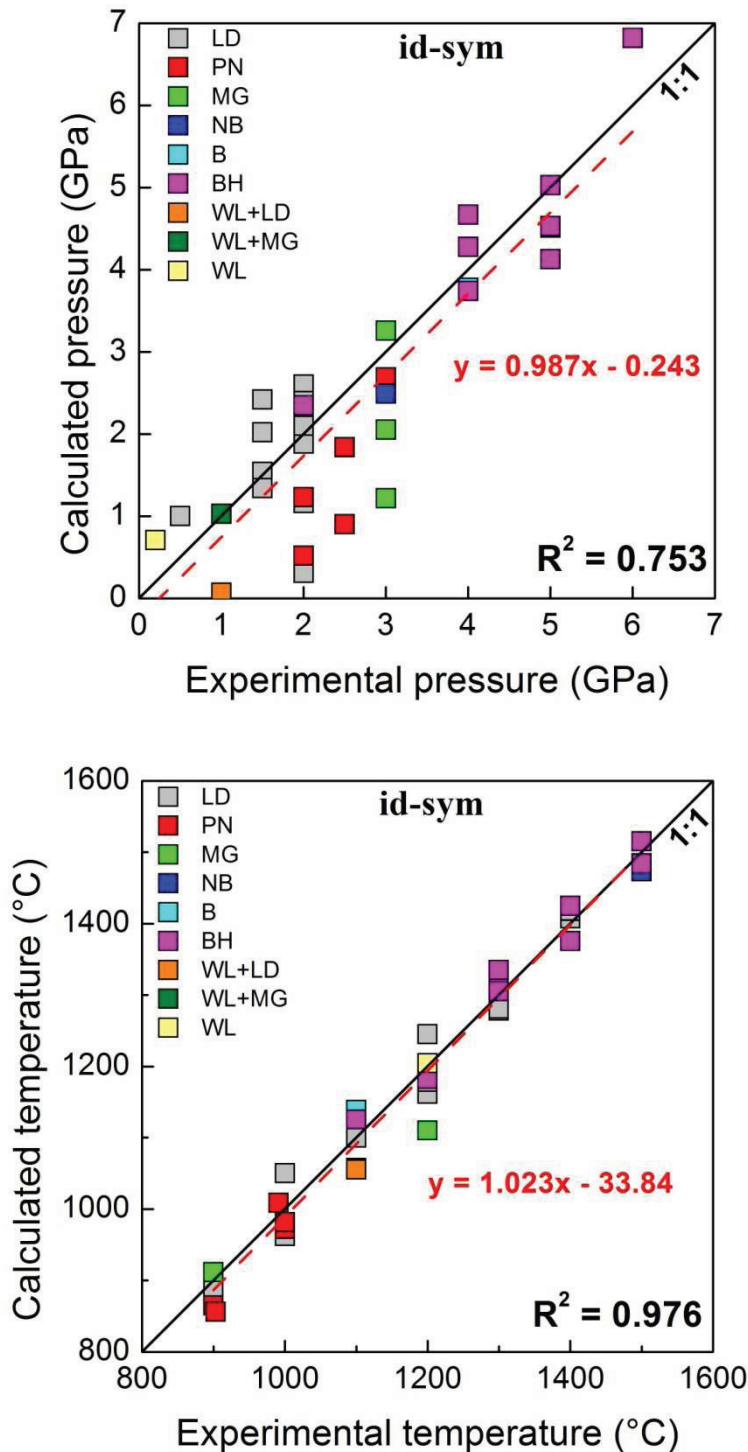


Figure 1.2 8 : Comparaison des conditions P-T expérimentales et de celles obtenues par les équations thermodynamiques du modèle opx (idéal) - cpx (sym). La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction linéaire. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974).

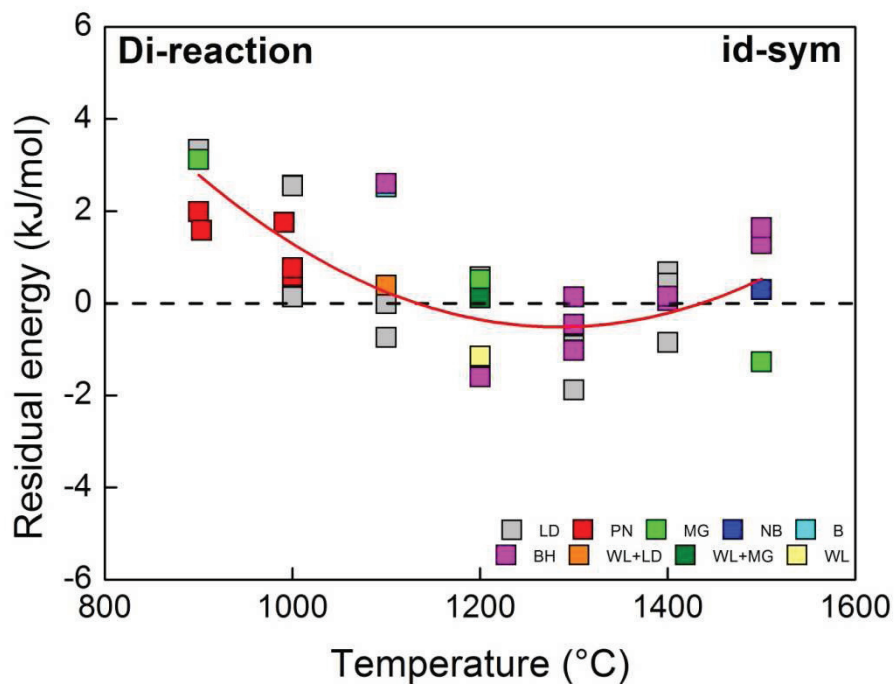
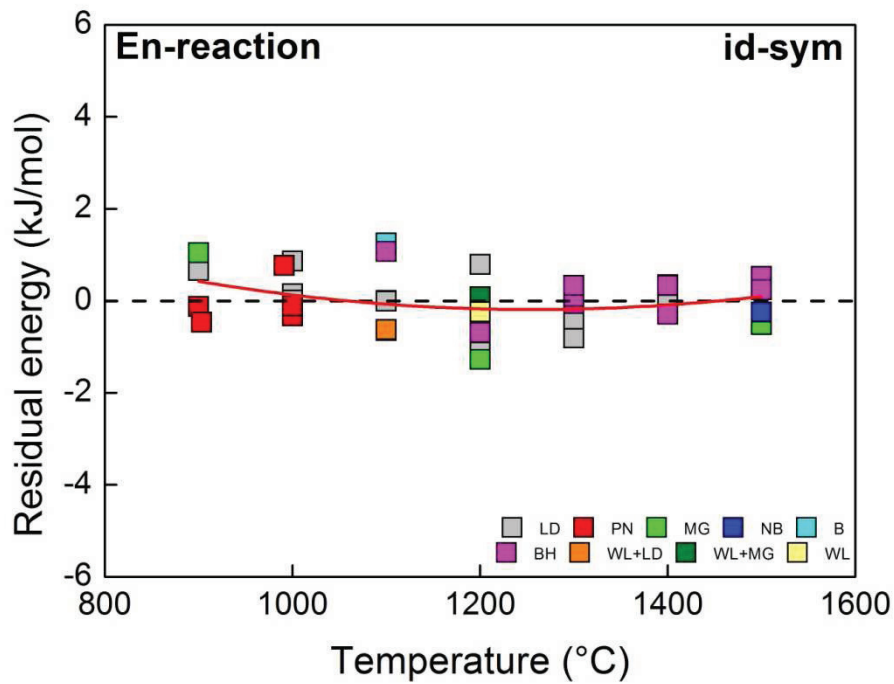


Figure 1.2 9 : Energies résiduelles suivant la température des données expérimentales en système CMS pour les réactions Enstatite et Diopside. La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction polynomiale d'ordre 2. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974).

Le nouveau modèle est alors testé en comparant les conditions expérimentales réelles de P-T et celles simulées par ces nouvelles équations ; le résultat est représenté dans la Figure 1.2 8.

L'inspection de ces résultats montre que les températures expérimentales sont mieux reproduites par ces nouvelles équations thermodynamiques que par celles du modèle idéal-idéal. Le coefficient de détermination est de $r^2 = 0.976$. Ceci est logique puisque ce nouveau modèle prend en compte un paramètre d'excès W_s^{cpx} lié à la température. Cependant pour la pression, le coefficient de détermination est de $r^2 = 0.753$: la qualité n'est pas significativement différente, mais la pente témoigne d'une légère amélioration par rapport au modèle précédent.

Dans la Figure 1.2 9, les énergies résiduelles sont calculées pour les deux équations. L'ajout de ce nouveau paramètre a permis une réduction nette des énergies résiduelles pour la réaction Enstatite. La courbure forte observée avec le modèle opx (idéal) - cpx (idéal) disparaît pratiquement lors de l'ajout de ce terme d'excès, même s'il existe des résidus plus importants à basses températures. Enfin, ceci prouve qu'une solution non idéale pour le clinopyroxène améliore significativement le modèle thermodynamique. Le clinopyroxène est plus sensible dans la réaction Enstatite (amélioration de 63% par rapport au modèle idéal-idéal). Cependant nous remarquons, pour la réaction Diopside, que la courbure reste toujours importante malgré une légère amélioration qualitative (20% par rapport au modèle idéal-idéal). Les résidus sont en outre très importants à basses températures et importants à hautes températures alors que pour des températures intermédiaires les résidus deviennent négatifs tout en étant proches de 0. Ceci montre que d'autres paramètres d'excès doivent exister.

La Figure 1.2 10 montre en parallèle les surfaces de solvi des pyroxènes projetées en P-T, obtenues par ajustement des données suivant le modèle idéal-idéal et le modèle opx (idéal) - cpx (symétrique). Au travers de cette comparaison, apparaît clairement l'importance du paramètre d'excès W_s^{cpx} qui donne une courbure plus forte ce qui est en meilleur accord avec les données, notamment pour le clinopyroxène (Figure 1.2 4).

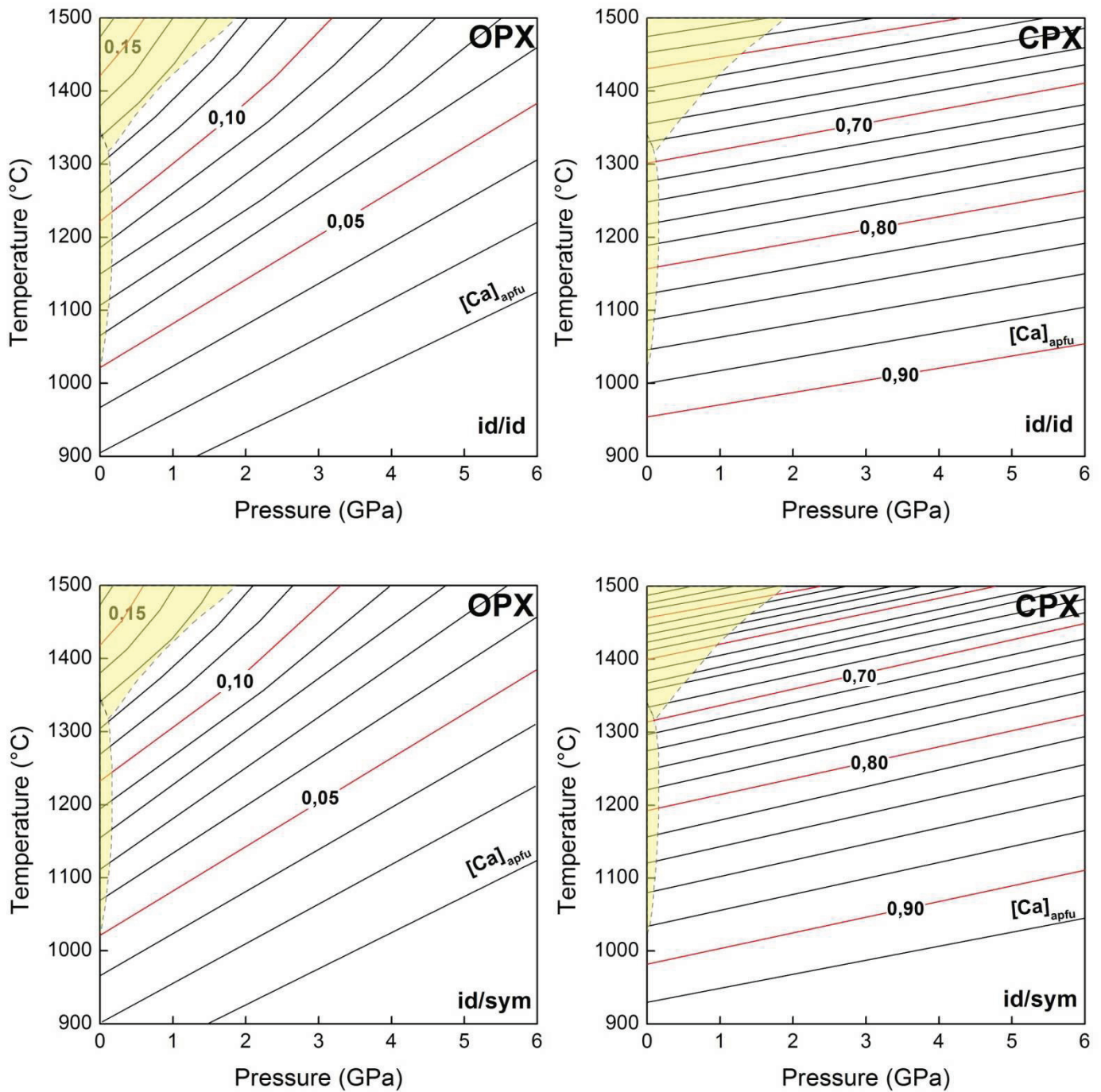


Figure 1.2 10 : Solvi du clinopyroxène et de l'orthopyroxène obtenus à partir des modèles de solution opx (idéal) - cpx (idéal) et opx (idéal) - cpx (symétrique).

1.2.5.2-Les modèles de solution opx (idéal) – cpx (asymétrique)

Le but de ce nouveau modèle est de tester l'asymétrie potentielle du paramètre W_S^{cpx} du cpx. Les termes d'excès pour l'opx ne sont pas pris en compte. En revanche, pour le cpx, W_U^{cpx} et W_V^{cpx} qui ne se sont pas révélés significatifs, sont gardés dans les nouvelles équations thermodynamiques, par analogie aux modèles de Lindsley *et al.* (1981), Nickel et Brey (1984), Carlson et Lindsley (1988) et Gasparik (1990). Tous les paramètres d'excès du cpx sont considérés comme asymétriques, ce qui donne les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta U_{En} + \Delta V_{En}P - \Delta S_{En}T = -RT \ln \left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right) - (X_{Ca}^{cpx})^2 \left[W_U^{MgCa,cpx} + PW_V^{MgCa,cpx} - TW_S^{MgCa,cpx} \right] \\ - 2.(X_{Ca}^{cpx})^2 . X_{Mg}^{cpx} \left(\left[W_U^{CaMg,cpx} + PW_V^{CaMg,cpx} - TW_S^{CaMg,cpx} \right] - \left[W_U^{MgCa,cpx} + PW_V^{MgCa,cpx} - TW_S^{MgCa,cpx} \right] \right) \end{aligned} \quad (3)$$

et

$$\begin{aligned} \Delta U_{Di} + \Delta V_{Di}P - \Delta S_{Di}T = -RT \ln \left(\frac{X_{Ca}^{M2,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx}} \right) + (X_{Mg}^{cpx})^2 \left[W_U^{CaMg,cpx} + PW_V^{CaMg,cpx} - TW_S^{CaMg,cpx} \right] \\ + 2.(X_{Mg}^{cpx})^2 . X_{Ca}^{cpx} \left(\left[W_U^{MgCa,cpx} + PW_V^{MgCa,cpx} - TW_S^{MgCa,cpx} \right] - \left[W_U^{CaMg,cpx} + PW_V^{CaMg,cpx} - TW_S^{CaMg,cpx} \right] \right) \end{aligned} \quad (4)$$

De par l'asymétrie du système, le paramètre W_S^{cpx} est devenu $W_S^{MgCa,cpx}$.

La Figure 1.2 11 représentant la précision calculée en fonction de la variance *a priori* introduite lors du calcul d'inversion montre que deux paramètres ne sont pas influencés par la valeur de cette variance : ce sont $W_S^{MgCa,cpx}$ et $W_S^{CaMg,cpx}$. Ils sont stables pour des valeurs de variances *a priori* allant de 1 à 10^5 et ne montrent pas de variations. L'asymétrie est donc réellement quantifiable à partir des seules données d'équilibre. Il est important de noter tout de même que, passé une certaine limite pour la valeur de la variance *a priori* (10^4), le système devient trop détendu et ceci est très dangereux car l'inversion joue davantage avec les données de composition qu'avec les paramètres : l'ajustement serait alors biaisé. En revanche, les autres termes comme les couples (W_U^{MgCa}, W_U^{CaMg}) et (W_V^{MgCa}, W_V^{CaMg}) sont par contre très

sensibles à la variance et les grandes variations observées montrent qu'ils ne sont donc pas contraints par la composition. Ils sont alors retirés définitivement des équations.

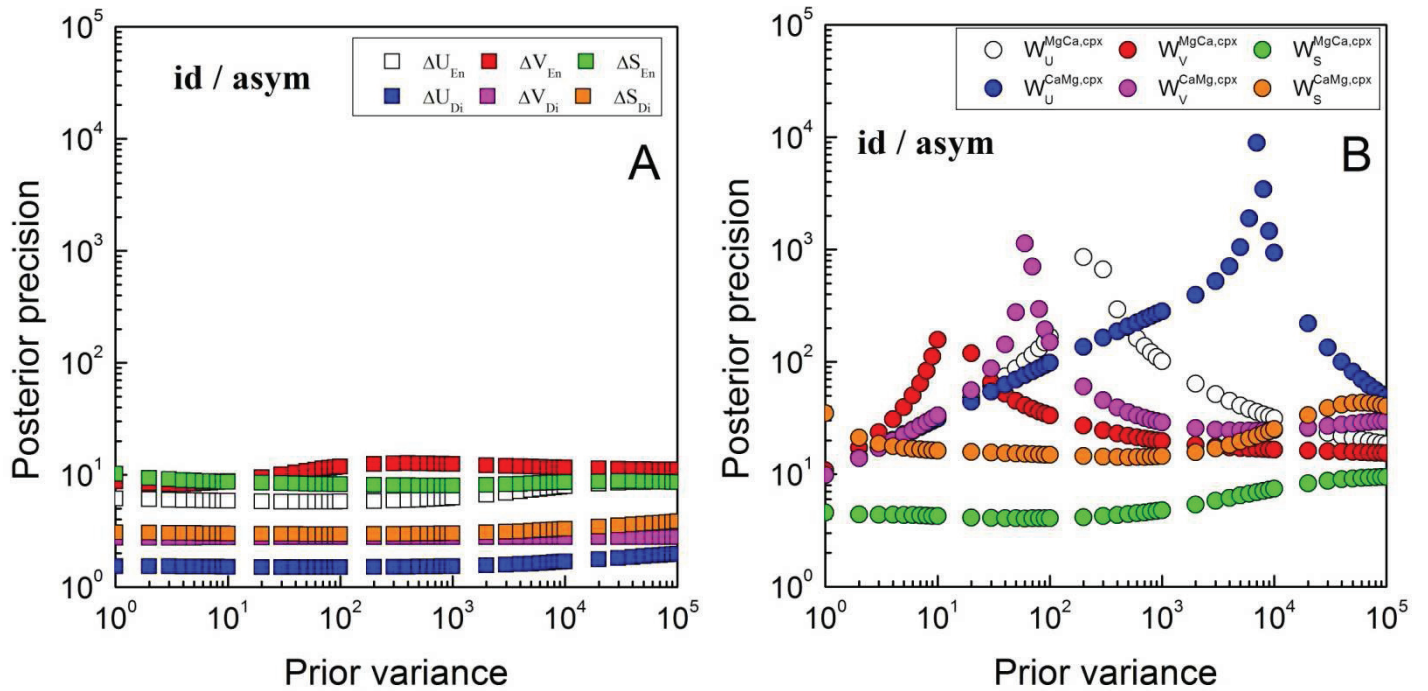


Figure 1.2 11 : Précision des paramètres suivant la variation de la variance *a priori* introduite. A : résultats des tests d'inversion sur les termes thermodynamiques spécifiques des réactions En et Di. B : résultats des tests sur les paramètres d'excès pour le modèle opx (idéal) – cpx (asymétrique).

L'inversion est alors réitérée pour ce modèle opx (idéal) – cpx (asymétrique) avec seulement les deux paramètres d'excès significatifs trouvés, $W_S^{MgCa,cpx}$ et $W_S^{CaMg,cpx}$, associés tous les deux à la température. Nous recherchons alors les nouvelles valeurs *a priori* des paramètres $W_S^{MgCa,cpx}$ et $W_S^{CaMg,cpx}$ en éliminant de notre calcul tous les autres paramètres d'excès non significatifs : les nouveaux paramètres *a posteriori* sont donnés dans le Tableau 1.2 6.

Tableau 1.2 6: Paramètres *a priori* et variances associées et valeurs calculées pour les données expérimentales CMS avec le modèle opx (idéal) – cpx (asymétrique).

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	$W_S^{MgCa,cpx}$	$W_S^{CaMg,cpx}$	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}
Paramètres <i>a priori</i>	100000	2100	68	30	30	100000	6400	68
Variances <i>a priori</i>	100000000	46000	46	720	720	100000000	410000	46
Paramètres <i>a posteriori</i>	33414	635	17,204	-12,175	-9,210	59055	2591	21,525
Variances <i>a posteriori</i>	3753443	1254	2,092	0,236	1,757	797207	5083	0,414

Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; W_U : J ; W_V : J/GPa ; W_S = J/K

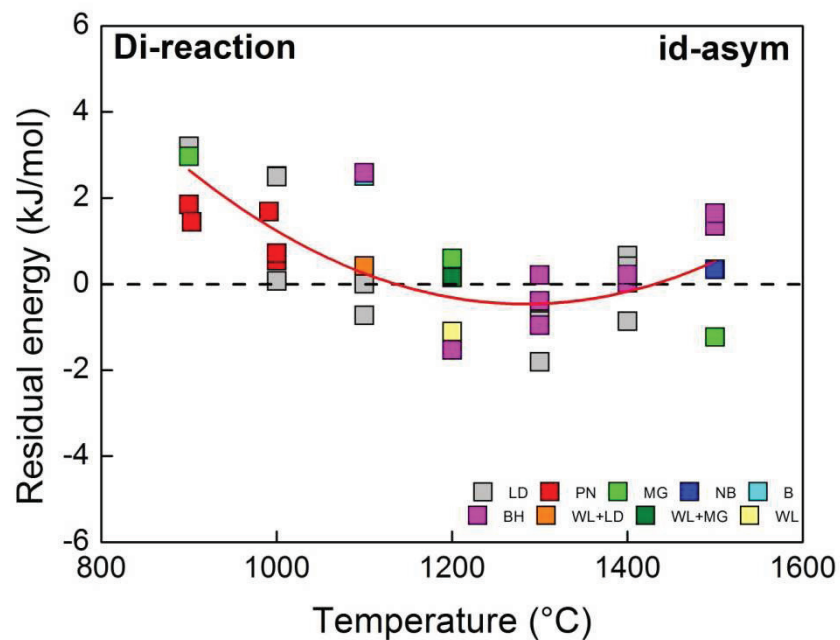
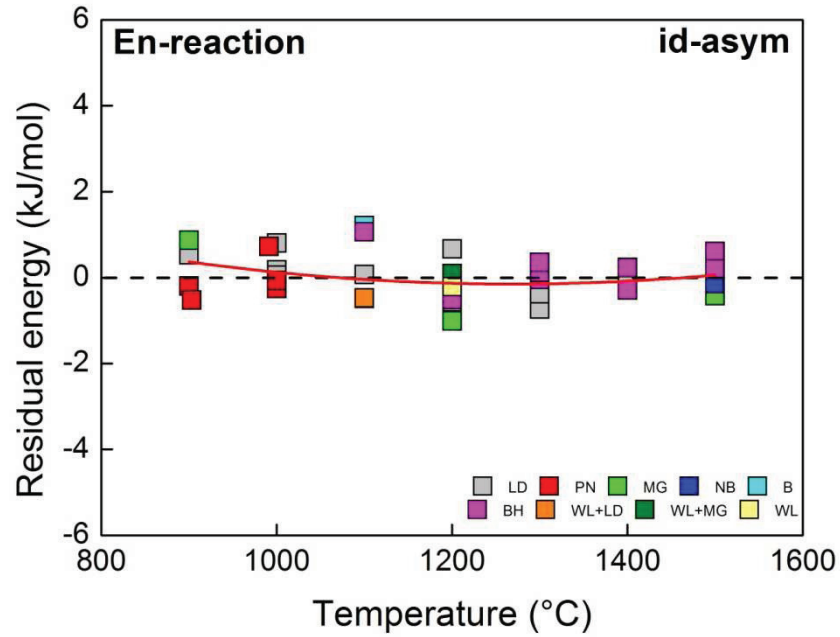


Figure 1.2 12 : Energies résiduelles suivant la température, des données expérimentales en système CMS pour les réactions Enstatite et Diopside. La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction polynomiale d'ordre 2. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974).

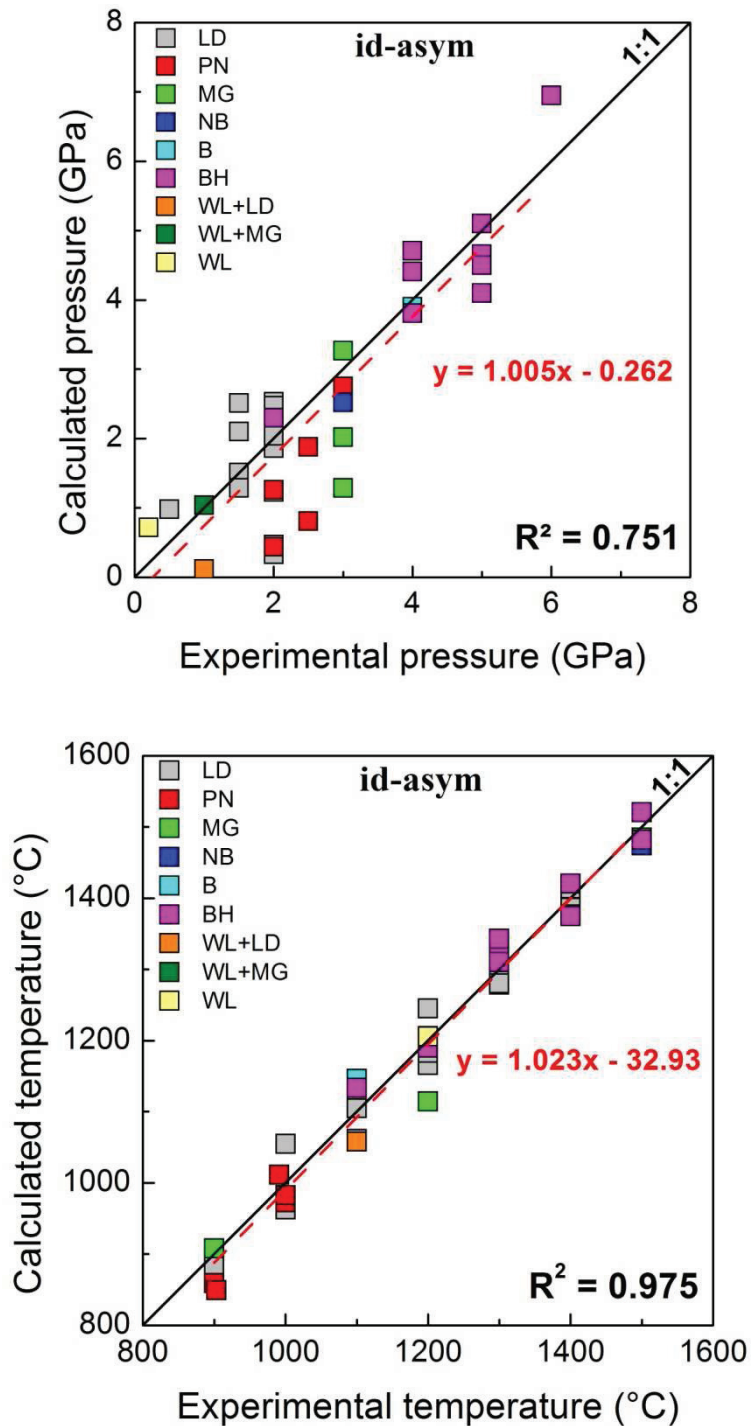


Figure 1.2 13 : Comparaison des conditions P-T expérimentales et de celles obtenues avec les équations thermodynamiques du modèle opx (idéal) - cpx (asymétrique). La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction linéaire. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974).

La Figure 1.2 12 montre, aussi bien pour la réaction Enstatite que Diopside, que ce nouveau modèle n'apporte qu'une légère amélioration (4% réaction Enstatite et 3% réaction Diopside) ; la courbure est encore importante notamment pour la réaction Diopside, ce qui suggère que le modèle peut être encore amélioré en prenant en compte par exemple le comportement de l'opx. Ceci est également confirmé par inspection de la qualité de reproduction des données expérimentales de P et T par ces nouvelles équations (Figure 1.2 13). Les coefficients de détermination sont similaires à ceux obtenus dans le modèle idéal-symétrique avec une valeur de $r^2= 0.975$ pour la température et de $r^2= 0.751$ pour la pression.

Ce modèle cause une légère inflexion du solvus du cpx aux basses pressions et hautes températures, alors que pour le solvus de l'opx aucun changement significatif n'est observé (Figure 1.2 14).

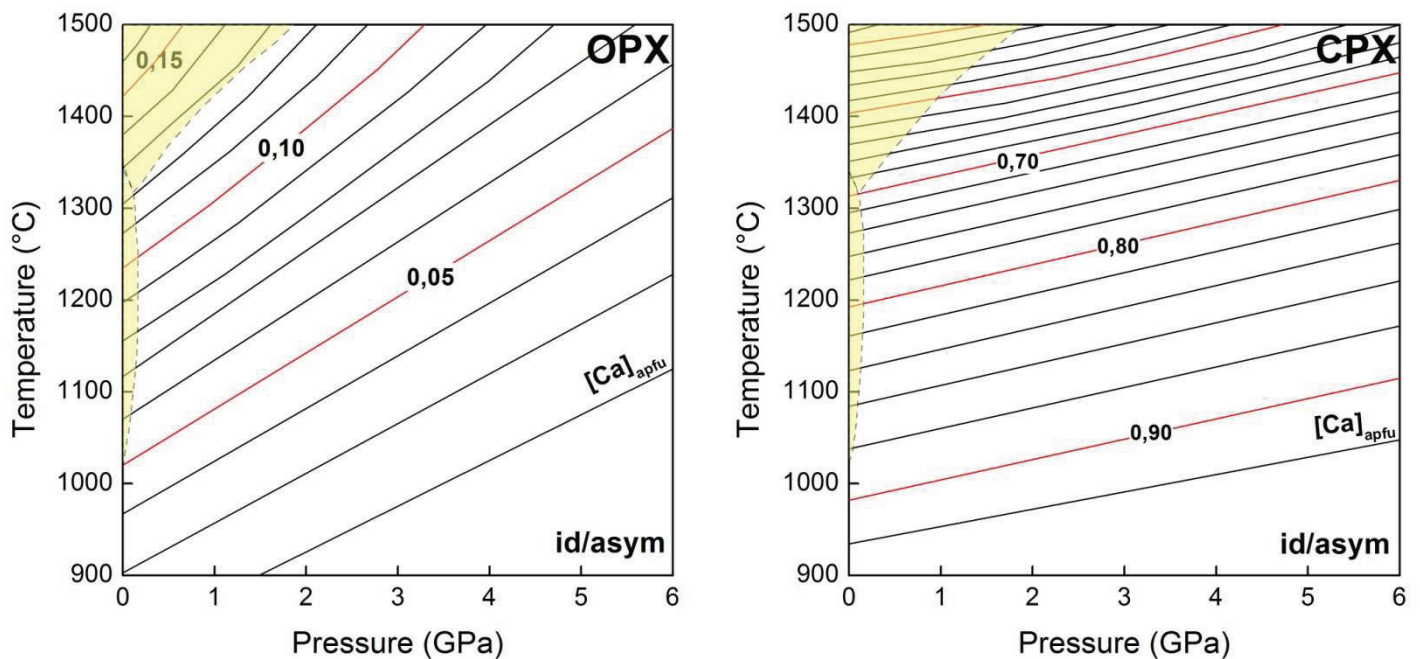


Figure 1.2 14: Solvi des pyroxènes pour le modèle opx (idéal) – cpx (asymétrique).

1.2.5.3-Les modèles de solution opx (symétrique) – cpx (asymétrique)

Dans le passé, quelques auteurs ont proposé un modèle non-idéal pour l'opx, avec W_U^{opx} comme seul paramètre (Lindsley et Dixon, 1976; Lindsley *et al.*, 1981; Davidson *et al.*, 1988; Gasparik, 1990), ou avec $W_S^{opx} = 0$ et $W_S^{MgCa} = W_S^{CaMg}$ (Carlson et Lindsley, 1988), deux conditions *a priori* incompatibles avec le comportement observé du cpx. L'opx est

généralement supposé se comporter comme une solution idéale fictive en raison de sa solution solide très limitée vers le constituant Di (loi de Raoult), au point où ses variations de composition sont parfois négligées dans le terme d'entropie de configuration $-RT \ln \left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right)$ de la réaction Enstatite (Mercier et Bertrand, 1984; Bertrand et Mercier, 1985).

Les termes d'énergie d'excès également fictifs, applicables en correction de la solution idéale fictive devraient être encore moins importants. Ils devraient ainsi rester indétectables sauf si le comportement du cpx est suffisamment bien contraint. Les paramètres d'excès pour l'opx peuvent donc être testés à nouveau pour améliorer la modélisation de cette phase maintenant que le modèle de solution du cpx a été optimisé en tant que solution asymétrique.

Après différents échecs pour modéliser un écart à la solution idéale fictive de l'opx dans le passé par l'ensemble des auteurs, ceci a pu être réalisé ici pour la première fois. Les nouvelles équations thermodynamiques sont :

$$\begin{aligned} \Delta U_{En} + \Delta V_{En} P - \Delta S_{En} T = & -RT \ln \left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right) - (X_{Ca}^{cpx})^2 \left[-TW_S^{MgCa,cpx} \right] \\ & - 2.(X_{Ca}^{cpx})^2 . X_{Mg}^{cpx} \left(\left[-TW_S^{CaMg,cpx} \right] - \left[-TW_S^{MgCa,cpx} \right] \right) \\ & + (X_{Ca}^{opx})^2 . \left[W_U^{opx} + PW_V^{opx} - TW_S^{opx} \right] \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Delta U_{Di} + \Delta V_{Di} P - \Delta S_{Di} T = & -RT \ln \left(\frac{X_{Ca}^{M2,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx}} \right) + (X_{Mg}^{cpx})^2 \left[-TW_S^{CaMg,cpx} \right] \\ & + 2.(X_{Mg}^{cpx})^2 . X_{Ca}^{cpx} \left(\left[-TW_S^{MgCa,cpx} \right] - \left[-TW_S^{CaMg,cpx} \right] \right) \\ & - (X_{Mg}^{opx})^2 \left[W_U^{opx} + PW_V^{opx} - TW_S^{opx} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

Nous avons étudié deux possibilités grâce à notre protocole. Dans le cas présenté maintenant, tous les paramètres thermodynamiques cpx et opx sont libérés lors de l'inversion et $W_S^{MgCa,cpx}$, $W_S^{CaMg,cpx}$ ne sont pas bloqués.

La Figure 1.2 15 montre que seuls les paramètres d'excès liés au cpx ($W_S^{MgCa,cpx}$ et $W_S^{CaMg,cpx}$) sont significatifs à partir d'une variance de 10^1 . En revanche pour l'opx, il est plus difficile d'effectuer une observation similaire. Les paramètres W_U^{opx} , W_V^{opx} sont très variables suivant la

variance appliquée, ils sont donc très peu contraints par la composition. Par contre W_S^{opx} , malgré une grande variation, atteint un palier de stabilité pour des variances comprises entre 10^2 et 10^3 , mais ceci n'est pas suffisant pour affirmer qu'il s'agit d'un terme significatif.

Ce modèle de solution avec les paramètres liés à l'asymétrie du cpx libérés, n'est pas pertinent. L'ajustement de ces paramètres contrôlent considérablement ceux du opx et créent un artefact.

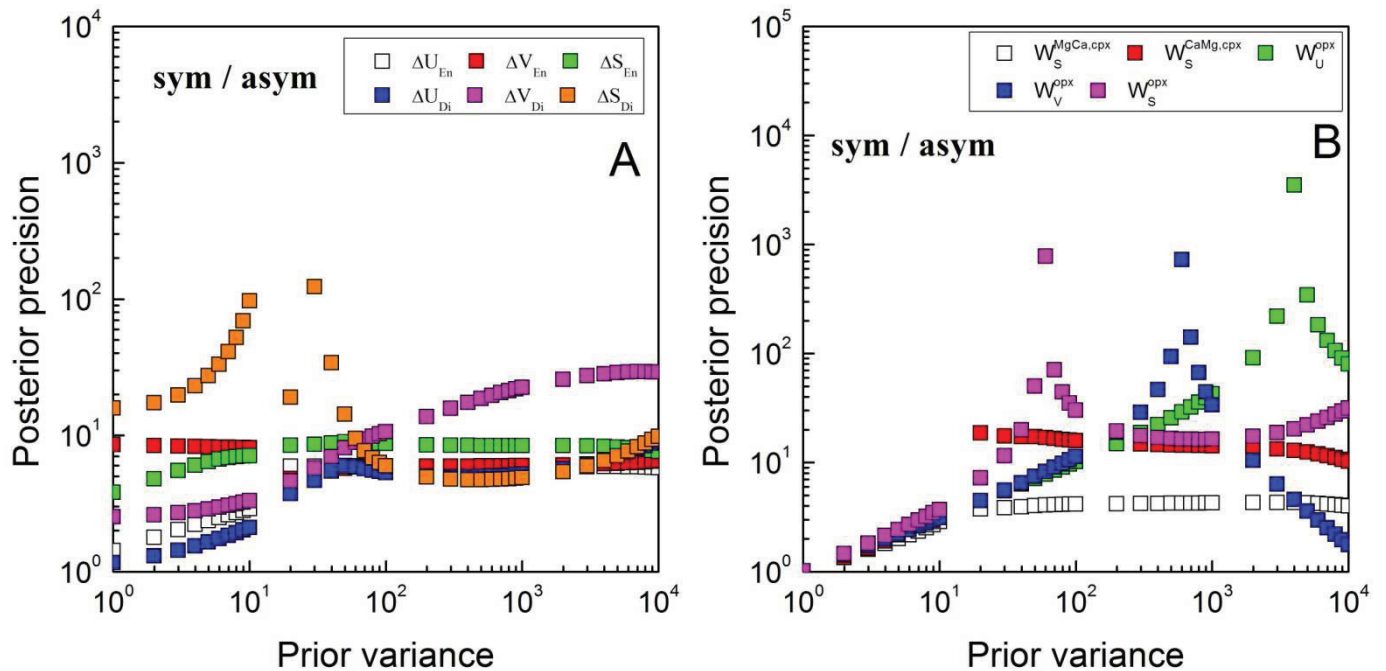


Figure 1.2 15 : Précision des paramètres suivant la variation de la variance *a priori* introduite. A : résultats des tests d'inversion sur les termes thermodynamiques spécifiques des réactions En et Di. B : résultats des tests sur les paramètres d'excès pour le modèle opx (symétrique) - cpx (asymétrique). Tous les paramètres sont laissés libres d'évoluer au cours de l'inversion.

Après avoir libéré tous les paramètres thermodynamiques présents dans les équations afin d'éviter un contrôle des paramètres de l'opx, nous allons à présent, et contrairement à Coussaert (2005), libérer uniquement les paramètres de l'opx ($W_U^{opx}, W_V^{opx}, W_S^{opx}$) et fixer $W_S^{MgCa,cpx}$ et $W_S^{CaMg,cpx}$ avec les paramètres *a priori* et variances *a priori* trouvés dans le cas du modèle opx (idéal) - cpx (asymétrique).

Les paramètres W_U^{opx} et W_V^{opx} de l'opx dépendent fortement de la variance *a priori* introduite (Figure 1.2 16), ce qui montre que ces paramètres ne sont pas contrôlés par les données, et ne sont donc pas significatifs. Le paramètre W_S^{opx} , quant à lui, apparaît significatif : une longue période de stabilité est atteinte pour une variance de 10^1 . Cette période est beaucoup plus longue que dans le cas où $W_S^{MgCa,cpx}$ et $W_S^{CaMg,cpx}$ n'étaient pas fixés. Les paramètres $W_S^{MgCa,cpx}$ et $W_S^{CaMg,cpx}$ sont stables.

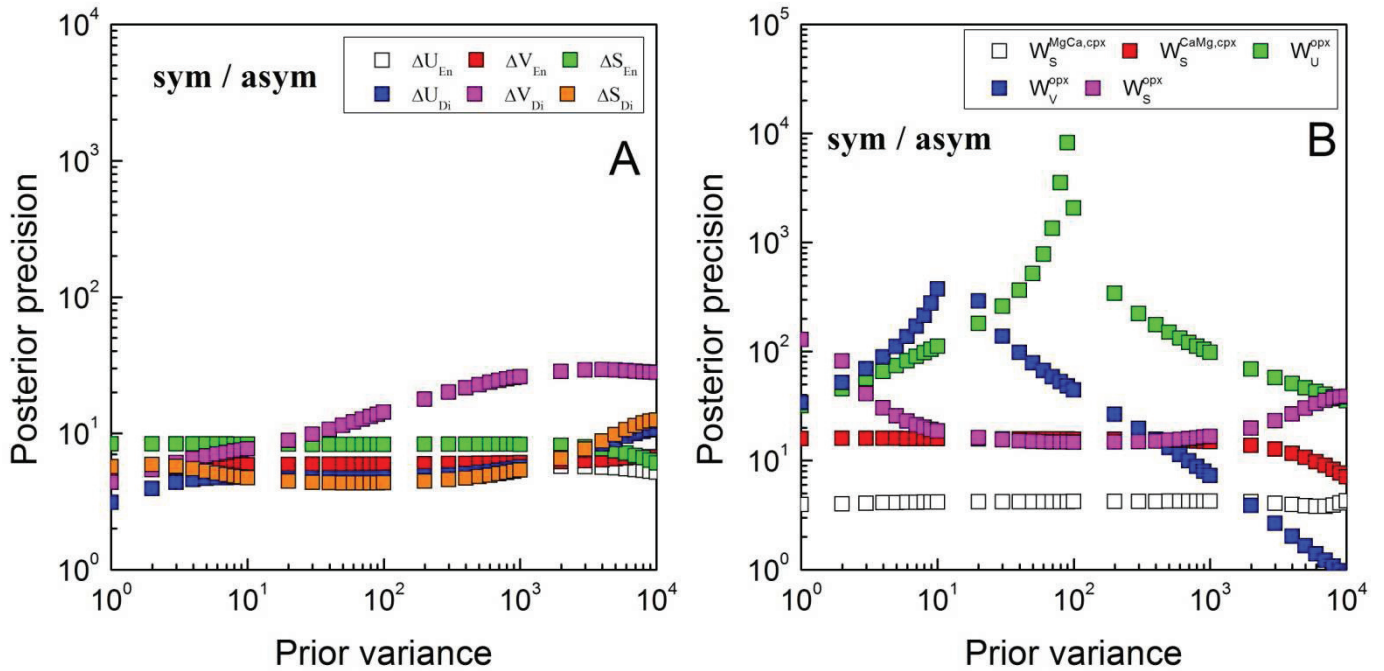


Figure 1.2 16 : Précision des paramètres suivant la variation de la variance *a priori* introduite. A : résultats des tests d'inversion sur les termes thermodynamiques spécifiques des réactions En et Di. B : résultats des tests sur les paramètres d'excès pour le modèle opx (symétrique) - cpx (asymétrique). Tous les paramètres d'excès opx sont laissés libres d'évoluer au cours de l'inversion alors que $W_S^{MgCa,cpx}$ et $W_S^{CaMg,cpx}$ sont bloqués.

Le fait que W_S^{opx} soit significatif contrairement à W_U^{opx} et W_V^{opx} est cohérent avec le comportement déjà reconnu pour le cpx et valide les résultats antérieurs (W_U^{cpx} et W_V^{cpx} n'étaient pas significatifs). Grâce à la procédure développée ici, nous pouvons donc quantifier ce paramètre qui était jusqu'à présent inaccessible à cause de biais incontrôlés introduits dans

le modèle de solution du cpx. Les paramètres significatifs sont donc par conséquent $W_S^{MgCa,cpx}$, $W_S^{CaMg,cpx}$ et W_S^{opx} . Les autres sont éliminés du calcul d'inversion. Les nouveaux paramètres obtenus sont reportés dans le Tableau 1.2 7.

Le solvus de l'opx présente désormais une très forte courbure dans le domaine HT-BP situé en dehors du domaine de stabilité du cpx riche en Ca (Figure 1.2 17). Ce comportement est bien réel ; il est corroboré par un meilleur ajustement du modèle comme le montrent les résidus de l'énergie pour la réaction Diopside (Figure 1.2 18). La dispersion est désormais très réduite (une amélioration de 43%), un artefact que l'introduction du seul terme asymétrique pour le cpx n'avait pas réussi à corriger. L'amélioration des résidus des énergies pour la réaction Diopside apporte également une correction significative pour l'estimation de la pression avec un r^2 de 0.784 (Figure 1.2 19). Par contre, la correction apportée par ce terme n'a pas affecté les résidus de la réaction Enstatite, aucune amélioration globale significative (2%) n'est observée dans la Figure 1.2 18 comme le montre aussi la reproduction des températures expérimentales pour laquelle le coefficient de détermination $r^2=0.972$ reste inchangé (Figure 1.2 19).

Tableau 1.2 7: Paramètres *a priori* et variances associées, et paramètres et matrice de covariance obtenus pour les données expérimentales CMS avec le modèle opx (symétrique) - cpx (asymétrique).

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	$W_S^{MgCa,cpx}$	$W_S^{CaMg,cpx}$	W_S^{opx}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}
Paramètres <i>a priori</i>	100000	2100	68	3	3	9	100000	6400	68
Variances <i>a priori</i>	100000000	46000	46	9	9	410	100000000	410000	46
Paramètres <i>a posteriori</i>	33348	589	16,523	-11,652	-8,092	-20.410	45458	1846	29.025
	3401800	45180	2455	806	-1677	-603	669850	-18192	1055
	45180	1216	35,339	9,222	-26,691	6,643	19108	699	9,642
	2455	35,339	1,860	0,521	-1,469	-0,297	580	-7,433	0,716
	806	9,222	0,521	0,238	-0,223	-0,282	56.283	-9,478	0,295
Matrice de covariance <i>a posteriori</i>	-1677	-26,691	-1,469	-0,223	1,623	0,218	-379	6,644	-0,490
	-603	6,643	-0,297	-0,282	0,218	8,479	5678	323	-3,103
	669850	19108	580	56.283	-379	5678	4397800	219600	-1654
	-18192	699	-7,433	-9,478	6,644	323	219600	14818	-112
	1055	9,642	0,716	0,295	-0,490	-3,103	-1654	-112	1,448

*Les valeurs en gras et italiques correspondent à la variance associée au paramètre. Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; W_U : J ; W_V : J/GPa ; W_S = J/K

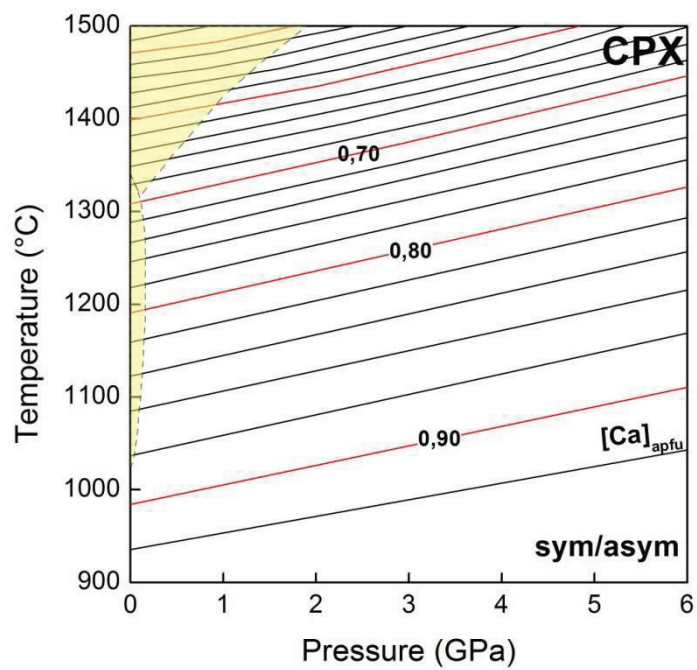
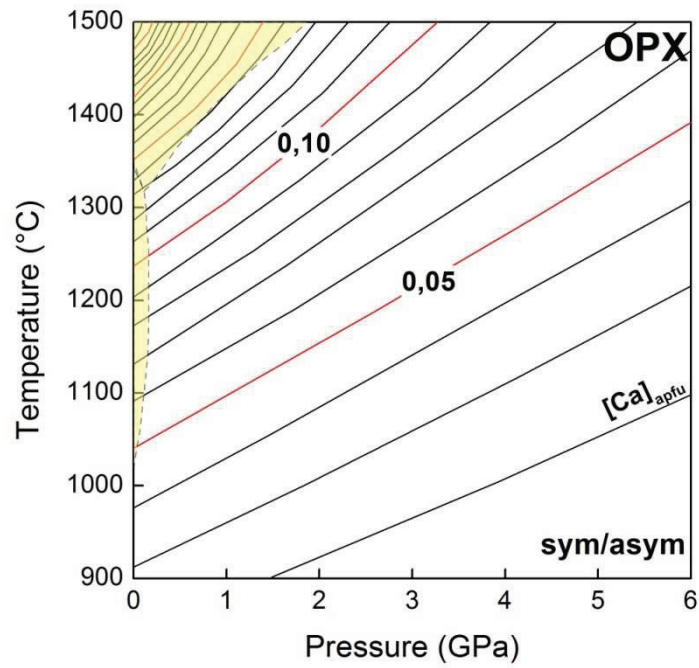


Figure 1.2 17 : Solvi des pyroxènes obtenus avec le modèle opx (symétrique) – cpx (asymétrique).

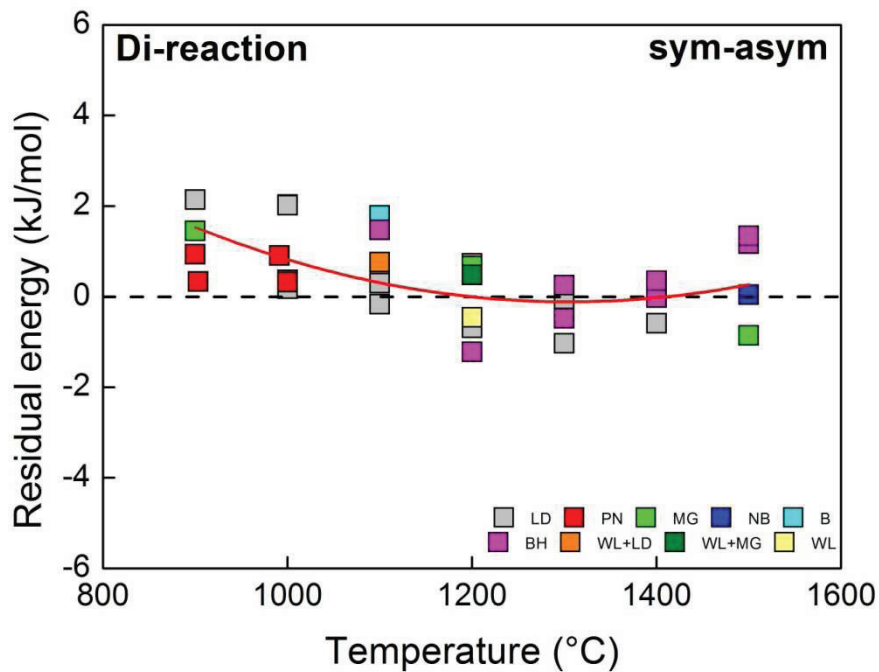
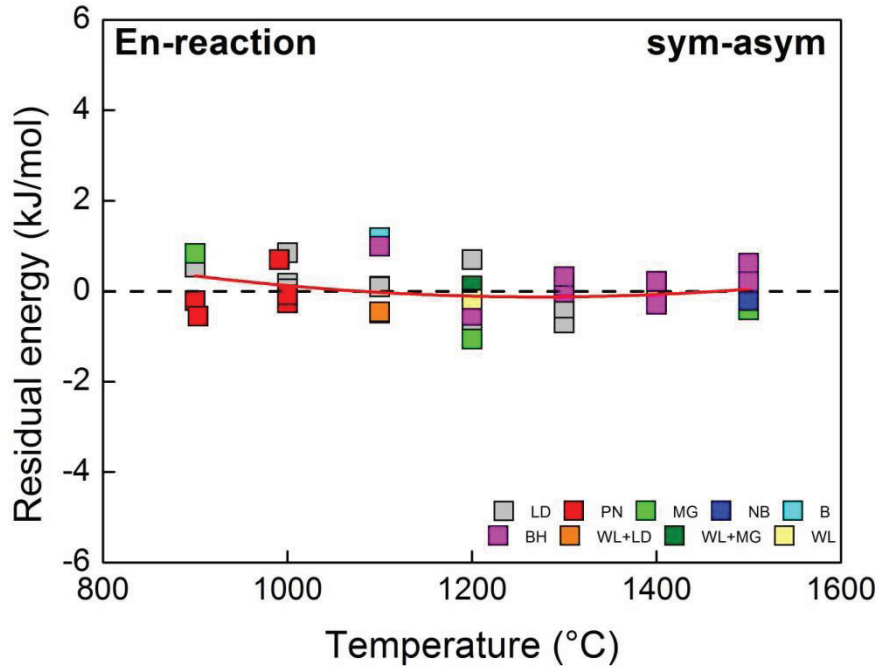


Figure 1.2 18: Energies résiduelles suivant la température, des données expérimentales en système CMS pour les réactions Enstatite et Diopside. La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction polynomiale d'ordre 2. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974).

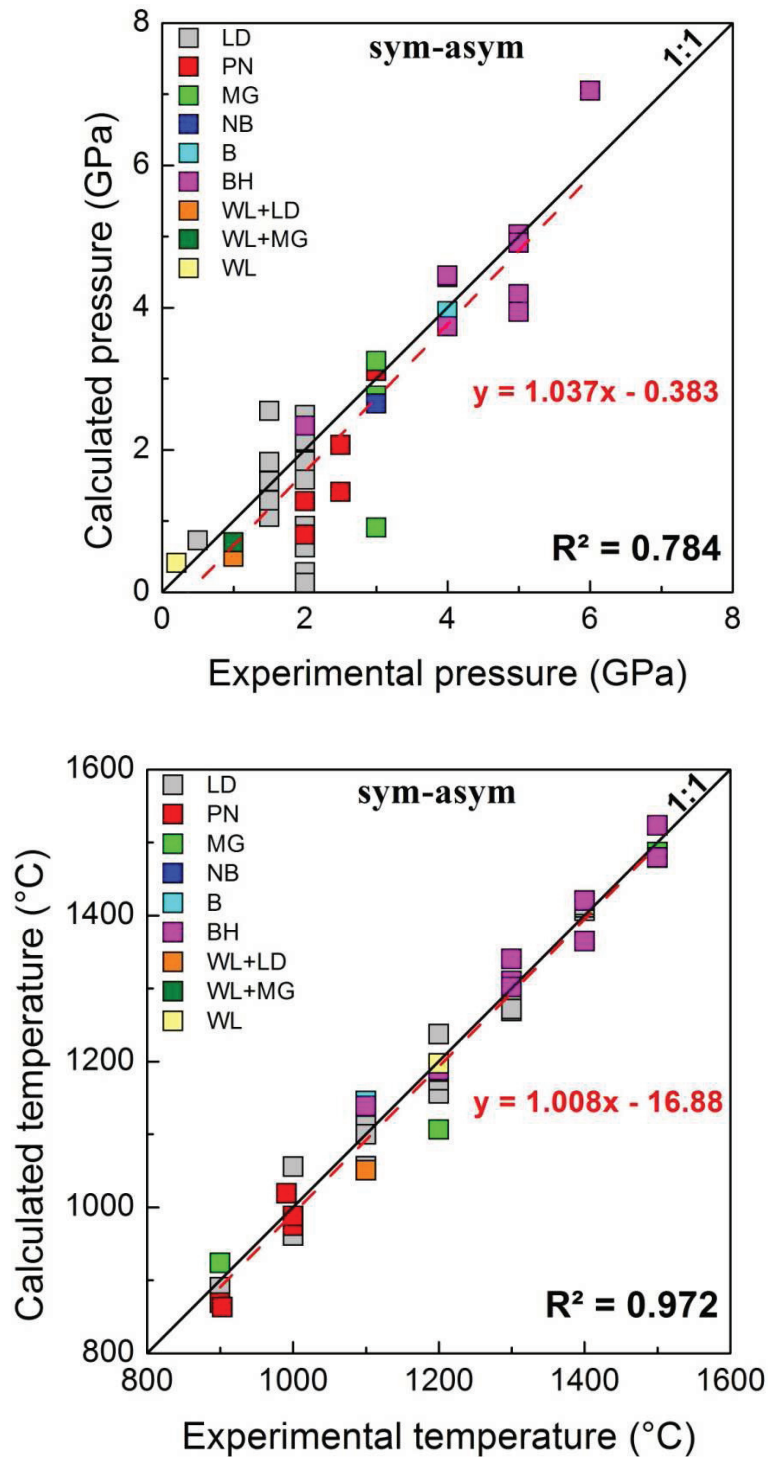


Figure 1.2 19 : Comparaison des conditions P-T expérimentales et de celles obtenues par les équations thermodynamiques du modèle opx (symétrique) - cpx (asymétrique). La ligne rouge caractérise l'ajustement du modèle par une fonction linéaire. Les données sont : B = Brey (1983, comm. pers.); WL = Warner et Luth (1974); LD = Lindsley et Dixon (1976); MG = Mori et Green (1975); PN = Perkins et Newton (1980); BH = Brey et Huth (1984); NB = Nickel et Brey (1984); NW = Nehru et Wyllie (1974).

1.2.5.4-Les modèles de solution opx (asymétrique) – cpx (asymétrique)

Un test final est réalisé en raison des résultats très convaincants que nous avons jusqu'à présent obtenus dans cette étude, afin d'apporter des corrections mineures éventuelles au modèle. Nous avons essayé de retraiter l'ensemble des données afin de déterminer s'il pouvait exister une asymétrie potentielle du paramètre d'excès de l'opx W_S^{opx} , bien qu'il soit *a priori* peu probable qu'à ce stade, nous puissions extraire de tels paramètres d'asymétrie. L'inversion est maintenant basée sur les équations suivantes:

$$\begin{aligned} \Delta U_{En} + \Delta V_{En}P - \Delta S_{En}T = & -RT \ln \left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right) - (X_{Ca}^{cpx})^2 \left[-TW_S^{MgCa,cpx} \right] \\ & - 2.(X_{Ca}^{cpx})^2 . X_{Mg}^{cpx} \left(\left[-TW_S^{CaMg,cpx} \right] - \left[-TW_S^{MgCa,cpx} \right] \right) \\ & + (X_{Ca}^{opx})^2 . \left[-TW_S^{MgCa,opx} \right] \\ & + 2.(X_{Ca}^{opx})^2 . X_{Mg}^{opx} \left(\left[-TW_S^{CaMg,opx} \right] - \left[-TW_S^{MgCa,opx} \right] \right) \end{aligned} \quad (7)$$

et

$$\begin{aligned} \Delta U_{Di} + \Delta V_{Di}P - \Delta S_{Di}T = & -RT \ln \left(\frac{X_{Ca}^{M2,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx}} \right) + (X_{Mg}^{cpx})^2 \left[-TW_S^{CaMg,cpx} \right] \\ & + 2.(X_{Mg}^{cpx})^2 . X_{Ca}^{cpx} \left(\left[-TW_S^{MgCa,cpx} \right] - \left[-TW_S^{CaMg,cpx} \right] \right) \\ & - (X_{Mg}^{opx})^2 \left[-TW_S^{CaMg,opx} \right] \\ & - 2.(X_{Mg}^{opx})^2 . X_{Ca}^{opx} \left(\left[-TW_S^{MgCa,opx} \right] - \left[-TW_S^{CaMg,opx} \right] \right) \end{aligned} \quad (8)$$

Les premiers résultats obtenus montrent qu'il n'y existe pas de stabilité itérative. La variation entre deux itérations est trop importante pour la réaction Diopside, même pour un nombre important d'itérations (10000). Les paramètres ΔU_{Di} , ΔV_{Di} , ΔS_{Di} deviennent instables. Il n'y a donc pas de convergence vers la solution finale.

Ce comportement s'explique aisément. Le système a été forcé par la prise en compte d'une asymétrie qui n'existe pas dans les données et qui concerne les paramètres d'excès de l'opx qui sont eux-mêmes à la limite de détection alors que le cpx contrôle l'une des équations. L'effet est le même que lorsque nous avons essayé de trouver W_U^{cpx} , W_V^{cpx} pour le cpx. Cette instabilité marque clairement qu'il est impossible d'estimer l'asymétrie de l'opx à partir

d'expériences d'équilibre. Il est impossible d'appliquer la méthode utilisée lors des tests précédents. Ce modèle de solution pour l'opx n'est donc pas applicable.

1.2.6-Discussion-Conclusion

L'inversion généralisée utilisée dans cette étude consiste à modéliser l'équilibre entre opx et cpx dans un système simple binaire monosite en résolvant simultanément les équations thermodynamiques représentant les deux réactions de transfert En et Di afin de satisfaire les conditions d'équilibre. Cette inversion permet de déterminer les paramètres thermodynamiques significatifs des équations en fonction de leur indépendance vis-à-vis de la variance introduite en amont dans le programme et d'obtenir ainsi des termes réellement contrôlés par la base de données expérimentales.

Grâce au protocole développé, les valeurs pour les paramètres thermodynamiques sont vraiment optimales et sont les solutions uniques atteintes par l'inversion, sans que l'opérateur ne soit intervenu pour un réajustement empirique de l'ensemble des données. Le modèle mathématique incluant les paramètres significatifs est capable de reproduire au mieux les données expérimentales en accord avec les contraintes cristallographiques choisies et les erreurs sur les valeurs obtenues sont accessibles par les matrices de covariance. Toutefois, ces résultats dépendent surtout de la qualité de la base de données expérimentales. La sélection des données doit être effectuée avec minutie afin de ne pas introduire des données erronées qui provoqueraient l'apparition de biais importants lors de l'inversion.

A cause de la complexité des équations dans l'inversion généralisée des données, les effets relatifs des différents paramètres sont illustrés par une série d'inversions basées sur des équations simplifiées par élimination des termes non significatifs. Cette procédure est très différente de celle utilisée par Bertrand et Mercier (1985) où une approche itérative avait été mise en place.

Ces modèles, et notamment le modèle opx (symétrique) – cpx (asymétrique) a montré le rôle tout à fait prépondérant joué par le cpx dans l'inversion, ce qui a nécessité une détermination d'excellence de ces paramètres d'excès afin de pouvoir identifier de manière précise le paramètre d'excès de l'opx. Les paramètres d'excès W_U, W_V généralement utilisés pour modéliser les données en système CMS pour les pyroxènes (Nickel et Brey, 1984)

apparaissent ici mathématiquement incompatibles avec la base de données, alors que le terme d'excès W_S est contraint par les données ce qui confirme les résultats obtenus par Bertrand et Mercier (1985) qui avaient déjà remarqué une contribution de type entropique.

Après avoir calculé les coefficients de détermination pour chaque modèle afin de justifier la qualité de l'ajustement des données expérimentales, le meilleur modèle obtenu est celui du couple opx (symétrique) – cpx (asymétrique) avec des termes d'excès entropiques.

Les équations finales pour le système CMS sont :

Pour la réaction Enstatite :

$$\begin{aligned} \Delta U_{En} + \Delta V_{En}P - \Delta S_{En}T = & -RT \ln \left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right) - (X_{Ca}^{cpx})^2 \left[-TW_S^{MgCa,cpx} \right] \\ & - 2.(X_{Ca}^{cpx})^2 . X_{Mg}^{cpx} \left(\left[-TW_S^{CaMg,cpx} \right] - \left[-TW_S^{MgCa,cpx} \right] \right) \\ & + (X_{Ca}^{opx})^2 . \left[-TW_S^{opx} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

Soit :

$$33348 + 589P - 16,523T = -RT \ln \left(\frac{X_{Mg}^{M2,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx}} \right) - 11,652T (X_{Ca}^{cpx})^2 - 7,120T (X_{Ca}^{2,cpx}) X_{Mg}^{cpx} + 20,410T (X_{Ca}^{opx})^2 \quad (10)$$

Et pour la réaction Diopside :

$$\begin{aligned} \Delta U_{Di} + \Delta V_{Di}P - \Delta S_{Di}T = & -RT \ln \left(\frac{X_{Ca}^{M2,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx}} \right) + (X_{Mg}^{cpx})^2 \left[-TW_S^{CaMg,cpx} \right] \\ & + 2.(X_{Mg}^{cpx})^2 . X_{Ca}^{cpx} \left(\left[-TW_S^{MgCa,cpx} \right] - \left[-TW_S^{CaMg,cpx} \right] \right) \\ & - (X_{Mg}^{opx})^2 \left[-TW_S^{opx} \right] \end{aligned} \quad (11)$$

$$45458 + 1846P - 29,025T = -RT \ln \left(\frac{X_{Ca}^{M2,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx}} \right) + 8,092T (X_{Mg}^{cpx})^2 - 7,120T (X_{Mg}^{2,cpx})^2 . X_{Ca}^{cpx} - 20,410T (X_{Mg}^{opx})^2 \quad (12)$$

où P est exprimée en GPa, T en °K et où X_{Mg}^{M2} , X_{Ca}^{M2} représentent la fraction d'atomes (en réalité, un terme statistique) dans le site M2 pour les deux phases coexistantes opx et cpx.

Pour tous les modèles de solution utilisés, les paramètres thermodynamiques d'excès sont toujours négatifs comme ceux estimés par le passé par Bertrand et Mercier (1985). Bien que l'expression $W_U + W_V P - W_S T$ pourrait suggérer que tous les paramètres sont positifs, il est clair que si W_U et W_V sont négligeables, W_S doit bien être négatif pour que l'expression de l'énergie d'excès soit positive, condition impliquée par une solution binaire non idéale monosite, donc présentant une lacune de miscibilité.

Le paramètre d'excès de l'opx a pu être extrait des données expérimentales à l'équilibre et l'asymétrie de la solution cpx est confirmée. Les modèles optimaux sont basés sur un couple de solutions opx (symétrique) – cpx (asymétrique), mais avec seulement des paramètres d'excès de nature entropique, conformément aux précédentes études thermodynamiques (Bertrand et Mercier, 1985; Coussaert, 2005). Ces résultats offrent de grandes perspectives pour la thermobarométrie pyroxénique notamment pour le développement de thermobaromètres précis à partir du solvus de l'opx en tant que solution très diluée.

1.3-Le système CMAS

1.3.1-Introduction

Précédemment nous avons vu que pour le système CMS, l'assemblage des deux pyroxènes donne un très bon géothermomètre mais l'application des équations résultantes aux paragenèses naturelles est incertaine, ne serait-ce que par le fait que leurs cpx et opx contiennent également d'importantes quantités d'Al tétraédrique (^{IV}Al) et octaédrique (^{VI}Al).

En effet, en théorie, la configuration des cations dans les sites de la structure des pyroxènes va être affectée par l'ajout d'Al et par conséquent la teneur en Ca dans le site M2, de par sa présence soit en site M2 (effet de solution ternaire), soit en site M1 (effet de solution réciproque). Il existe bien aussi des ions ^{IV}Al en compensation de charge des ^{VI}Al , mais étant structurellement liés pour maintenir une électroneutralité locale, ils ne sauraient avoir d'effets distinguables de ceux des ^{VI}Al .

Par conséquent, la thermobarométrie pyroxénique doit être améliorée en prenant en compte la teneur en Al pour application aux systèmes naturels, et des données expérimentales

complémentaires sur les équilibres cpx-opx dans le système CMAS sont ainsi requises. Considérant que les teneurs en Al entre pyroxènes sont contrôlées par une réaction d'échange, la plupart des auteurs ont travaillé, soit dans le domaine des péridotites à spinelle, soit dans celui des péridotites à grenat, c'est-à-dire en fonction de la phase alumineuse servant naturellement de tampon à une réaction de transfert à l'égard des pyroxènes.

Boyd (1970) étudia le couple cpx-opx à 30 kbar et 1200°C dans le domaine de stabilité des lherzolites à grenat et montra que l'extension du domaine cpx vers le pôle pur MgSiO₃ diminue avec l'augmentation d'Al₂O₃ dans le système. Contrairement aux travaux de Boyd (1970), Fujii (1977) s'intéressa au domaine de stabilité des lherzolites à spinelle pour des pressions de 16 kbar et pour une gamme de température s'étendant entre 1100 et 1375°C. Ils montrent que la largeur de l'écart de composition entre des pyroxènes riches et pauvres en Ca diminue légèrement avec l'augmentation d'Al₂O₃ pour des températures élevées. De plus, en utilisant les données de Lindsley et Dixon (1976), il mit en évidence un enrichissement en Ca pour des pyroxènes saturés en Al contrairement aux pyroxènes sans Al.

Perkins et Newton (1980) réalisa des expériences renversées pour des pressions comprises entre 15 et 40 kbar et des températures comprises entre 900-1100°C. Ils montrent que la présence d'Al dans le système induit un élargissement du solvus opx-cpx par rapport à celui du système CMS et que l'effet est plus marqué pour le cpx. Gasparik (1984) acquit des données dans le domaine des lherzolites à spinelle pour des températures comprises entre 1300 et 1400°C et des pressions de 11-21 kbar, mais il ne fait aucune comparaison avec des données sur des systèmes sans Al. Nickel *et al.* (1985) travaille également dans le domaine des lherzolites à grenat pour des pressions comprises entre 30-50 kbar et des températures entre 1000-1570°C. Il observa que le Ca augmente à basse température dans les cpx comme pour les systèmes sans Al dans les mêmes conditions. A haute température, le Ca diminue dans le cpx dans le système CMAS comme dans le cas du système CMS. Sen (1985) acquit de nouvelles données dans le domaine des lherzolites à spinelle à 10-15 kbar et 900-1200°C. Ces travaux montrent que la présence d'Al₂O₃ diminue la solubilité apparente de MgSiO₃ dans les cpx. Une comparaison avec les données de Lindsley et Dixon (1976) pour les cpx en système CMS montre que la diminution est significative. Dans le faciès à grenat, la solubilité en Al dans les pyroxènes augmente sensiblement aux pressions plus élevées. Ceci a permis d'utiliser la variation significative de la teneur en Al comme un géobaromètre pouvant être combinée à celle de Ca/(Ca+Mg) en tant que géothermomètre (Perkins et Newton, 1980).

Les travaux de Bertrand et Mercier (1985) n'indiquent pas de différences significatives des teneurs en Ca des pyroxènes entre le système CMS et CMAS à partir des données disponibles des assemblages cpx-opx-gt de hautes pressions (Perkins et Newton, 1980; Yamada et Takahashi, 1984). Cependant pour les données du domaine des lherzolites à spinelle (Fujii, 1977; Sen, 1985; Gasparik, 1984), des variations significatives sont observées. Les résultats expérimentaux de Fujii (1977) indiquent une augmentation significative de Ca dans les cpx du système CMAS par rapport au système CMS dans l'ensemble de la gamme des températures. En outre, les résultats de Sen (1985), à 1000 et 1200°C, ne montrent pas de variations de la teneur en Ca entre les systèmes CMS et CMAS, tandis que celles de Gasparik (1984) montrent une diminution significative à 1400°C dans les clinopyroxènes CMAS et aucune variation à 1300°C.

La modélisation proposée par Bertrand et Mercier (1985) n'a pas été suffisamment précise pour quantifier les nouvelles interactions apportées par l'ajout de ce nouvel élément Al. Dans cette étude, nous proposons donc de répéter l'inversion généralisée décrite pour le système CMS pour déterminer l'influence réelle de cet ajout sur la solubilité du Ca et du Mg en site M2 entre opx et cpx. Pour cela, nous avons donc inversé des données renversées du système CMAS extraites de la littérature (Perkins et Newton, 1980; Fuji, 1977; Sen, 1985; Nickel *et al.*, 1985; Yamada et Takahashi, 1984). Celles de Gasparik (1984) sont éliminées car non renversées. La modélisation du système CMAS se base sur les deux équations définies pour le système CMS, sans autres contraintes initiales que les variances *a priori* sur les données. Deux cas seront considérés lors des inversions pour la répartition de Al dans les sites octaédriques des pyroxènes : celui où les cations Al entrent exclusivement en site M1, et celui où 30% Al rentre en site M2 en accord avec les travaux de B.J Wood (Mercier, comm pers.).

1.3.2-Les données expérimentales CMAS

Choix des données expérimentales

La base de données CMAS utilisée comprend les données déjà exploitées par N. Coussaert (2005), mais retraitées afin de corriger quelques erreurs de calculs ou d'appréciation. Cette base initiale a pu être complétée grâce à de nouvelles données CMAS, publiées par Brey *et al.* (2008). Celles-ci se sont vues appliquer la même stratégie que celle adoptée antérieurement, à

savoir que toute donnée mal contrainte expérimentalement (ex : données non renversées) est éliminée. Les données dites «CMS» de Brey *et al.* (2008), mais contenant Al dans les 2 phases sont aussi rejetées comme étant suspectes (non saturation). Deux exceptions ont cependant été faites : l'une pour le jeu de données de Yamada et Takahashi (1984) à 1500°C - 5 GPa pour lequel les valeurs pour l'opx ne sont pas renversées (mais il existe seulement un petit écart de 0.01 en Ca) et l'autre pour le jeu de données de Perkins et Newton (1980) à 900°C – 2.5 GPa, pour lesquelles, bien qu'il s'agisse de données renversées, le recouvrement est très petit avec un écart en Ca(opx) de seulement -5.10^6 . Au final, suivant ces critères, 8 jeux de données ont été rejetés sur les 51 offerts dans la littérature (Tableau 1.3 1).

Tableau 1.3 1 : Valeurs retirées de la base de données initiales CMAS

Auteur	Température (°C)	Pression (GPa)	Remarque
SN85	900	1	Non renversée pour cpx
SN85	900	1.5	Non renversée pour cpx
YT84	1300	5	Non renversée pour cpx et opx
YT84	1200	7.5	Non renversée pour cpx et opx
YT84	1300	7.5	Non renversée pour cpx et opx
YT84	1300	10	Non renversée pour cpx
YT84	1500	7.5	Non renversée pour opx
B08	1300	8	Non renversée pour opx

SN85 : Sen, 1985 ; YT84 : Yamada et Takahashi, 1984 ; B08 : Brey *et al.*, 2008

Notre base de données se compose donc au final des 43 jeux de données reportés dans le Tableau 1.3 2.

Tableau 1.3 2: Base de données expérimentales pour le système CMAS

Nom	P (GPa)	T (°C)	$X_{Ca,exs}^{M2,opx}$	$X_{Ca,diss}^{M2,opx}$	Prob prior	$X_{Al,exs}^{opx}$	$X_{Al,diss}^{opx}$	Prob prior	$X_{Ca,exs}^{M2,cpx}$	$X_{Ca,diss}^{M2,cpx}$	Prob Prior	$X_{Al,exs}^{cpx}$	$X_{Al,diss}^{cpx}$	Prob prior
PN80	1,5	900	0,012	0,016	50	0,061	0,079	75	0,928	0,896	5	0,051	0,073	75
PN80	2	900	0,012	0,018	90	0,035	0,048	75	0,948	0,930	90	0,029	0,035	75
PN80	2,5	900	0,016	0,016	5	0,035	0,023	50	0,947	0,935	90	0,022	0,024	75
PN80	3	900	0,012	0,020	90	0,025	0,019	50	0,951	0,922	90	0,018	0,021	75
PN80	2	1002	0,019	0,027	90	0,075	0,075	50	0,904	0,889	90	0,060	0,055	50
PN80	2,25	1000	0,019	0,023	50	0,060	0,066	75	0,919	0,894	90	0,049	0,050	75
PN80	2,5	999	0,018	0,023	90	0,043	0,049	75	0,925	0,899	90	0,023	0,036	75
PN80	3	1000	0,016	0,024	90	0,039	0,044	75	0,938	0,913	90	0,018	0,032	75
PN80	4	1000	0,008	0,020	90	0,018	0,012	50	0,941	0,923	90	0,011	0,016	75
PN80	2,5	1000	0,017	0,031	90	0,046	0,069	75	0,915	0,860	90	0,024	0,050	75
PN80	3	1101	0,018	0,031	90	0,042	0,049	75	0,889	0,882	90	0,026	0,041	75
PN80	4	1098	0,014	0,018	50	0,020	0,030	75	0,907	0,904	50	0,020	0,017	50
FU77	1,6	1200	0,046	0,058	5	0,130	0,136	75	0,816	0,812	50	0,118	0,134	75
FU77	1,6	1300	0,066	0,082	90	0,172	0,166	50	0,712	0,708	50	0,166	0,184	75
FU77	1,6	1375	0,112	0,124	90	0,172	0,170	50	0,600	0,588	90	0,190	0,186	50
SN85	1	1000	0,024	0,031	90	0,140	0,133	50	0,890	0,872	5	0,144	0,133	50
SN85	1,25	900	0,019	0,036	90	0,071	0,111	75	0,971	0,918	90	0,092	0,119	75
SN85	1,25	1000	0,024	0,066	90	0,119	0,166	75	0,893	0,844	90	0,126	0,113	50
SN85	1,25	1150	0,041	0,066	90	0,140	0,144	75	0,849	0,835	90	0,164	0,149	50
SN85	1,5	1000	0,030	0,042	5	0,082	0,166	75	0,949	0,869	90	0,064	0,139	75
SN85	1,5	1200	0,022	0,065	5	0,141	0,169	75	0,858	0,845	90	0,157	0,166	75
NB85	3	1400	0,050	0,082	90	0,088	0,093	75	0,657	0,615	90	0,096	0,098	75
NB85	3	1300	0,047	0,063	90	0,079	0,075	50	0,766	0,676	90	0,079	0,082	75
NB85	3	1200	0,032	0,052	90	0,058	0,074	75	0,859	0,807	90	0,058	0,061	75
NB85	3	1000	0,014	0,024	90	0,028	0,044	75	0,940	0,914	90	0,019	0,030	75
NB85	4	1400	0,074	0,082	90	0,067	0,069	75	0,668	0,656	90	0,074	0,084	75
NB85	4	1275	0,043	0,053	90	0,042	0,046	75	0,772	0,770	50	0,050	0,044	50
NB85	4	1175	0,018	0,034	90	0,020	0,034	75	0,879	0,853	90	0,022	0,027	75
NB85	5	1570	0,086	0,102	90	0,062	0,074	75	0,484	0,404	90	0,072	0,093	75
NB85	5	1470	0,082	0,100	5	0,054	0,062	75	0,608	0,544	5	0,054	0,077	75
NB85	5	1400	0,052	0,062	90	0,035	0,039	75	0,792	0,732	90	0,031	0,038	75
NB85	5	1300	0,033	0,041	90	0,020	0,027	75	0,849	0,827	90	0,014	0,018	75
NB85	5	1200	0,026	0,040	90	0,018	0,028	75	0,903	0,855	90	0,012	0,025	75
NB85	5	1100	0,019	0,031	90	0,016	0,026	75	0,924	0,892	90	0,010	0,020	75
YT84	5	1500	0,087	0,086	5	0,051	0,074	75	0,650	0,637	5	0,052	0,089	75
YT84	7,5	1400	0,021	0,036	90	0,007	0,023	75	0,829	0,793	90	0,009	0,029	75
YT84	10	1200	0,009	0,012	50	0,004	0,004	50	0,927	0,902	90	0,008	0,020	75
YT84	10	1500	0,008	0,024	90	0,005	0,006	75	0,690	0,676	90	0,015	0,022	75
B08	6	1300	0,029	0,043	90	0,001	0,003	75	0,818	0,782	5	0,001	0,014	75
B08	6	1300	0,033	0,034	15	0,009	0,025	75	0,808	0,612	5	0,023	0,293	75
B08	8	1400	0,021	0,049	90	0,005	0,045	75	0,726	0,707	90	0,019	0,088	75
B08	8	1300	0,016	0,021	90	0,004	0,009	75	0,831	0,822	90	0,018	0,072	75
B08	8	1500	0,042	0,073	90	0,004	0,036	75	0,659	0,581	90	0,030	0,128	75

PN80 : Perkins et Newton, 1980; FU77: Fujii, 1977; SN85: Sen, 1985; NB85: Nickel *et al.*, 1985; YT84: Yamada et Takahashi, 1984; B08: Brey *et al.*, 2008

Choix des probabilités

Le même principe choisi lors du traitement des données CMS pour déterminer les variances associées aux données, est utilisé pour ce nouveau système. Une probabilité est appliquée de sorte que la valeur de l'équilibre est plus ou moins contrainte à être dans l'intervalle de recouvrement. Par défaut, une variance égale à une probabilité de 90% est appliquée à l'ensemble des données cpx et opx. Ces probabilités sont ensuite adaptées suivant différents critères. La première méthode consiste encore à utiliser une méthode graphique à l'aide du logiciel Surfer pour visualiser d'éventuelles données erronées. Pour déterminer les probabilités à affecter à chaque donnée, les teneurs en Ca et en Al pour chacune des deux phases pyroxènes ont été lissées en fonction de la pression et de la température (Figure 1.3 1 et Figure 1.3 2).

L'écart des données individuelles à la surface de régression permet d'identifier les données qui peuvent être en contradiction avec la surface du solvus. Celles-ci sont alors pondérées en fixant une variance appropriée. Pour toute donnée en telle contradiction avec la surface du solvus, une probabilité de 5% est appliquée. La probabilité est aussi ajustée en fonction des fourchettes de recouvrement. Pour des recouvrements compris entre 0.004 et 0.002, une variance avec une probabilité de 50% est préférée, tandis que pour des recouvrements inférieurs à 0.002, une probabilité de 15% est appliquée. Les jeux de données cpx et opx à haute pression (>5 GPa) se voient affecter une probabilité de 15% car nous considérons qu'il existe très peu de contraintes. Un jeu (SN85 à 1.5GPa – 1000°C) présente une probabilité de 75% car il semblerait que la valeur de l'opx soit incorrecte. Enfin, les données expérimentales de Brey *et al.* (2008) reçoivent une probabilité de 90% en témoignage de leur très bonne qualité. En effet, ces données sont associées à une erreur expérimentale sur la donnée considérée contrairement à celles des autres auteurs ; il est ainsi logique de leur accorder un poids plus important, d'autant qu'elles correspondent à des conditions HT-HP pour lesquelles les seules autres données disponibles (Yamada et Takahashi, 1984) seraient une contrainte insuffisante.

Pour les teneurs en Al du cpx et de l'opx, nous avons choisi une probabilité de 75 % qui peut être réduite à 50% en absence de recouvrement.

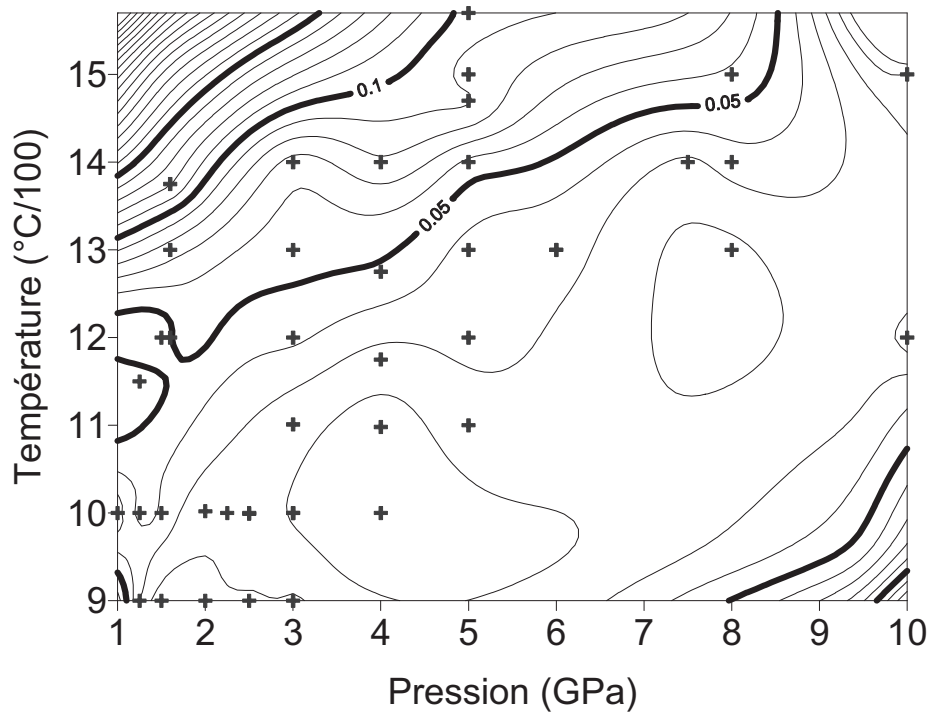


Figure 1.3 1 : Surface P-T-X du Ca de l'opx au solvus, estimée à partir des données expérimentales CMAS par le logiciel Surfer par projection 2D en isoplètes (courbes d'isoconcentration en espace P-T).

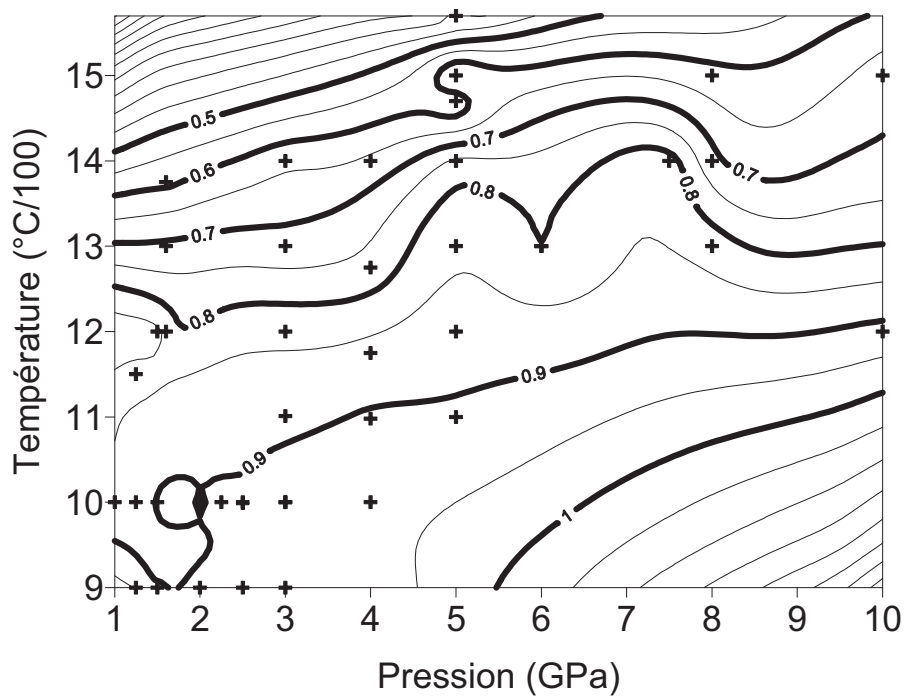


Figure 1.3 2: Surface P-T-X du Ca du cpx au solvus, estimée à partir des données expérimentales CMAS par le logiciel Surfer par projection 2D en isoplètes (courbes d'isoconcentration en espace P-T).

1.3.3-Méthode

L'influence de Al en site M1 sur Ca et Mg en site M2 est modélisée à partir des équations CMS par un modèle de solution réciproque dont la formule pour chaque réaction de transfert est donnée ci-dessous :

$$\Delta G_{CMS}^{En} + X_{Al}^{cpx} (\Delta U_{xs,Al}^{En,cpx} + P.\Delta V_{xs,Al}^{En,cpx} - T.\Delta S_{xs,Al}^{En,cpx}) - X_{Al}^{opx} (\Delta U_{xs,Al}^{En,opx} + P.\Delta V_{xs,Al}^{En,opx} - T.\Delta S_{xs,Al}^{En,opx}) = -RT \ln K_{CMAS}^{En} \quad (1)$$

et

$$\Delta G_{CMS}^{Di} - X_{Al}^{cpx} (\Delta U_{xs,Al}^{Di,cpx} + P.\Delta V_{xs,Al}^{Di,cpx} - T.\Delta S_{xs,Al}^{Di,cpx}) + X_{Al}^{opx} (\Delta U_{xs,Al}^{Di,opx} + P.\Delta V_{xs,Al}^{Di,opx} - T.\Delta S_{xs,Al}^{Di,opx}) = -RT \ln K_{CMAS}^{Di} \quad (2)$$

avec

$$K_{CMAS}^{En} = \frac{X_{Mg}^{M2,cpx} . X_{Mg}^{M1,cpx}}{X_{Mg}^{M2,opx} . X_{Mg}^{M1,opx}} \quad \text{et} \quad K_{CMAS}^{Di} = \frac{X_{Ca}^{M2,opx} . X_{Mg}^{M1,opx}}{X_{Ca}^{M2,cpx} . X_{Mg}^{M1,cpx}} \quad (3)$$

Les énergies d'excès sont introduites sous la forme de l'énergie libre de Gibbs. En outre, une deuxième simulation peut être envisagée si l'on considère qu'une fraction de ^{VI}Al peut rentrer en site M2 dans le rapport de 30% en site M2 et 70% en site M1. Dans ce cas, il convient d'ajouter aux expressions précédentes et pour chaque réaction, un terme de solution ternaire défini par la formule théorique suivante :

$$G_i^{xs} = (X_j)^2 . W_{ij} + (X_k)^2 . W_{ik} + X_j . X_k (W_{ij} + W_{jk} - W_{ki}) \quad (4)$$

où *i, j, k* sont les éléments du site admettant la solution ternaire c'est-à-dire, Ca, Mg, Al du site M2 dans notre cas.

1.3.4-Teneur en Ca en site M2 des systèmes CMS et CMAS

L'introduction d'Al dans le site M1 dans la structure des pyroxènes provoque un changement de comportement du Ca dans le site M2 de ces mêmes pyroxènes (Perkins et Newton, 1980; Dixon et Presnall, 1977; Fuji, 1977). Pour évaluer cet effet, nous pouvons comparer les

teneurs en Ca entre les deux systèmes CMS et CMAS aux teneurs en Al octaédriques pour chaque phase cpx et opx.

Malgré une très forte dispersion, la Figure 1.3 3 semble montrer une petite tendance positive pour les cpx (suivant une droite obligatoirement ancrée à l'origine [0;0]) entre la teneur en Al rentrant dans le site M1 et la différence des teneurs en Ca entre les systèmes CMS et CMAS. Les écarts sont globalement positifs : la teneur en Ca dans le site M2 diminue en fonction de l'augmentation la teneur en Al introduite dans le site M1 dans le système CMAS ce qui est en accord avec les observations de Fujii (1977), Sen (1985) et Gasparik (1984), mais aussi avec la logique d'une réduction de taille simultanée liée à la structure en poutrelles des pyroxènes.

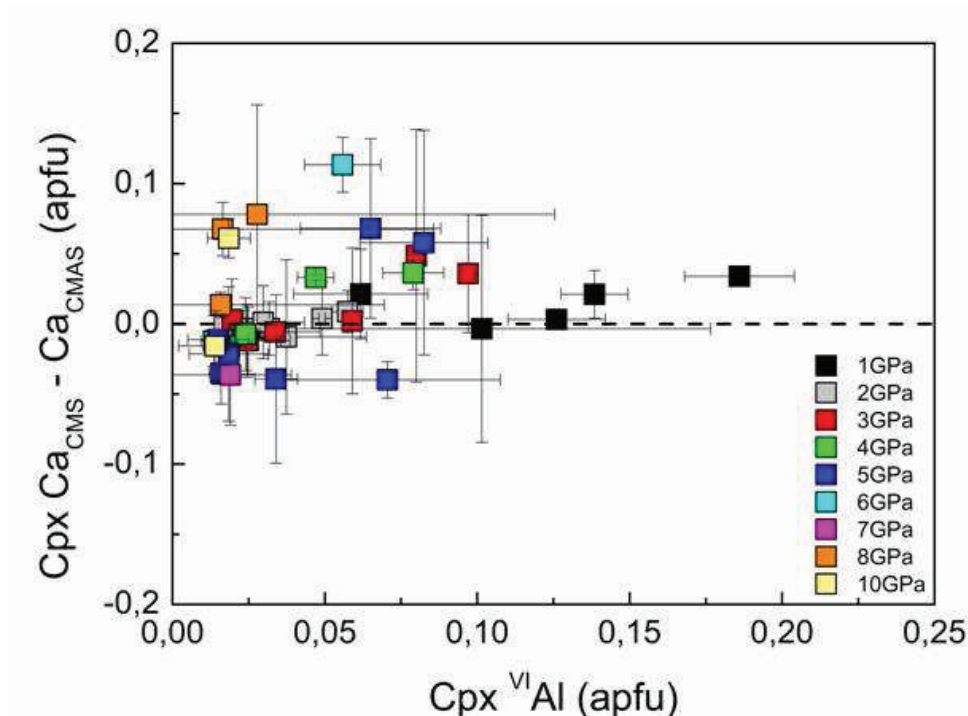


Figure 1.3 3 : Différences des teneurs en Ca entre les clinopyroxènes des expériences CMAS et celles calculées avec le modèle CMS, portées en fonction de la teneur en ^{VI}Al (octaédrique), pour les diverses pressions expérimentales. Les barres d'erreurs représentées correspondent aux fourchettes de recouvrement.

De plus, les écarts semblent être corrélés à la pression. Plus celle-ci est élevée, plus la teneur relative en Ca diminue dans le système CMAS à teneur donnée en Al. La pression accentue la contraction du petit site octaédrique M1 qui définit l'épaisseur des poutrelles lorsque la taille moyenne des atomes diminue et l'effet « serre-joint » entre poutrelles réduit simultanément la taille du site M2, lequel accueille alors plus difficilement Ca au bénéfice de Mg.

Contrairement aux cpx, les opx ne montrent pas de corrélation significative entre les teneurs en ^{VI}Al et les écarts en Ca entre systèmes CMS et CMAS (Figure 1.3 4). Il existe un changement de comportement entre ces deux phases. Plusieurs explications peuvent être émises. La teneur en Ca n'est peut être pas assez contrainte, ou bien tout simplement Al a un comportement différent dans l'opx. En effet, l'opx et cpx se démarquent en termes de structure par la taille de leur site. Les sites M1 et M2 sont plus petits et quasiment de même taille pour les opx facilitant alors l'entrée d'Al en site M2 (Gangly et Ghose, 1979).

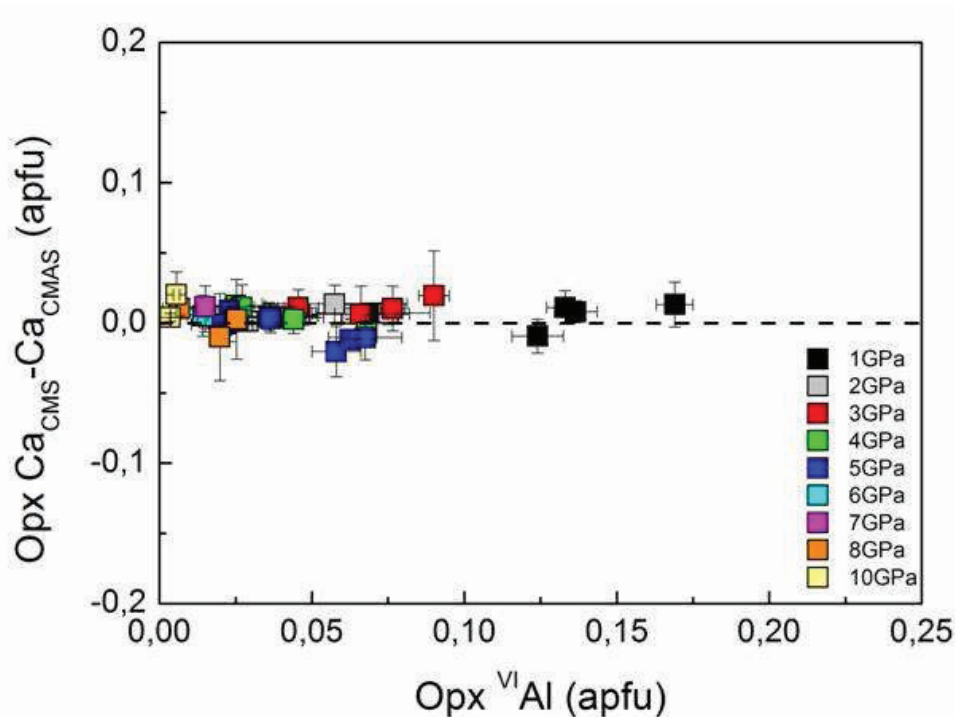


Figure 1.3 4 : Différences des teneurs en Ca dans les orthopyroxènes des données expérimentales CMAS et celles calculées par le modèle CMS suivant la teneur en ^{VI}Al (octaédrique) reportées en fonction des pressions expérimentales. Les barres d'erreurs représentées correspondent aux fourchettes de recouvrements.

Cette différence de comportement entre cpx et opx est aussi observable en calculant les énergies résiduelles des données CMAS obtenues à partir du modèle CMS.

La Figure 1.3 5 montre les énergies résiduelles pour la réaction Enstatite. Il existe pour les cpx, une corrélation positive nette entre la différence des teneurs en Ca entre les deux systèmes CMS et CMAS et les énergies résiduelles des données CMAS, ce qui n'est pas observé pour les opx.

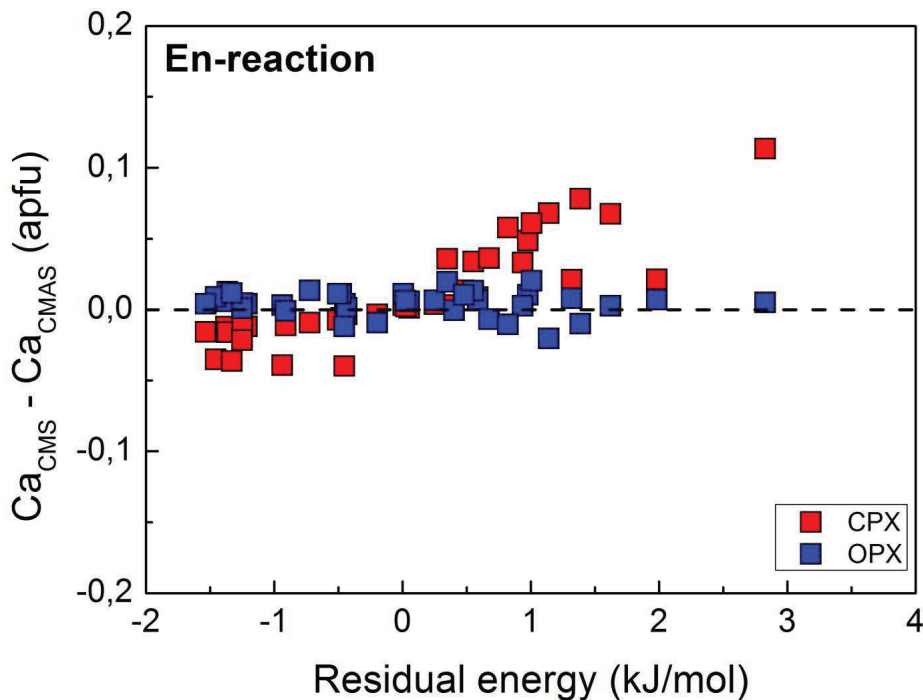


Figure 1.3 5: Différences des teneurs en Ca dans les cpx (rouge) et opx (bleu) des données expérimentales CMAS et celles calculées par le modèle CMS suivant les énergies résiduelles des données CMAS obtenues par les équations CMS pour la réaction de transfert Enstatite.

La Figure 1.3 6 montre les énergies résiduelles pour la réaction Diopside. Contrairement à la réaction Enstatite, aucune relation linéaire n'est observée pour les cpx dont les valeurs sont très dispersés. A l'inverse, les opx montrent une légère relation linéaire négative.

On note alors au travers de ces figures que les relations linéaires marquées correspondent en général à la phase qui joue le rôle majeur dans les réactions de transferts, c'est-à-dire le cpx pour la réaction Enstatite et l'opx pour la réaction Diopside. La tendance est beaucoup plus marquée pour les cpx de la réaction Enstatite ce qui est cohérent avec les observations de Bertrand et Mercier (1985) mais prouve également que la réaction Diopside a un effet certes moindre et ne doit donc pas être négligée lors de la modélisation du système CMAS.

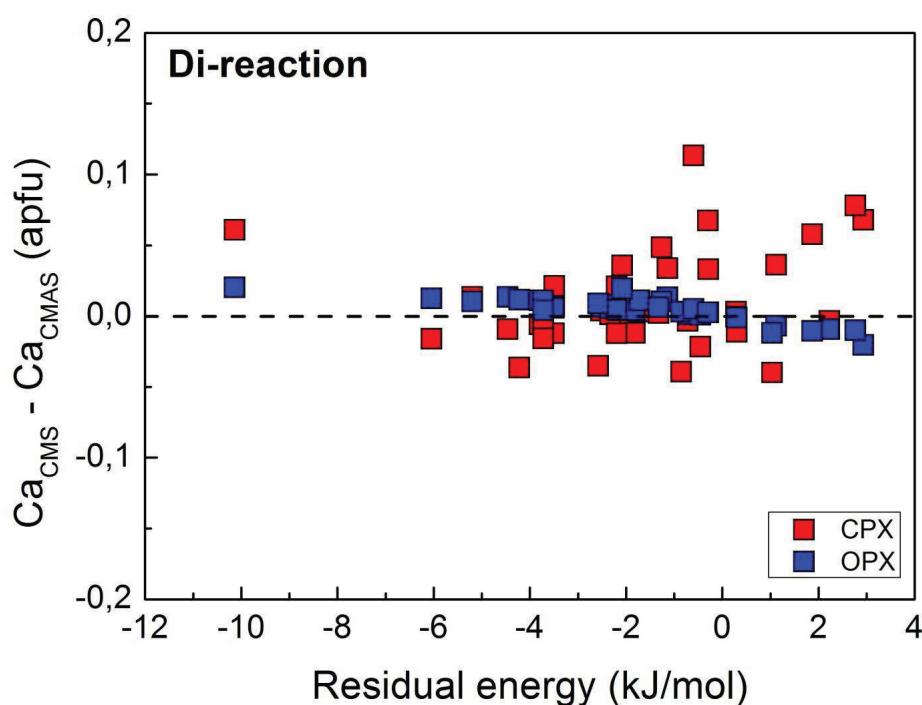


Figure 1.3 6: Différences des teneurs en Ca dans les cpx (rouge) et opx (bleu) des données expérimentales CMAS et celles calculées par le modèle CMS suivant les énergies résiduelles des données CMAS obtenues par les équations CMS pour la réaction de transfert Diopside.

1.3.5-Inversion des données CMAS avec le modèle CMS

Les paramètres thermodynamiques calculés par l'inversion des données expérimentales du système CMAS avec le modèle CMS sont reportés dans le Tableau 1.3 3 en comparaison avec les paramètres CMS.

Il existe des différences très significatives entre les deux systèmes, notamment en ce qui concerne les paramètres d'excès, et en particulier la valeur du terme de l'asymétrie du cpx. La valeur du paramètre $W_S^{CaMg,cpx}$ est bien plus grande pour les données CMAS devenant négatif par rapport à celui obtenu avec les données CMS. En revanche, aucune variation significative ne semble exister pour le terme $W_S^{MgCa,cpx}$. Inversement, le terme de symétrie de l'opx W_S^{opx} subit une diminution de 17,5% entre les deux systèmes, ce qui est cohérent avec les précédentes observations sur les énergies résiduelles. Un écart de 10 à 50 % est enfin observé

pour les paramètres ΔU , ΔV et ΔS des deux réactions de transferts Enstatite et Diopside lors l'inversion des données CMS et celles des données CMAS.

Tableau 1.3 3 : Valeurs des paramètres thermodynamiques calculés par les inversions pour le système CMS en utilisant les données expérimentales des systèmes CMS et CMAS.

		ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	$W_S^{MgCa,cpx}$	$W_S^{CaMg,cpx}$	W_S^{opx}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}
Données CMS	Paramètre	33348	589	16,523	-11,652	-8,092	-20,410	45458	1846	29,025
	Variance	3401800	1216	1,860	0,238	1,623	8,479	4397800	14818	1,448
Données CMAS	Paramètre	22989	394	7,611	-13,371	1,986	-16,824	46712	2079	26,650
	Variance	650836	150	0,337	0,049	0,360	3,358	953448	5373	0,784

Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_S = J/K$

Ces résultats montrent que la solubilité mutuelle des deux pyroxènes dans le système CMAS ne peut pas être décrite par le modèle CMS établi antérieurement, ce qui implique qu'il existe un effet réel de Al sur le partage Ca et de Mg dans le site M2 des deux pyroxènes.

Il est alors possible de déterminer les paramètres contrôlant cet effet en observant le comportement des énergies résiduelles en fonction des paramètres intensifs. La Figure 1.3 7 représente la réaction de transfert Enstatite. Les énergies résiduelles pour les données CMAS se situent entre -3 et 1.5 kJ/mol dans une gamme similaire à celles des données CMS pour lesquelles les énergies résiduelles sont comprises entre -1 et 1.2 kJ/mol.

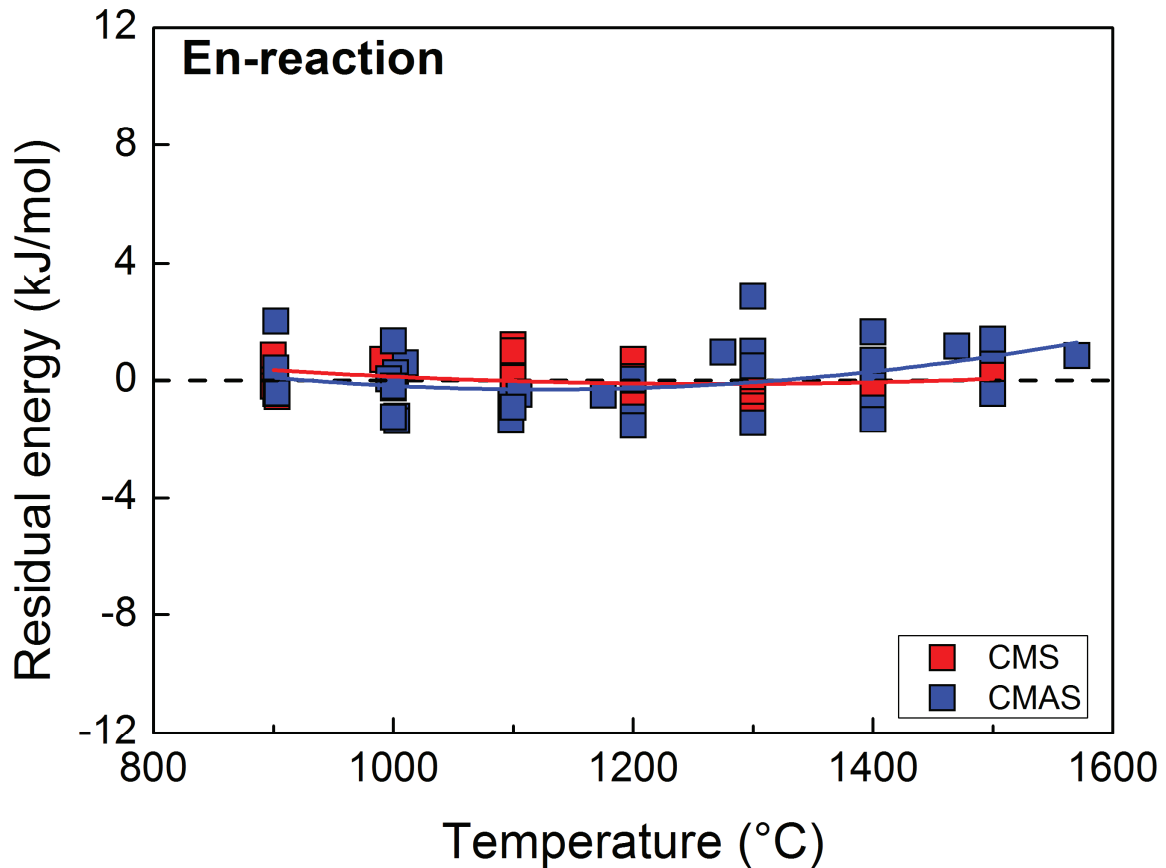


Figure 1.3 7 : Energies résiduelles des données CMAS et CMS calculées à partir des équations CMS, en fonction de la température pour la réaction de transfert Enstatite.

La Figure 1.3 8 représente la réaction de transfert Diopside. Les énergies résiduelles des données CMAS se situent entre -10 et 3 kJ/mol alors que celles des données CMS sont dans une gamme plus restreinte comprise entre -1.2 et 2 kJ/mol. L'un des couples de données de Yamada et Takahashi (1984) définit un point supplémentaire non représenté ici (-10 kJ/mol à 1500°C et 10 GPa).

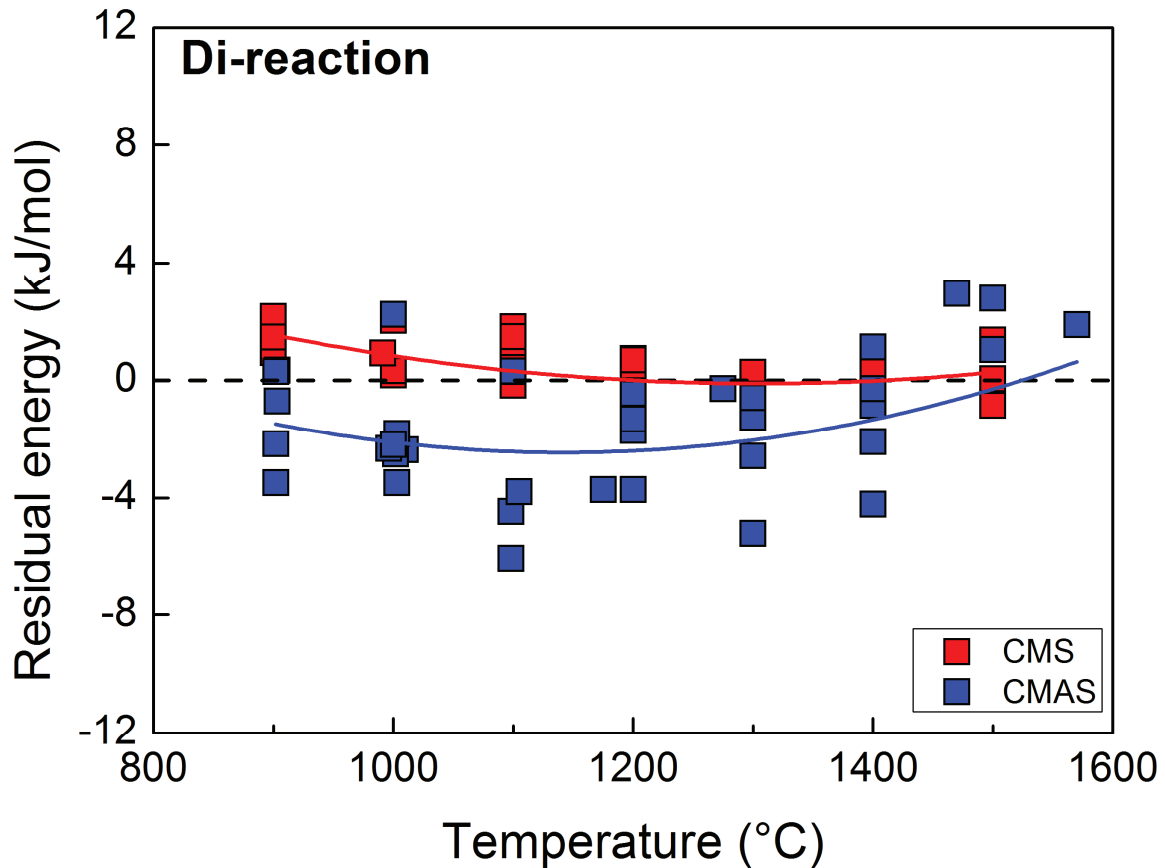


Figure 1.3 8: Energies résiduelles des données CMAS et CMS calculées à partir des équations CMS, en fonction de la température pour la réaction de transfert Diopside.

Contrairement à la réaction de transfert Enstatite qui montrait des gammes d'énergies résiduelles assez semblables tant pour les données CMS que pour celles du système CMAS (en extension et en valeurs), on note ici une gamme de valeur d'énergies résiduelles plus étendue lorsque l'on applique les équations CMS aux données CMAS. Ceci peut être lié à l'erreur analytique relative plus élevée pour Ca dans l'opx, alors que cette phase contrôle principalement la réaction Diopside (cf. Figure 1.3 6), mais les valeurs elles-mêmes sont significativement différentes, pratiquement sans recouvrement sauf aux plus hautes températures ce qui implique un rôle réel de Al sur le partage du Ca et Mg dans les cpx et opx, comme l'avait déjà suggéré Coussaert (2005), mais ici démontré en utilisant les nouvelles équations CMS répondant à une autre stratégie numérique plus robuste.

1.3.6-Modélisation avec Al exclusivement en site M1

Cette première inversion consiste à modéliser Al présent dans le site M1 dans le cpx et l'opx, par un modèle simple de solution réciproque. Les premiers tests effectués sur les paramètres montrent que seuls les termes d'énergie d'excès liés à la température sont significatifs. Les autres termes dépendent des valeurs initiales de la variance *a priori* introduite dans le programme d'inversion. Les résultats de l'inversion sont reportés dans le Tableau 1.3 4.

Tableau 1.3 4: Paramètres et variances calculés par l'inversion des données CMAS

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	$W_S^{MgCa,cpx}$	$W_S^{CaMg,cpx}$	W_S^{opx}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}	$\Delta S_{xs,Al}^{En,cpx}$	$\Delta S_{xs,Al}^{Di,opx}$
Paramètre	27519	501	12,553	-13,344	-5,808	-16,742	47322	2068	27,133	3,024	-5,234
Variance	2282403	706	1,203	0,172	1,085	4,598	1632705	7608	1,087	0,512	4,329

Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_S = J/K$

Pour évaluer la correction apportée par l'inversion sur les données CMAS, nous nous sommes de nouveau intéressés aux énergies résiduelles pour chaque réaction de transfert, en fonction de la température des données expérimentales. Pour la réaction de transfert du constituant Enstatite (Figure 1.3 9), ces énergies résiduelles se situent dans une gamme assez étroite comprise entre -1.3 et 1.7 kJ/mol. Les nouvelles équations apportent une légère amélioration.

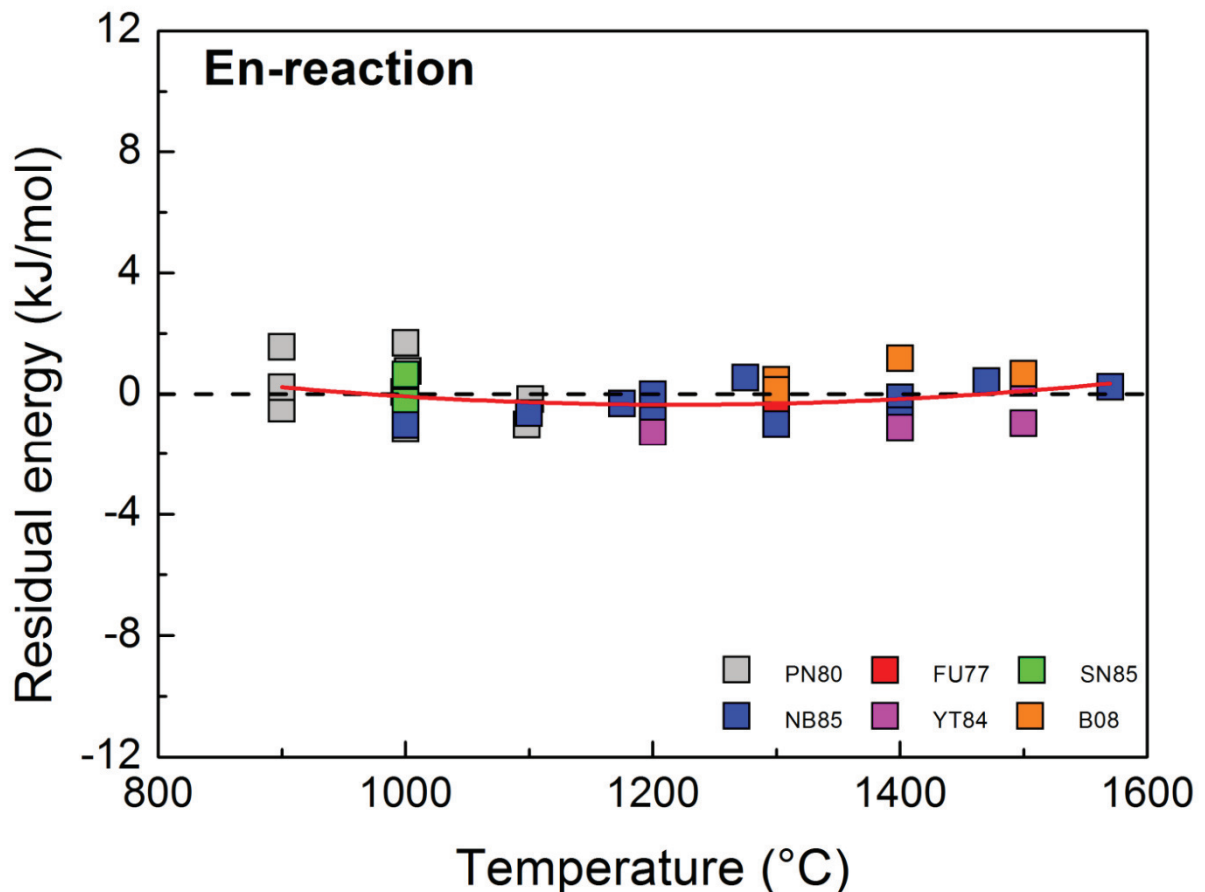


Figure 1.3 9: Energies résiduelles calculées pour les données expérimentales CMAS, en fonction de la température pour la réaction de transfert Enstatite. Les données sont : PN80 = Perkins et Newton (1980); FU77 = Fujii (1977); SN85= Sen (1985) ; NB85 = Nickel *et al.* (1985); YT84 = Yamada et Takahashi (1984). B08 = Brey *et al.* (2008).

Pour la réaction de transfert du constituant Diopside (Figure 1.3 10), les énergies résiduelles sont toujours comprises dans une gamme plus grande que pour la réaction Enstatite, mais avec des valeurs comprises entre -9.3 kJ/mol et 3.8 kJ/mol, apportant ainsi une amélioration certaine pour les données aux températures inférieures à 1400°C.

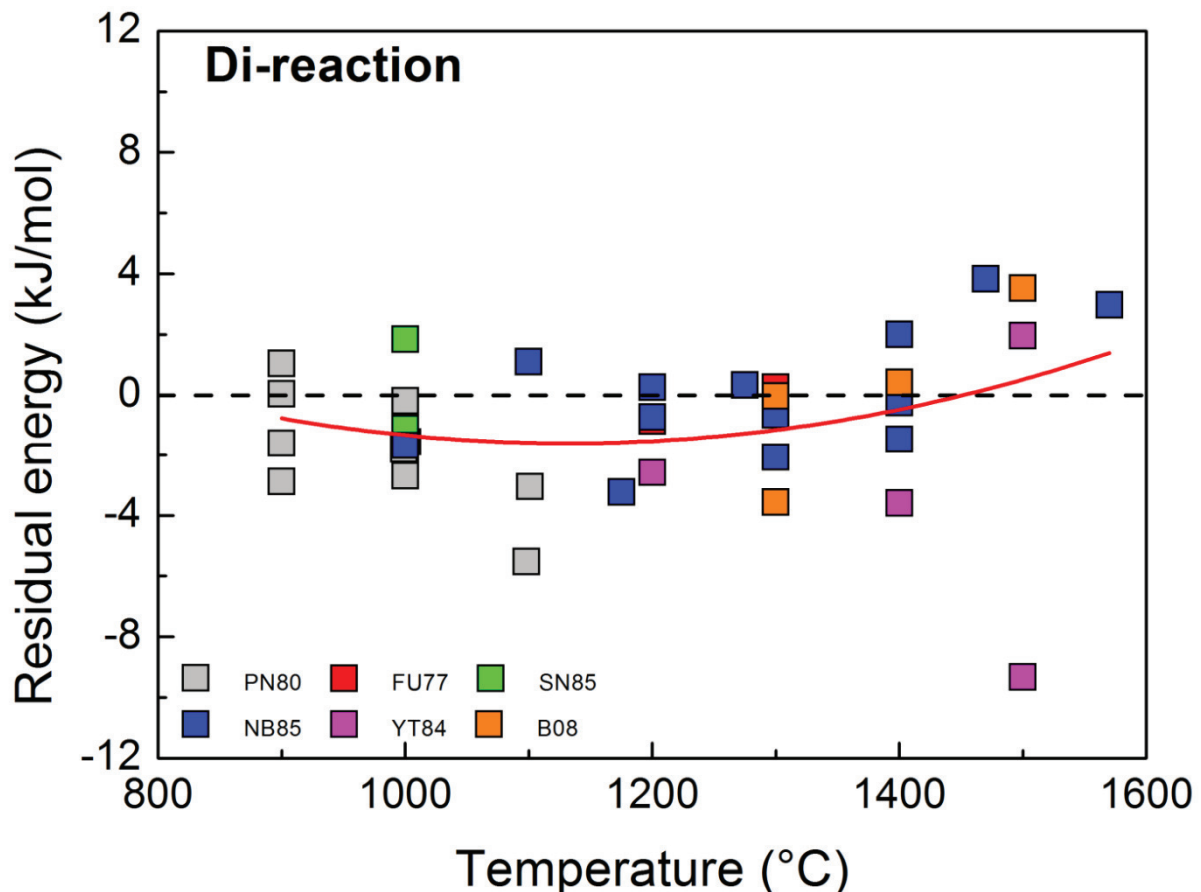


Figure 1.3 10: Energies résiduelles calculées pour les données expérimentales CMAS suivant la température pour la réaction de transfert Diopside. Les données sont : PN80 = Perkins et Newton (1980); FU77 = Fujii (1977); SN85= Sen (1985) ; NB85 = Nickel *et al.* (1985); YT84 = Yamada et Takahashi (1984). B08 = Brey *et al.* (2008).

La Figure 1.3 11 permet d'apprécier l'ajustement du modèle lors de la simulation des pressions et températures d'équilibre pour les données CMAS. Par rapport au modèle établi pour le système CMS, les coefficients de détermination ($r^2=0.443$ pour la pression et $r^2=0.861$ pour la température) sont moins bons, mais une dégradation progressive de qualité est inévitable au fur et à mesure de la complexification du système traité, d'autant que les bases de données sont de plus en plus réduites et/ou hétéroclites. La pression est beaucoup plus affectée ce qui est cohérent avec les résultats des énergies résiduelles de la réaction Diopside. Il semble donc qu'il existe un effet non négligeable de l'Al sur le Ca dans la phase majeure contrôlant cette réaction, l'opx, mais la correction apportée au travers de ces nouvelles équations ne conduit pas à une amélioration certaine par rapport à l'application des équations CMS.

Ceci est moins évident pour le cpx. L'effet de Al sur Ca dans le cpx apparaît limité. En effet, la correction apportée dans les équations pour le cpx améliore légèrement l'ajustement à la réaction de transfert Enstatite avec des écarts en énergies plus restreints voir meilleurs que ceux estimés par les équations CMS ; ceci permet d'estimer correctement les températures d'équilibre.

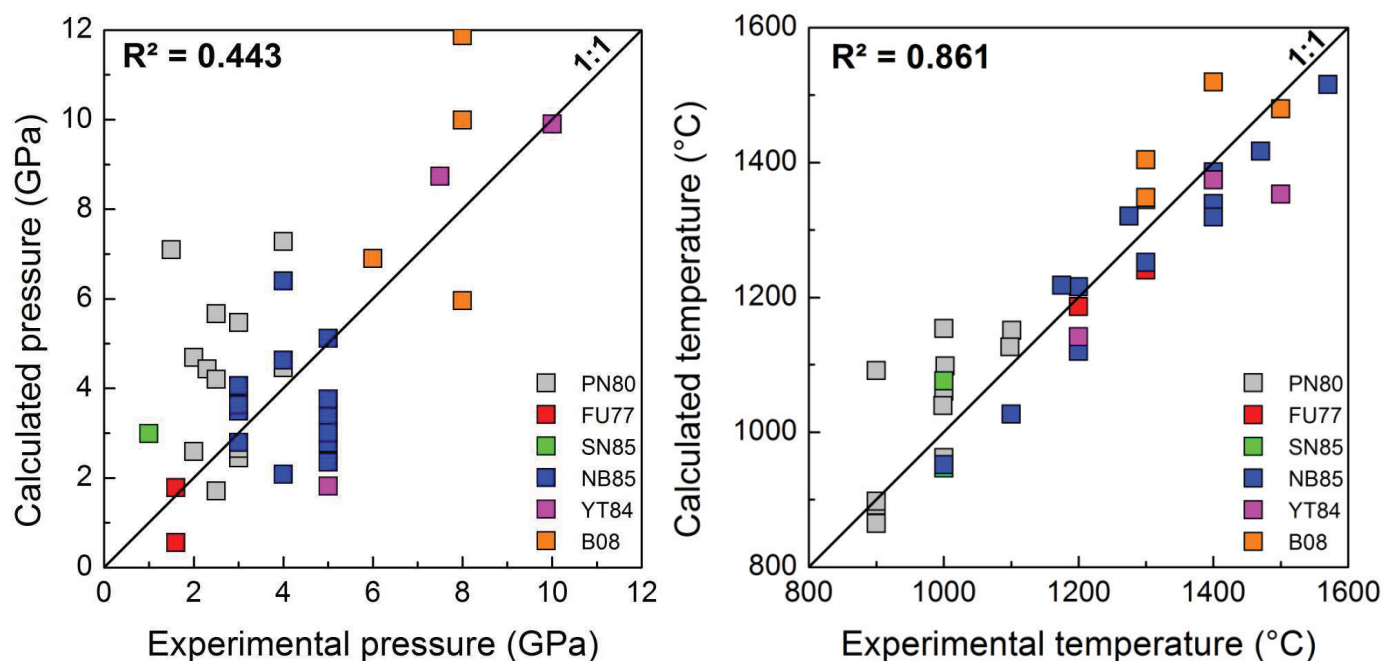


Figure 1.3 11: Comparaison des conditions P-T expérimentales et de celles obtenues par application des équations du modèle de solution réciproque pour le système CMAS. Les données sont : PN80 = Perkins et Newton (1980); FU77 = Fujii (1977); SN85= Sen (1985) ; NB85 = Nickel *et al.* (1985); YT84 = Yamada et Takahashi (1984). B08 = Brey *et al.* (2008).

En d'autres termes, ces nouvelles équations pour le système CMAS apportent des corrections de l'effet de l'Al principalement sur le cpx malgré un effet très limité sur la réaction de transfert Enstatite. Pour l'opx, les corrections ne sont pas suffisantes mais l'utilisation simultanée des deux réactions de transfert permet tout de même d'améliorer la précision sur la réaction de transfert Diopside et justifie ce travail.

Toutefois, un second modèle CMAS reste à envisager. Lors du développement des nouvelles équations thermodynamiques pour le système CMAS, nous allons maintenant tenir compte d'une entrée de 30% de ^{VI}Al dans le site M2, ce que nous modéliserons par un modèle de

solution ternaire. Ceci est très novateur, personne n'ayant jusqu'à présent tenté d'identifier l'impact de cet Al, alors que cette approche pourrait fournir des corrections adéquates sur la phase opx et donc améliorer la précision sur la réaction de transfert Diopside.

1.3.7-Modélisation avec Al en site M1 et site M2.

Les résultats des inversions sont présentés dans le Tableau 1.3 5 ci-dessous.

Tableau 1.3 5: Paramètres et variances calculés par l'inversion des données CMAS. Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_S = J/K$.

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	$W_S^{MgCa, cpx}$	$W_S^{CaMg, cpx}$	W_S^{opx}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}
Paramètre	27520	505	12,579	-13,353	-5,897	-16,959	47110	2062	27,175
Variance	2297909	726	1,211	0,173	1,091	4,568	1617436	7598	1,081

	$\Delta S_{xs,Al}^{En,cpx}$	$\Delta S_{xs,Al}^{Di,opx}$	$W_S^{MgAl_{M2}, opx}$	$W_S^{CaAl_{M2}, opx}$
Paramètre	7,872	2,088	6,549	2,608
Variance	1,322	1,022	2,088	1,147

Après divers tests, les premiers résultats montrent que seuls les paramètres d'excès $\Delta S_{xs,Al}^{En,cpx}$ et $\Delta S_{xs,Al}^{Di,opx}$ corrigeant l'effet de Al en site M1 sont significatifs. En ce qui concerne l'Al en site M2, une correction est apportée uniquement pour la phase opx et par les paramètres d'excès $W_S^{MgAl_{M2}, opx}$ et $W_S^{CaAl_{M2}, opx}$. Pour évaluer la qualité de ces nouvelles équations thermodynamiques, nous comparons les énergies résiduelles calculées à partir du nouveau modèle prenant en considération l'Al en site M1 à celles obtenues avec 100% ^{VI}Al en M1.

Pour la réaction de transfert du constituant Enstatite (Figure 1.3 12), les énergies résiduelles se situent entre -1.2 et 1.7 kJ/mol, très proches de celles estimées lors de la première simulation.

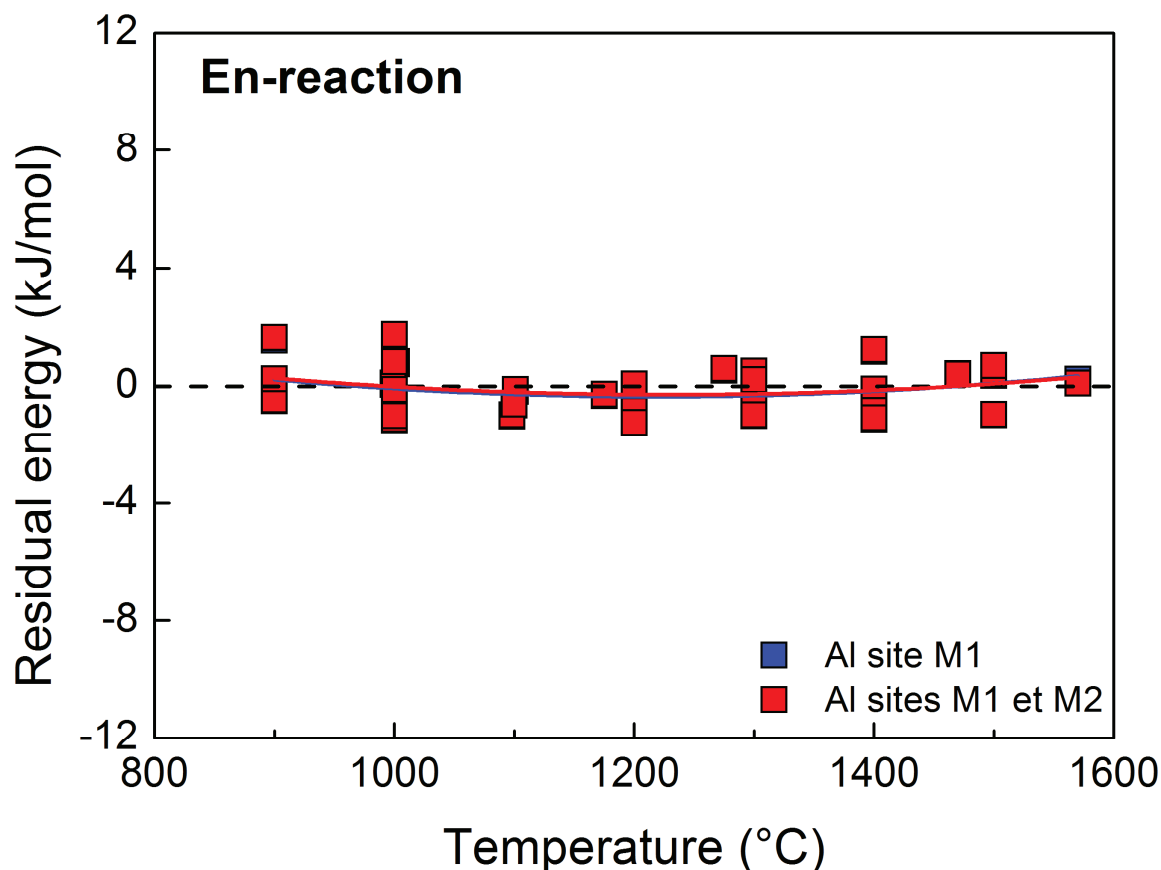


Figure 1.3 12: Energies résiduelles pour les données expérimentales CMAS, en fonction de la température pour 1) un modèle de solution réciproque (100% ^{VI}Al en site M1 ; carrés bleus, le plus souvent masqués) et 2) un modèle de solution réciproque combiné à un modèle de solution ternaire (70% ^{VI}Al en sites M1 et 30% en M2 ; carrés rouges) pour la réaction de transfert Enstatite.

Pour la réaction de transfert du constituant Diopside (Figure 1.3 13), les énergies résiduelles sont comprises entre -9.3 et 3.3 kJ/mol. Ces résidus sont quasiment équivalents à ceux obtenus avec le premier modèle. Par contre, l'ajout des nouveaux paramètres d'excès apporte une petite amélioration aux températures extrêmes supérieures à 1400°C.

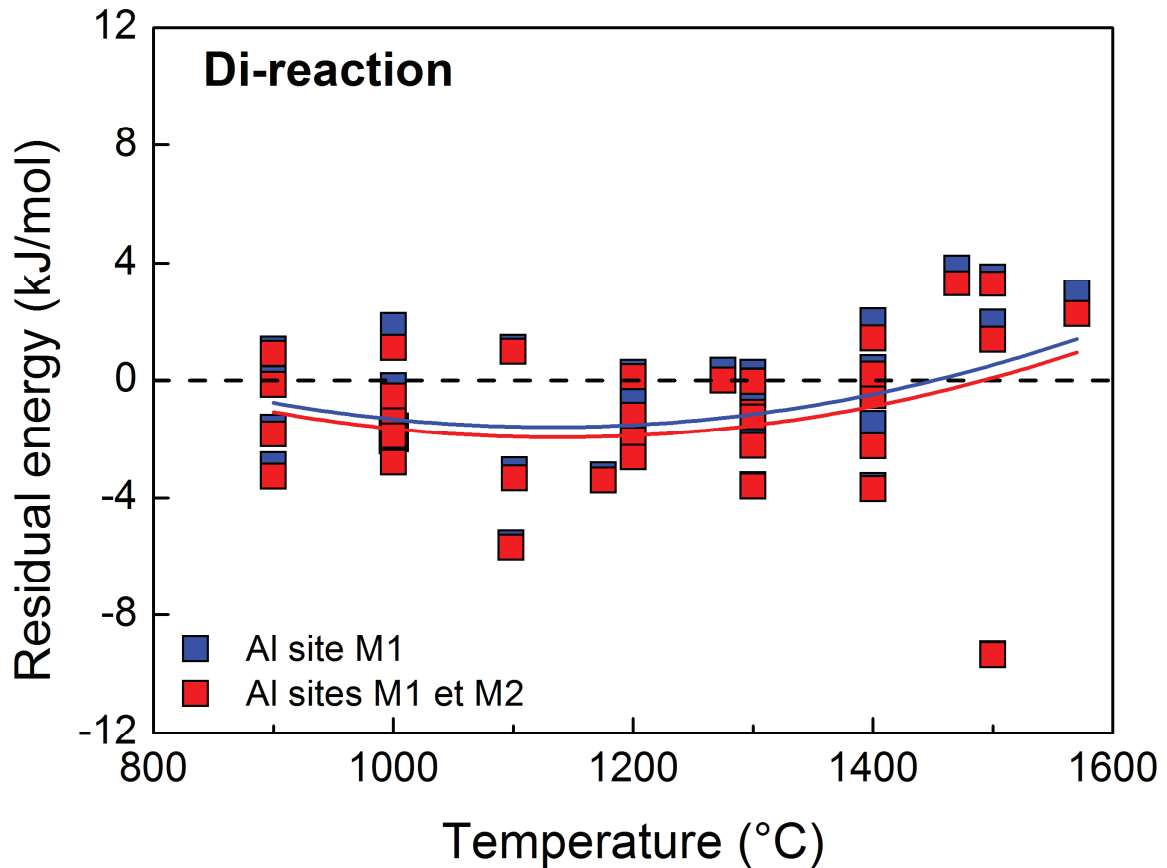


Figure 1.3 13: Energies résiduelles pour les données expérimentales CMAS, en fonction de la température pour 1) un modèle de solution réciproque (100% ^{VI}Al en site M1 ; carrés bleus, le plus souvent masqués) et 2) un modèle de solution réciproque combiné à un modèle de solution ternaire (70% ^{VI}Al en sites M1 et 30% en M2 ; carrés rouges) pour la réaction de transfert Diopside.

Les corrections apportées ici ne contribuent donc pas à améliorer sensiblement la modélisation de la réaction Enstatite. Ce constat est confirmé par la Figure 1.3 14 : l'estimation des températures par ces dernières équations thermodynamiques n'apporte aucun changement significatif. Il n'y a pas, non plus, d'amélioration sensible pour la réaction Diopside, comme en témoigne la simulation des pressions. Sur la base de ce constat, nous pourrions simplifier les futures modélisations thermodynamiques suivant un modèle fictif considérant que tout ^{VI}Al est localisé dans les sites M1.

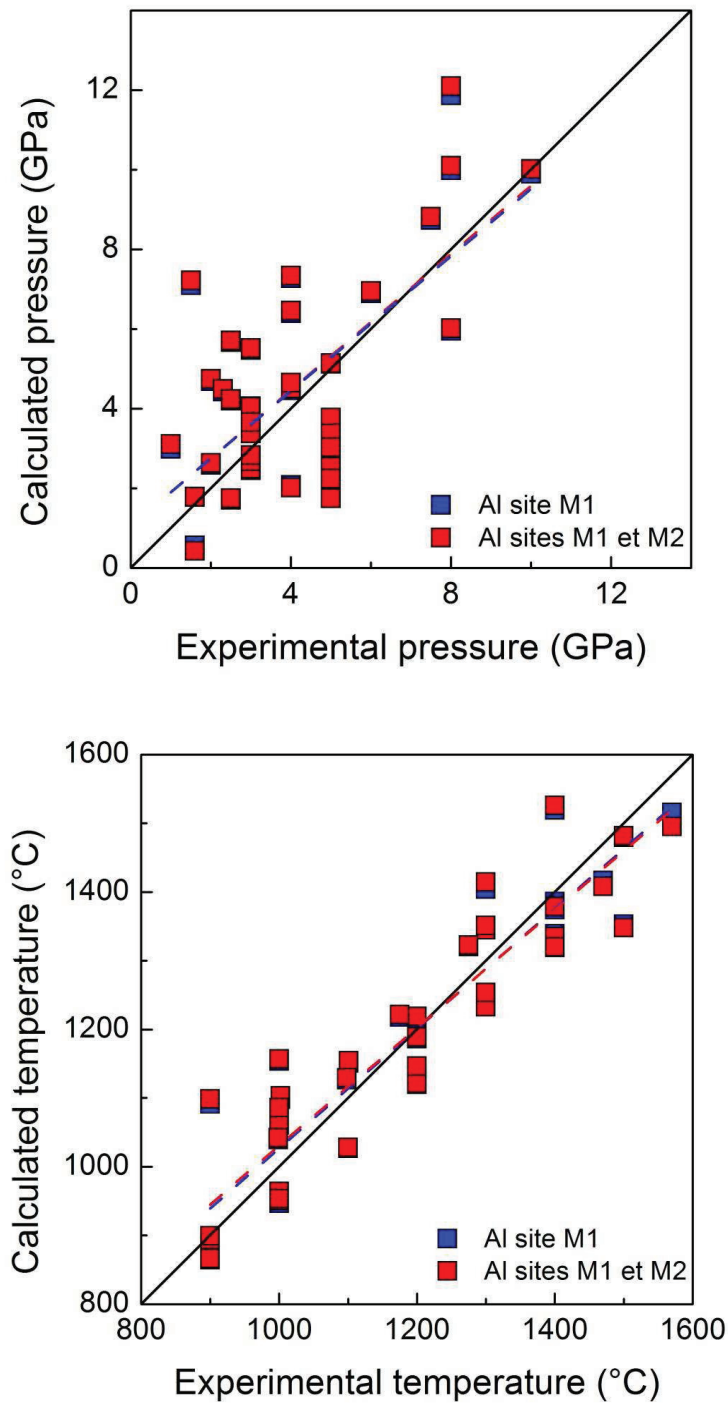


Figure 1.3 14: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles obtenues par les équations thermodynamiques établies à partir des données CMAS, 1) pour un modèle de solution réciproque seul ; et 2) pour un modèle de solution réciproque couplé à un modèle de solution ternaire

1.3.9- Synthèse

Au travers de ces évaluations des données CMAS, nous avons pu identifier le rôle important de l'Al sur la solubilité du Ca du site M2 dans les cpx et opx. Cependant Al n'a pas le même comportement dans ces deux phases à cause de la géométrie de leurs sites cristallographiques M1 et M2 respectifs. Ainsi, lors de l'inversion simultanée des deux réactions de transfert, la correction apportée pour la réaction Diopside est moins importante que la réaction Enstatite, au vu des seules énergies résiduelles. Les termes d'excès introduits permettent de corriger significativement l'effet de Al mis en évidence par application des équations CMS aux données CMAS, mais la prise en compte d'une solution ternaire Al-Ca-Mg en site M2 n'est pas justifiée par les données ; pour l'opx, notamment, celle-ci n'apporte pas d'amélioration globale sur la réaction Diopside.

1.4-Le système NaCMAS

1.4.1-Introduction

Contrairement aux systèmes CMS et CMAS, l'étude du système NaCMAS permet *a priori* une première approximation significative du système naturel. L'importance de cet élément est sans commune mesure avec sa concentration dans le manteau. En effet, de par sa taille proche de celle de Ca, et seul élément majeur ayant cette caractéristique, il joue un rôle significatif au sein des structures pyroxènes. D'autre part, sa charge 1+ ne serait pas compatible avec la stœchiométrie de ces minéraux s'il n'y avait possibilité de compensation par des cations trivalents (Al, Cr, voire Fe) disponibles en quantités suffisantes dans le système et acceptables en termes de taille, par la structure des pyroxènes. La présence de Na modifie donc directement les teneurs effectives en Al par rapport à la saturation à l'équilibre en système CMAS, ce qui affecte doublement la structure cristalline et conduit à de multiples interactions potentiellement significatives sur le plan thermodynamique.

En absence de phase tampon d'une réaction de transfert pour les péridotites (à l'exception du rare faciès superficiel à feldspath), la teneur en Na du cpx reflète la composition chimique du système et la quantité trace présente dans les opx des péridotites est fixée par la réaction d'échange entre ces phases. Le Na étant un gros cation rentre exclusivement dans le site M2

des pyroxènes et l'introduction de cet élément a un effet critique logique sur la solubilité effective de Ca dans le site M2 (Mercier et Carter, 1975). En effet, les conditions de stabilité du réseau impliquent un ordre de grandeur du nombre de sites M2 disponibles pour de gros cations de type Ca et la substitution Mg→Ca sera d'autant moins possible que la teneur en Na (fixée par le système) sera élevée (Mercier et Bertrand, 1984). En absence de correction appropriée, l'application du thermomètre CMS conduit à des erreurs importantes dans l'estimation des températures. Dans certains cas, les températures fictives ainsi estimées sont quasiment contrôlées par la composition du système, ce qui a, par exemple, conduit à la construction des « fameux » géothermes inversés (« kinked geotherms » ou géothermes en genou ; Boyd, 1970) lesquels ne sont que des artefacts.

Du fait de la complexité de système NaCMAS qui est une solution solide quinaire impliquant les constituants Diopside (Di—CaMgSi₂O₆), Enstatite (En—Mg₂Si₂O₆), Jadéite (Jd—NaAlSi₂O₆), Ca-Tschermak (CaTs—CaAl₂SiO₆) et Mg-Tschermak (MgTs—MgAl₂SiO₆), très peu d'études se sont intéressées à modéliser l'effet du Na sur la solubilité du Ca dans le site M2. Bertrand et Mercier (1985) ont essayé de corriger les interactions de cet élément par des équations thermodynamiques dans la réaction de transfert Enstatite. Plus récemment Coussaert (2005) tenta de rajouter le Na en utilisant leurs équations thermodynamiques CMAS pour les deux réactions de transfert Enstatite et Diopside. Cependant, Bertrand et Mercier (1985) avaient finalement opté pour une correction théorique par un modèle simple d'occupation de sites en considérant que le Na qui entre dans le site M2 anticipe (« preempt » en anglais) le partage entre Ca et Mg dans le sens où la teneur en Na du cpx est fixée par le système. Cette correction fut reprise ensuite par Brey et Köhler (1990) et Nimis *et al.* (2000) pour développer leurs thermomètres.

Cette correction par valeur de Ca fictif (dénommé Ca*) a été également justifiée par diverses simulations (Mercier, comm. pers.) réalisées à partir de la base de données de Walter et Presnall (1994) acquise dans le cadre d'une étude sur la fusion de péridotites. Ces simulations ont confirmé ce comportement « d'anticipation » de Na aux dépens de celui, peut-être plus intuitif, d'une contrainte purement liée à la taille des éléments (c'est alors la somme Na+Ca qui se substituerait en première approximation à la teneur en Ca des modèles CMS/CMAS). Ceci peut s'expliquer par la réalité d'un composant Jadéite 'Jd' indissociable et l'interaction de fait avec le site M1. Toutefois, des termes de correction *ad hoc* supplémentaires se révèlent

quand même nécessaires, ce qui justifie de reconsidérer une approche thermodynamique globale à partir des concentrations réelles.

1.4.2-Les données expérimentales

Les données expérimentales disponibles dans la littérature pour le système NaCMAS sont actuellement très limitées. Il n'existe que deux bases de données : celle de Walter et Presnall (1994) qui est la plus fournie, mais acquise exclusivement au solidus, et celle de Liu *et al.* (2006) dont deux jeux de données supplémentaires ont pu être extraits. Les données expérimentales de Walter et Presnall (1994) correspondent essentiellement au faciès à spinelle et au faciès à plagioclase. Cette notion de faciès est ici fondamentale puisque les phases dites « alumineuses » constituent les tampons de réactions de transfert de Al (comme pour le système CMAS), mais avec un comportement distinct du plagioclase qui associe Na. Parmi les expériences retenues, deux contiennent aussi du grenat en plus du spinelle et une, uniquement du grenat. L'ensemble des données utilisées est reporté dans le Tableau 1.4 1 Parmi les expériences retenues pour l'inversion, il est important de noter que deux contiennent aussi du grenat en plus du spinelle et une, uniquement du grenat. Cependant, les expériences notées d'un astérisque contiennent du plagioclase et ne sont pas prises en compte lors du calcul d'inversion.

Ces jeux de données expérimentales proviennent tous d'expériences non renversées et enfreignent donc les règles fixées pour les bases de données utilisées pour les précédents systèmes. En conséquence, il a fallu définir un intervalle de recouvrement fictif afin d'établir une variance *a priori* sur les données, variance nécessaire au calcul par inversion. La détermination de cet intervalle repose sur le protocole établi par Coussaert (2005). Pour cela nous regardons l'écart moyen des données renversées en systèmes CMS et CMAS. Un écart de 0.005 apfu pour le Ca du cpx et un écart de 0.001 apfu pour les autres éléments ont pu être définis. L'écart du Na a été assimilé à celui de Al. De ce fait, nous attribuons la variance choisie sur ces intervalles, ce qui correspond à une probabilité de 75% pour Ca et de 50% pour Al et Na. Une pondération spécifique de 5% a été appliquée à un des jeux de données de Liu *et al.* (2006) (1.1.GPa-1255°C).

Tableau 1.4 1 : Base de données expérimentales pour le système NaCMAS.

Nom	P (GPa)	T (°C)	X_{Ca}^{opx}	X_{Al}^{opx}	X_{Na}^{opx}	X_{Ca}^{cpx}	X_{Al}^{cpx}	X_{Na}^{cpx}
WP94*	0,7	1225	0,095	0,045	0,003	0,732	0,085	0,019
WP94*	0,7	1245	0,095	0,054	0,002	0,732	0,084	0,016
WP94*	0,9	1240	0,096	0,064	0,007	0,728	0,096	0,031
WP94*	0,9	1265	0,097	0,068	0,003	0,732	0,093	0,019
WP94*	1	1280	0,092	0,108	0,004	0,692	0,136	0,026
WP94*	1,1	1255	0,103	0,080	0,007	0,636	0,122	0,038
WP94*	1,2	1295	0,089	0,148	0,005	0,672	0,181	0,034
WP94*	1,3	1310	0,081	0,193	0,003	0,646	0,183	0,034
WP94	1,2	1345	0,099	0,155	0,006	0,667	0,207	0,018
WP94	1,4	1355	0,086	0,198	0,006	0,639	0,223	0,044
WP94	1,4	1365	0,087	0,195	0,005	0,648	0,214	0,028
WP94	1,4	1370	0,085	0,194	0,003	0,652	0,210	0,019
WP94	1,7	1380	0,092	0,203	0,013	0,573	0,240	0,067
WP94	1,7	1420	0,088	0,197	0,003	0,622	0,214	0,019
WP94	2	1424	0,083	0,206	0,011	0,564	0,240	0,063
WP94	2	1440	0,083	0,202	0,009	0,556	0,230	0,043
WP94	2	1455	0,087	0,197	0,003	0,599	0,219	0,021
WP94	2,3	1480	0,082	0,205	0,010	0,537	0,235	0,049
WP94	2,3	1490	0,086	0,202	0,005	0,566	0,226	0,025
WP94	2,7	1507	0,079	0,217	0,021	0,428	0,265	0,084
WP94	2,7	1518	0,086	0,215	0,013	0,458	0,246	0,059
WP94	2,7	1535	0,090	0,213	0,006	0,495	0,232	0,027
WP94	3	1531	0,079	0,223	0,018	0,378	0,261	0,081
WP94	3,2	1580	0,087	0,221	0,015	0,419	0,252	0,055
WP94 ¹	3,4	1580	0,084	0,203	0,013	0,408	0,249	0,057
WP94 ¹	3,5	1594	0,088	0,151	0,015	0,400	0,241	0,058
WP94 ²	3,4	1585	0,087	0,210	0,016	0,390	0,201	0,057
LI06	1,1	1314	0,085	0,179	0,004	0,682	0,192	0,015
LI06	1,1	1310	0,082	0,189	0,014	0,686	0,206	0,030

WP94 : Walter et Presnall (1994); LI06: Liu *et al.* (2006) ; * faciès à plagioclase ;
¹faciès grenat+spinelle ; ²faciès à grenat

1.4.3-Méthode

L'influence de Na sur la solubilité de Ca est modélisée à partir des équations du système CMS, avec ajout d'une énergie d'excès pour le modèle de solution ternaire, suivant l'expression théorique:

$$G_i^{xs} = (X_j)^2 \cdot W_{ij} + (X_k)^2 \cdot W_{ik} + X_j \cdot X_k (W_{ij} + W_{jk} - W_{ki}) \quad (1)$$

où i, j, k sont les éléments du site admettant la solution ternaire c'est-à-dire, Ca, Mg, Na du site M2 dans notre cas.

Bien qu'Al joue un rôle significatif sur la seule solubilité de Ca, comme cela a été démontré lors de l'étude du système CMAS, nous choisissons de ne pas partir seulement des équations thermodynamiques établies pour ce système, mais aussi des équations thermodynamiques CMS afin de ne pas contraindre Al *a priori*, cet élément intervenant maintenant à plusieurs titres. De plus, aucune contrainte d'électroneutralité locale n'est volontairement introduite : par exemple, aucune distinction de comportement n'est fixée *a priori* entre des ^{VI}Al qui pourraient être localisés dans des micro-domaines de composition jadéite et d'autres qui seraient en microdomaines de type Tschermack, calcique ou non.

1.4.4- Données NaCMAS appliquées aux systèmes CMS et CMAS

L'influence de Na sur la solubilité de Ca sur les cpx et opx peut être observée à partir des énergies résiduelles calculées par les modèles CMS et CMAS et portées en fonction de la température.

La Figure 1.4 1 montre, pour la réaction de transfert du constituant Enstatite, que Na a plus d'impact sur le système CMAS que pour le système CMS. En effet, pour le système CMAS, les énergies résiduelles calculées pour les données expérimentales NaCMAS sont toutes négatives et sont comprises entre -3.2 et -0.7 kJ/mol alors que celles calculées avec les équations CMS sont en général plus faibles et sont comprises entre -1.5 et 1.4 kJ/mol. Cette première observation n'est pas surprenante puisque la quantité de Al prise en compte sous mêmes conditions physiques, est nettement supérieure à celle du système CMAS en raison de la présence de Na dont la charge unique doit être compensée par une quantité équivalente de Al, hors constituants de type Tschermack.

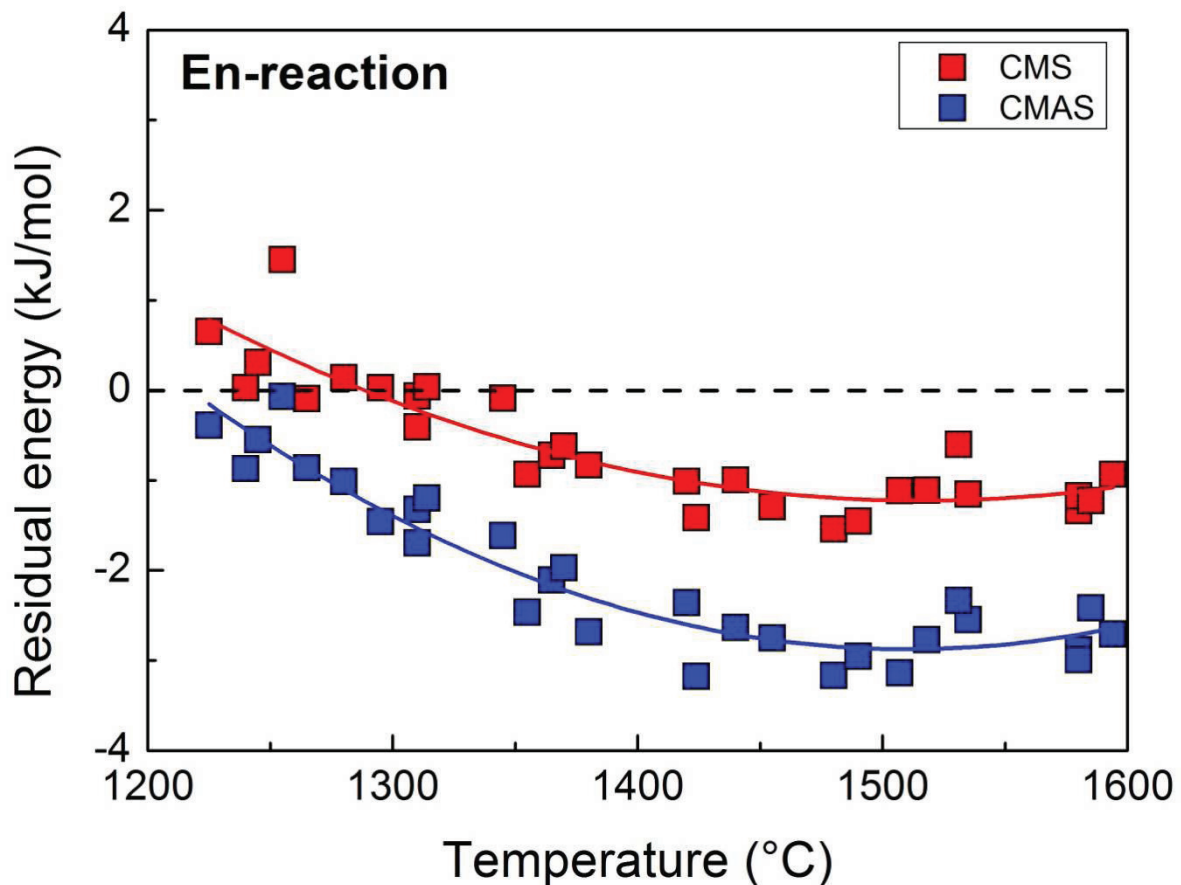


Figure 1.4 1: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS et CMAS, appliquées aux données expérimentales NaCMAS pour la réaction de transfert du constituant Enstatite.

Pour la réaction de transfert du constituant Diopside, la tendance s'inverse (Figure 1.4 2). Le Na a plus d'impact sur le système CMS. En effet les énergies résiduelles sont élevées et comprises entre -2.9 et 2.7 kJ/mol. Pour le système CMAS, les écarts en énergie sont plus faibles, et pour la plupart des données NaCMAS, ils sont positifs, avec des valeurs comprises entre -0.9 et 4 kJ/mol. Cette observation modère les arguments qui pourraient être en faveur d'une approche en termes de constituants moléculaires.

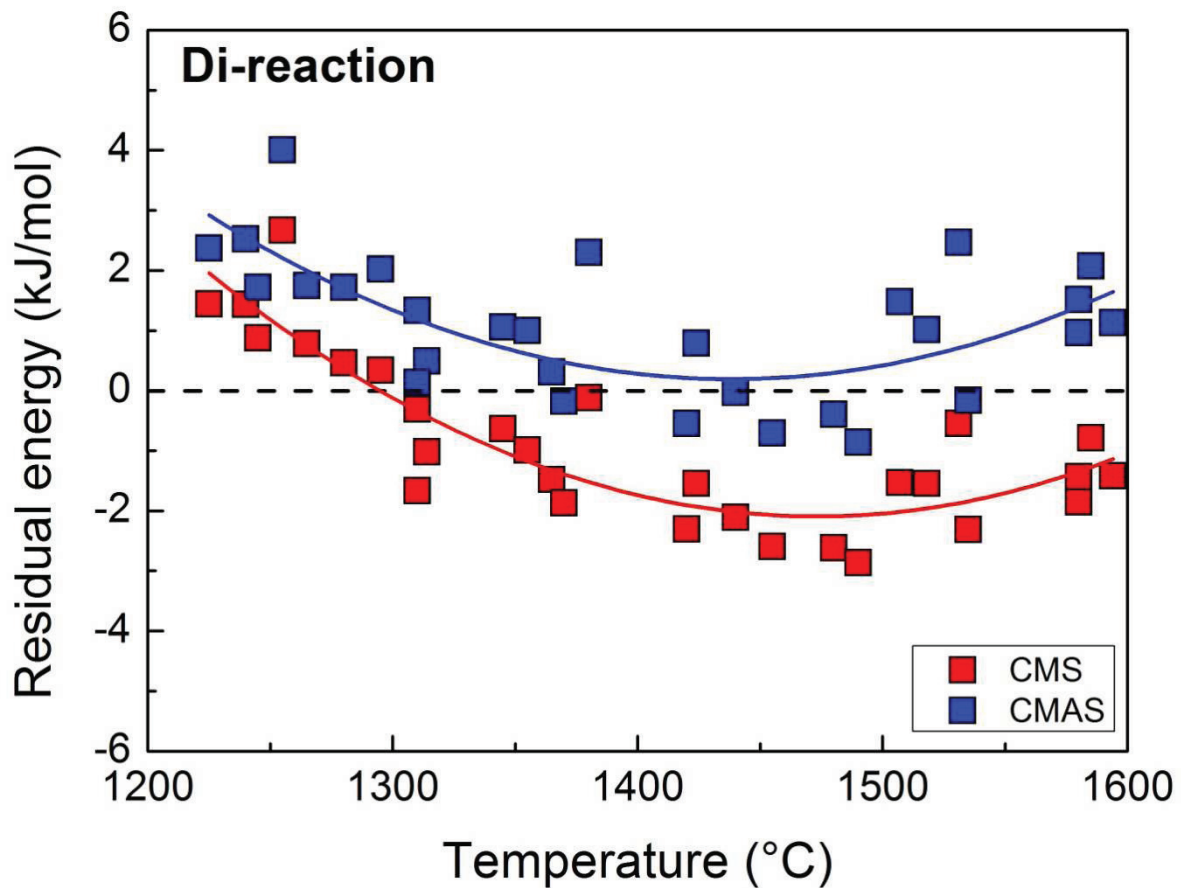


Figure 1.4 2: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS et CMAS, appliquées aux données expérimentales NaCMAS pour la réaction de transfert du constituant Diopside.

Afin de vérifier que les écarts en énergie résiduelle sont liés à l'effet de Na (directement ou non), nous reportons les énergies résiduelles de chaque réaction en fonction des teneurs en cet élément dans les cpx et opx (Figure 1.4 3). Contrairement à Coussaert (2005), nous observons une relation linéaire négative pour les deux phases cpx et opx pour la réaction Enstatite. La pente est plus prononcée pour le système CMAS que celle du système CMS. D'autre part, pour les équations des deux systèmes, la quasi-totalité des énergies sont négatives.

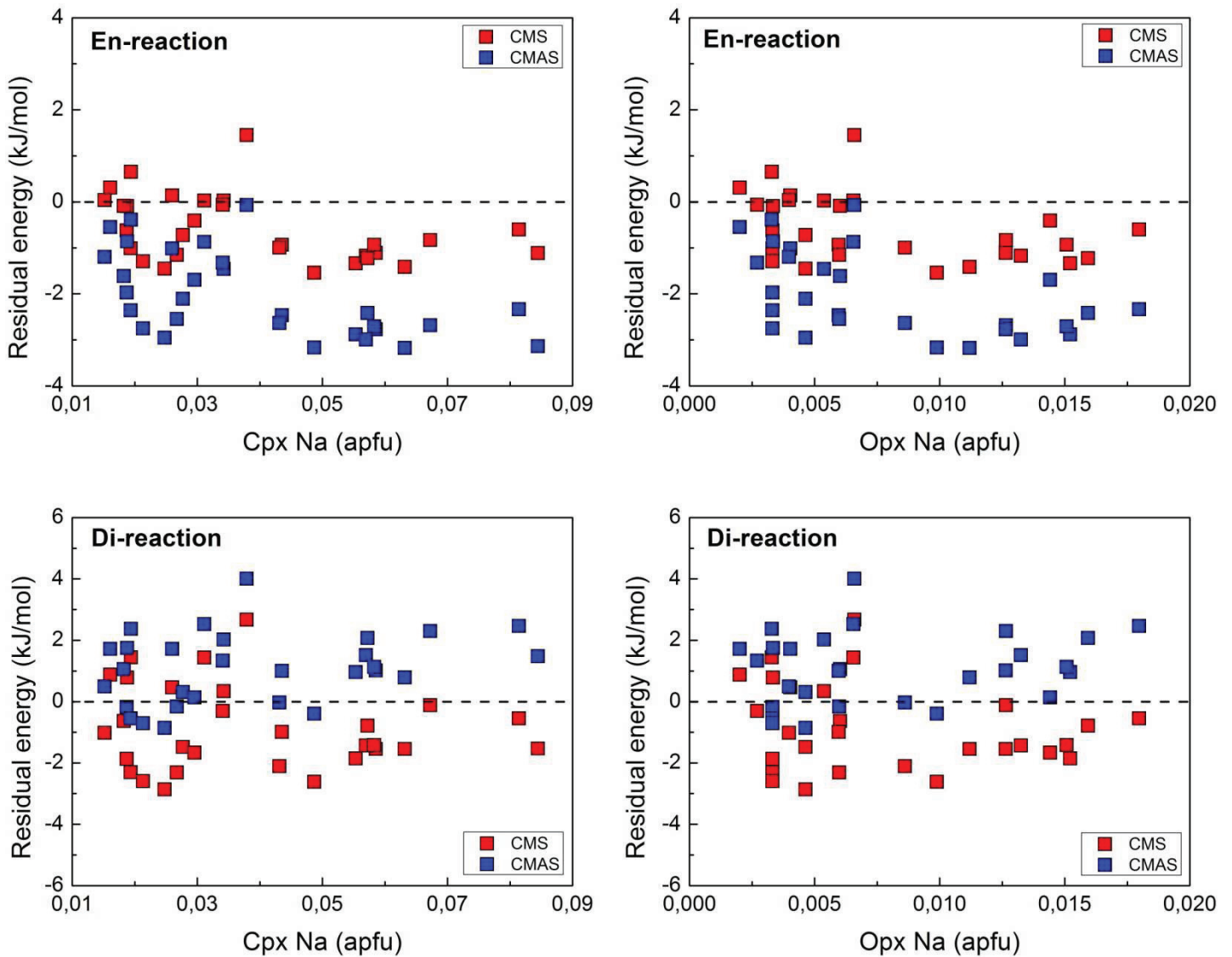


Figure 1.4 3: Comparaison des énergies résiduelles des données NaCMAS calculées à partir des modèles CMS et CMAS en fonction de la teneur en Na dans les cpx et opx et pour chaque réaction de transfert (Enstatite et Diopside).

Pour la réaction Diopside, aucune tendance significative ne se dégage. Les énergies résiduelles ne sont corrélées à la teneur en Na ni pour le cpx, ni pour l'opx. Ces énergies résiduelles sont globalement positives pour le modèle CMAS, négatives pour le modèle CMS, les deux ensembles de points étant à une même distance de la ligne « 0 » qui caractérise la condition idéale. La correction en Al apportée dans le système CMAS semble néanmoins relativement efficace pour cette réaction.

Na a donc un effet bien plus significatif dans la réaction Enstatite que Diopside (principalement pour le système CMS), ce qui est logique puisque la réaction Diopside est

principalement contrôlée par l'opx et que les teneurs en Na sont beaucoup plus faibles que dans le cpx (environ 5 fois moins) en raison de la morphologie des sites de l'opx. L'ensemble de ces comportements contrastés conduit néanmoins à envisager de modéliser les données NaCMAS à partir du système CMS permettant ainsi d'apporter une correction mutuelle et simultanée pour Al et Na sans aucun *a priori* d'interactions de charges.

Nous avons essayé de visualiser le comportement du Ca dans le site M2 dans les cpx et opx en présence de Na. Pour cela, nous avons comparé la teneur en Ca calculée dans le système CMS et celle obtenue pour les données expérimentales NaCMAS (Figure 1.4 4 et Figure 1.4 5) par rapport aux énergies résiduelles de ces mêmes données pour chaque réaction de transfert. Il existe une corrélation négative très marquée pour l'opx entre les écarts en Ca et les énergies résiduelles pour chaque réaction (Figure 1.4 4 et Figure 1.4 5). Pour le cpx, la corrélation est plus grossière, mais positive pour les deux réactions Enstatite et Diopside. Ces observations confortent l'idée d'un effet du Na sur la solubilité du Ca dans le site M2 jouant sur le partage Ca-Mg de ce site aussi bien dans le cpx que dans l'opx (malgré la faible teneur dans cette phase), cet effet se combinant évidemment à celui de Al toujours placé exclusivement en M1 en conformité avec les résultats acquis antérieurement pour le système CMAS. Il est donc nécessaire de rajouter des paramètres d'excès correspondant dans l'expression de l'énergie de chacune des deux phases.

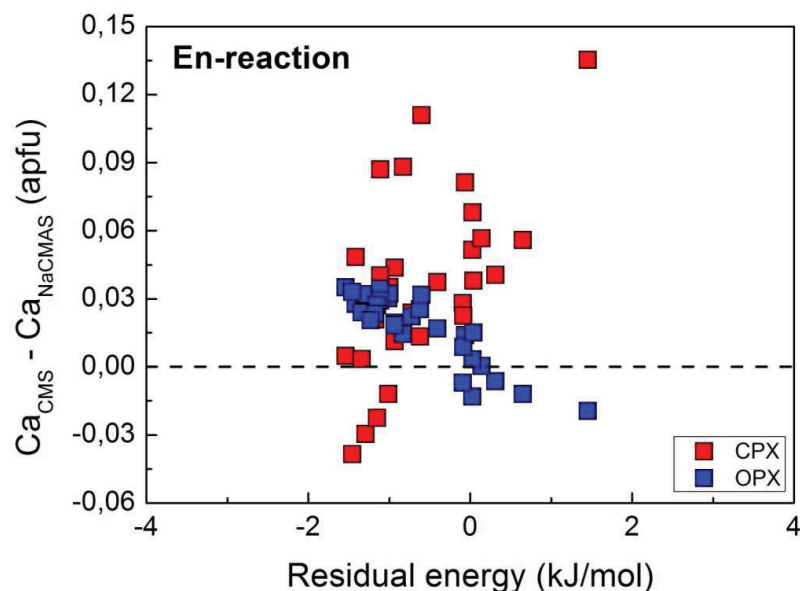


Figure 1.4 4: Différences des teneurs en Ca entre les données expérimentales NaCMAS et celles recalculées à partir du modèle CMS, en fonction des énergies résiduelles pour la réaction de transfert Enstatite entre cpx et opx.

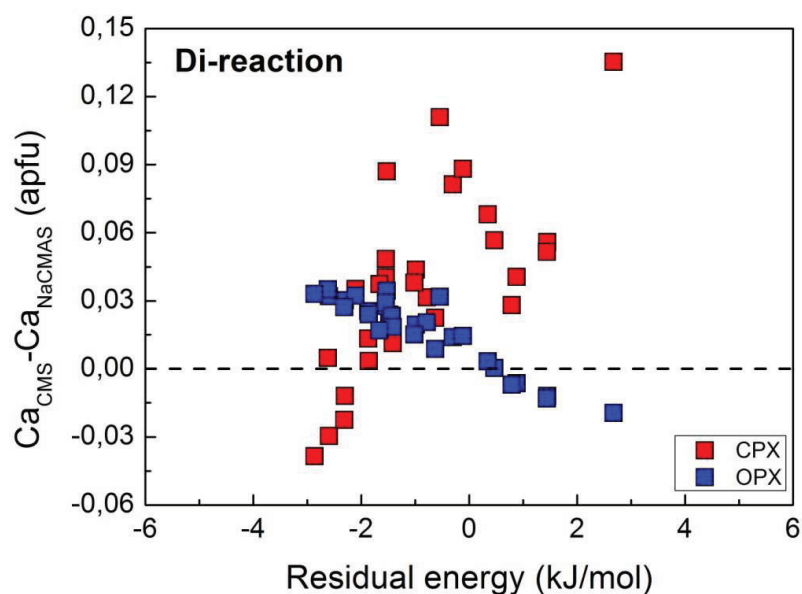


Figure 1.4 5: Différences des teneurs en Ca entre les données expérimentales NaCMAS et celles recalculées à partir du modèle CMS en fonction des énergies résiduelles pour la réaction de transfert Diopside entre cpx et opx.

1.4.5-Modélisation du système NaCMAS

Malgré les doutes exprimés précédemment sur le caractère approprié de partir d'un modèle CMAS pour traiter les données du système NaCMAS, puisqu'un paramètre d'excès complémentaire « Al-Jd » semble difficilement contournable, notre première démarche a quand même consisté à se baser sur le système CMAS, mais en laissant un degré de liberté à Al pour permettre aux termes d'excès correspondant de s'ajuster. Les termes d'excès initialement définis se sont révélés insuffisants, justifiant ainsi une approche plus radicale. Ce nouveau modèle se base maintenant uniquement sur les équations thermodynamiques CMS définies en essayant, toujours simultanément (condition essentielle), de corriger l'effet de l'Al par un modèle de solution réciproque et l'effet du Na sur Ca en site M2 par un modèle de solution ternaire (Mercier et Bertrand, 1984). Ceci permet alors de prendre en compte les interactions Na-Al éventuelles.

Les nouvelles inversions réalisées sur les données expérimentales NaCMAS montrent que seuls les termes d'énergie d'excès liés à la température se révèlent significatifs. Les autres termes dépendent des valeurs initiales de la variance *a priori* introduite dans le programme d'inversion. La tentative de corriger simultanément l'effet de Al et celui du Na sur le Ca en

site M2 fut un réel succès. Les valeurs des paramètres thermodynamiques significatifs de l'équation.1, sont reportées dans le Tableau 1.4 2. Dans ce nouveau modèle, nous trouvons un paramètre d'excès significatif $W_S^{CaNa,opx}$ qui permet de corriger l'influence entre Na et Ca dans la phase opx. De plus, grâce à ce modèle de solution ternaire, des corrections sont apportées aux termes de l'asymétrie du cpx notamment pour le terme $W_S^{CaMg,cpx}$ et sur le terme de symétrie de l'opx W_S^{opx} . Les paramètres d'excès liés à l'influence de Al se révèlent toujours significatifs mais le fait de ne pas les contraindre lors de l'inversion des données NaCMAS les rend de meilleure qualité. Les multiples tests d'inversion ont démontré que les données à faciès à plagioclase étaient toujours hors tendance (le diagramme plagioclase-clinopyroxène est en fait pseudo-binaire et les implications complexes ne sont pas gérables avec les seules données disponibles) et donc seules les données de faciès à spinelle ont été retenues pour la modélisation.

Tableau 1.4 2: Paramètres thermodynamiques calculés à partir des systèmes CMS, CMAS et NaCMAS. Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_S = J/K$.

Inversion dans le système CMS des données NaCMAS

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	$W_S^{MgCa,cpx}$	$W_S^{CaMg,cpx}$	W_S^{opx}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}
Paramètre	33138	589	16,384	-11,718	-7,966	-18,854	46466	1905	28,428
Variance	3392338	1215	1,855	0,237	1,617	8,119	4244853	14303	1,396

Inversion dans le système CMAS des données NaCMAS

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	$W_S^{MgCa,cpx}$	$W_S^{CaMg,cpx}$	W_S^{opx}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}	$\Delta S_{xs,Al}^{En,cpx}$	$\Delta S_{xs,Al}^{Di,opx}$
Paramètre	34350	644	17,968	-11,854	-10,520	-17,602	47352	2008	28,184	-4,961	-5,393
Variance	2447523	1026	1,149	0,217	0,755	7,599	3900434	13501	1,263	0,24	0,495

Inversion dans le système NaCMAS des données NaCMAS

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	$W_S^{MgCa,cpx}$	$W_S^{CaMg,cpx}$	W_S^{opx}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}	$\Delta S_{xs,Al}^{En,cpx}$	$\Delta S_{xs,Al}^{Di,opx}$	$W_S^{CaNa,opx}$
Paramètre	34010	610	17,302	-11,697	-9,242	-18,481	46937	1926	28,488	-3,237	-8,121	66,623
Variance	2369285	1010	1,083	0,218	0,681	8,170	4188421	14345	1,322	0,275	1,313	401

Pour évaluer la correction apportée entre Na et Ca par l'inversion sur les données NaCMAS, nous nous sommes intéressés aux énergies résiduelles pour chaque réaction de transfert, en fonction de la température des données expérimentales (Figure 1.4 6 et Figure 1.4 7).

Pour la réaction de transfert Enstatite (Figure 1.4 6), les énergies résiduelles sont comprises entre -0.4 et 1 kJ/mol. Les écarts en énergie sont les plus élevés vers 1300°C tandis qu'au-delà de 1400°C, ces écarts se dispersent de manière homogène autour de la condition idéale. Les nouvelles équations établies et les termes de correction rajoutés apportent une amélioration sensiblement meilleure par rapport aux modèles CMS et CMAS.

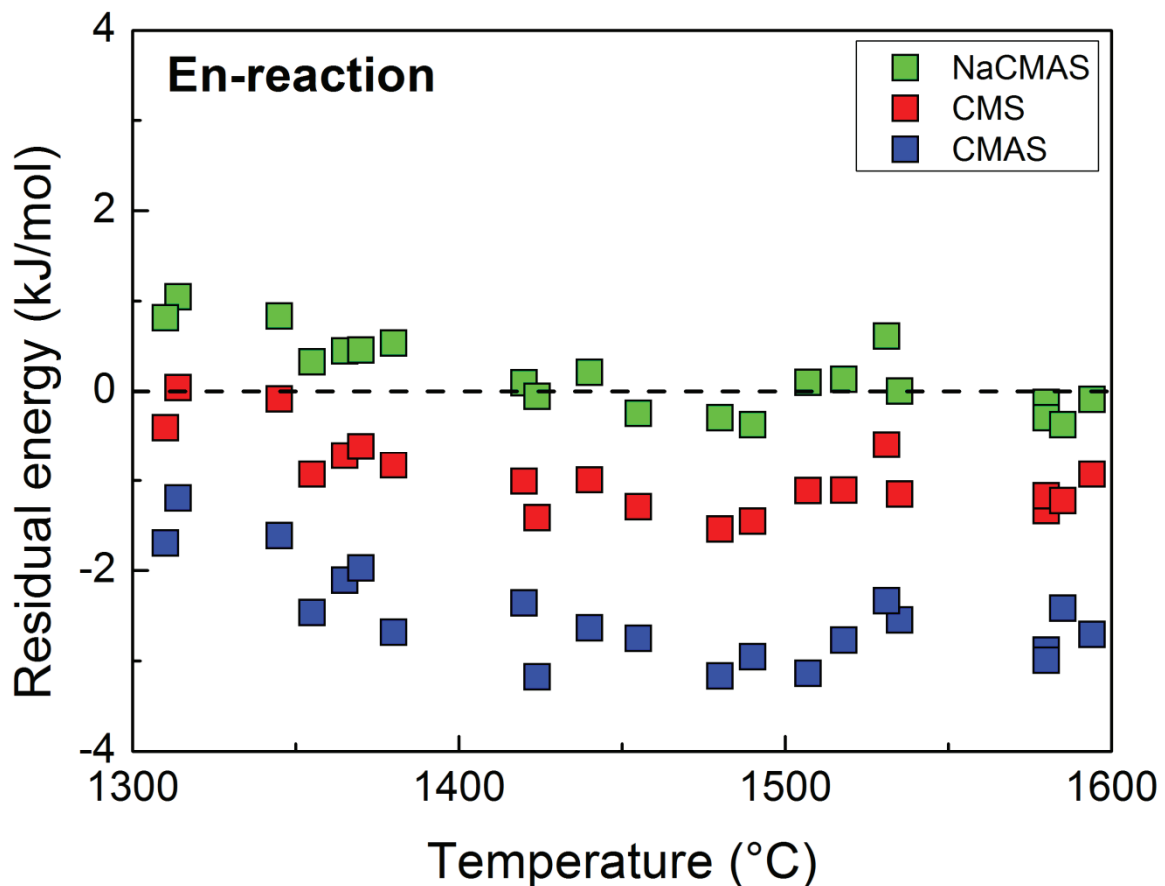


Figure 1.4 6 : Energies résiduelles calculées à partir des nouvelles équations thermodynamiques établies pour le système NaCMAS comparées à celles calculées pour les systèmes CMS et CMAS, pour les données expérimentales NaCMAS dans la réaction de transfert du constituant Enstatite.

Pour la réaction de transfert Diopside (Figure 1.4 7), la correction apportée sur la phase opx qui est connue pour jouer un rôle majeur dans cette réaction, apporte également une nette

amélioration. Les énergies résiduelles de ce nouveau modèle sont comprises entre -0.4 et 1.9 kJ/mol.

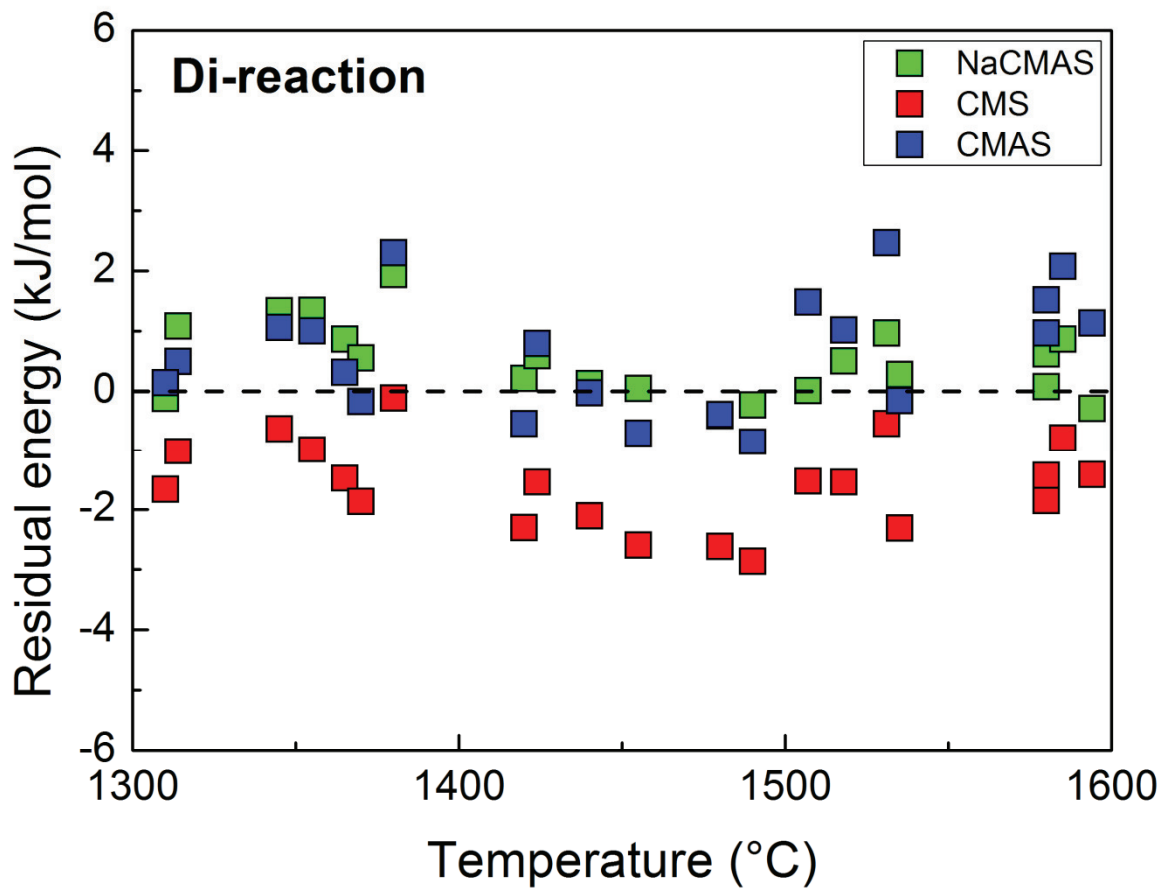


Figure 1.4 7: Energies résiduelles calculées à partir des nouvelles équations thermodynamiques établies pour le système NaCMAS comparées à celles calculées pour les systèmes CMS et CMAS, pour les données expérimentales NaCMAS dans la réaction de transfert du constituant Diopside.

Ces améliorations sont également prouvées en regardant l'ajustement du modèle, c'est-à-dire la modélisation des pressions et températures en fonction des paramètres obtenus lors de l'inversion du système NaCMAS (Figure 1.4 8).

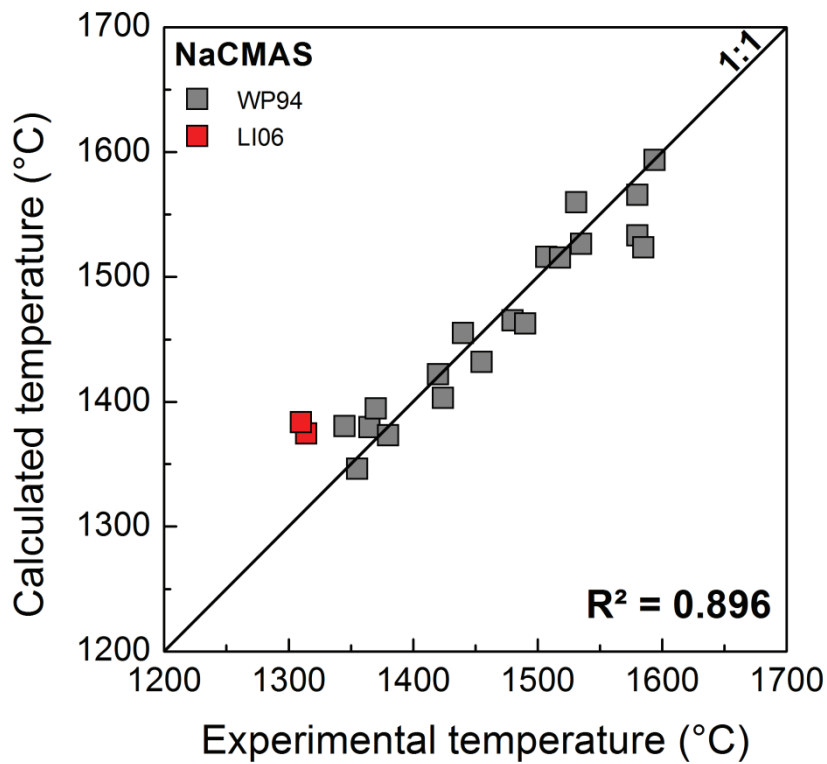
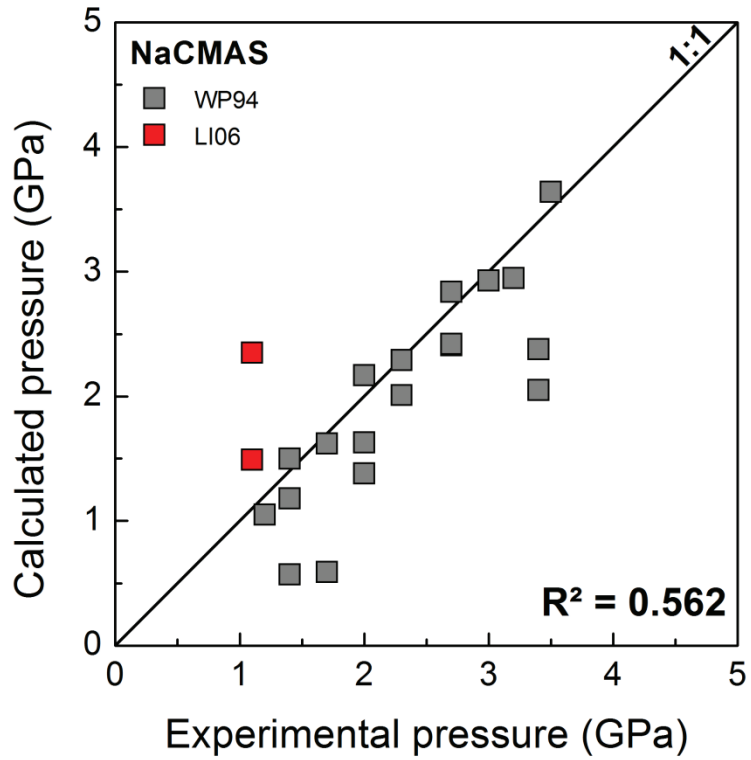


Figure 1.4 8: Comparaison des conditions P-T expérimentales et de celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système NaCMAS. Les données sont : WP94 = Walter et Presnall (1994) ; LI06 : Liu *et al.* (2006).

Les coefficients de détermination ($r^2=0.562$ pour la pression et $r^2=0.896$ pour la température) sont bons, les données de P et T sont bien reproduites. Malgré une variance *a priori* adaptée, les données de Liu *et al.* (2006) sont plus difficiles à reproduire et apparaissent hors tendance par rapport à celles de Walter et Presnall (1994). Ceci remet en cause la qualité du jeu de donnée. Toutefois, de manière générale, la pression est plus affectée que la température ce qui est cohérent avec les énergies résiduelles obtenues pour la réaction Diopside pour lesquelles la dispersion est nettement plus importante que celle pour la réaction Enstatite.

Ces résultats montrent donc qu'il existe un effet non négligeable de Na sur la solubilité de Ca dans les deux pyroxènes, et malgré la faible teneur en Na dans les opx, nous avons pu apporter un terme correctif qui améliore significativement l'ensemble des résultats. L'effet du Na sur Ca existe réellement sur la phase cpx, l'inversion joue notamment sur les termes d'asymétrie bien qu'aucun paramètre d'excès ne fut trouvé. Les valeurs de ces paramètres des équations thermodynamiques pour chaque réaction de transfert sont reportées dans le Tableau 1.4 2. Il serait très intéressant de tester notre modèle sur une base adéquate NaCMAS, car la base de données NaCMAS utilisée lors de l'inversion repose uniquement sur des expériences non renversées. Ceci permettrait de vérifier si les données de Walter et Presnall (1994) sont suffisamment contraintes pour définir d'éventuels paramètres de solution ternaire pour le cpx en autres.

En outre, bien que l'introduction de paramètres supplémentaires dans les équations thermodynamiques augmente l'erreur du système, pour le moment la précision des paramètres ne semble pas être affectée ce qui rend la démarche très prometteuse.

1.5-Le système CrCMAS

1.5.1-Introduction

Le Cr malgré sa quantité mineure dans les roches naturelles concernées, est un élément important car de nombreux processus ou paramètres mantelliques dépendent de son comportement, telle que la fugacité de l'oxygène, par exemple. Les estimations d'O'Neill et Palme (1998) montrent que les lherzolites à spinelle et grenat contiennent des quantités non négligeables en chrome (environ 2600 ppm). De par leurs concentrations modales plus

importantes que celles du spinelle, les pyroxènes sont des hôtes privilégiés pour le Cr (environ 0,5 à 1.2 wt.% Cr₂O₃). Le Cr rentre uniquement dans les sites M1 de la structure des pyroxènes et se présente sous sa forme trivalente dans le manteau. De ce fait, un modèle thermodynamique pertinent pour des roches mantelliques telles que les lherzolites, et basé sur les pyroxènes, doit absolument prendre en compte cet élément. Il a été démontré qu'il existait un effet de Cr sur la solubilité de Al dans les opx en équilibre avec les spinelles et olivines (Klemme *et al.*, 2000), mais aucune étude thermodynamique ne s'est intéressée à l'heure actuelle à l'équilibre opx-cpx.

1.5.2-Les données expérimentales

Il existe aujourd'hui très peu de données expérimentales sur le système CrCMAS pour l'équilibre opx-cpx. Une seule base est réellement disponible à ce jour : celle de Liu et O'Neill (2004). Les 15 données utilisées sont reportées dans le Tableau 1.5 1. Elles proviennent toutes d'expériences non renversées. Ainsi un faux intervalle a dû être défini pour fixer la variance *a priori* sur ces données, variance nécessaire au calcul d'inversion. D'autre part, elles ont toutes été réalisées à la même pression de 1,1 GPa, ce qui ne permet aucun contrôle sur un éventuel volume d'excès significatif que suggérerait pourtant l'évolution en chromite du spinelle coexistant avec du grenat aux plus hautes pressions.

Nous choisissons alors la même stratégie que pour le système NaCMAS, c'est-à-dire que nous appliquons à Ca une variance égale à une probabilité de 70% pour l'ensemble des données, et une probabilité de 50% pour Al et Cr. Ceci permet de garder une logique de pondération des erreurs sur les données entre les systèmes. En outre, la qualité des résultats obtenus dépendra beaucoup de la qualité de ce jeu de données au regard de la toute petite gamme de température accessible (1330°C-1380°C). L'inversion est donc très peu contrainte.

1.5.3-Méthode

L'influence du Cr sur la solubilité des éléments des sites M1 et M2 des pyroxènes est modélisée à partir des équations du système CMS (dont les paramètres sont strictement bloqués) par un modèle de solution réciproque comme dans le cas du système CMAS. Ce nouveau modèle se base sur les équations thermodynamiques développées lors de l'étude du

système CMS afin de ne pas contraindre Al dans le système sachant que le Cr peut influencer la solubilité de l'Al dans la phase opx, notamment.

Tableau 1.5 1: Base de données expérimentales pour le système CrCMAS. Les données LN04 correspondent à la base fournie par Liu et O'Neill (2004).

Nom	P (GPa)	T (°C)	X_{Ca}^{opx}	X_{Al}^{opx}	X_{Cr}^{opx}	X_{Ca}^{cpx}	X_{Al}^{cpx}	X_{Cr}^{cpx}
LN04	1,1	1350	0,093	0,112	0,035	0,722	0,113	0,043
LN04	1,1	1340	0,087	0,104	0,035	0,727	0,114	0,043
LN04	1,1	1330	0,085	0,106	0,036	0,723	0,107	0,043
LN04	1,1	1360	0,099	0,064	0,048	0,680	0,072	0,060
LN04	1,1	1350	0,100	0,076	0,050	0,615	0,082	0,056
LN04	1,1	1340	0,089	0,075	0,046	0,686	0,079	0,058
LN04	1,1	1360	0,104	0,048	0,041	0,672	0,070	0,057
LN04	1,1	1350	0,096	0,047	0,048	0,660	0,056	0,061
LN04	1,1	1340	0,094	0,049	0,047	0,680	0,054	0,063
LN04	1,1	1330	0,092	0,046	0,048	0,678	0,061	0,062
LN04	1,1	1360	0,109	0,032	0,047	0,551	0,041	0,059
LN04	1,1	1350	0,104	0,021	0,049	0,635	0,027	0,062
LN04	1,1	1380	0,114	0,014	0,034	0,347	0,013	0,044
LN04	1,1	1370	0,110	0,017	0,037	0,477	0,020	0,050
LN04	1,1	1360	0,102	0,006	0,038	0,540	0,020	0,055

1.5.4- Données CrCMAS appliquées aux systèmes CMS et CMAS

L'impact réel de Cr sur la solubilité du Ca dans les deux pyroxènes est étudié dans un premier temps. Pour cela, nous avons comparé les énergies résiduelles estimées à partir des équations CMS et CMAS des données CrCMAS pour les deux réactions de transfert, Enstatite et Diopside.

La gamme des énergies résiduelles pour la réaction Enstatite s'étend entre -0.9 et 3.4 kJ/mol par application du modèle CMS, et de -1.5 à 3.3 kJ/mol pour le modèle CMAS (Figure 1.5 1).

On observe la même tendance pour les 2 systèmes CMS et CMAS. Les énergies résiduelles les plus élevées correspondent aux données de plus hautes températures (à partir de 1360°C).

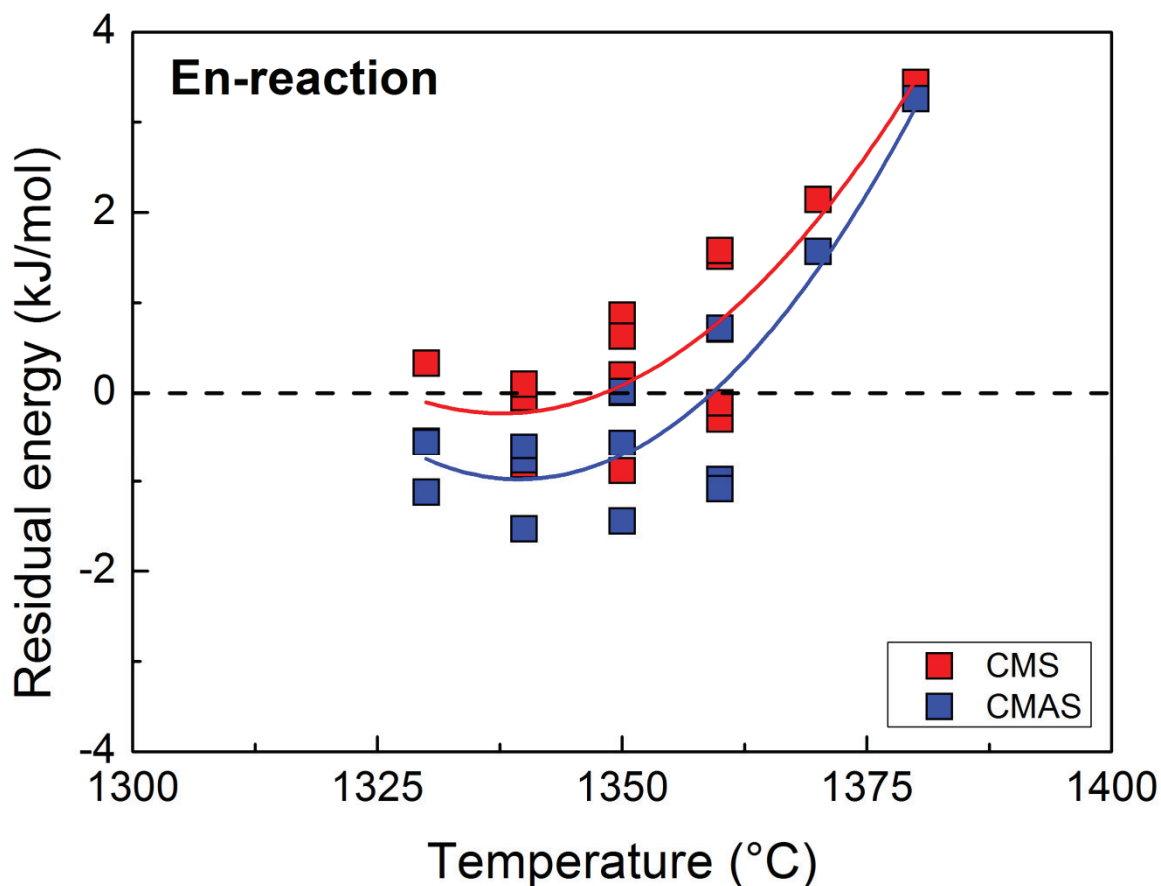


Figure 1.5 1: Énergies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS et CMAS et appliquées aux données expérimentales CrCMAS pour la réaction de transfert du constituant Enstatite

Pour la réaction de transfert Diopside, les valeurs d'énergie à température donnée s'inversent (Figure 1.5 2). Les énergies résiduelles du système CMS sont plus élevées, et sont comprises entre -2 et 3.3 kJ/mol alors que pour le système CMAS, elles se rapprochent de la condition idéale et se répartissent autour de 0 avec une gamme comprise entre -1 et 3.6 kJ/mol. Les énergies résiduelles restent particulièrement élevées pour les données dont la température est supérieure à 1360°C. Il semblerait que la correction apportée à l'Al dans le système CMAS par rapport au système CMS, corrige en partie l'influence du Cr en diminuant les écarts en énergie contrairement aux effets constatés pour la réaction Diopside. Ceci tend à prouver qu'il

existe un effet du Cr sur Al particulièrement significatif pour la phase opx, laquelle domine cette réaction de transfert, comme l'avaient observé Klemme *et al.* (2000).

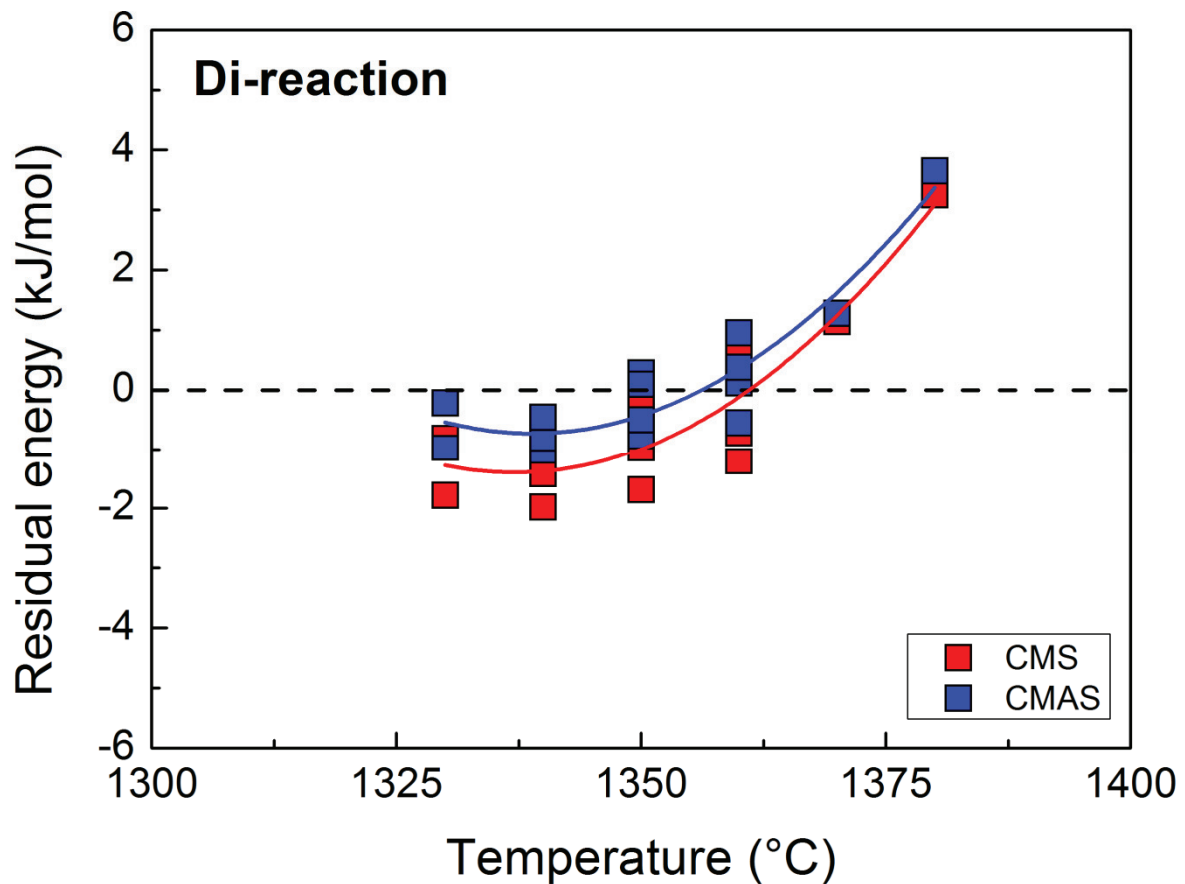


Figure 1.5 2: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS et CMAS et appliquées aux données expérimentales CrCMAS pour la réaction de transfert du constituant Diopside

Pour vérifier que les comportements sont effectivement liés à l'effet de Cr, nous pouvons de nouveau reporter les énergies résiduelles pour chaque réaction en fonction des teneurs en Cr dans les cpx et opx bien que les teneurs sont infimes (Figure 1.5 3).

Une relation linéaire négative semble exister pour la phase cpx pour la réaction Enstatite et Diopside (Figure 1.5 3). La pente est plus prononcée pour le système CMS dans la réaction Enstatite alors que pour la réaction Diopside, la tendance s'inverse. Toutefois, un petit groupe de données se distingue avec des énergies résiduelles négatives pour des teneurs en Cr dans la phase cpx de l'ordre de 0.042 apfu. Pour la phase opx, nous observons le même comportement entre la réaction Enstatite et Diopside. Trois groupes de données en résultent :

un groupe où nous observons clairement une tendance négative, un autre groupe pour lequel les énergies résiduelles sont négatives pour des teneurs en Cr de 0.035 apfu dans l'opx et, enfin, un dernier groupe où les énergies résiduelles sont dispersées autour de 0. Le Cr a un effet significatif dans les deux réactions Enstatite et Diopside. Ces tendances montrent que les équations CMS et CMAS ne sont pas suffisantes pour modéliser les données expérimentales CrCMAS, des termes d'excès doivent être rajoutés pour les deux phases cpx et opx.

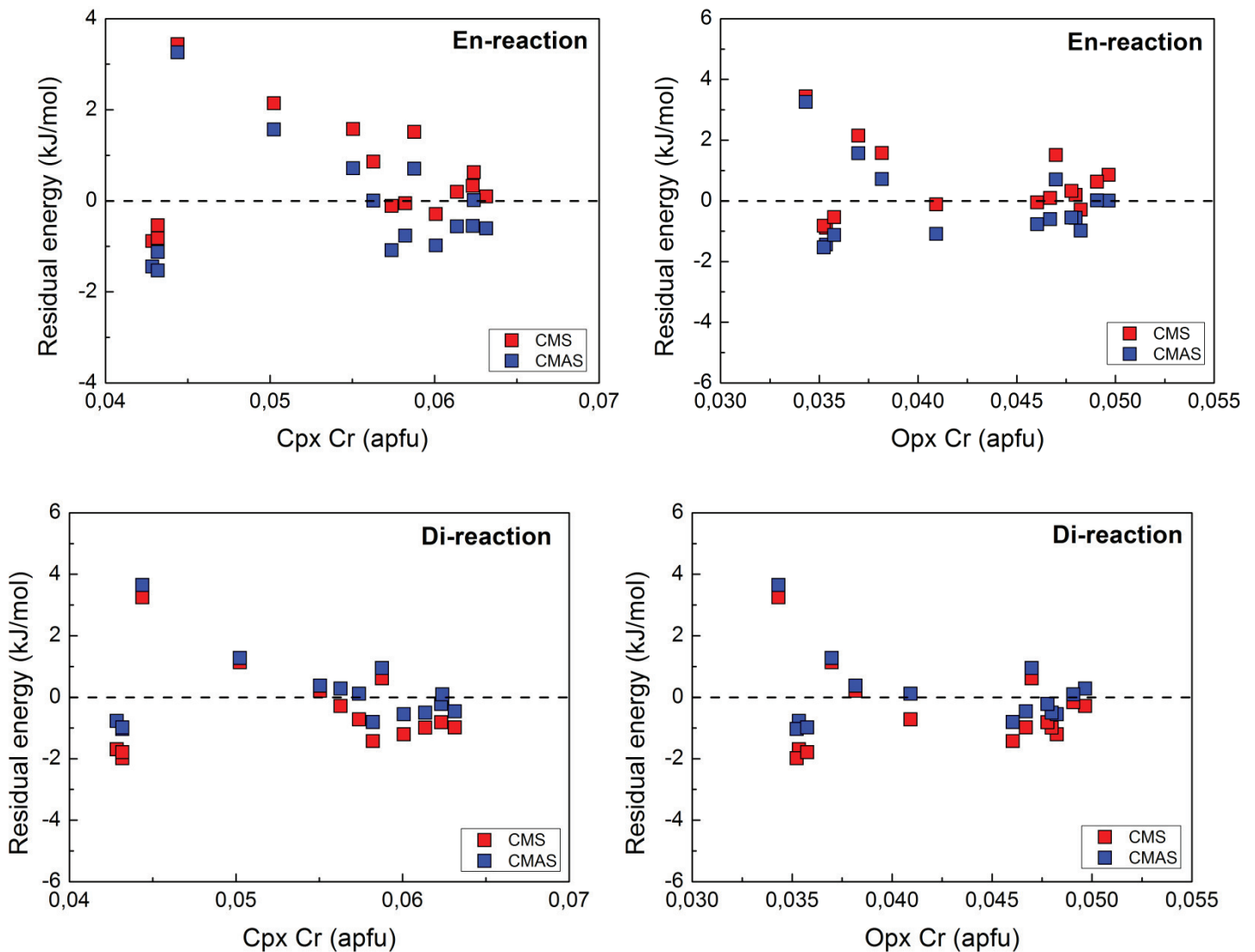


Figure 1.5 3: Comparaison des énergies résiduelles des données CrCMAS calculées à partir des modèles CMS et CMAS en fonction de la teneur en Cr dans les cpx et opx, et pour chaque réaction de transfert (Enstatite et Diopside).

Le comportement du Ca dans le site M2 dans les cpx et opx en présence de Cr est illustré par les Figure 1.5 4 et Figure 1.5 5. La différence entre les teneurs en Ca calculées pour le système CMS ou CMAS, et les données expérimentales en système CrCMAS, est reportée en fonction des énergies résiduelles obtenues à partir de ces mêmes données pour chaque réaction de transfert.

Pour chacune des réactions de transfert, une corrélation positive très marquée est observée pour le cpx. Pour l'opx, la corrélation est également significative et environ du même ordre de grandeur en termes relatifs (différence rapportée à la teneur absolue de chaque phase). De plus, il est remarquable que le signe de la tendance s'inverse. Ceci implique un effet direct de Cr sur la solubilité du Ca dans le site M2 au travers du partage Ca-Mg en ce site, aussi bien pour le cpx que pour l'opx et ce, malgré la faible teneur ; cet effet se combine à celui de Al dans le site M1. Il est donc bien nécessaire d'ajouter des paramètres d'excès pour les deux phases pyroxène.

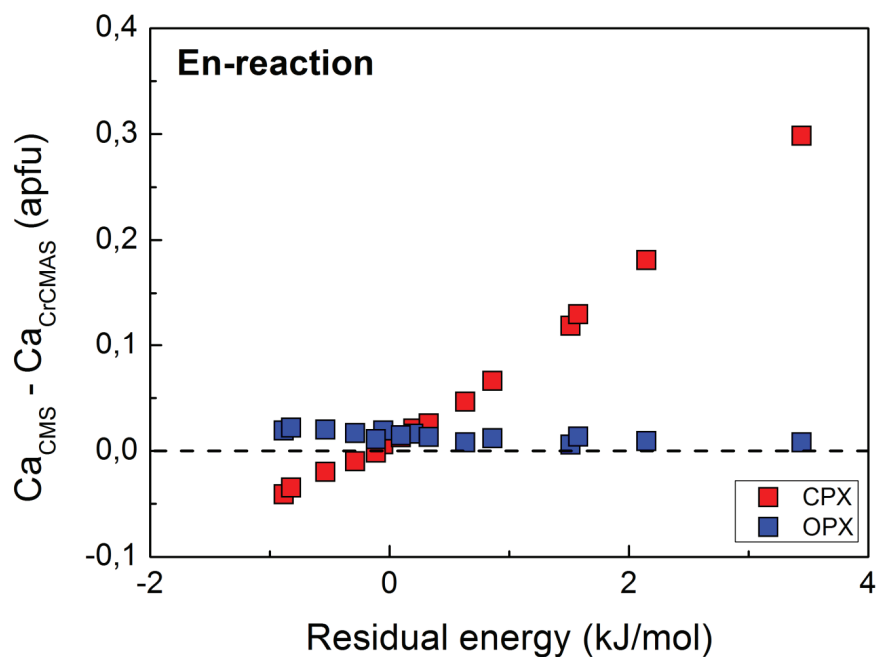


Figure 1.5 4: Différences des teneurs en Ca entre les données expérimentales CrCMAS et celles recalculées à partir du modèle CMS en fonction des énergies résiduelles pour la réaction de transfert Enstatite pour les cpx et opx.

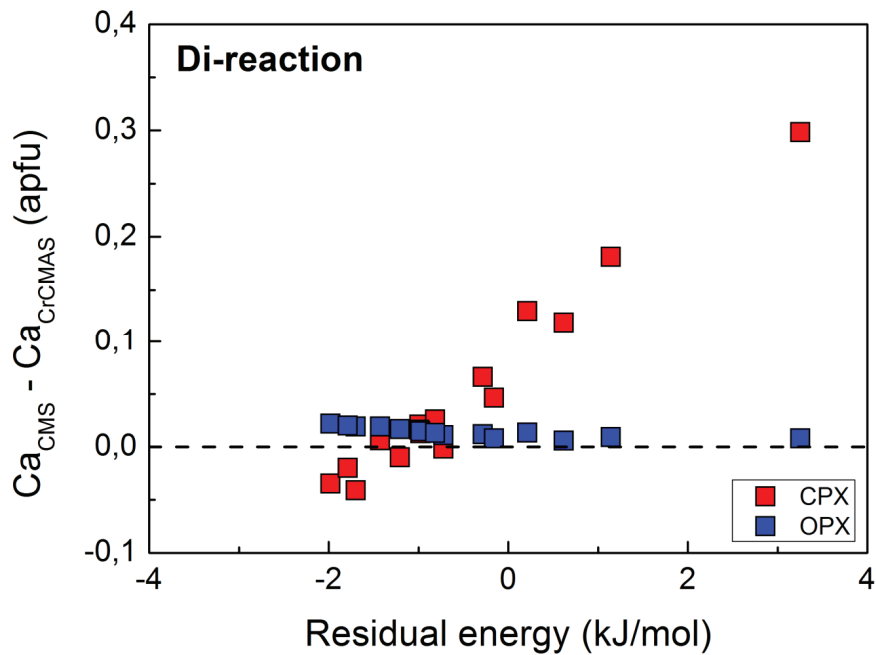


Figure 1.5 5: Différences des teneurs en Ca entre les données expérimentales CrCMAS et celles recalculées à partir du modèle CMS en fonction des énergies résiduelles pour la réaction de transfert Diopside pour les cpx et opx

1.5.5-Modélisation du système CrCMAS

Le nouveau modèle basé sur les équations thermodynamiques définies pour le système CMS devrait permettre de corriger à la fois l'effet de l'Al et du Cr par des modèles de solution réciproque et de prendre en compte les interactions Al-Cr éventuelles dans le modèle.

Toutefois, les différents tests effectués montrent qu'il est très difficile de corriger mutuellement les effets de Cr et de Al dans le site M1. Aucun paramètre d'excès lié à la température n'est apparu significatif pour l'une ou l'autre des phases : à chaque test, de tels paramètres provoquent l'instabilité du système. Ceci paraît logique puisque les effets du Cr et Al se compensent et, par conséquent, les paramètres de correction d'Al sur la solubilité du Ca ne sont pas adaptés. De plus, la fourchette de température des expériences est très petite (50°C) et il est même surprenant que des corrélations soient apparues aussi nettement lors des tests, notamment dans les Figure 1.5 4 et Figure 1.5 5 pour lesquels Al doit jouer un rôle dominant. La meilleure approche est alors de simuler les données expérimentales CrCMAS dans le système CMS. Les résultats de l'inversion sont présentés dans le Tableau 1.5 2.

Tableau 1.5 2: Paramètres thermodynamiques calculés à partir des données CrCMAS.

Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_S = \text{J/K}$.

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	$W_S^{MgCa,cpx}$	$W_S^{CaMg,cpx}$	W_S^{opx}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}
Paramètre	37813	720	22,644	-12,626	-18,837	-16,879	49511	1989	29,041
Variance	2852609	982	1,372	0,212	0,698	7,911	4096423	13002	1,348

Pour évaluer la correction apportée lorsque le Cr est introduit dans le système, nous avons regardé les énergies résiduelles en fonction des températures des données expérimentales du système CrCMAS. Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus lors des modélisations des systèmes CMS et CMAS, une petite amélioration est apportée pour la réaction de transfert Enstatite (Figure 1.5 6). La gamme des énergies résiduelles s'étend entre -0.9 et 7 kJ/mol. Ces nouveaux paramètres corrigent en partie les fortes énergies résiduelles des données dont la température est supérieure à 1350°C.

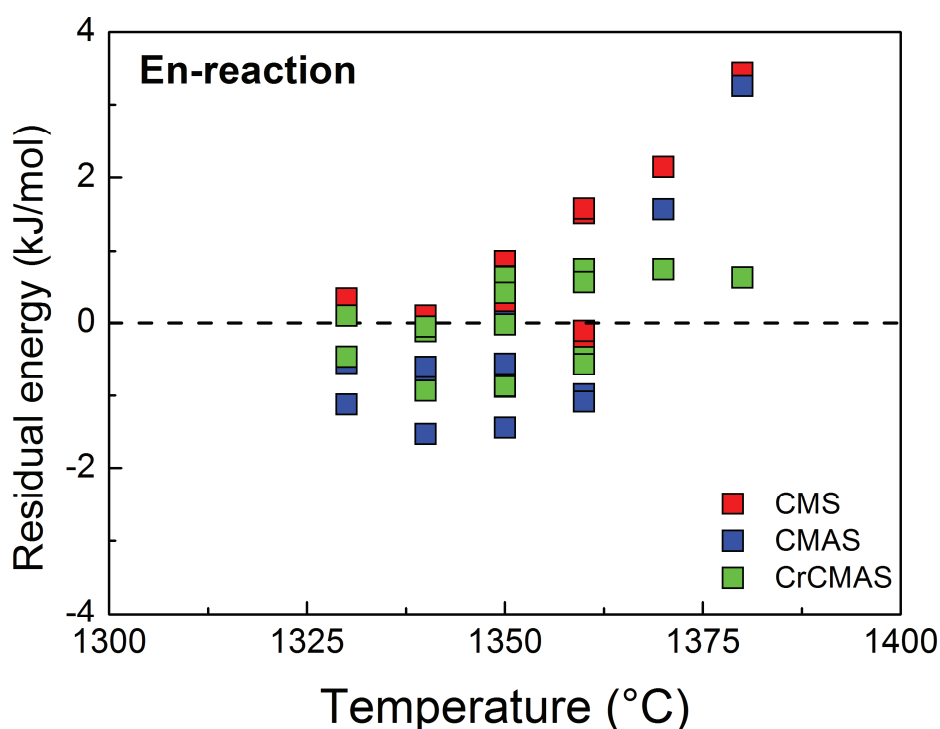


Figure 1.5 6: Energies résiduelles calculées à partir des nouvelles équations thermodynamiques établies pour le système CrCMAS comparées à celles calculées pour

les systèmes CMS et CMAS pour les données expérimentales CrCMAS dans la réaction de transfert du constituant Enstatite.

Pour la réaction de transfert Diopside (Figure 1.5 7), aucune amélioration significative n'est apportée hormis pour les températures extrêmes. Les énergies résiduelles sont globalement situées en dessous de 0 avec des valeurs comprises entre -1.8 et 0.5 kJ/mol.

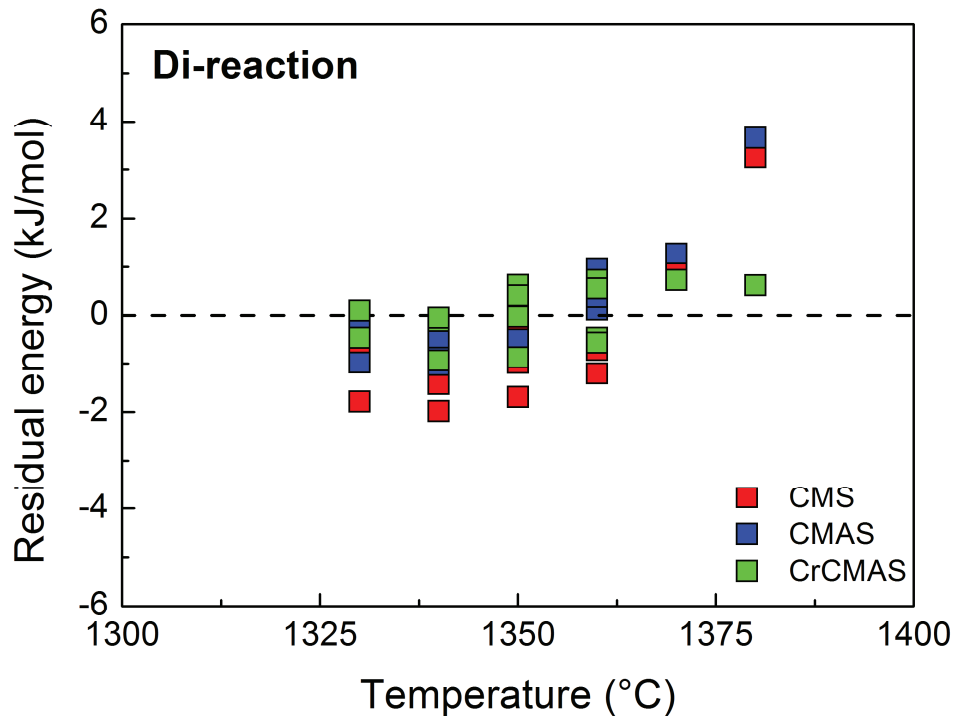


Figure 1.5 7: Energies résiduelles calculées à partir des nouvelles équations thermodynamiques établies pour le système CrCMAS comparées à celles calculées pour les systèmes CMS et CMAS à partir des données expérimentales CrCMAS, pour la réaction de transfert du constituant Diopside.

La quasi-impossibilité d'amélioration significative du modèle pour l'effet de Cr est le plus clairement illustrée par les diagrammes représentant les conditions de P-T expérimentales en fonction de celles recalculées (Figure 1.5 8). C'est donc ici un réel défaut de données couvrant un spectre suffisant de conditions P-T qui bloque la détermination de paramètres robustes corrigeant l'effet du Cr.

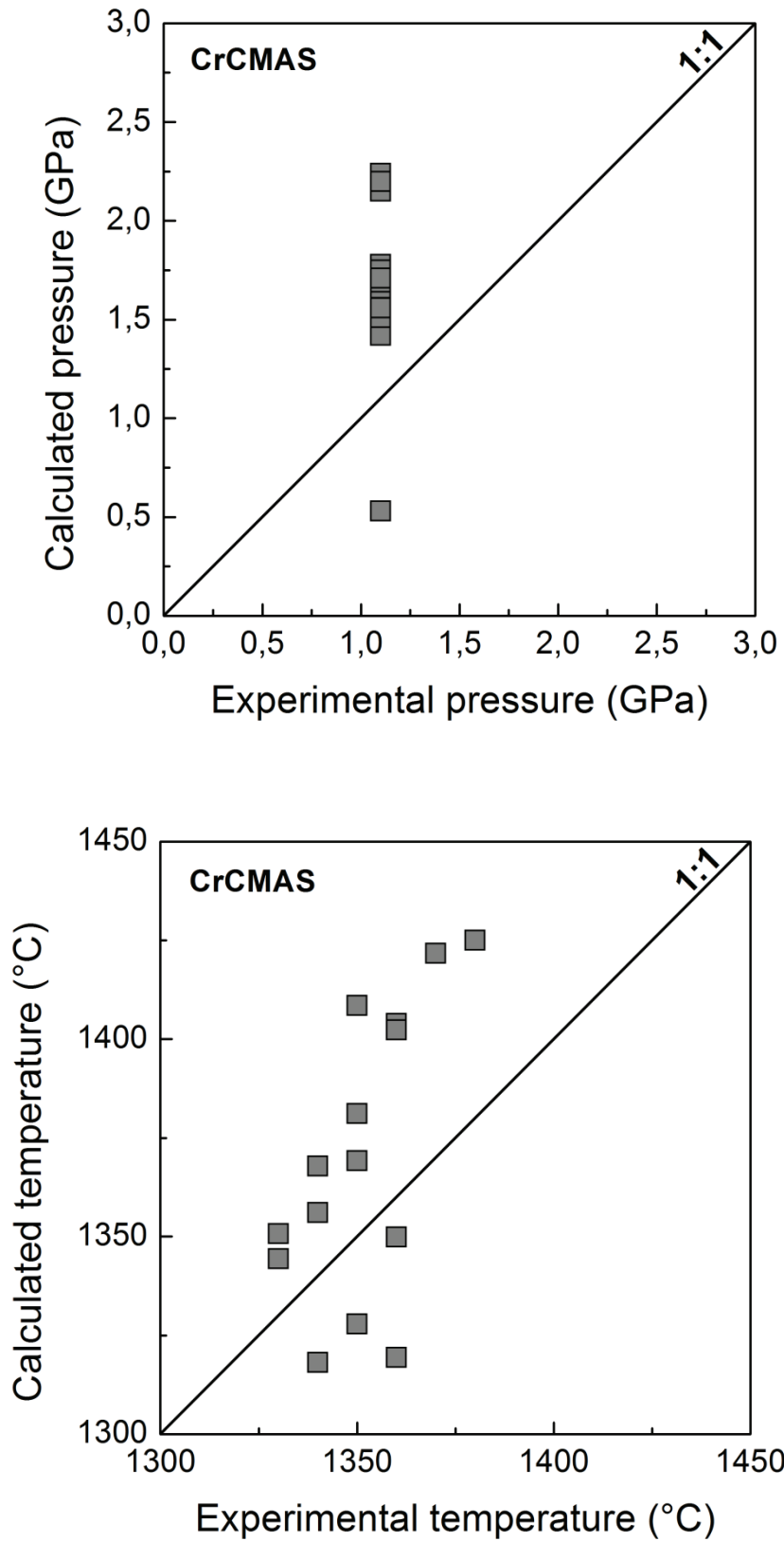


Figure 1.5 8 : Comparaison des conditions P-T expérimentales et de celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CrCMAS.

1.6-Le système CFMS

1.6.1-Introduction

Le système CFMS constitue un des meilleurs analogues du système naturel grâce à la prise en compte du Fe, car les péridotites mantelliques contiennent des quantités non négligeables de fer ($Fe/Fe+Mg \sim 0.1$ apfu) et, donc, les pyroxènes (cpx : 1-5 wt.% ; opx : 6-10 wt.% FeO pour des lherzolites à spinelle). Par conséquent, la thermobarométrie pyroxénique applicable aux roches mantelliques telles que des lherzolites doit prendre absolument en compte cet élément. Toutefois, la modélisation du comportement du fer dans la structure des pyroxènes est difficile à réaliser et bien souvent les thermomètres et baromètres disponibles pour l'équilibre opx-cpx se basent sur des corrections empiriques comme celle développées par Bertrand et Mercier (1985). Cet échec est dû en partie à la complexité du comportement de cet élément. Le Fe se partage entre les deux sites octaédriques des pyroxènes, mais principalement dans le site M2 au détriment de Mg (Virgo et Hafner, 1970), influençant de ce fait la solubilité de Ca dans ce même site (Kretz, 1982). O'Neill (1981) montra que Fe se comporte différemment entre les deux phases pyroxènes à cause de la morphologie de leurs sites cristallographiques. En effet, dans le cpx, il existe des interactions très fortes Fe-Ca tandis que pour l'opx, ces interactions sont négligeables, largement à cause de la faible teneur en Ca. A l'inverse, dans l'opx, les interactions Fe-Mg dominant rapport à celles du cpx plus faibles.

Les modélisations thermodynamiques simples, basées uniquement sur la réaction de transfert Enstatite se sont donc heurtées à la complexité des interactions entre les différents éléments d'un même site. De plus, le manque de données expérimentales de bonne qualité nécessaires pour le calcul d'inversion ne permet pas de contraindre suffisamment les modèles.

1.6.2-Les données expérimentales

La base de données CFMS utilisée pour l'inversion est donnée dans le Tableau 1.6 1. Elle contient 24 jeux de données provenant des études expérimentales de Lindsley (1983), Mori (1978) et Turnock et Lindsley (1981). Il s'agit d'expériences renversées et non renversées.

En outre, la qualité de la base de données est controversée car la plupart des données CFMS renversée de Lindsley (1981) et Mori (1978) ne se chevauchent pas et font même apparaître des écarts importants (Bertrand et Mercier, 1985). La répartition du fer dans la structure des pyroxènes est complexe. Le Fe se partage entre les sites M1 et M2 pour chaque phase. Afin de connaître les vraies concentrations en chaque site et répondre aux exigences de la procédure d'inversion, un calcul préalable a dû être effectué pour déterminer la concentration en apfu entrant dans le site M1 et M2 de chaque phase cristalline. Pour cela, le diagramme de Roozeboom est utilisé et les teneurs sont déterminées par ajustement graphique. L'occupation des sites est donc fonction de la température et de la composition chimique.

Le même principe de détermination des erreurs associées aux données expérimentales est appliqué pour ce nouveau système. Une variance égale à une probabilité de 90% est choisie par défaut pour l'ensemble des données. Ces probabilités sont ensuite adaptées suivant différents critères, notamment en fonction de la provenance des données sources. En effet, nous pouvons distinguer dans cette base, trois types de données: des données possédant un recouvrement, des données convergentes et des données non renversées. Une probabilité différente est appliquée à chacun de ces types de données.

Pour celles possédant un recouvrement, une probabilité de 90% est choisie. Nous considérons dans ce cas présent, que les données sont bonnes et donc que la valeur a de forte chance de se trouver dans la fourchette, d'où l'attribution d'une variance associée faible. Aux données présentant une convergence est associée une probabilité de 50% tandis que des données non renversées sont affectées d'une probabilité de 15% considérant que ce sont des données de moins bonne qualité pour le calcul d'inversion.

Tableau 1.6 1: Base de données expérimentales pour le système CFMS

Nom	P (GPa)	T (°C)	X_{Ca}^{opx}	$X_{Fe^{M1}}^{opx}$	$X_{Fe^{M2}}^{opx}$	X_{Ca}^{cpx}	$X_{Fe^{M1}}^{cpx}$	$X_{Fe^{M2}}^{cpx}$
LD83	1,5	810	0,027	0,032	0,195	0,890	0,040	0,057
LD83	1,5	810	0,045	0,087	0,392	0,860	0,088	0,100
LD83	1,5	810	0,040	0,187	0,588	0,830	0,172	0,144
LD83	1,5	810	0,050	0,219	0,629	0,800	0,244	0,179
LD83	1,5	815	0,055	0,185	0,582	0,810	0,179	0,161
LD83	1,5	815	0,060	0,337	0,739	0,780	0,339	0,204
LD83	1,5	910	0,045	0,087	0,344	0,860	0,093	0,089
LD83	1,5	990	0,045	0,047	0,198	0,870	0,047	0,049
LD83	1,5	990	0,070	0,098	0,338	0,800	0,099	0,115
LD83	1,5	990	0,075	0,177	0,490	0,775	0,191	0,168
LD83	1,5	990	0,070	0,242	0,578	0,739	0,253	0,210
LD83	1,5	990	0,095	0,338	0,676	0,675	0,362	0,285
Mo78*	1,5	1200	0,087	0,218	0,226	0,646	0,081	0,232
Mo78*	1,5	1200	0,083	0,358	0,352	0,550	0,165	0,390
Mo78	3	1200	0,060	0,031	0,103	0,830	0,034	0,032
Mo78	3	1200	0,075	0,127	0,332	0,736	0,147	0,140
Mo78	3	1200	0,088	0,266	0,537	0,542	0,272	0,326
Mo78	3	1200	0,076	0,229	0,491	0,580	0,232	0,279
Mo78	3	1200	0,093	0,287	0,559	0,552	0,309	0,334
TL81*	0,1	900	0,079	0,043	0,208	0,796	0,038	0,084
TL81	0,1	900	0,094	0,097	0,374	0,815	0,102	0,123
TL81	0,1	900	0,080	0,161	0,502	0,810	0,170	0,149
TL81	0,1	900	0,090	0,218	0,584	0,756	0,232	0,206
TL81*	0,1	900	0,181	0,316	0,687	0,678	0,337	0,290

*Données considérées comme des outliers lors de tests d'inversion antérieurs. Les données sont : LD83 = Lindsley, 1983; MO78 = Mori, 1978; TL81 = Turnock et Lindsley, 1981.

1.6.3-Méthode

Pour modéliser les interactions du Fe sur la solubilité du Ca nous choisissons d'utiliser un modèle de solution réciproque pour prendre en compte Fe en site M1 auquel nous ajoutons un modèle de solution ternaire pour corriger l'effet de Fe en site M2.

1.6.4- Tests en système CMS des données CFMS

Le résultat de l'inversion des données CFMS par les équations CMS est donné dans le Tableau 1.6 2. Des différences significatives existent sur les termes d'énergie d'excès entre les deux systèmes. Les termes d'asymétrie du cpx $W_S^{CaMg,cpx}$ et $W_S^{MgCa,cpx}$ sont les plus affectés. La différence entre ceux basés sur les données CMS et CFMS est de plus de 42% et de 10%, respectivement. Le terme de symétrie de l'opx est aussi modifié, mais de façon moindre avec une augmentation de l'ordre de 7%. Enfin, il existe d'infimes écarts pour les paramètres spécifiques des réactions de transfert Enstatite et Diopside (environ 1-5%). Ces différences montrent que la solubilité des pyroxènes dans le système CFMS ne peut pas être décrite par les équations du système CMS, et impliquent un effet du Fe sur le partage du Ca et Mg dans le site M2 des pyroxènes.

Il est aussi possible de visualiser le rôle du Fe sur le système CMS en reportant les énergies résiduelles des données expérimentales CFMS lorsque l'on applique les équations thermodynamiques du système CMS. Pour la réaction de transfert Enstatite (Figure 1.6 1), les énergies résiduelles se situent dans un intervalle de -0.6 et 2.5 kJ/mol. La plupart des données se situent au-delà de la condition idéale (> 0).

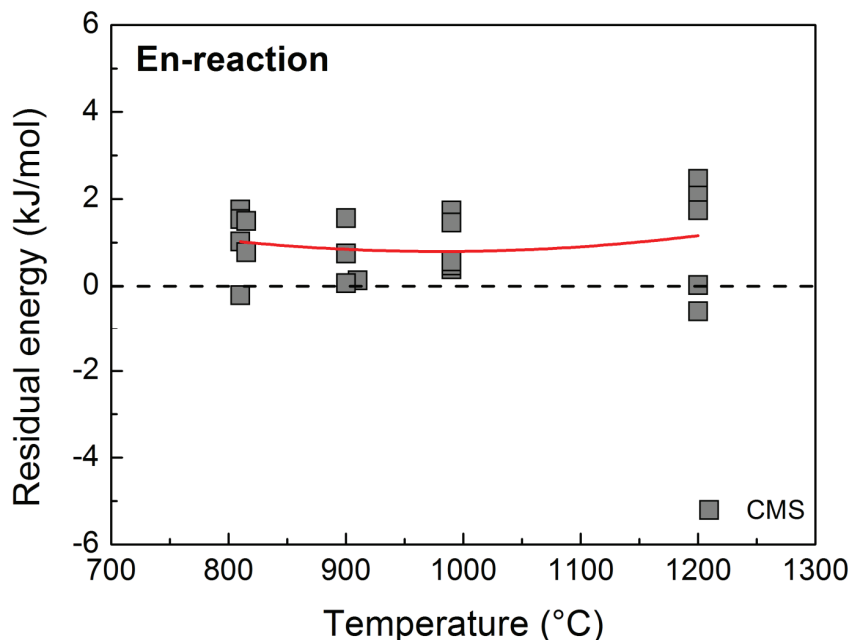


Figure 1.6 1: Énergies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour le système CMS et appliquées aux données expérimentales CFMS ; réaction de transfert du constituant Enstatite.

Tableau 1.6 2: Paramètres thermodynamiques calculés à partir de la base de données expérimentales CFMS dans le système CMS et CFMS.

Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_S = J/K$.

Inversion des données CFMS dans le système CMS

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	$W_S^{MgCa,cpx}$	$W_S^{CaMg,cpx}$	W_S^{opx}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}
Paramètre	31956	623	16,910	-12,688	-11,483	-19,103	44196	1938	27,331
Variance	1537794	855	0,901	0,108	0,907	0,091	301775	2625	0,233

Inversion des données CFMS dans le système CFMS

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	$W_S^{MgCa,cpx}$	$W_S^{CaMg,cpx}$	W_S^{opx}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}	$\Delta S_{xs,Fe^{M1}}^{En,cpx}$	$\Delta S_{xs,Fe^{M1}}^{Di,cpx}$	$\Delta S_{xs,Fe^{M1}}^{Di,opx}$	$W_S^{MgFe^{M2},cpx}$
Paramètre	31826	561	15,395	-11,972	-7,393	-23,036	43083	1742	29,515	-78,540	-64,963	87,007	29,775
Variance	2526433	1058	1,428	0,182	1,452	2,558	1426639	6372	0,668	539	814	1574	78

Pour la réaction de transfert Diopside (Figure 1.6 2), on note une gamme de valeur plus grande par application des équations CMS aux données CFMS, entre -11 et -1.3 kJ/mol. La tendance est maintenant inversée, avec des résidus négatifs.

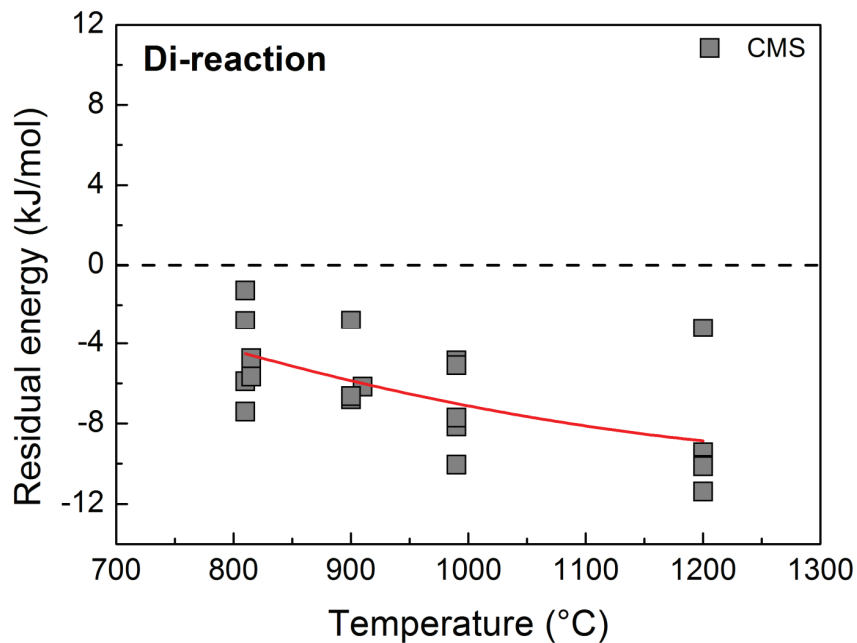


Figure 1.6 2: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS et les données expérimentales CFMS, pour la réaction de transfert du constituant Diopside.

L'influence du Fe sur la solubilité du Ca dans le site M2 des pyroxènes peut être également observée en comparant l'écart de la teneur en Ca calculée au travers du modèle CMS et celles des données expérimentales dans le système CFMS dans les cpx et opx en fonction de l'énergie résiduelle des données CFMS lorsqu'elles sont appliquées au système CMS.

Pour la réaction Enstatite (Figure 1.6 3), il semble exister une très légère corrélation entre l'écart en Ca et l'énergie résiduelle pour l'opx, l'ensemble de ces écarts étant négatif. Inversement, pour le cpx, l'ensemble des écarts en Ca est positif, et présente une certaine corrélation avec les résidus en énergie.

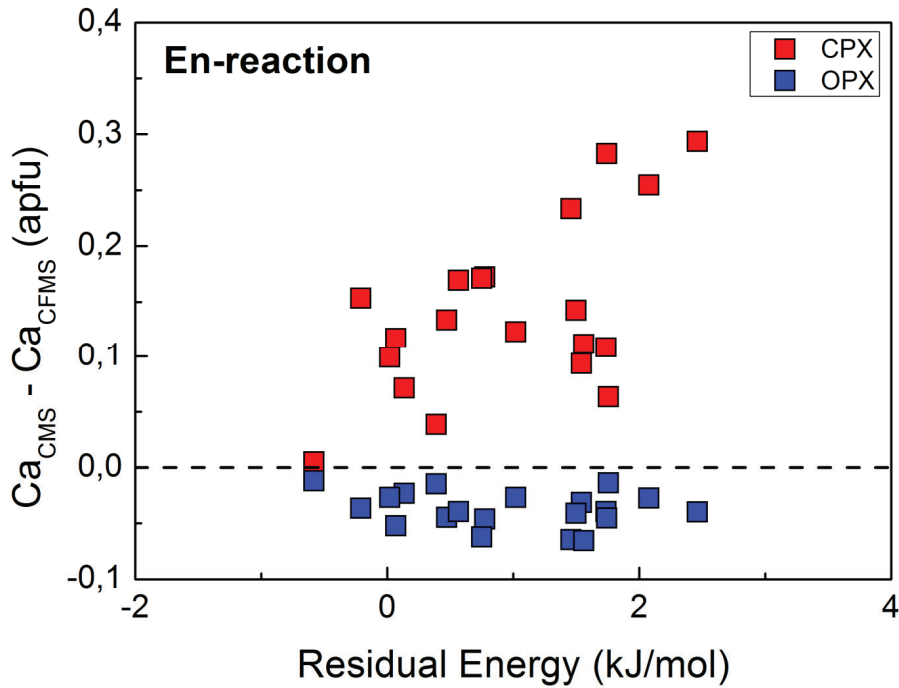


Figure 1.6 3: Différences des teneurs en Ca pour les cpx et opx, entre les données expérimentales CFMS et celles recalculées à partir du modèle CMS, en fonction des énergies résiduelles ; réaction de transfert Enstatite

Pour la réaction Diopside (Figure 1.6 4), même si le cpx y joue un rôle mineur, il existe une corrélation négative entre les écarts en Ca, tous positifs, et les énergies résiduelles. Pour l'opx, une très légère corrélation inverse semble de nouveau exister entre les écarts, maintenant tous négatifs, et l'énergie résiduelle. Il y a ainsi une double symétrie de comportement, entre réactions et entre phases. Ces résultats confirment donc l'existence d'interactions Ca et Mg plus ou moins dominantes selon la phase minérale.

Pour le cpx qui contrôle la réaction Enstatite, un effet fort peut être observé au travers de tendances observées. L'introduction du Fe dans le système perturbe beaucoup le partage Ca et Mg dans le site M2 alors que dans l'opx, l'effet du fer sur la solubilité du Ca est moindre. On s'attend donc à rajouter des paramètres d'excès pour corriger le fort effet du Fe dans le cpx.

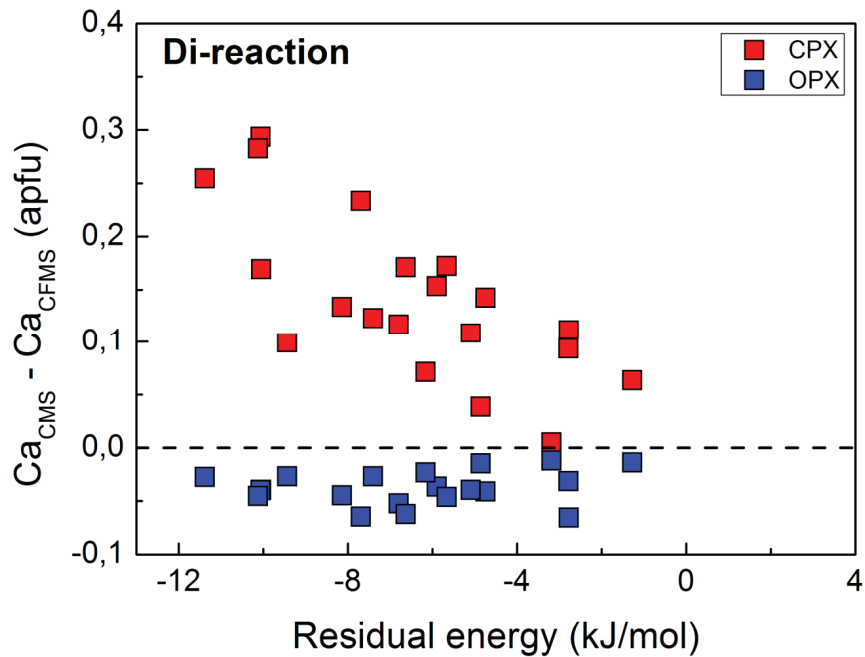


Figure 1.6 4: Différences des teneurs en Ca pour les cpx et opx, entre les données expérimentales CFMS et celles recalculées à partir du modèle CMS, en fonction des énergies résiduelles ; réaction de transfert Diopside.

La présence de Fer a un effet important sur le partage du Ca et Mg ; en revanche ce dernier ne perturbe pas de la même façon les deux phases. Dans le cas du cpx, il est probable que le Fe rentre dans le site M2 de manière plus diffuse contrairement à l'opx, où à cause de la faible taille des sites M2 et M1, le Fe rentrerait significativement dans le site M2 au détriment du Mg, ce qui pourrait expliquer les comportements différents observés entre les deux pyroxènes.

1.6.5-Modélisation du Fe dans les sites M1 et M2

Pour corriger l'effet du Fe dans ce nouveau système en prenant en compte la nature distincte des deux sites M1 et M2, un modèle de solution ternaire est appliqué pour modéliser les interactions sur un même site (site M2) et, simultanément, un modèle de solution réciproque pour prendre en compte les interactions entre sites (site M1). Les premiers tests d'inversion montrent que seuls les termes d'énergie d'excès liés à la température sont significatifs. Les autres termes dépendent des valeurs de la variance *a priori* introduite dans le système et sont donc retirés de la procédure d'inversion. Après de nouvelles inversions, plusieurs données considérées comme des outliers sont également éliminés de la base de données. Il s'agit

d'expériences pour lesquelles il n'existe pas de recouvrement pour le Ca du cpx. Ce sont les données de Lindsley (1983) à 1.5 GPa et 815°C, et trois de Mori (1978) à 3 GPa et 1200°C. Un test intermédiaire, incluant une nouvelle pondération spécifique à ces 4 jeux de données, s'est soldé par un échec, ce qui a donc conduit à les considérer comme des outliers et à les retirer définitivement de la base de données. Au final l'inversion se base alors sur un jeu CFMS de 20 données. Les résultats des inversions sont donnés dans le Tableau 1.6 2.

De nombreux paramètres d'excès sont ajoutés pour corriger l'influence du Fe en site M1 pour chaque phase et pour chaque réaction de transfert. Une correction est également apportée pour corriger les interactions du Fe en site M2 sur le Mg des cpx. Les paramètres permettant de corriger les interactions dominantes attendues telles que Ca-Fe dans les cpx et Fe-Mg dans les opx ne se sont pas révélées significatives, peut-être à cause du modèle de solution ternaire qui, par sa formule même, corrige déjà ces interactions au travers des paramètres d'excès liés à la symétrie de l'opx et à l'asymétrie du cpx. Par comparaison aux valeurs obtenues dans le système CMS, l'inversion des données expérimentales CFMS avec l'ajout de nouveaux paramètres d'excès provoque une diminution de 35% de la valeur de $W_S^{CaMg,cpx}$ et de 9% $W_S^{MgCa,cpx}$ alors que pour W_S^{opx} on enregistre une augmentation de 8%. De ce fait, les paramètres d'excès corrigent principalement les interactions Fe en site M2 sur le partage Ca-Mg dans le cpx.

L'ajout de paramètres d'excès pour corriger l'effet du Fe dans les sites M1 et M2, sur les deux phases peut être également apprécié en regardant les énergies résiduelles en fonction de la température de la base de données expérimentales CFMS pour les deux réactions de transfert utilisées, énergies que l'on peut comparer aux résultats obtenus par les équations thermodynamiques déterminées pour le système CMS.

Pour la réaction de transfert Enstatite (Figure 1.6 5), les énergies résiduelles se situent entre -2.5 et 1.4 kJ/mol tandis que pour la réaction de transfert Diopside, les énergies résiduelles sont comprises entre -4.8 et 2.3 kJ/mol (Figure 1.6 6). Les données à 1200°C présentent des énergies résiduelles anormalement élevées, que ce soit dans la réaction Enstatite ou Diopside.

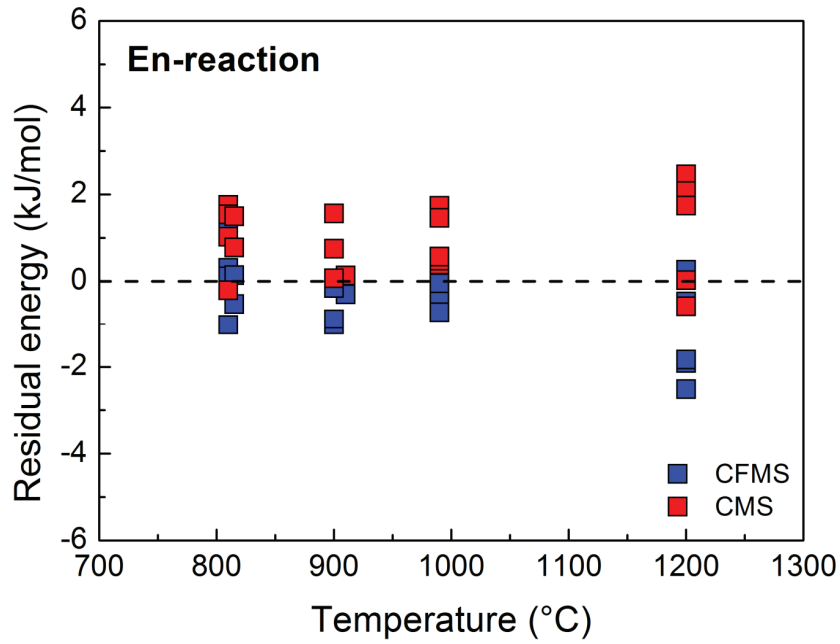


Figure 1.6 5: Energies résiduelles calculées à partir des nouvelles équations thermodynamiques établies pour le système CFMS comparées à celles calculées en système CMS pour les données expérimentales CFMS ; réaction de transfert du constituant Enstatite.

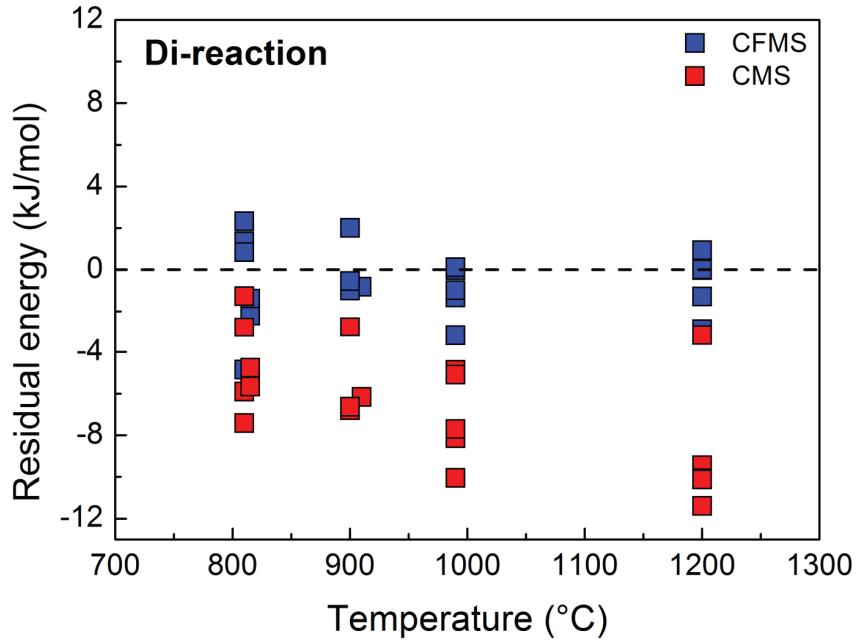


Figure 1.6 6: Energies résiduelles calculées à partir des nouvelles équations thermodynamiques établies pour le système CFMS comparées à celles calculées système CMS pour les données expérimentales CFMS ; réaction de transfert du constituant Diopside.

La correction apportée par les paramètres d'excès ajoutés aux équations thermodynamiques améliore nettement les énergies résiduelles, mais principalement pour la réaction Diopside : la tendance décrite par les données devient alors très proche de la condition idéale par très forte réduction des écarts. Pour la réaction de transfert Enstatite, l'effet est plus limité.

Ce nouveau modèle prenant en compte l'influence du Fe par rapport au système CMS apporte une correction non négligeable sur la phase opx par introduction de paramètres d'excès, et conduit ainsi à une amélioration significative pour la réaction Diopside. L'ajustement des modèles utilisant les équations CMS et CFMS pour reproduire les conditions de pression et de température des données expérimentales, montre une différence très nette entre le modèle corrigé de l'effet du Fe et le modèle CMS qui ne tient pas compte de la présence de ce cation (Figure 1.6 7). La différence la plus significative est liée à la pression. L'ajustement est bon et le résultat corrélé avec l'amélioration très nette des résidus pour la réaction Diopside.

Malgré le bon ajustement du modèle pour la reproduction de la température ($r^2 = 0.859$), quelques données s'écartent encore de la droite de pente 1. Ceci concerne trois jeux de données de Mori (1983) à 3 GPa et 1200°C, lesquels incluent une convergence et deux jeux non renversés dont la qualité est peut être en cause. Une pondération spécifique leur a alors été appliquée. Au vu des résultats, une inversion test a même été effectuée en utilisant une base de données dont ces trois couples de données avaient été retirés, mais sans aucun changement significatif observé. Nous avons alors décidé de les garder dans le calcul d'inversion car notre base de données CFMS est trop pauvre et très contrainte.

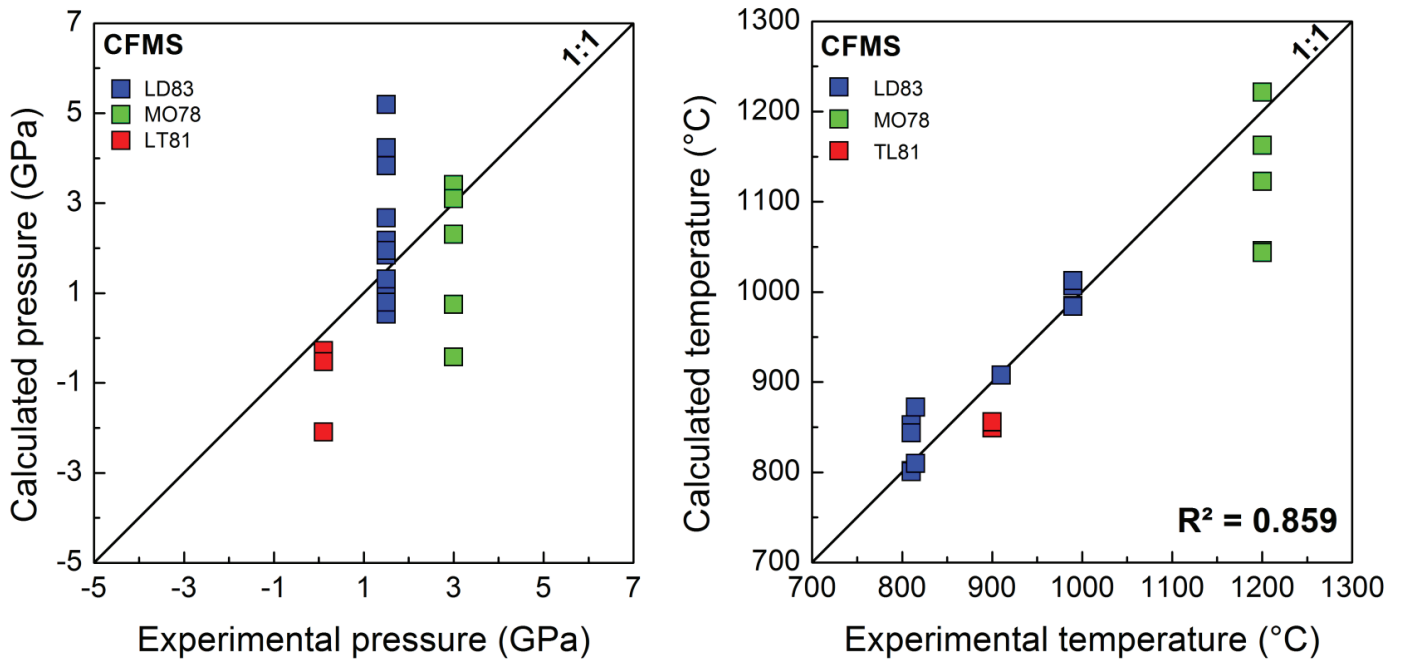


Figure 1.6 7: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CFMS. Les données sont : LD83 = Lindsley (1983) ; MO78 : Mori (1978) ; TL81= Turnock et Lindsley (1981).

On peut aussi montrer l'amélioration apportée par ce modèle à partir des énergies résiduelles considérées en fonction de la teneur du Fe en site M1 et M2 dans les phases principales contrôlant les réactions de transfert (Figure 1.6 8). La réaction Enstatite est naturellement contrôlée principalement par le cpx tandis que pour la réaction diopside l'opx joue un rôle majeur.

La Figure 1.6 8 montre que, pour la réaction de transfert Enstatite et le modèle CMS, les plus forts résidus sont corrélés à l'augmentation des teneurs en Fe en sites M1 et M2, et que la correction apportée au travers de ce modèle apparaît excessive, ce qui et coïncide parfaitement avec les résultats des inversions, démontre bien que les termes d'asymétrie du cpx étaient trop excessifs pour le jeu de données CFMS. Le nouveau modèle CFMS apporte donc une amélioration significative nette. Nous obtenons de plus faibles résidus, la tendance générale des données CFMS ne s'écarte pas significativement de la condition idéale d'une énergie résiduelle nulle, quelle que soit la teneur de Fe, hormis pour les trois jeux de données repérés précédemment, et pour lesquels les écarts en énergie sont plus importants.

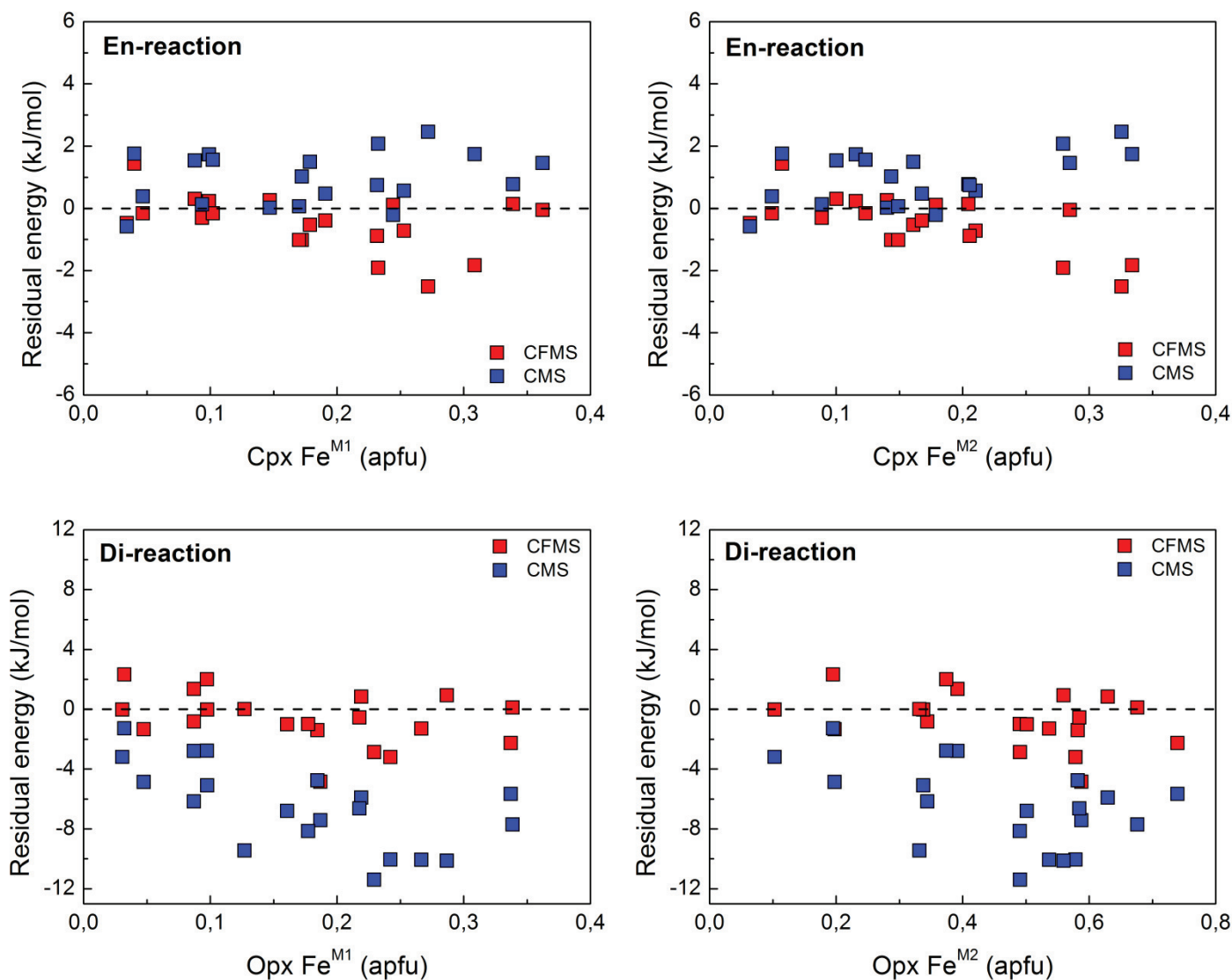


Figure 1.6 8: Comparaison des énergies résiduelles des données CFMS calculées à partir des modèles CMS et CFMS en fonction de la teneur en Fe dans les sites M1 et M2 des cpx et opx, pour chaque réaction de transfert (Enstatite et Diopside).

Pour la réaction de transfert Diopside, l'amélioration est beaucoup plus nette (Figure 1.6 8). Grâce aux nouvelles équations CFMS obtenues, nous corrigeons de manière très significative la forte corrélation négative entre les résidus et l'augmentation de la teneur en Fe dans les sites M1 et M2 obtenus par le modèle CMS. L'ajout de nouveaux paramètres d'excès permet d'obtenir des résidus proches de la condition idéale et la présence de Fe en site M1 et M2 semble être corrigée de façon satisfaisante pour la réaction Diopside.

Ainsi ce modèle CFMS permet de corriger l'effet de Fe sur les deux pyroxènes mais plus particulièrement sur l'opx. Les corrections appliquées à la réaction Diopside sont très importantes pour réduire la gamme des résidus en énergie. Cette correction a un effet plus limité pour la réaction Enstatite, bien que l'ajustement final sur les diagrammes P-T expérimental-recalculé soit correct pour la température. Une fois de plus, il apparaît donc nécessaire de prendre en considération les deux équations thermodynamiques. Grâce à ces équations, nous avons corrigé nettement l'influence du Fer dans la réaction Diopside, ce qui démontre bien que le Fer y joue un rôle plus important sur le Mg que dans la phase opx.

1.7-Le système CFMAS

1.7.1-Introduction

Le système CFMAS constitue le meilleur analogue du système naturel. Les oxydes de ce système CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-FeO constituent environ 98 et 99% de la composition chimique du manteau, et environ 95 % de la composition des basaltes primitifs. Les substitutions Fe-Mg constituent donc la solution solide la plus importante impliquée lors de la fusion partielle des lherzolites à spinelle. De ce fait, l'étude du système CFMAS pour la thermobarométrie de la solubilité mutuelle des pyroxènes se révèle indispensable.

1.7.2-Données expérimentales

Une seule base de données expérimentales existe à ce jour dans la littérature, mais coïncide avec le domaine de stabilité des lherzolites à spinelle. Il s'agit de la base de données de Gudfinnsson et Presnall (2000). Les pressions et températures sont comprises entre 0.7 et 2.8 GPa et 1260 et 1530°C, mais les 25 jeux de données extraits correspondent tous à des expériences non renversées. Les données sont reportées dans le Tableau 1.7 1.

Le but de ce nouveau modèle est d'évaluer et de corriger simultanément les effets sur le partage Ca-Mg du Fe déterminés dans le système CFMS et celui de l'Al dans le CMAS. La détermination des erreurs associées à ces nouvelles données suit les principes définis antérieurement. Comme ce sont des données non renversées, nous choisissons pour

l'ensemble des données cpx et opx, une variance égale à une probabilité de 70% pour le Ca. Une probabilité de 50% est appliquée pour l'Al et le Fer. De par la présence de Al en site M1, le remplissage du Fe en site M1 et M2 est revu par rapport au système CFMS. Nous considérons que 36.5% du Fe entre dans le site M1 tandis que $63.5\% \pm 0,5$ de Fe entre dans le site M2 pour des températures comprises entre 1250 et 1500°C. Les jeux de données utilisés pour le système CFMS ne correspondent donc pas au même domaine P-T que celui des données CFMAS.

1.7.3-Méthode

Le nouveau modèle se base sur les équations thermodynamiques du système CMS auxquelles les interactions du Fer sur la solubilité du Ca sont modélisées au travers d'un modèle de solution réciproque pour prendre en compte le Fer en site M1 auquel nous ajoutons un modèle de solution ternaire pour le Fer en site M2. Nous rajoutons également le modèle de solution réciproque pour prendre en compte les effets de Al ce qui rend les équations thermodynamiques très complexes.

Tableau 1.7 1: Base de données expérimentales pour le système CFMAS

Nom	P (GPa)	T (°C)	X_{Ca}^{opx}	X_{Al}^{opx}	$X_{Fe^{M1}}^{opx}$	$X_{Fe^{M2}}^{opx}$	X_{Ca}^{cpx}	X_{Al}^{cpx}	$X_{Fe^{M1}}^{cpx}$	$X_{Fe^{M2}}^{cpx}$
GP00	0,7	1260	0,109	0,074	0,064	0,112	0,617	0,108	0,054	0,094
GP00	0,7	1270	0,108	0,072	0,052	0,090	0,660	0,101	0,035	0,061
GP00	0,7	1275	0,106	0,063	0,045	0,078	0,662	0,066	0,034	0,059
GP00	0,7	1285	0,112	0,071	0,025	0,043	0,679	0,065	0,020	0,035
GP00*	0,9	1275	0,104	0,111	0,071	0,123	0,462	0,114	0,062	0,109
GP00*	0,9	1280	0,105	0,126	0,064	0,111	0,383	0,115	0,057	0,100
GP00*	0,9	1285	0,102	0,112	0,062	0,107	0,485	0,106	0,053	0,093
GP00*	0,9	1295	0,106	0,114	0,036	0,063	0,588	0,116	0,024	0,041
GP00	1	1281	0,107	0,122	0,082	0,143	0,530	0,129	0,068	0,118
GP00	1,1	1300	0,100	0,126	0,067	0,116	0,584	0,153	0,052	0,090
GP00	1,1	1310	0,098	0,163	0,030	0,052	0,661	0,196	0,029	0,050
GP00	1,1	1320	0,087	0,168	0,037	0,064	0,634	0,173	0,028	0,048
GP00	1,2	1318	0,098	0,137	0,076	0,132	0,550	0,169	0,062	0,108
GP00	1,2	1325	0,090	0,168	0,065	0,113	0,628	0,181	0,044	0,077
GP00	1,4	1345	0,095	0,165	0,070	0,122	0,528	0,172	0,058	0,101
GP00	1,4	1360	0,093	0,164	0,054	0,095	0,644	0,201	0,038	0,067
GP00	1,4	1370	0,105	0,164	0,030	0,052	0,603	0,184	0,023	0,041
GP00	1,7	1395	0,107	0,180	0,047	0,081	0,578	0,199	0,035	0,062
GP00	1,7	1405	0,091	0,181	0,031	0,054	0,582	0,199	0,023	0,040
GP00	2	1425	0,097	0,183	0,070	0,121	0,483	0,200	0,062	0,109
GP00	2	1450	0,091	0,198	0,029	0,050	0,527	0,216	0,023	0,041
GP00	2,3	1475	0,096	0,191	0,037	0,065	0,484	0,204	0,031	0,054
GP00	2,7	1510	0,100	0,188	0,042	0,073	0,463	0,211	0,037	0,065
GP00	2,7	1530	0,097	0,191	0,012	0,021	0,490	0,202	0,010	0,018
GP00	2,8	1530	0,096	0,186	0,032	0,056	0,434	0,203	0,029	0,050

* Données considérées comme des outliers lors de tests d'inversion antérieurs; Les données sont : GP00 = Gudfinnsson et Presnall (2000)

1.7.4- Tests des données CFMAS en système CMS, CFMS et CMAS

L'influence du Fe et de l'Al dans le système peut être déterminée en appliquant à nos données expérimentales CFMAS, les équations des systèmes CMS, CFMS et CMAS afin de voir leurs qualités relatives à décrire les données CFMAS. Pour cela, nous comparons les énergies résiduelles obtenues pour chaque système en fonction de la température des données expérimentales.

Pour la réaction de transfert Enstatite (Figure 1.7 1), nous observons clairement un comportement similaire des systèmes CMAS et CFMS lorsque les équations sont appliquées aux données CFMAS. Les énergies résiduelles se situent dans un intervalle allant de -1.8 à 3.8 kJ/mol pour le système CMAS, tandis que pour le système CFMS, les écarts en énergie se situent entre -3.6 et 3.2 kJ/mol. Pour le système CMS, la majorité des données donnent des résidus positifs et les résidus sont compris entre -0.6 et 4.3 kJ/mol. On note également pour chaque système, que les données dont les températures sont inférieures à 1300°C, présentent les plus forts résidus.

Pour la réaction de transfert Diopside (Figure 1.7 2), les énergies résiduelles estimées à partir des systèmes CMS, CMAS et CFMS décrivent la même relation hormis un décalage en résidus, mais la plupart des écarts sont situés en dessous de la condition idéale. Nous notons toujours que les énergies résiduelles les plus importantes appartiennent aux données correspondant aux températures inférieures à 1300°C.

Au travers du système CMS, l'introduction d'Al et Fe perturbe visiblement moins la réaction Enstatite que la réaction Diopside. Ceci paraît logique car, dans la phase opx, les sites M1 et M2 sont plus petits, il existe donc des problèmes de capacité de stockage de ces éléments et des interactions entre Fe et Al interviennent, des effets qui sont visiblement égaux si l'on compare les résultats des systèmes CMAS et CFMS. Les corrections apportées pour l'Al et Fe sont de même nature dans la réaction Diopside.

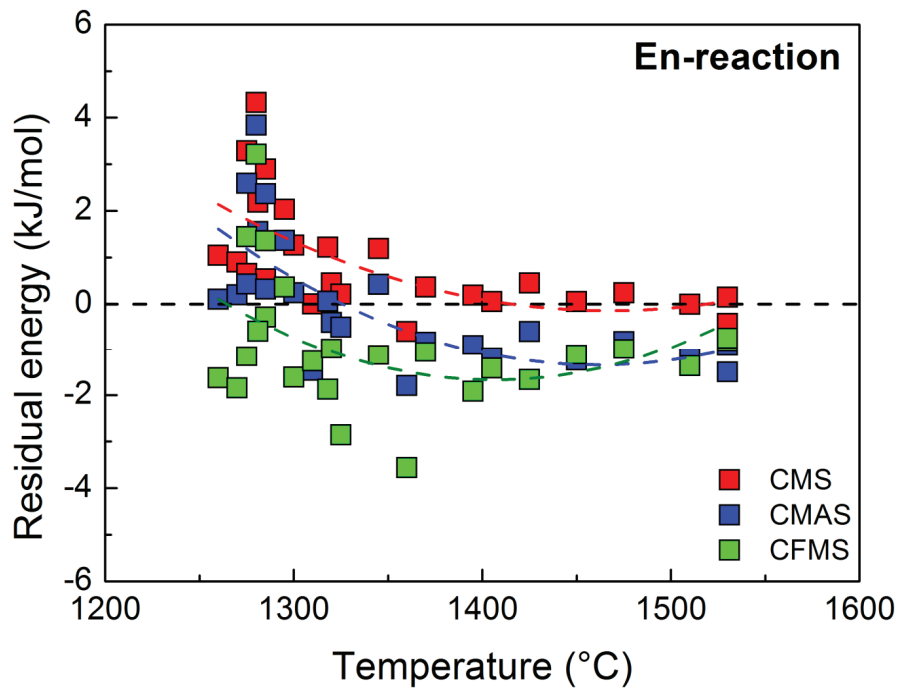


Figure 1.7 1: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS, CMAS et CFMS appliquées aux données expérimentales CFMAS ; réaction de transfert du constituant Enstatite.

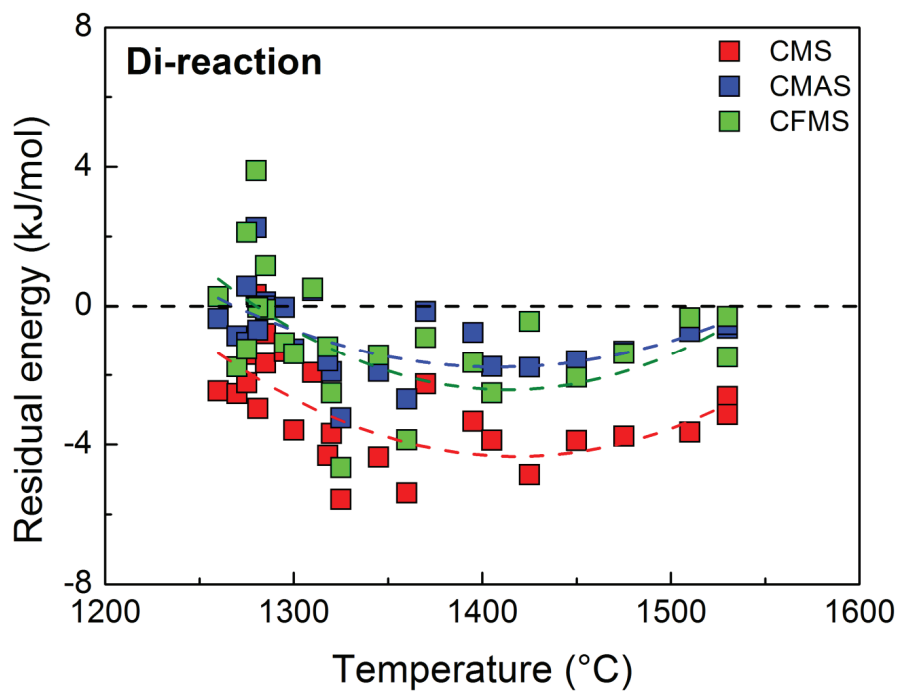


Figure 1.7 2: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS, CMAS et CFMS appliquées aux données expérimentales CFMAS dans la réaction de transfert du constituant Diopside.

Les résidus en énergie calculées par les systèmes CMS, CMAS et CFMS sont reportés en fonction des teneurs en Al et Fe (M1 et M2) pour chaque phase et chaque réaction de transfert. Ce test permet de vérifier que les écarts sont bien liés à l'introduction des nouveaux cations. Pour la réaction de transfert Enstatite (Figure 1.7 3), nous observons, quel que soit le système utilisé, une relation linéaire positive entre les énergies résiduelles et les teneurs en Fe dans les sites M1 et M2.

Les systèmes se démarquent des uns des autres. Ces tendances positives démontrent que les corrections apportées dans le système CFMS et CMAS sont excessives. Pour l'Al, la tendance s'inverse. Pour des teneurs en Al de l'ordre de 0.1 à 0.12 apfu dans les cpx, les énergies résiduelles sont élevées. Malgré la correction en Al apporté dans le système CMAS, elle s'avère également excessive alors que pour des concentrations supérieures à 0.15 apfu, elle apparaît insuffisante car les résidus deviennent négatifs.

Pour la réaction de transfert Diopside (Figure 1.7 4), quel que soit le système, il n'existe pas de relation entre les énergies résiduelles et les teneurs en Fe (M1 et M2) dans les opx tandis que pour Al, une relation linéaire négative se dessine, ce qui indique que les corrections apportées par les systèmes CMS, CFMS et CMAS sont insuffisantes, la correction CMAS apparaissant toutefois la meilleure des trois.

Ces relations démontrent que l'introduction de Al et Fe dans le système provoque des perturbations dans les deux réactions de transfert Enstatite et Diopside en jouant sur le partage du Ca et Mg dans le site M2 mais que des interactions semblent exister entre Al et Fe dans le site M1, en raison de la géométrie des sites des pyroxènes.

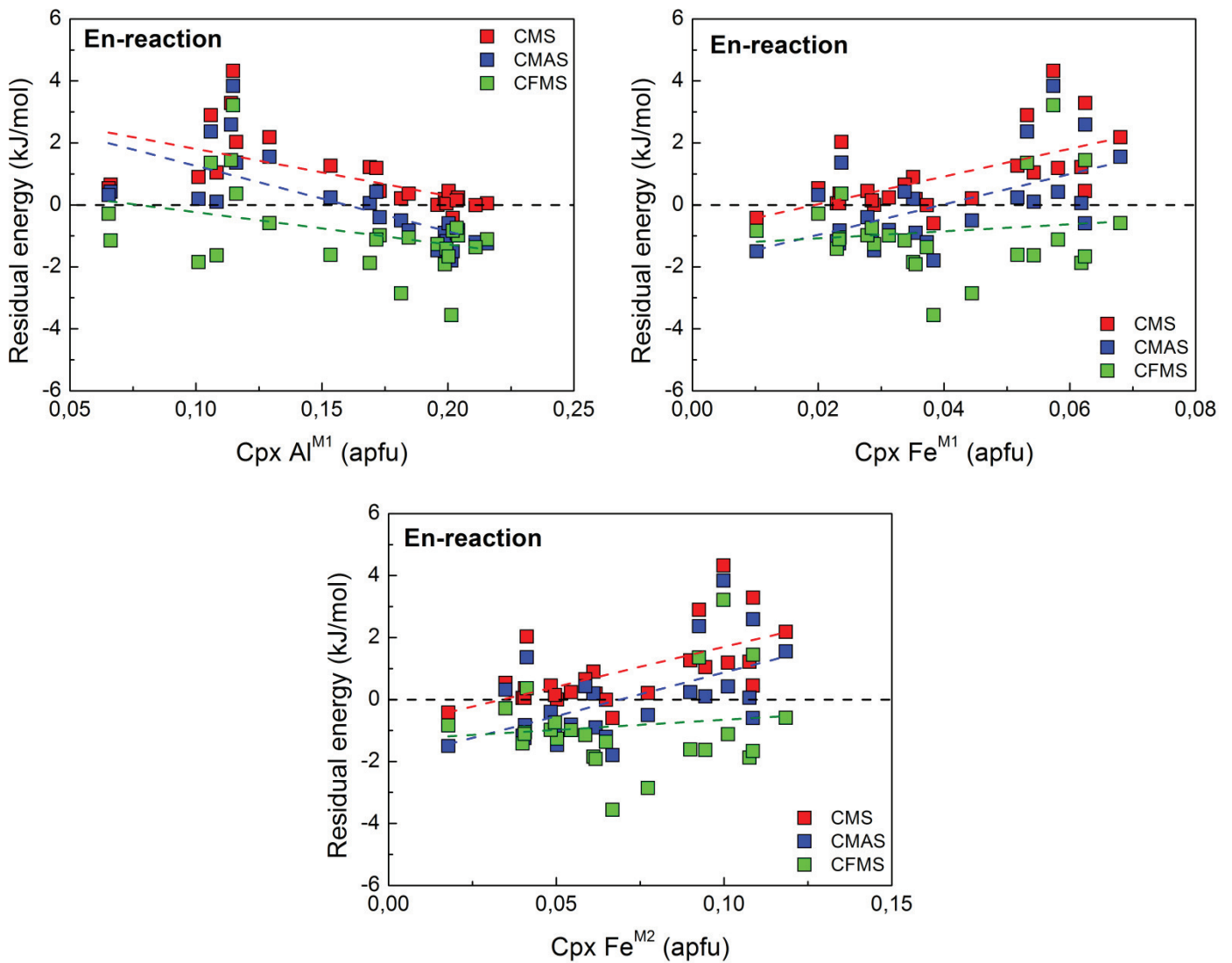


Figure 1.7 3: Comparaison des énergies résiduelles des données CFMAS calculées à partir des modèles CMS, CMAS et CFMS, en fonction de la teneur en Al en site M1 et Fe dans les sites M1 et M2 dans la phase cpx, laquelle joue un rôle majeur dans la réaction de transfert Enstatite.

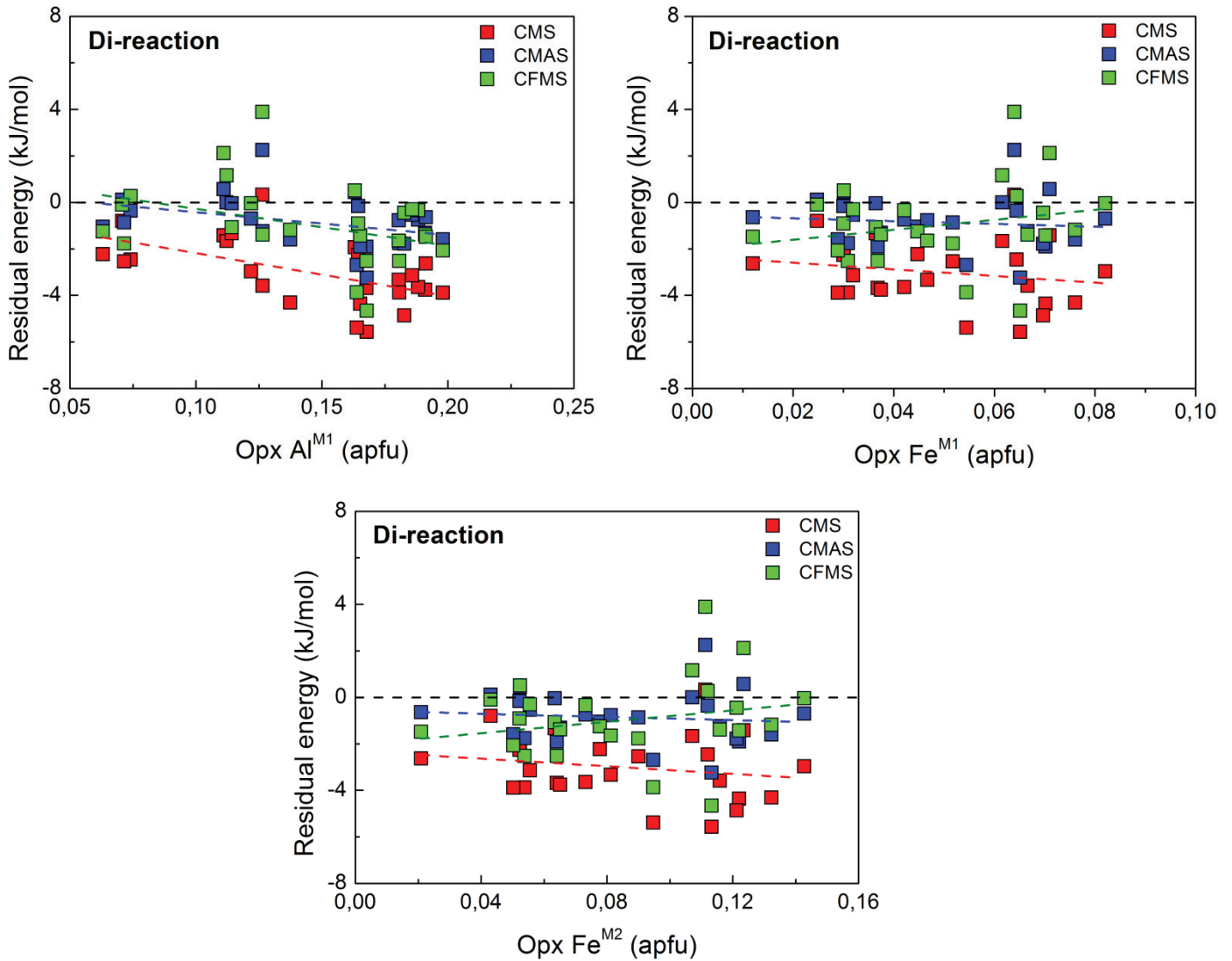


Figure 1.7 4: Comparaison des énergies résiduelles des données CFMAS calculées à partir des modèles CMS, CMAS et CFMS en fonction de la teneur en Al en site M1 et Fe dans les sites M1 et M2 dans la phase opx, laquelle contrôle principalement la réaction de transfert Diopside.

Nous avons également regardé la différence de comportement du Ca dans le site M2 des pyroxènes en présence d'Al et de Fe par rapport au système CMS qui reste toujours la base de notre modèle.

Les différences entre la teneur en Ca calculée au travers des équations thermodynamiques CMS et celles des données expérimentales CFMAS sont reportées dans la Figure 1.7.5 pour la réaction de transfert Enstatite. Pour cette réaction, il existe une corrélation très marquée entre

les écarts en Ca dans le cpx et les énergies résiduelles alors que pour l'opx aucune corrélation nette n'est observée, sinon légère et inverse.

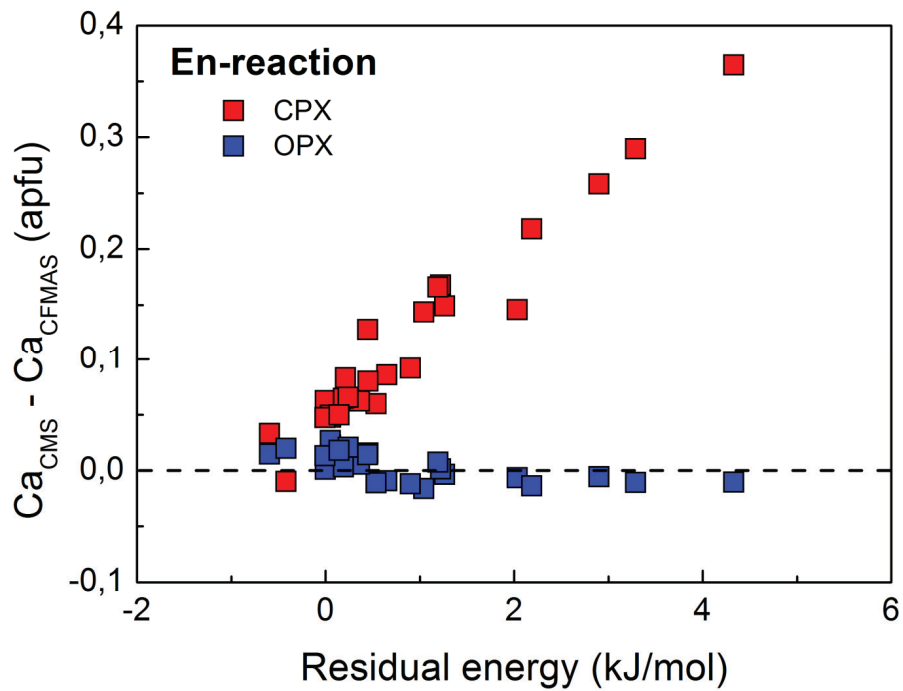


Figure 1.7 5: Différences des teneurs en Ca entre les données expérimentales CFMAS et celles recalculées à partir du modèle CMS, en fonction des énergies résiduelles pour la réaction de transfert Enstatite pour les cpx et opx.

Dans le cas de la réaction de transfert Diopside, il est plus difficile d'établir l'existence d'une relation linéaire pour le cpx. En outre, bien que les écarts en Ca soient faibles, une relation grossière semble exister pour l'opx (Figure 1.7 6).

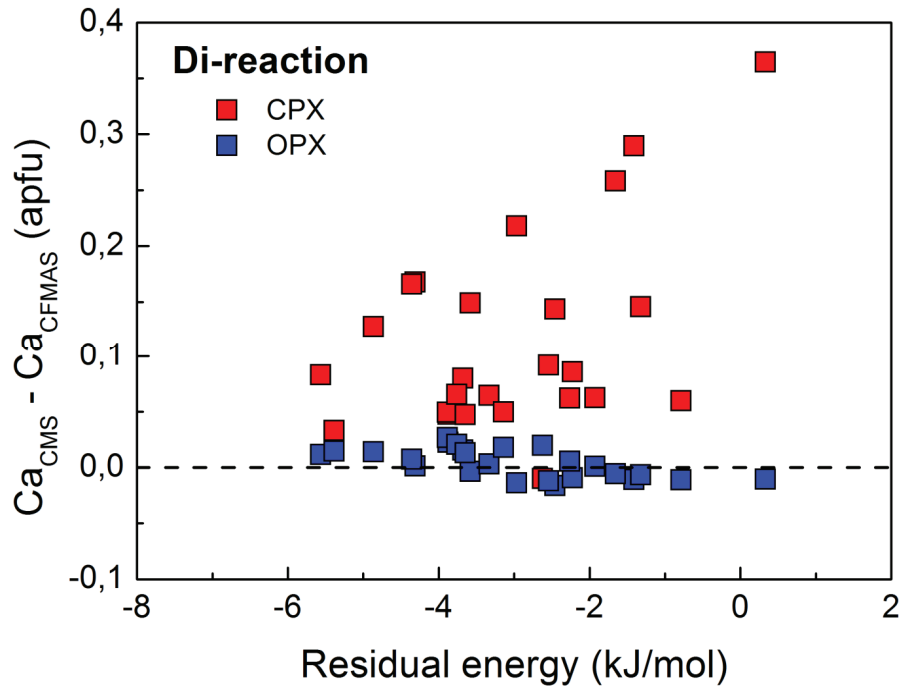


Figure 1.7 6: Différences des teneurs en Ca pour les cpx et opx, entre les données expérimentales CFMAS et celles recalculées à partir du modèle CMS en fonction des énergies résiduelles ; réaction de transfert Diopside.

Les observations montrent qu'il existe un effet de l'Al et du Fe sur le partage Ca-Mg mais que des interactions entre Al et Fe existent aussi ; ces deux éléments ne perturbent pas de la même façon le Ca, l'effet étant plus important pour le cpx que pour l'opx. Les corrections apportées par les systèmes CMAS et CFMS sont insuffisantes pour décrire ces données CFMAS.

1.7.5-Modélisation du système CFMAS

Les tests d'inversion préliminaires ont montré que les données expérimentales à 0.9 GPa n'étaient pas de bonne qualité (énergies résiduelles anormalement élevées) et nous les avons enlevés de la base de données CFMAS utilisée pour l'inversion afin de ne pas biaiser le calcul.

Nous repartons donc d'un système CMS et nous recherchons les termes d'excès permettant de corriger les effets d'Al et du fer sur la solubilité du Ca. Les résultats de l'inversion sont reportés dans le Tableau 1.7 2. Comme toujours, seuls les paramètres d'excès liés à la

température sont significatifs. Ceux-ci, ne dépendant pas de la variance *a priori* introduite, et qui décrivent le mieux la base de données CFMAS, sont les termes d'excès repérés et définis dans les systèmes plus simples et individuels CMAS et CFMS. Ceci démontre la qualité de la procédure appliquée et valide les résultats acquis. Cependant les termes d'excès liés au Fe en site M1 dans la réaction Enstatite sont négligeables. Ceci est lié à la présence de Al dans le site M1, avec une teneur deux fois plus importante que celle de Fe dans ce même site. Les autres termes, liés à la pression notamment, dépendent fortement des valeurs *a priori* initiales injectées dans le calcul d'inversion.

Tableau 1.7 2: Résultats de l'inversion de la base de données expérimentales pour le système CFMAS. Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_s = \text{J/K}$

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	$W_s^{MgCa,cpx}$	$W_s^{CaMg,cpx}$	W_s^{opx}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}
Paramètre	33354	599	16,726	-11,792	-8,599	-18,753	46612	1917	28,469
Variance	3143630	1167	1,668	0,231	1,383	7,965	4157061	14088	1,353

$\Delta S_{xs,Al}^{En,cpx}$	$\Delta S_{xs,Al}^{Di,opx}$	$\Delta S_{xs,Fe^{M1}}^{Di,cpx}$	$\Delta S_{xs,Fe^{M1}}^{Di,opx}$	$W_s^{MgFe^{M2},cpx}$
-2,152	-6,638	-64,506	-41,657	17,428
1,941	7,566	403	327	35,798

Afin d'apprécier la correction simultanée des effets de Al et du Fer sur la solubilité du Ca, nous reportons maintenant les énergies résiduelles calculées au travers de ces nouvelles équations en fonction de la température des données expérimentales CFMAS. Les corrections apportent au modèle une très nette amélioration pour les deux réactions de transfert (principalement pour la réaction Diopside) en rapprochant la tendance globale des données de la condition idéale. En effet, les énergies résiduelles se situent désormais dans un intervalle plus restreint entre -1.1 et 1.3 kJ/mol pour la réaction de transfert Enstatite (Figure 1.7 7) et entre -0.7 et 1.1 kJ/mol pour la réaction de transfert Diopside (Figure 1.7 8). De plus, les

corrections apportées améliorent nettement les énergies résiduelles élevées détectées pour les températures < 1300°C dans les systèmes CMS, CMAS et CFMS, pour les deux réactions de transfert.

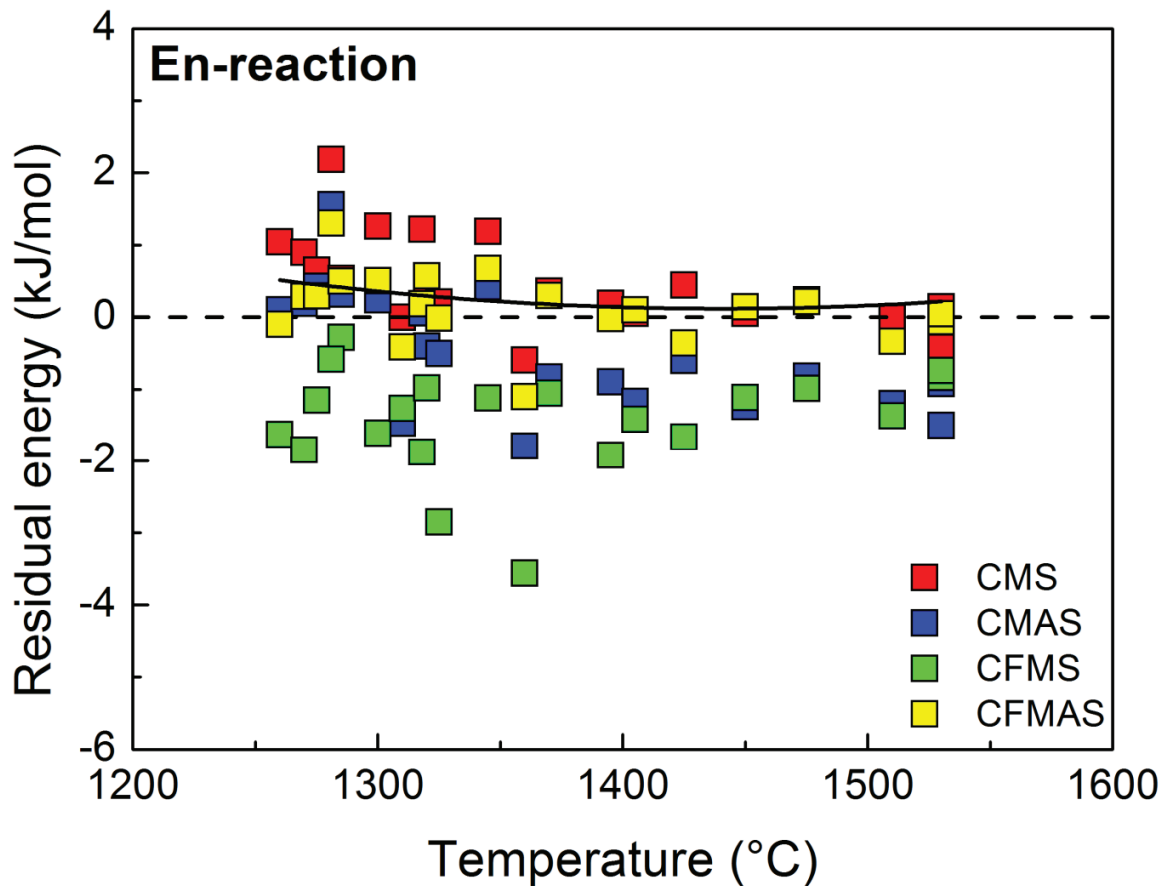


Figure 1.7 7: Comparaison des énergies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour le nouveau modèle CFMAS et de celles des systèmes CMS, CMAS et CFMS, appliquées aux données expérimentales CFMAS ; réaction de transfert du constituant Enstatite. La ligne noire indique la tendance globale des données CFMAS pour le nouveau modèle.

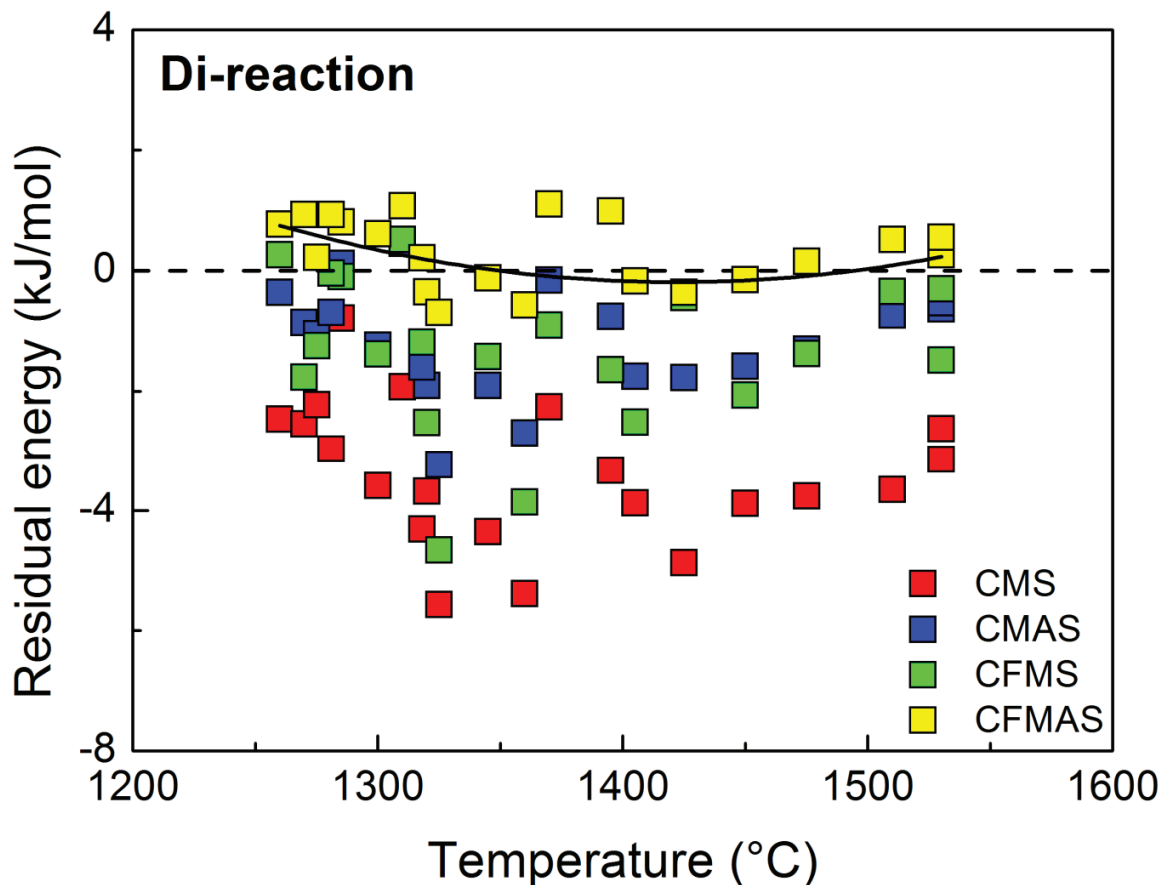


Figure 1.7 8: Comparaison des énergies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour le nouveau modèle CFMAS et de celles des systèmes CMS, CMAS et CFMS pour les données expérimentales CFMAS ; réaction de transfert du constituant Diopside. La ligne noire dessine la tendance globale des données CFMAS pour le nouveau modèle.

Les Figure 1.7 9 et Figure 1.7 10 illustrent l'influence des concentrations en Al et en Fe dans chacun des sites octaédriques pour chacune des réactions Enstatite et Diopside. La comparaison des résultats pour le système CFMAS à ceux obtenus avec les équations propres aux autres systèmes CMS, CMAS et CFMS, montre les rôles quasiment indistinguables de Fe(M1) par rapport à Fe (M2).

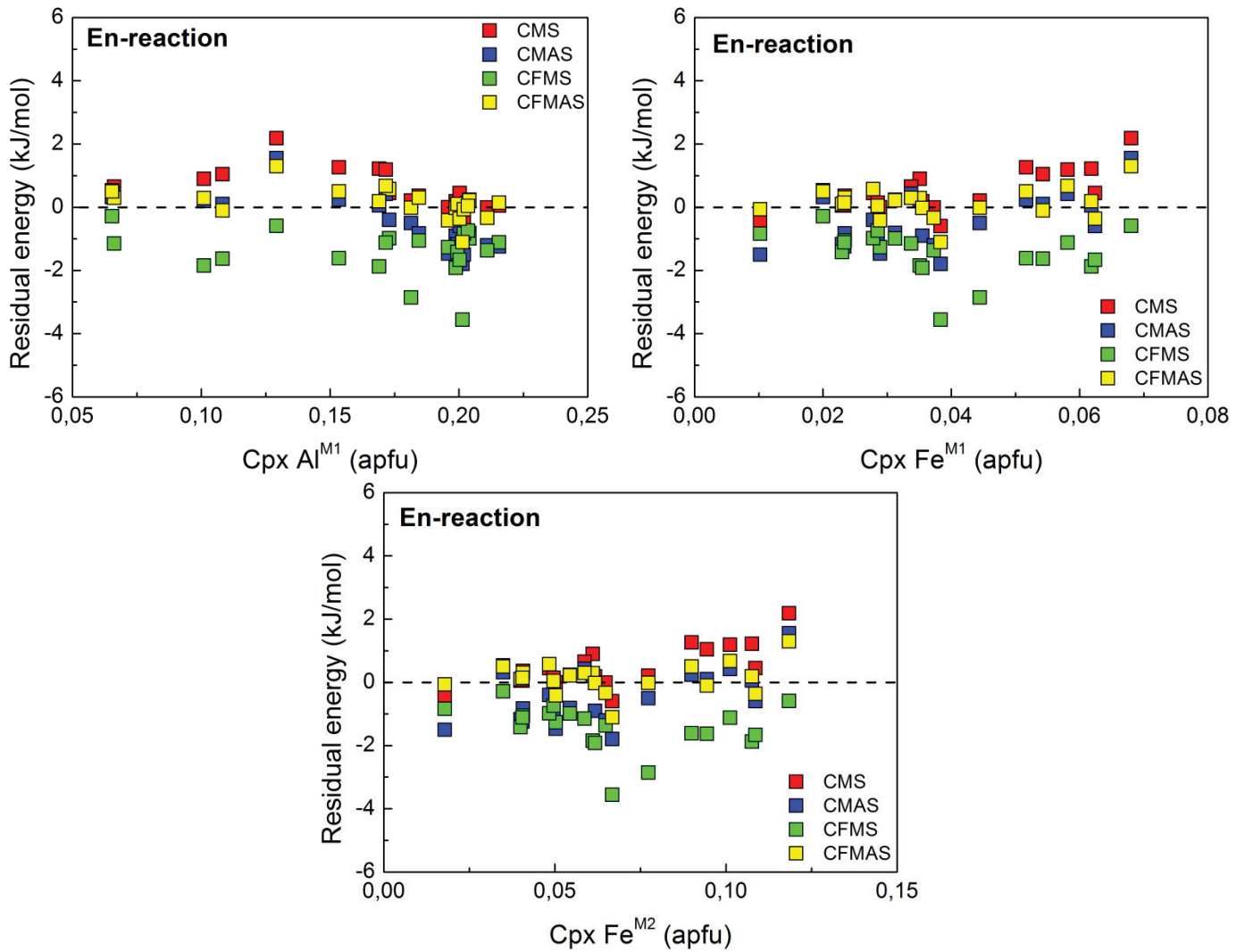


Figure 1.7 9 : Comparaison des énergies résiduelles des données CFMAS calculées à partir des modèles CMS, CMAS et CFMS en fonction de la teneur en Al en site M1 et Fe dans les sites M1 et M2 de la phase cpx, laquelle contrôle principalement la réaction de transfert Enstatite.

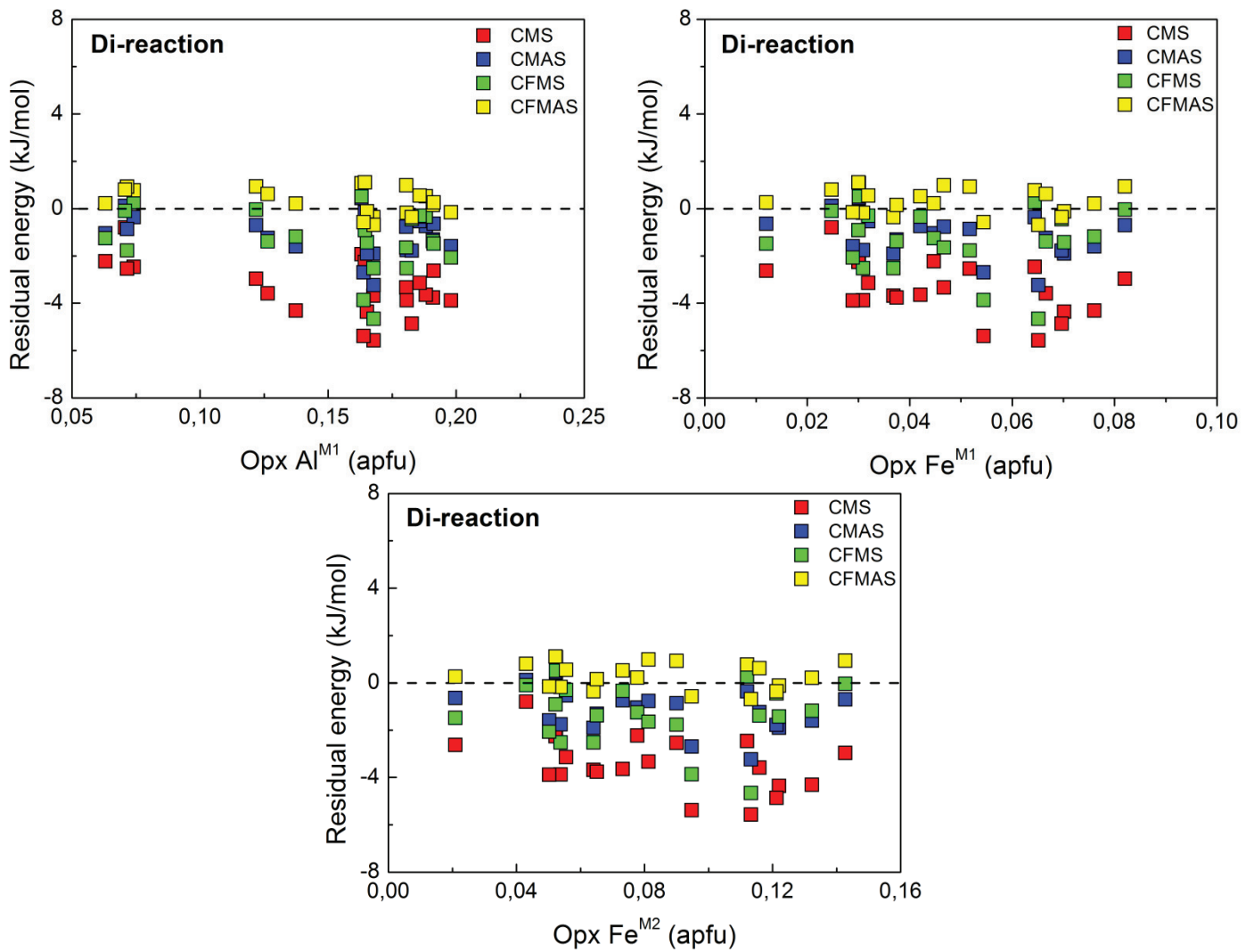


Figure 1.7 10: Comparaison des énergies résiduelles des données CFMAS calculées à partir des modèles CMS, CMAS et CFMS en fonction de la teneur en Al en site M1 et Fe dans les sites M1 et M2 de la phase opx, laquelle contrôle principalement la réaction de transfert Diopside

Avec le nouveau modèle développé, les énergies résiduelles ne marquent plus de corrélation avec les teneurs en Al et Fe (M1 et M2) dans les cpx et opx. Ceci prouve *a posteriori* que les corrections apportées sont adéquates.

Cette amélioration peut être de nouveau illustrée en portant les conditions de pression et de température des données expérimentales en fonction de celles recalculées par ces nouvelles équations, ce qui permet de justifier l'ajustement du modèle (Figure 1.7 10). Cet ajustement est correct pour la température avec un coefficient de détermination de 0.79 ; ce résultat est en parfaite adéquation avec l'amélioration très nette des résidus pour les deux réactions de transferts. Par contre, la pression est plus difficile à reproduire avec un coefficient assez médiocre de 0.352 et il serait indispensable de disposer d'une base supplémentaire de données expérimentales mieux contraintes pour les estimer plus finement.

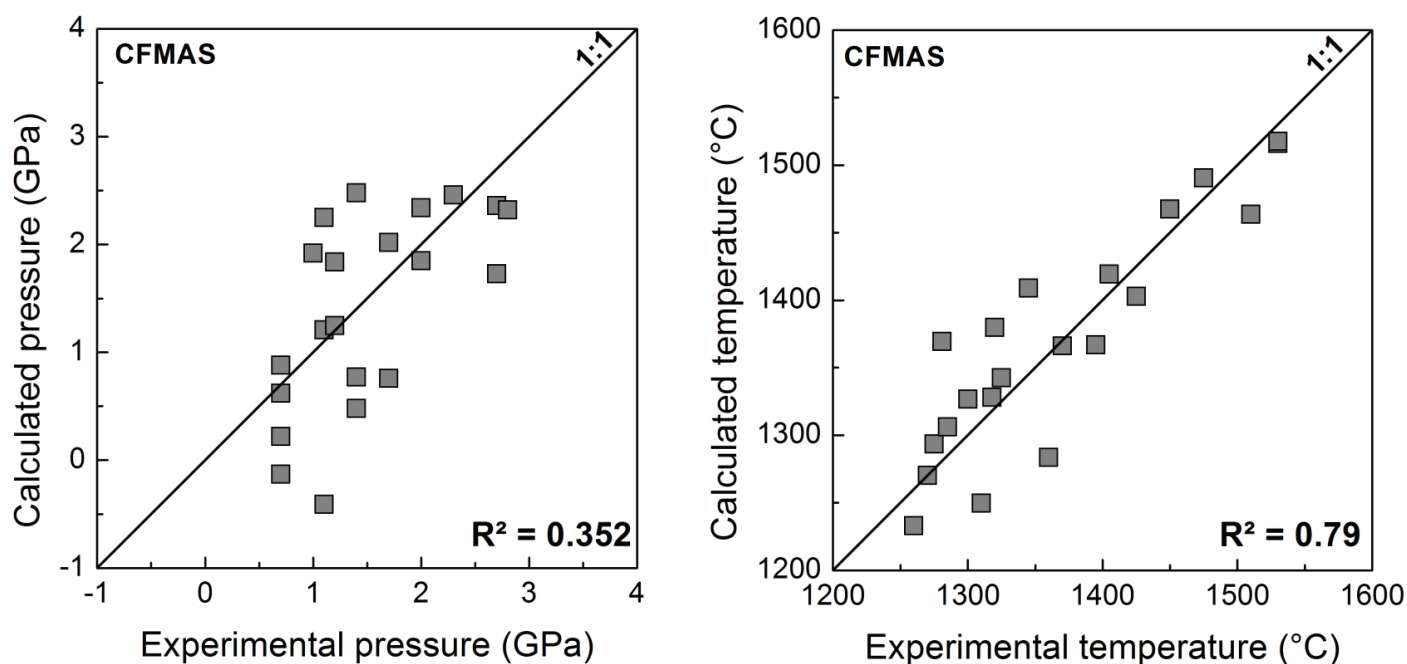


Figure 1.7 11: Comparaison des conditions P-T expérimentales des données de Gudfinnsson et Presnall (2000) et de celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CFMAS.

Ces résultats démontrent une fois de plus l'utilité des deux réactions de transfert. En effet, les corrections apportées dans le modèle CFMAS par rapport aux autres modèles sur l'Al et Fe jouent un rôle sur les deux phases pyroxène bien qu'il soit plus difficile de contraindre la réaction Diopside en raison des faibles teneurs dans la phase opx, mais dont les corrections de

paramètres sont tout de même essentielles et contribuent à l'amélioration de la réaction Enstatite.

1.8-Vers le système naturel

1.8.1-Introduction

Actuellement il est encore très difficile d'extrapoler les thermomètres et baromètres développés sur des systèmes simples au système naturel. Bertrand et Mercier (1985) ont été les premiers à tester sur des expériences en système naturel, la validité de leur thermomètre calibré sur un système simple de type CFMS avec des corrections empiriques pour le Na. Le géothermomètre de Bertrand et Mercier (1985) prend en compte l'effet de la pression (ΔV), mais se base uniquement sur la réaction de transfert Enstatite et les températures apparaissent sous-estimées (Brey et Köhler, 1990). Afin de palier le problème de la non-prise en compte de la réaction Diopside, Benoit et Mercier (1987) ont calibré un nouveau thermomètre à partir de cette réaction de transfert afin de pouvoir le combiner aisément à celui de Bertrand et Mercier (1985) pour estimer la pression d'équilibre. Malgré les estimations convenables de la température, l'estimation de la pression pour des xénolites naturels mantelliques est difficile et ne permet que de dessiner des tendances générales par gisement. Les résultats de cette étude montrent que la solubilité mutuelle des pyroxènes peut être décrite pour tous les systèmes en utilisant la solubilité de Ca dans chaque phase de pyroxènes au travers des deux réactions de transfert Enstatite et Diopside de manière simultanée.

1.8.2-Données expérimentales

Nous avons testé la validité de l'ensemble des paramètres thermodynamiques significatifs déterminés dans les deux équations de transferts et calibrés pour chaque système simple, sur une base de données d'expériences rééquilibrées en système naturel. Une procédure d'inversion est également appliquée à l'ensemble des paramètres thermodynamiques. Pour cela, nous avons utilisé 101 jeux de données synthétiques cpx-opx. Ces couples de données proviennent d'expériences non renversées extraites de la littérature pour une gamme de température et pression très large, entre 900-1600°C et de 0.2 à 10 GPa. La source des

données est reportée dans le Tableau 1.8 1 et les données elles-mêmes dans le Tableau 1.8 2 avec les résultats des tests discutés dans la section suivante.

Tableau 1.8 1: Base de données expérimentales pour le système naturel.

Systeme	Référence	Conditions expérimentales
Naturel ^{b,c}	Kushiro <i>et al.</i> , 1972	2-3GPa
		1050-1500°C
	Green <i>et al.</i> , 1973a	2.5-3GPa
		1220-1300°C
	Green <i>et al.</i> , 1973b	1-2GPa
		950-1050°C
	Akella, 1976	3.1-4.4GPa
		1100-1300°C
	Mysen et Boettcher, 1975	0.8-2.5GPa
		900-1120°C
	Mori et Green, 1978	3-4GPa
		950-1500°C
	Jaques et Green, 1980	0.2-1.5GPa
		1100-1350°C
	Nickel, 1983	3.5GPa
		1000-1400°C
Brey, 1986	2.8-6GPa	
	900-1600°C	
Nickel, 1986	3.5GPa	
	1000-1400°C	
Brey <i>et al.</i> , 2008	7-10GPa	
	1300-1400°C	

^bDonnées utilisées pour le système naturel; ^cDonnées non renversées

Tableau 1.8.2 : Températures estimées pour chaque système à partir des thermomètres calibrés sur les réactions de transfert Enstatite et Diopside pour les données expérimentales suivantes : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983)

Données	Experimental		CMS		CMAS		NaCMAS		CrCMAS		CFMS		CFMAS		Naturel	
	P (GPa)	T°C	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di
AK76	3,1	1100	1165	1003	1148	1057	1196	1032	1141	1044	1150	1100	1148	1082	1206	1125
AK76	3,1	1300	1232	1149	1200	1221	1279	1179	1186	1194	1215	1321	1198	1229	1247	1267
AK76	4,4	1300	1211	1170	1155	1242	1283	1175	1160	1213	1252	1388	1192	1231	1244	1269
AK76	4,4	1100	986	1027	949	1089	1032	1049	968	1071	979	1143	974	1101	1076	1143
B08	7,0	1300	1219	1231	1195	1288	1258	1236	1198	1264	1266	1391	1200	1256	1394	1318
B08	7,0	1300	1236	1176	1216	1236	1269	1183	1213	1215	1291	1348	1212	1204	1387	1280
B08	8,0	1300	1174	1254	1134	1313	1237	1251	1155	1286	1194	1367	1168	1297	1413	1296
B08	8,0	1300	1172	1177	1145	1238	1215	1185	1156	1214	1212	1318	1158	1211	1356	1266
B08	9,0	1300	1254	1100	1235	1158	1282	1118	1241	1140	1331	1250	1235	1122	1377	1203
B08	10,0	1300	1083	1069	1048	1131	1125	1084	1075	1110	1140	1202	1071	1090	1260	1163
B08	10,0	1300	1134	1016	1105	1078	1171	1036	1123	1060	1207	1154	1118	1039	1308	1115
B08	8,0	1400	1294	1160	1268	1219	1331	1174	1267	1199	1386	1355	1269	1180	1461	1257
B08	10,0	1400	1411	1122	1386	1181	1449	1137	1382	1162	1519	1279	1391	1147	1569	1202
B86	2,8	1000	811	861	771	909	845	889	803	901	813	957	804	924	889	989
B86	2,8	1150	977	995	944	1049	1015	1027	958	1031	978	1115	964	1059	1043	1143
B86	3,6	1000	956	932	924	978	993	954	940	969	964	1034	946	987	1075	1031
B86	4,0	900	730	711	694	750	743	731	732	750	750	783	724	747	758	797
B86	4,0	1200	1058	1041	1035	1093	1090	1066	1040	1078	1066	1165	1042	1097	1156	1153
B86	5,0	900	760	805	722	849	778	824	762	844	774	883	754	846	807	897
B86	5,0	1000	977	912	967	953	981	930	970	944	1010	999	967	940	989	1003
B86	5,0	1100	1143	956	1143	1004	1147	977	1131	995	1181	1068	1126	998	1139	1073
B86	5,0	1200	1120	1011	1110	1068	1140	1031	1102	1053	1141	1137	1101	1066	1173	1146
B86	5,0	1300	1202	1154	1172	1214	1247	1177	1174	1193	1217	1315	1181	1214	1319	1253
B86	5,0	1400	1462	1374	1444	1436	1495	1385	1385	1390	1488	1571	1433	1434	1463	1450
B86	5,0	1600	1541	1529	1558	1608	1551	1548	1393	1502	1656	1988	1478	1553	1553	1539
B86	6,0	1300	1151	1152	1120	1212	1198	1175	1129	1191	1168	1305	1134	1210	1307	1243
B86	6,0	1400	1291	1283	1265	1352	1331	1310	1253	1323	1297	1483	1258	1348	1403	1357

Tableau 1.8 2: (Suite) Températures estimées pour chaque système à partir des thermomètres calibrés sur les réactions de transfert Enstatite et Diopside pour les données expérimentales suivantes : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

Données	Experimental		CMS		CMAS		NaCMAS		CrCMAS		CFMS		CFMAS		Naturel	
	P (GPa)	T°C	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di
GR73	2,9	1260	1150	1206	1092	1305	1231	1247	1090	1253	1117	1410	1117	1316	1175	1316
GR73	2,9	1220	1247	1174	1206	1286	1327	1237	1175	1224	1170	1317	1206	1320	1271	1364
GR73	2,7	1250	1184	1250	1129	1364	1274	1298	1124	1298	1074	1333	1154	1416	1177	1358
GR73	2,7	1240	1205	1226	1153	1325	1283	1265	1139	1274	1133	1391	1167	1354	1183	1287
GR73	2,5	1300	1233	1307	1170	1403	1333	1340	1170	1331	1199	1420	1231	1438	1210	1478
GR73	3,0	1250	1113	1179	1063	1257	1187	1201	1068	1221	1090	1339	1091	1275	1252	1257
GR73	1,0	1050	1000	948	958	997	1032	978	983	991	982	1077	986	1021	871	1070
GR73	1,0	1000	1040	854	1024	909	1065	893	1008	900	1032	977	1012	931	1085	1023
GR73	2,0	1000	903	874	870	929	930	908	885	918	910	1009	886	938	899	1040
GR73	2,0	970	879	857	852	920	900	894	859	905	880	986	856	928	919	1058
GR73	2,0	950	829	803	801	862	850	843	814	851	830	916	811	878	890	991
JG80	1,5	1350	1296	1255	1267	1320	1330	1301	1237	1286	1224	1391	1256	1348	1235	1297
JG80	1,5	1350	1348	1233	1325	1294	1380	1283	1298	1263	1255	1303	1320	1347	1266	1310
JG80	1,0	1250	1275	1154	1257	1213	1298	1197	1228	1193	1182	1257	1231	1251	1209	1197
JG80	1,0	1250	1382	1198	1366	1253	1405	1245	1308	1220	1341	1339	1346	1285	1291	1308
JG80	1,0	1300	1430	1260	1418	1309	1447	1296	1329	1264	1388	1409	1394	1344	1297	1312
JG80	0,5	1200	1245	1117	1224	1167	1268	1150	1195	1154	1184	1256	1200	1196	1224	1152
JG80	0,5	1250	1396	1237	1388	1274	1401	1258	1297	1242	1389	1456	1347	1282	1271	1237
JG80	0,2	1100	1279	1090	1267	1134	1285	1120	1232	1130	1203	1221	1227	1164	1193	1105
JG80	0,2	1150	1360	1117	1355	1158	1362	1145	1291	1149	1290	1256	1305	1193	1277	1124
JG80	0,2	1200	1407	1125	1418	1162	1398	1149	1317	1149	1358	1282	1347	1195	1384	1129
KU72	3,0	1450	1081	1251	1058	1306	1146	1255	1041	1278	1039	1316	1061	1331	1653	1178
KU72	3,0	1500	1367	1345	1343	1386	1398	1366	1312	1354	1365	1472	1349	1397	1395	1380
KU72	2,0	1050	662	794	624	853	670	828	662	840	677	931	645	844	682	1016
MB75	0,8	950	926	768	899	819	951	795	903	815	928	871	911	837	888	923
MB75	1,5	900	748	792	692	839	798	821	739	830	759	890	746	847	824	951
MB75	1,5	1000	947	853	922	894	970	874	929	889	972	967	934	894	964	988
MB75	1,5	1120	1072	999	1069	1034	1075	1022	1056	1025	1096	1111	1054	1025	1053	1118

Tableau 1.8 2: (Suite) Températures estimées pour chaque système à partir des thermomètres calibrés sur les réactions de transfert Enstatite et Diopside pour les données expérimentales suivantes : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

Données	Experimental		CMS		CMAS		NaCMAS		CrCMAS		CFMS		CFMAS		Naturel	
	P (GPa)	T°C	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di
MG78	3,0	1450	1297	1442	1247	1515	1364	1487	1218	1435	1323	1662	1286	1513	1286	1529
MG78	3,0	1400	1271	1322	1228	1389	1346	1286	1212	1342	1293	1467	1259	1372	1363	1410
MG78	3,0	1350	1243	1250	1206	1346	1341	1208	1179	1293	1180	1311	1224	1371	1449	1311
MG78	3,0	1200	1127	1071	1102	1130	1171	1084	1100	1111	1109	1178	1108	1147	1229	1187
MG78	3,0	1450	1407	1392	1384	1435	1440	1423	1346	1390	1414	1509	1395	1444	1404	1484
MG78	3,0	1000	878	835	846	890	906	870	862	879	897	959	862	894	979	1008
MG78	3,0	950	679	857	630	911	709	889	679	900	681	976	669	918	777	1008
MG78	3,0	1500	1362	1401	1314	1473	1437	1417	1295	1406	1340	1488	1363	1499	1294	1543
MG78	3,0	1000	872	874	830	928	917	903	856	919	875	990	860	944	1023	994
MG78	3,0	1050	942	901	923	958	964	918	923	946	944	1009	923	966	1031	1047
MG78	3,0	1020	927	885	903	942	949	919	908	930	938	1016	907	947	981	1045
MG78	3,0	1150	987	983	950	1043	1037	991	957	1030	990	1130	963	1044	1195	1075
MG78	3,0	1100	992	990	958	1053	1036	1010	965	1037	989	1133	968	1060	1148	1113
MG78	3,0	1050	922	885	885	938	963	912	902	930	936	1021	905	945	1081	1006
MG78	3,0	1000	725	916	671	969	768	941	719	961	722	1050	714	980	877	1003
MG78	3,0	1250	1076	1079	1034	1151	1144	1074	1041	1127	1048	1192	1057	1168	1220	1175
MG78	3,0	1200	1038	1095	1008	1162	1085	1115	1005	1138	1019	1233	1010	1167	1248	1193
MG78	3,0	1150	979	1080	929	1152	1049	1092	947	1126	959	1217	960	1168	1217	1149
MG78	3,0	1100	910	1001	856	1072	975	1046	886	1046	909	1159	896	1086	1071	1160
MG78	3,0	1050	849	980	793	1043	911	1011	830	1027	839	1121	836	1063	1035	1062
MG78	4,0	1100	773	1070	708	1140	839	1089	761	1115	773	1236	762	1140	1031	1125
MG78	3,0	1250	1074	1165	1025	1236	1146	1204	1031	1202	1064	1336	1054	1254	1304	1229
MG78	3,0	1200	986	1104	936	1177	1056	1097	954	1154	948	1223	965	1196	1180	1134
MG78	4,0	1300	1158	1235	1115	1303	1234	1236	1119	1267	1154	1363	1146	1309	1387	1306
MG78	4,0	1250	1116	1190	1068	1252	1187	1217	1078	1223	1125	1361	1101	1261	1345	1239
MG78	4,0	1200	974	1190	921	1271	1051	1196	941	1236	947	1332	955	1284	1274	1199

Tableau 1.8 2: (Suite) Températures estimées pour chaque système à partir des thermomètres calibrés sur les réactions de transfert Enstatite et Diopside pour les données expérimentales suivantes : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

Données	Experimental		CMS		CMAS		NaCMAS		CrCMAS		CFMS		CFMAS		Naturel	
	P (GPa)	T°C	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di	T°C En	T°C Di
NI86	3,5	1000	775	891	728	938	814	914	769	930	780	995	768	945	918	988
NI86	3,5	1000	756	884	706	933	798	908	751	925	760	992	750	941	883	985
NI86	3,5	1100	963	975	932	1027	998	1001	946	1014	973	1100	949	1031	1063	1097
NI86	3,5	1100	991	949	961	996	1027	972	973	987	1008	1071	977	1000	1128	1056
NI86	3,5	1200	1114	1173	1073	1231	1169	1202	1086	1206	1104	1311	1098	1243	1228	1257
NI86	3,5	1200	1115	1180	1076	1236	1171	1205	1085	1213	1098	1314	1098	1254	1279	1231
NI86	3,5	1300	1287	1235	1251	1303	1335	1272	1234	1272	1268	1419	1255	1320	1299	1314
NI86	3,5	1300	1219	1186	1180	1253	1277	1198	1175	1225	1212	1351	1194	1262	1297	1272
NI86	3,5	1400	1459	1354	1441	1439	1505	1371	1343	1365	1475	1606	1418	1439	1365	1452
NI86	3,5	1400	1479	1441	1475	1530	1523	1430	1356	1448	1426	1625	1430	1539	1434	1406
NI83	3,5	1000	886	939	844	992	931	967	871	978	893	1058	876	1000	1037	1063
NI83	3,5	1000	902	890	864	939	945	915	886	930	916	1001	891	944	1097	996
NI83	3,5	1100	990	1012	961	1068	1025	1043	971	1050	994	1138	974	1074	1093	1151
NI83	3,5	1100	1040	1005	1011	1058	1080	1033	1019	1043	1052	1134	1024	1064	1182	1128
NI83	3,5	1200	1131	1193	1093	1250	1186	1206	1105	1224	1126	1321	1117	1254	1238	1285
NI83	3,5	1200	1153	1185	1118	1247	1214	1191	1121	1221	1124	1288	1137	1271	1330	1243
NI83	3,5	1300	1311	1240	1276	1313	1362	1284	1252	1274	1296	1424	1281	1332	1315	1356
NI83	3,5	1300	1234	1191	1199	1259	1289	1216	1187	1229	1224	1353	1208	1273	1342	1287
NI83	3,5	1400	1472	1402	1452	1494	1518	1439	1352	1406	1470	1645	1432	1499	1344	1521
NI83	3,5	1400	1429	1385	1414	1468	1475	1404	1328	1404	1379	1559	1386	1490	1425	1387

En revanche, les compositions minérales synthétiques utilisées ne sont pas démontrées être à l'équilibre et ces données expérimentales sont plus ou moins fiables. Une variance *a priori* nécessaire au programme d'inversion a donc été attribuée aux données suivant le protocole défini pour les systèmes simples. De plus, l'existence de problèmes analytiques de toute sorte sur l'ensemble des données disponibles pour le système naturel peut poser également des problèmes (Carswell et Gibbs, 1987a ; 1987b). Ainsi les expériences d'Akella (1976) et Nickel (1983) apparaissent très satisfaisantes, mais ils émettent de sérieuses réserves pour les expériences de Mori et Green (1978) et ont rejeté celles de Kushiro *et al.* (1972) et Green *et al.* (1973). Malgré ces réserves et la complexité du modèle, nous gardons ici l'ensemble des données afin de mieux contraindre les équations thermodynamiques.

1.8.3-Résultats

Application des données expérimentales des systèmes simples au système naturel

Afin de tester la validité de nos géothermobaromètres calibrés sur des systèmes simples, nous avons de nouveau comparé les énergies résiduelles obtenues à partir des équations pour chaque système lors d'une application sur les données expérimentales naturelles.

Pour la réaction de transfert Enstatite, si l'on compare l'ensemble des systèmes (Figure 1.8 1 à Figure 1.8 12), la médiane des énergies résiduelles est significativement en dessous de zéro, avec des intervalles compris entre -16 et 4.7 kJ/mol. Les seules différences se marquent au niveau du comportement des bases de données prouvant l'existence de problème de qualité analytique, notamment pour Kushiro *et al.* (1972). Il semblerait que la base de données de Nickel (1983) soit la meilleure. Par contre pour la réaction Diopside, nous observons des comportements différents entre les systèmes bien que la majorité des énergies résiduelles soit également négative. L'intervalle fluctue mais reste du même ordre de grandeur que dans le cas de réaction Enstatite avec des valeurs comprises entre -15 et 5 kJ/mol. Il semblerait tout de même que la correction apportée dans le système CFMAS soit plus adaptée à ces données naturelles bien que nous observons également des comportements différents entre les bases de données, notamment pour Brey (1986). Il est à noter que ces données n'ont pas été publiées par l'auteur mais présentées par Bertrand (1986) comme communication personnelle.

Ces relations décrivent de fait des relations différentes de celles observées pour les données expérimentales utilisées pour calibrer les systèmes simples et expriment un comportement distinct du Ca et du Mg lorsqu'ils sont en présence simultanément d'Al, Cr, Fe et Na dans le cpx et l'opx. Les corrections apportées par les systèmes simples ne sont donc pas suffisantes pour décrire correctement les données expérimentales dans le système naturel. Ces modèles simples ne prennent donc pas suffisamment en compte les interactions mutuelles les plus complexes entre ces cations, vu que nous avons testé à multiples reprises des termes croisés binaires qui se sont révélés non significatifs. Ainsi, nous proposons une nouvelle inversion à partir des données rééquilibrées dans le système naturel pour prendre en compte ces interactions.

Enfin, quel que soit le système simple considéré, bien que la reproduction de la température par ces modèles soit possible, celles-ci sont légèrement sous estimées lorsque la pression est estimée simultanément. Le système CFMAS apparaît être le meilleur analogue, mais la tendance à une nette sous-estimation aux plus faibles températures subsiste également. D'autre part, la dispersion, voire l'obtention de pressions nominale négatives, ne permet pas d'estimer une pression d'équilibre fiable, la corrélation très grossière observée étant en fait liée à la dispersion entre sources de données.

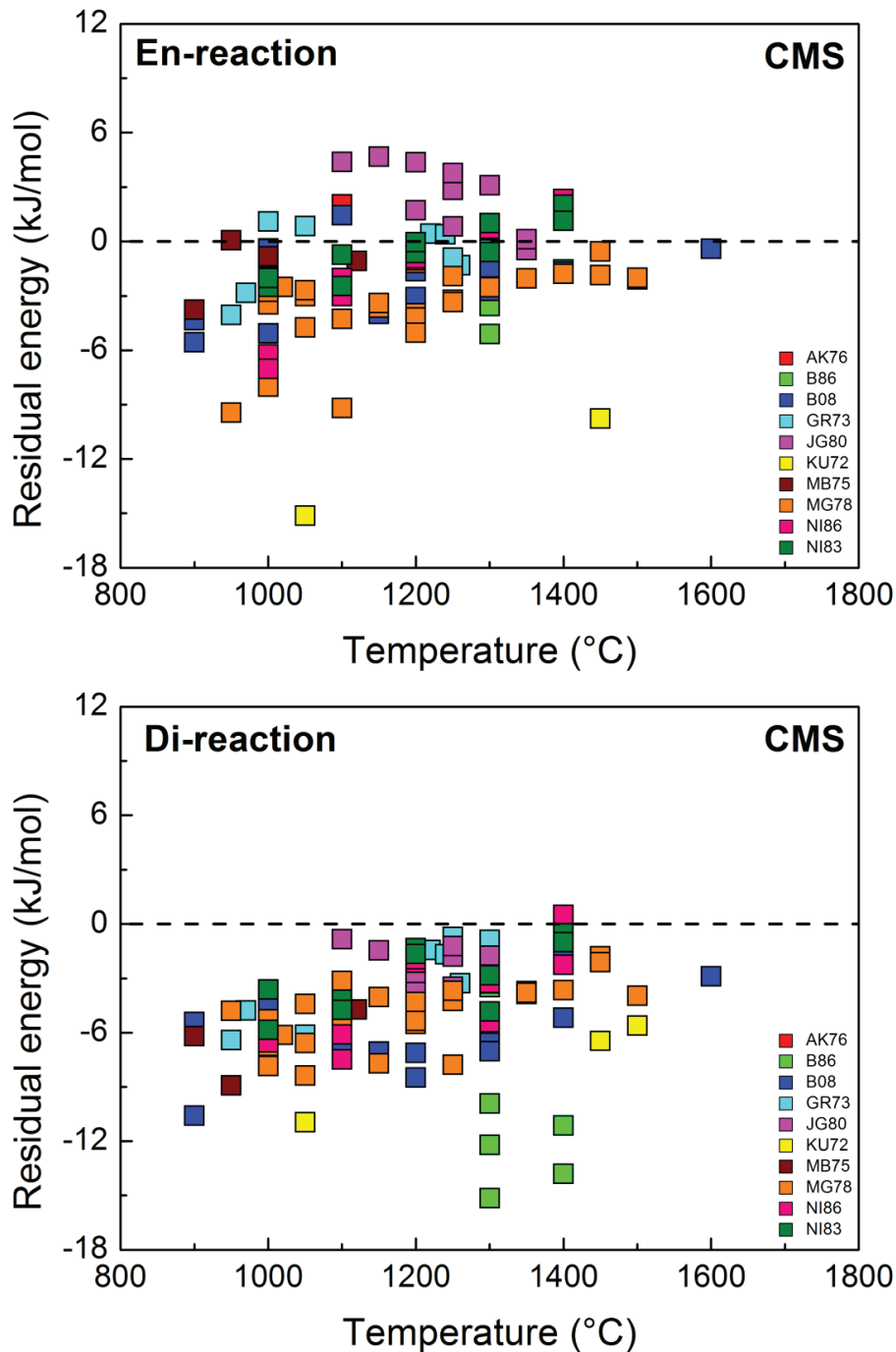


Figure 1.8 1: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel dans les réactions de transfert des constituants Enstatite et Diopside. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986 ; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

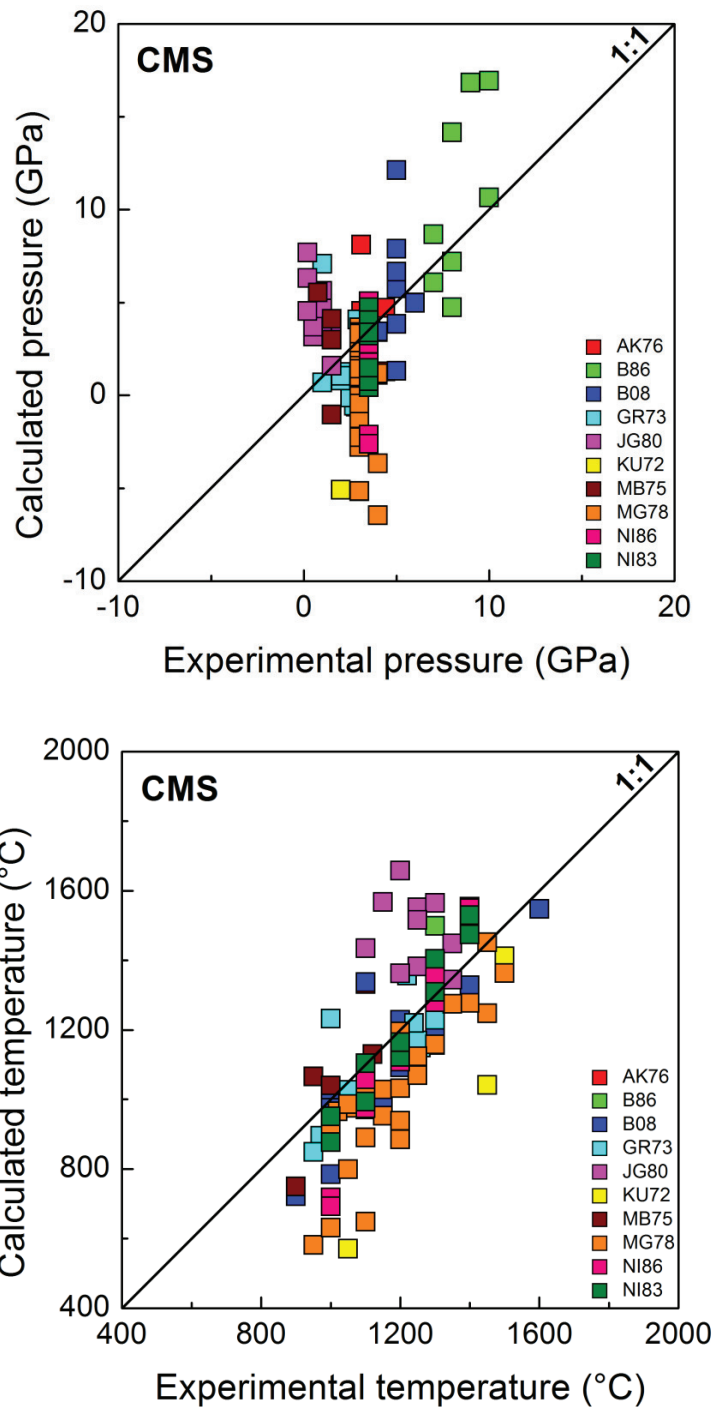


Figure 1.8 2: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CMS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

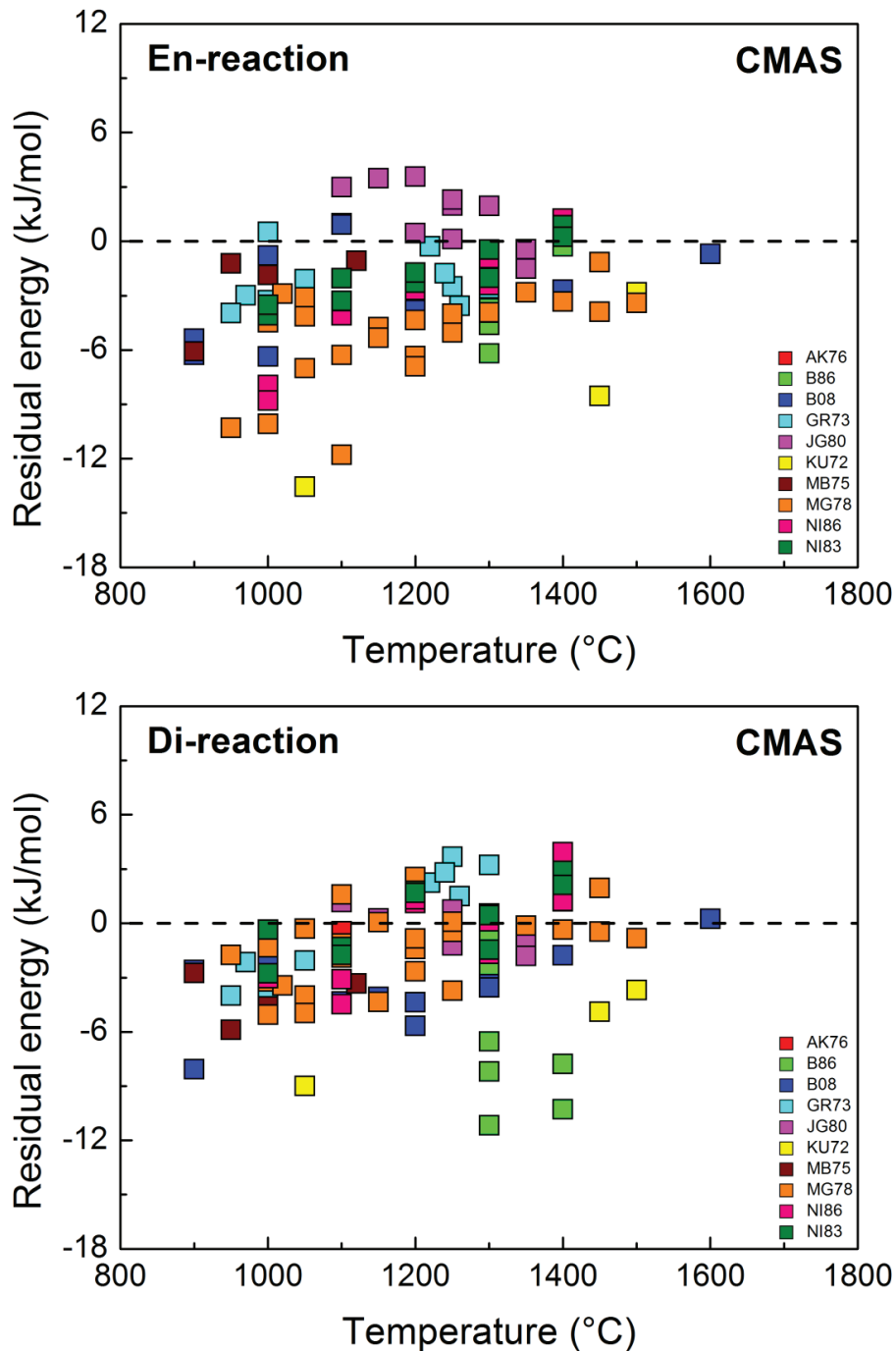


Figure 1.8 3: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel dans les réactions de transfert des constituants Enstatite et Diopside. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

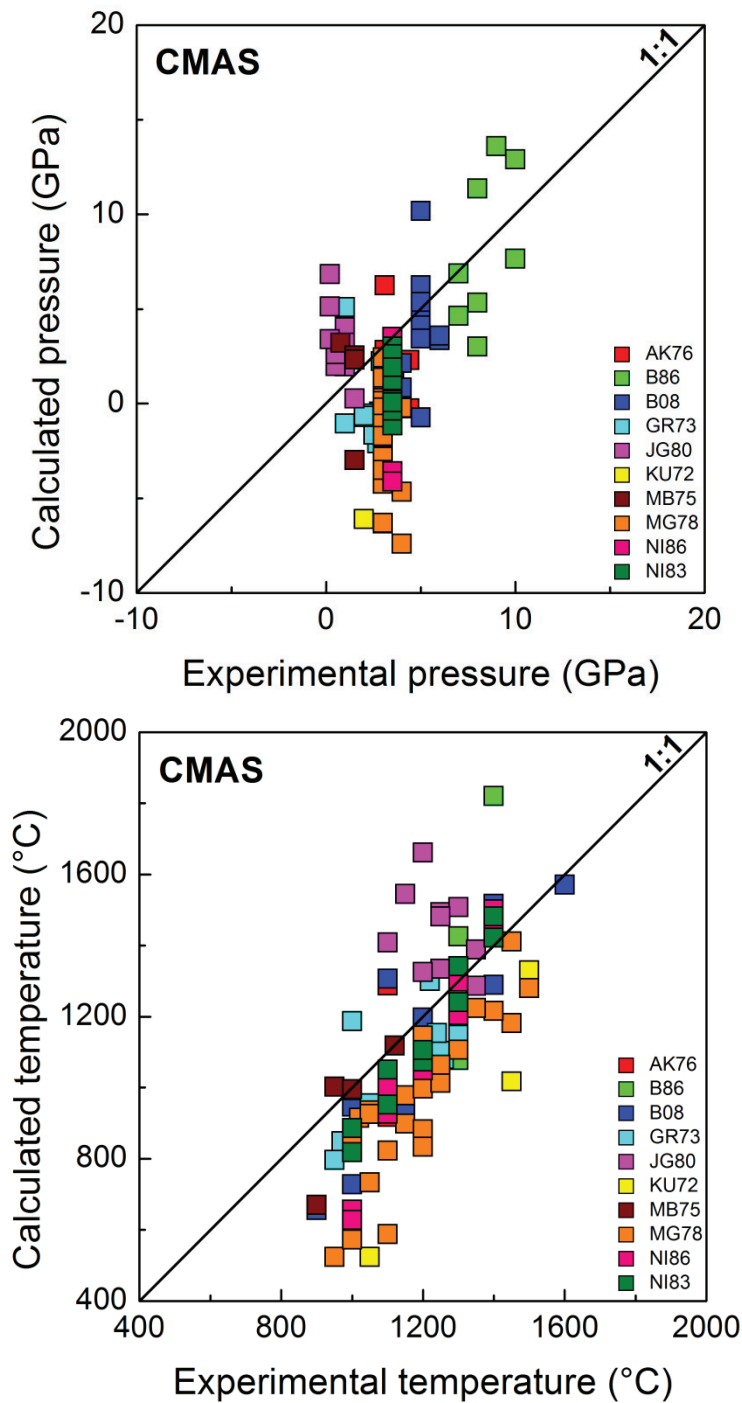


Figure 1.8 4 : Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

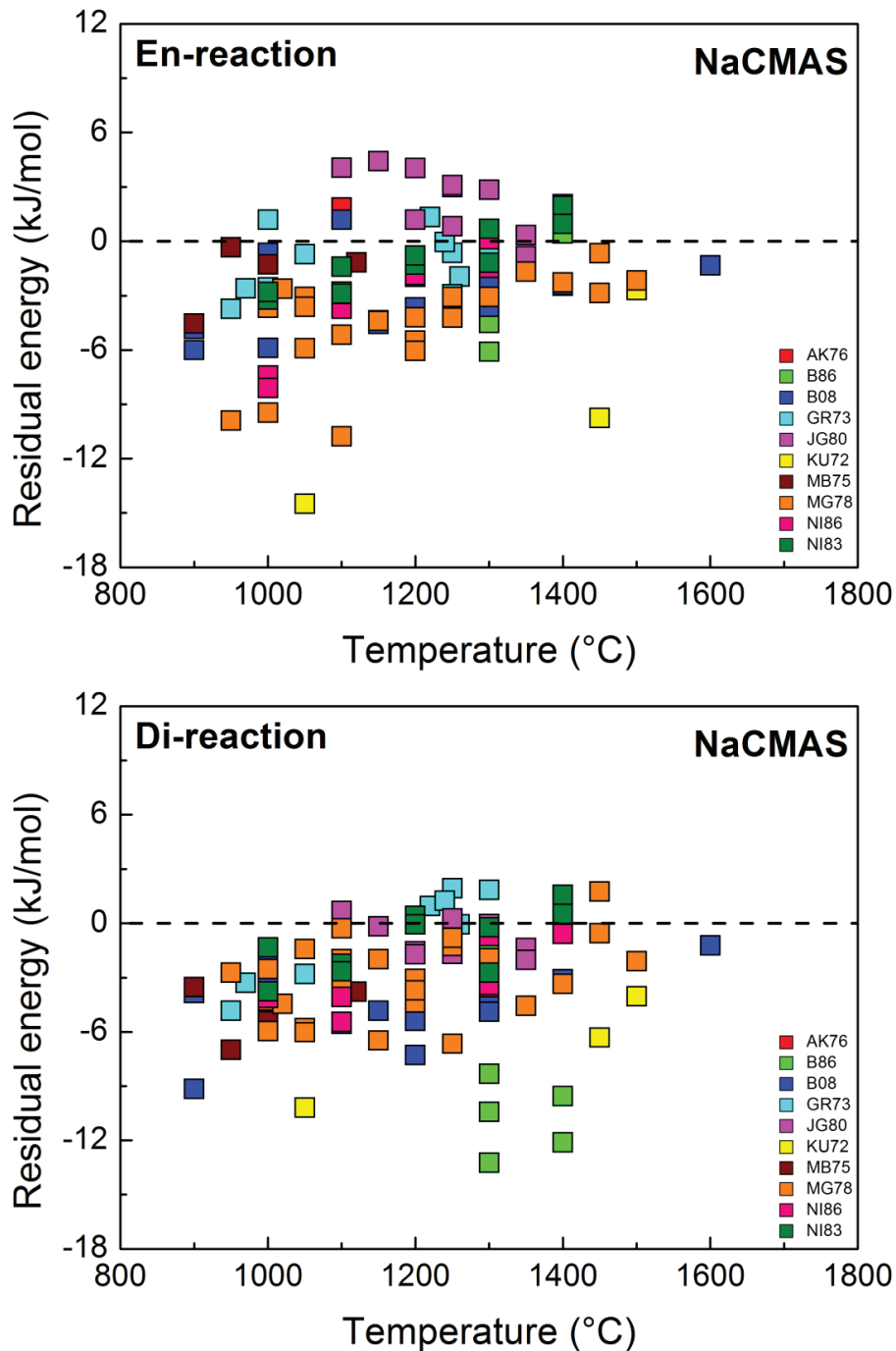


Figure 1.8 5: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes NaCMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel dans les réactions de transfert des constituants Enstatite et Diopside. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

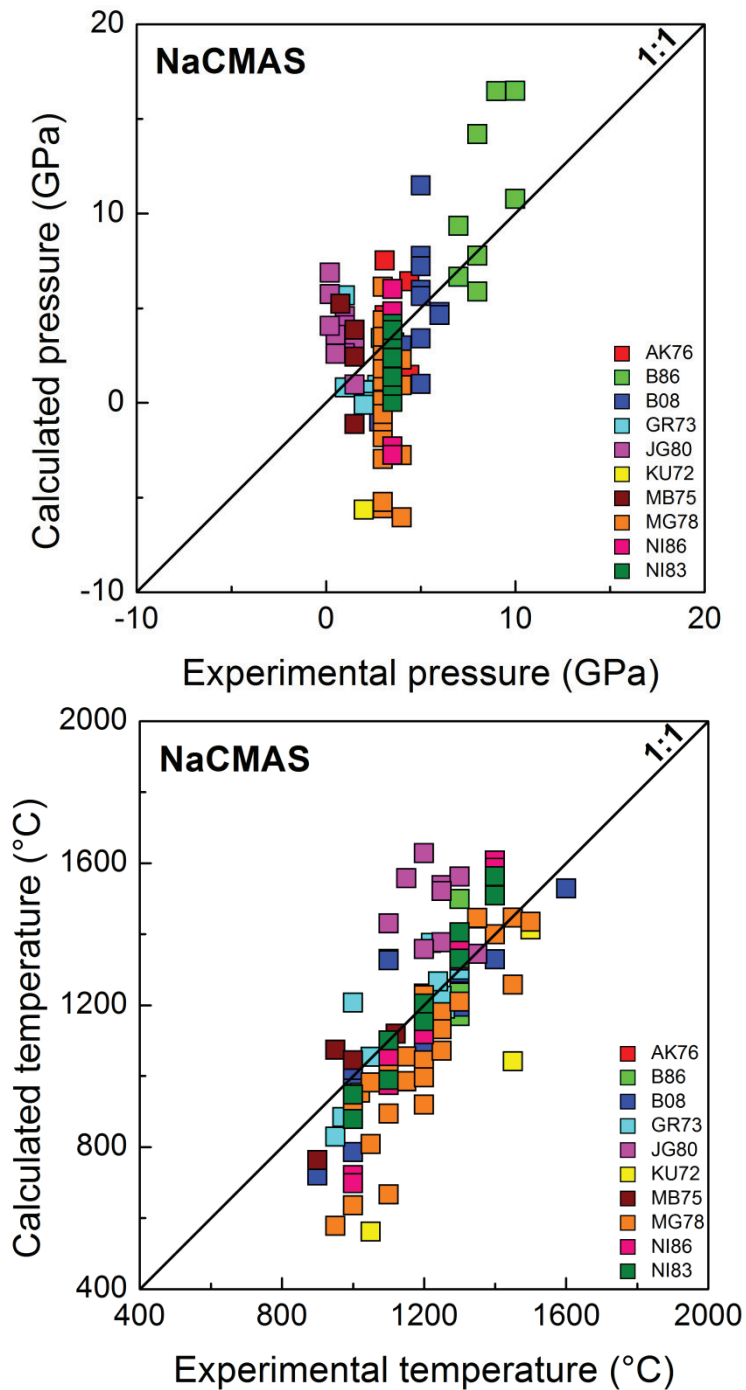


Figure 1.8 6: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système NaCMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

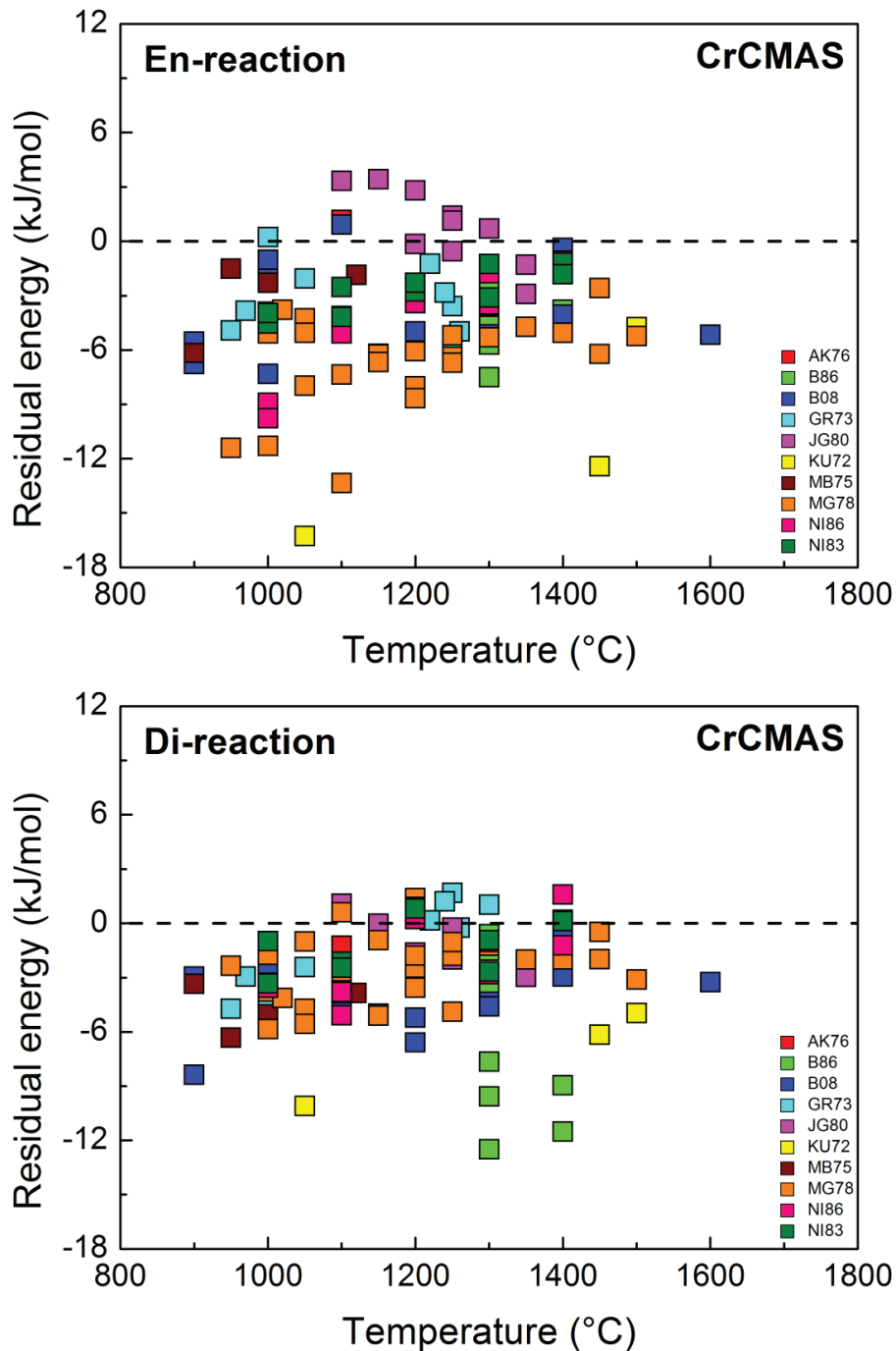


Figure 1.8 7: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CrCMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel dans les réactions de transfert des constituants Enstatite et Diopside. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

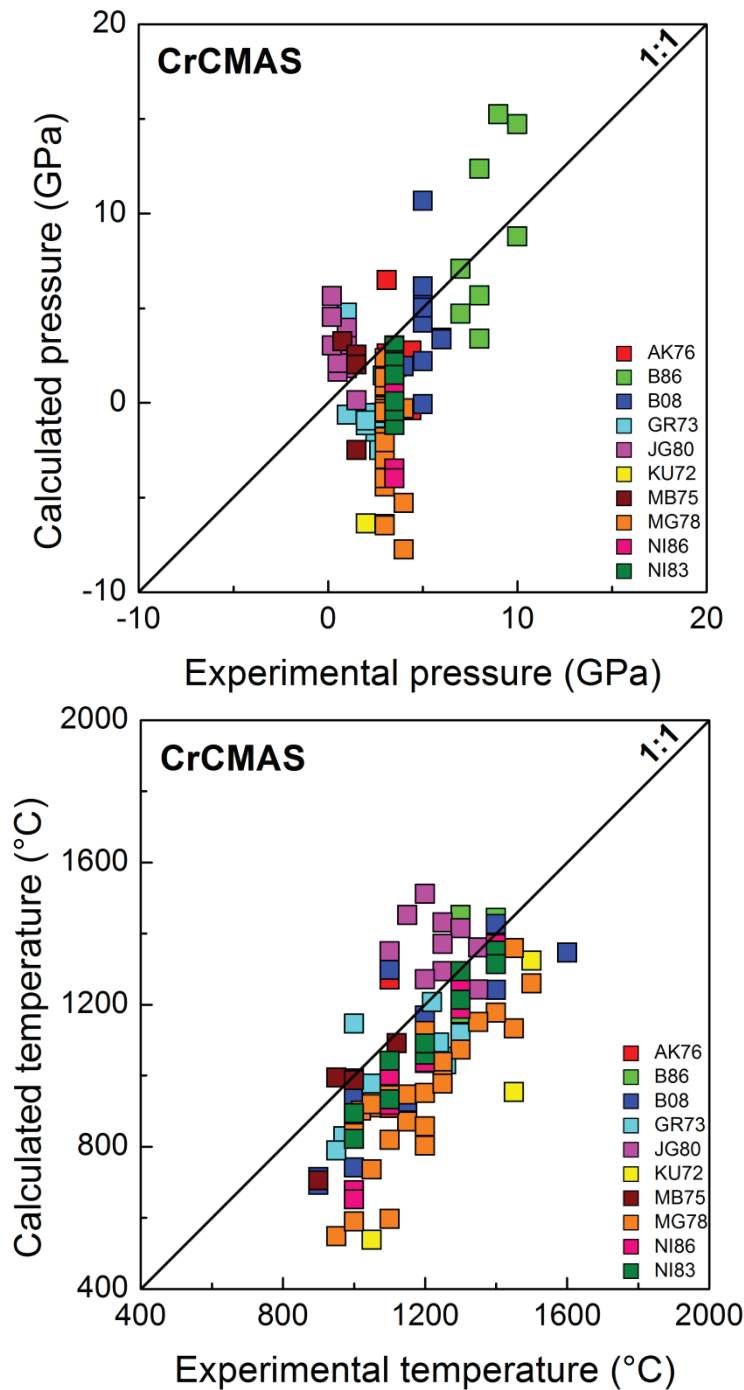


Figure 1.8 8: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CrCMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

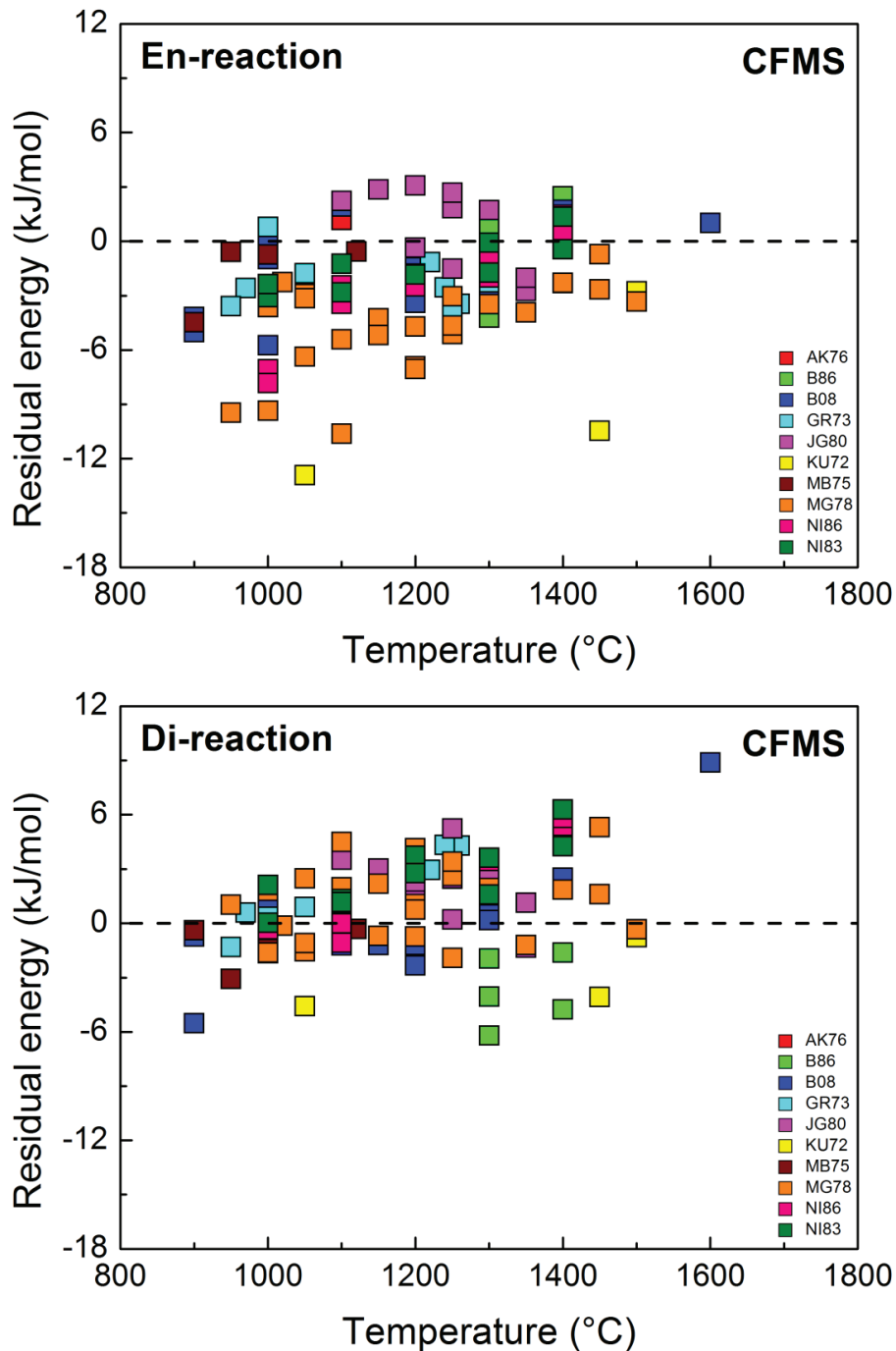


Figure 1.8 9: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CFMS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel dans les réactions de transfert des constituants Enstatite et Diopside. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey et al. (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

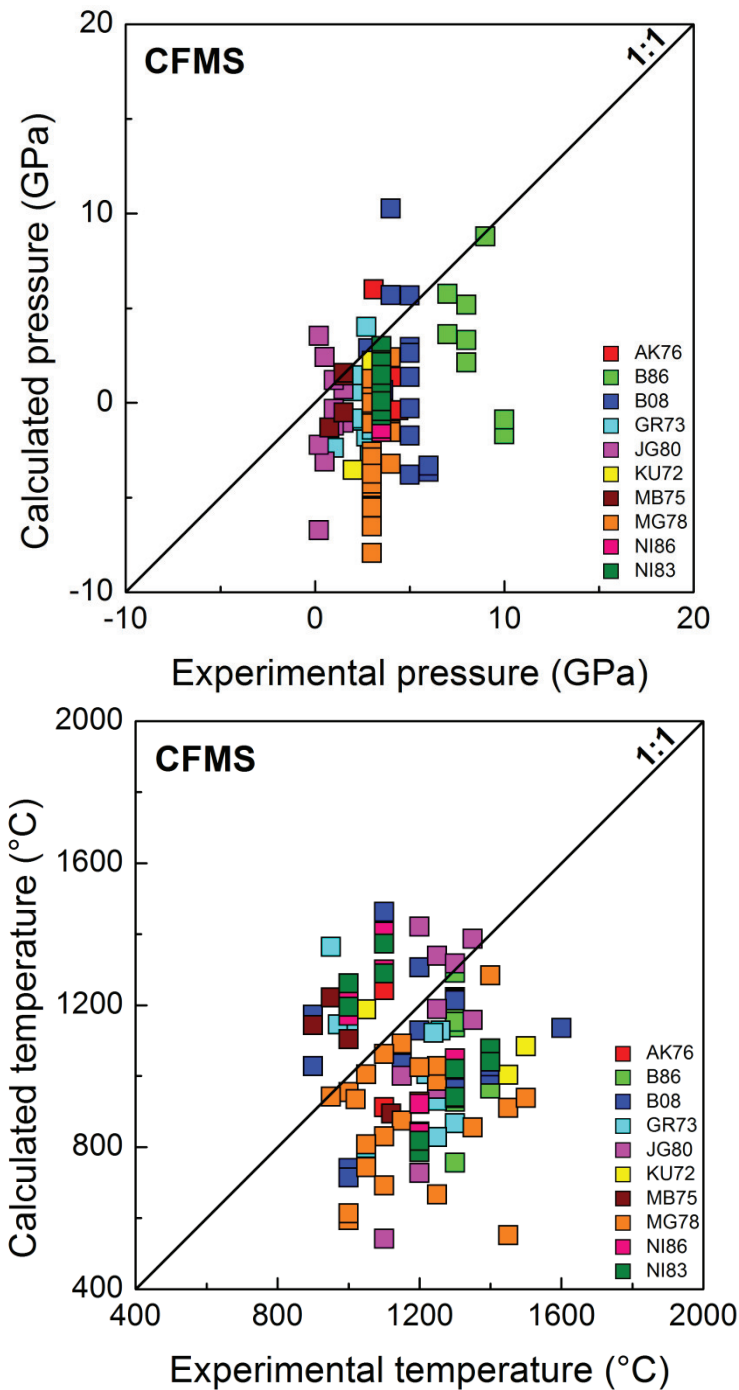


Figure 1.8 10: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CFMS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

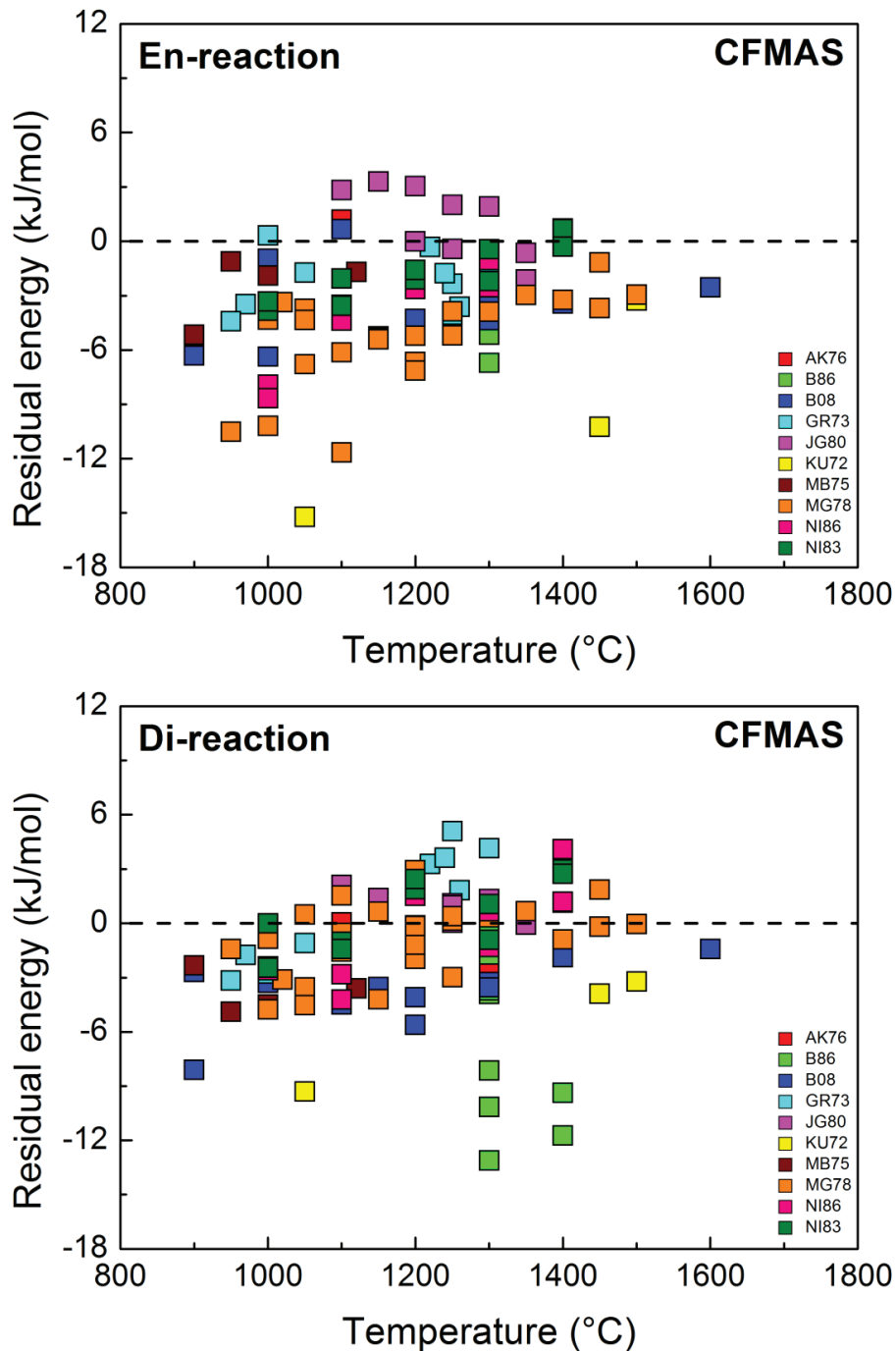


Figure 1.8 11: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour les systèmes CFMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel dans les réactions de transfert des constituants Enstatite et Diopside. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

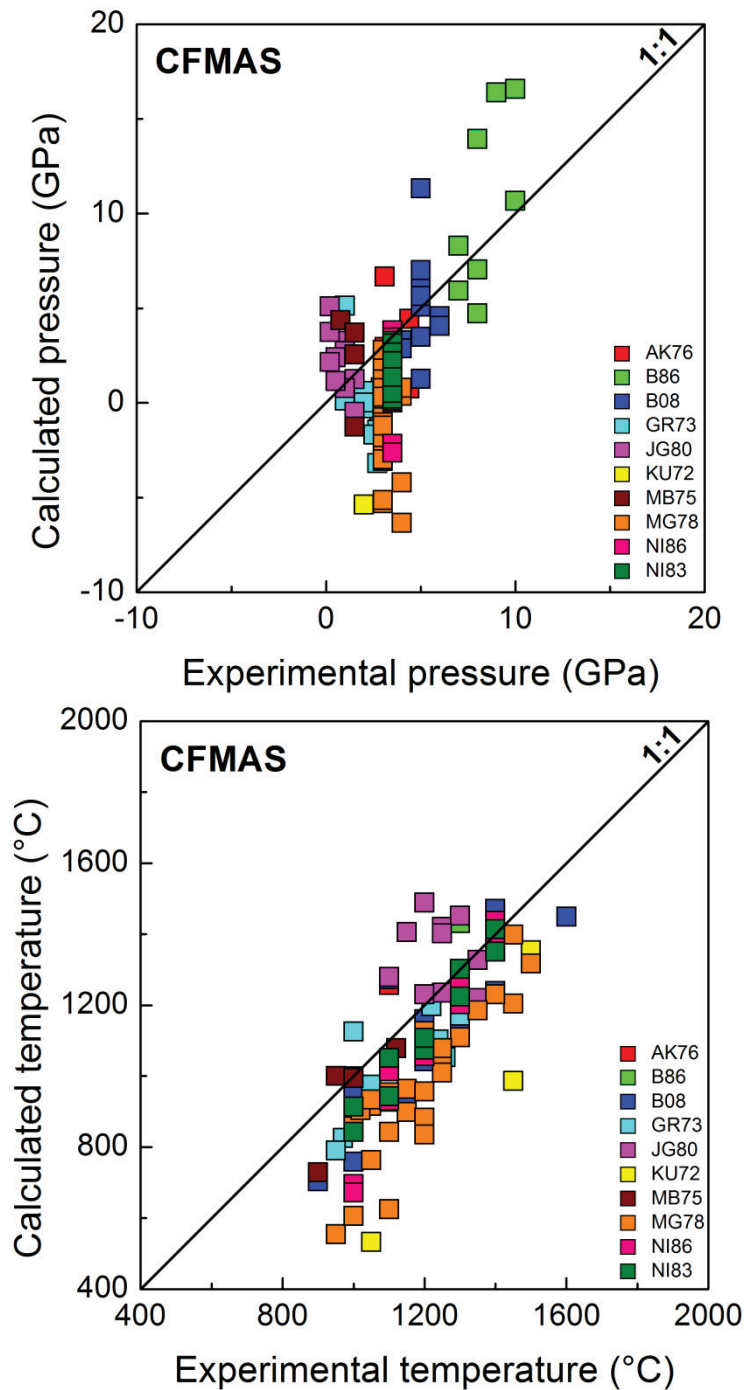


Figure 1.8 12: Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système CFMAS pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

Modélisation du système naturel

Pour une simulation supplémentaire calibrée cette fois sur les données expérimentales en système naturel, nous nous basons de nouveau sur les équations thermodynamiques du modèle simple CMS initial. Les interactions multiples probables interférant avec la solubilité du Ca dans les cpx et opx sont toutes prises en compte dans ce nouveau modèle, telles que pour Al, Cr et Fe en site M1 où les effets sont pris en compte au travers de modèles de solutions réciproques et pour Na et Fe en site M2, à l'aide de modèles de solutions monosites. Les tests effectués montrent, comme nous l'avons toujours observé, que seuls les termes d'excès liés à la température sont significatifs, les termes de Margules indépendants ou liés à la pression, malgré la stabilité du système, ne se révèlent pas correctifs. Les résultats et les variances des paramètres thermodynamiques obtenus sont reportés dans le Tableau 1.8 3.

Tableau 1.8 3: Paramètres thermodynamiques et variances associées pour les données expérimentales en système naturel. Unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_S = \text{J/K}$.

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	$W_S^{MgCa,cpx}$	$W_S^{CaMg,cpx}$	W_S^{opx}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}
Paramètre	29875	538	14,230	-12,633	-7,108	-20,575	44123	1833	28,146
Variance	2704329	1082	1,448	0,205	1,286	6,771	3552308	11869	1,173

	$\Delta S_{xs,Al}^{En,cpx}$	$\Delta S_{xs,Al}^{Di,opx}$	$\Delta S_{xs,Fe^{M1}}^{Di,cpx}$	$\Delta S_{xs,Fe^{M1}}^{Di,opx}$	$W_S^{CaNa,cpx}$	$W_S^{MgFe^{M2},opx}$
Paramètre	22,940	-34,477	30,586	100,834	-59,888	-13,714
Variance	8,880	34,017	405,613	323,285	26,782	25,236

Le couple d'équations représentant l'équilibre s'écrit donc ainsi :

$$T_{En} = (29875 + 538P) \div \left(\begin{array}{l} 14.23 - 8.314 \ln \left(\frac{X_{Mg^{M2}}^{cpx} X_{Mg^{M1}}^{cpx}}{X_{Mg^{M2}}^{opx} X_{Mg^{M1}}^{opx}} \right) - 12.633 (X_{Ca}^{cpx})^2 + 11.05 (X_{Ca}^{cpx})^2 X_{Mg^{M2}}^{cpx} \\ + 20.575 (X_{Ca}^{opx})^2 + 22.94 X_{Al}^{cpx} - 72.521 X_{Ca}^{cpx} X_{Na}^{cpx} - 12.633 X_{Ca}^{cpx} X_{Fe^{M2}}^{cpx} \\ + 12.633 X_{Ca}^{opx} X_{Ca}^{opx} + 13.714 (X_{Fe^{M2}}^{opx})^2 + 34.289 X_{Ca}^{opx} X_{Fe^{M2}}^{opx} \end{array} \right)$$

$$T_{Di} = (44123 + 1833P) \div \left(\begin{array}{l} 28.146 - 8.314 \ln \left(\frac{X_{Ca}^{opx} X_{Mg^{M1}}^{opx}}{X_{Ca}^{cpx} X_{Mg^{M1}}^{cpx}} \right) + 7.108 (X_{Mg^{M2}}^{cpx})^2 \\ - 11.05 (X_{Mg^{M2}}^{cpx})^2 X_{Ca}^{cpx} - 20.575 (X_{Mg^{M2}}^{opx})^2 - 34.477 X_{Al}^{opx} - 30.586 X_{Fe^{M1}}^{cpx} \\ + 100.834 X_{Fe^{M1}}^{opx} + 59.888 (X_{Na}^{cpx})^2 + 66.996 X_{Mg^{M2}}^{cpx} X_{Na}^{cpx} + 7.108 X_{Mg^{M2}}^{cpx} X_{Fe^{M2}}^{cpx} \\ - 20.575 X_{Mg^{M2}}^{opx} X_{Na}^{opx} - 34.289 X_{Mg^{M2}}^{opx} X_{Fe^{M2}}^{opx} \end{array} \right)$$

Avec la pression P est en GPa, les concentrations X sont calculées en apfu, la température T est en Kelvin.

Ces résultats montrent que les paramètres de la solution réciproque pour le Cr ne sont pas significatifs pour le partage Ca-Mg entre les phases cpx et opx, la teneur en Cr étant très faible, ce qui est en accord avec nos résultats antérieurs pour le système CrCMAS. On constate aussi que les paramètres pour corriger l'effet d'Al sont plus significatifs pour la réaction Enstatite tandis que pour le Fe en site M1, l'effet est corrigé dans la réaction Diopside pour la phase opx comme cela avait aussi été observé dans le cas du système CFMAS. D'autre part, l'introduction du Na dans le système modifie l'identification des paramètres d'excès, notamment au travers des inversions pour corriger l'effet sur le Ca dans le site M2 des cpx, ce qui est cohérent puisque la teneur en Na est plus importante dans les

cpx. Pour les opx, la teneur est négligeable et ne joue pas de rôle sur la solubilité du Ca, ce qui justifie l'absence de paramètres significatifs. L'inverse est constaté pour la correction apportée pour le Fe en site M2 : la teneur plus élevée dans la phase opx implique qu'un terme d'excès soit trouvé pour corriger l'effet du Fe sur le Mg dans cette phase pour la réaction Diopside, alors que les paramètres pour la phase cpx ne sont pas révélés significatifs. Ce résultat est expliqué, comme auparavant, par une correction indirecte au travers des paramètres d'asymétrie du cpx et de symétrie de l'opx.

Les corrections apportées pour Al, Cr, Na et Fe dans les équations thermodynamiques CMS appliquées au système naturel peuvent être visualisées sur les diagrammes des énergies résiduelles pour chaque réaction de transfert (Figure 1.8 13).

Pour la réaction de transfert Enstatite, les termes d'excès rajoutés aux équations thermodynamiques apportent une très nette amélioration des énergies résiduelles. La gamme des énergies se situe désormais dans un intervalle plus restreint autour de la condition idéale, entre -4.6 et 3.6 kJ/mol hormis pour l'une des données de Kushiro *et al.* (1972) à 1050°C où l'énergie résiduelle est de 11.9 kJ/mol, donnée interprétée comme non significative (1% des données). Pour la réaction de transfert Diopside, les corrections apportent également une amélioration significative bien que certaines bases de données (Brey, 1986 ; Brey *et al.*, 2008 ; Kushiro *et al.*, 1972) présentent des résidus plus élevés que le reste des données expérimentales. Il convient toutefois de remarquer l'exclusion déjà proposée de la donnée extrême de Kushiro (coquille typographique à la publication?) et que les données de Brey (1986) n'ont pas été ultérieurement publiées, ce qui les rend suspectes. Si l'on ne prend pas en compte ces données, l'intervalle est également réduit avec des résidus compris entre -6 et 6 kJ/mol. Bien que les effets des cations soient maintenant corrigés, la gamme des résidus est encore importante et implique de fait que le géothermobaromètre ne donne pas une corrélation adéquate avec les pressions et températures d'équilibre des données expérimentales (Figure 1.8 14) et en particulier pour les pressions. Ce constat s'explique en fait par l'absence systématique de termes de volume d'excès dans les corrections proposées pour les interactions intra- et inter-sites bien que de multiples tests dédiés à la recherche de tels paramètres certes très furtifs à l'inversion ont été effectués.

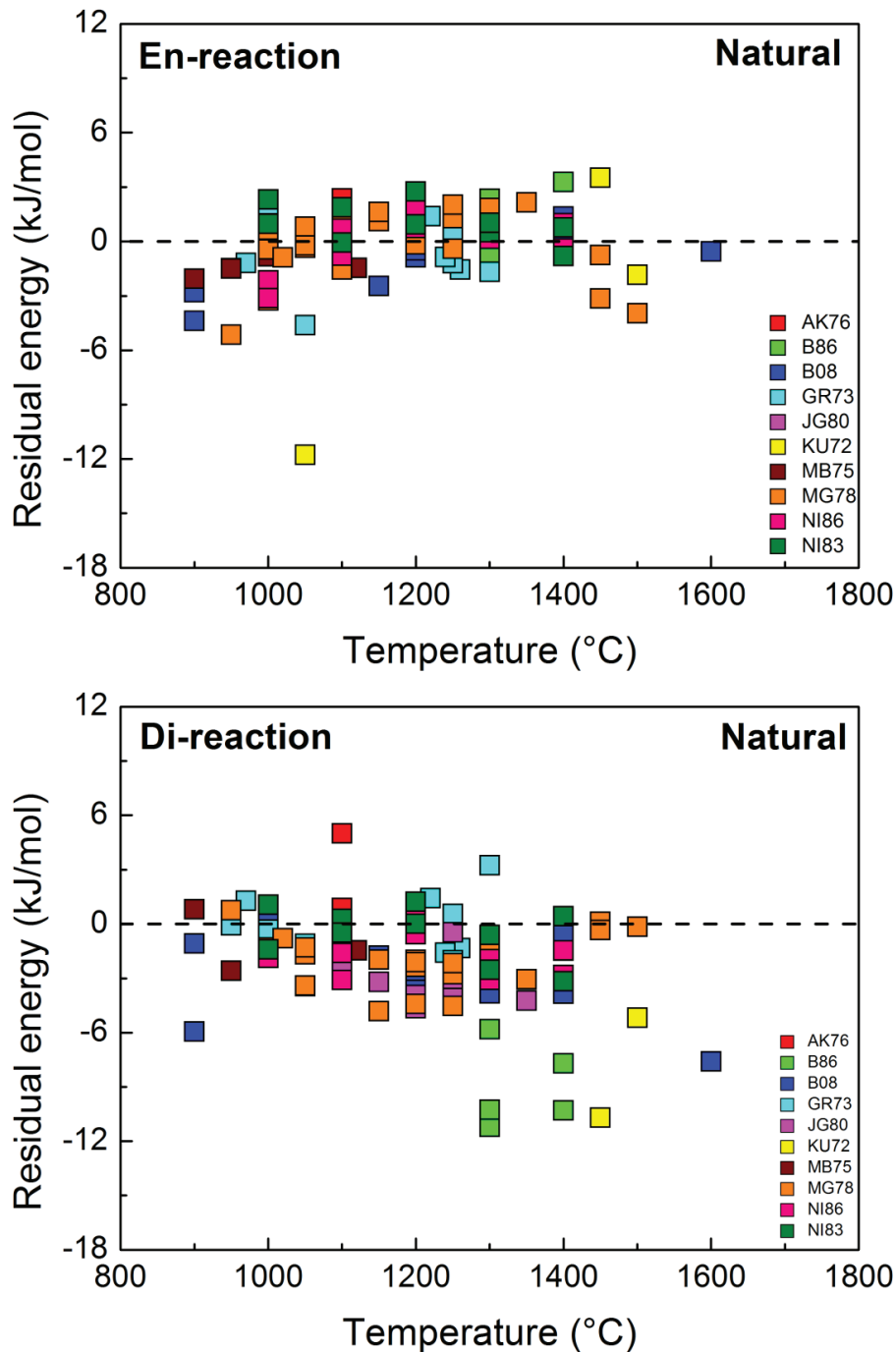


Figure 1.8 13: Energies résiduelles calculées à partir des équations thermodynamiques établies pour le système naturel pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel dans les réactions de transfert des constituants Enstatite et Diopside. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

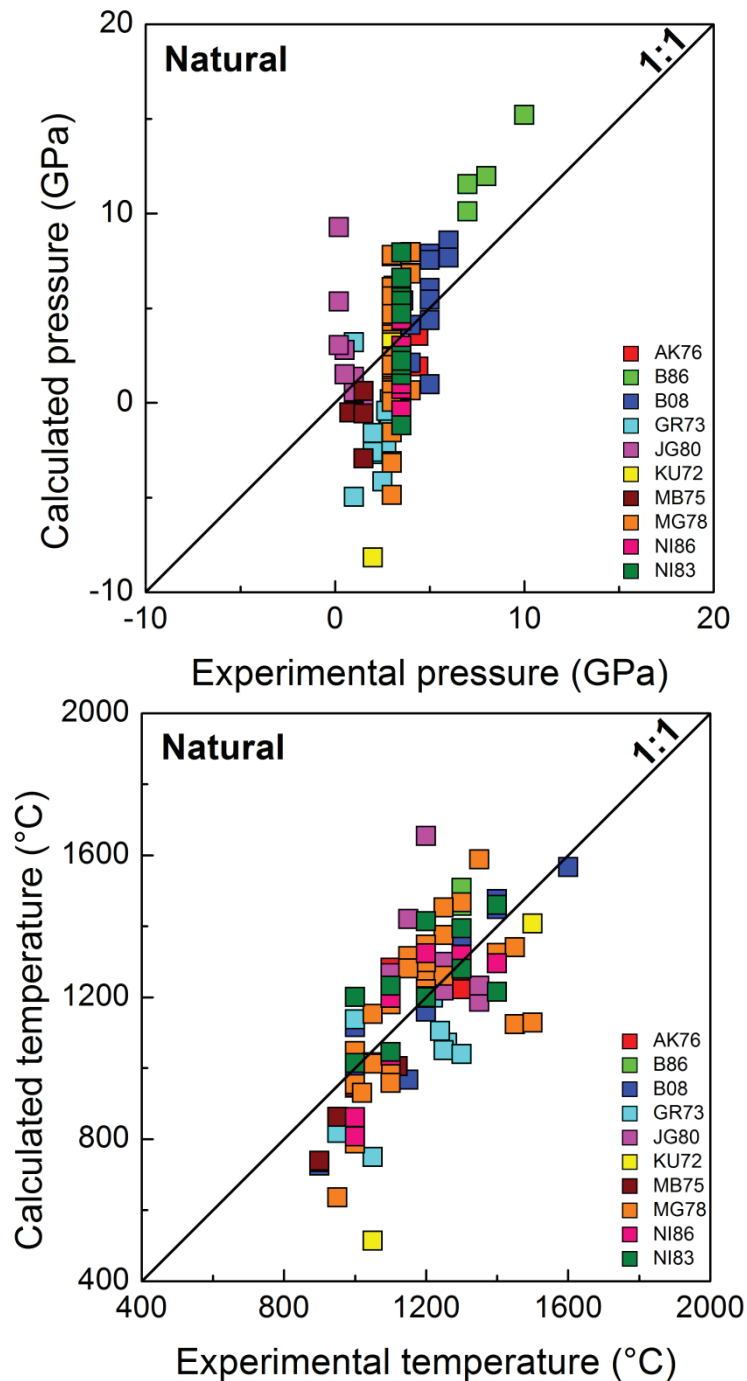


Figure 1.8 14 : Comparaison des conditions P-T expérimentales et celles prédites par les équations thermodynamiques pour le système naturel pour les données expérimentales rééquilibrées dans le système naturel. Les données utilisées sont : AK76 : Akella (1976) ; B86 : Brey (1986; comm. pers. In : Bertrand, 1986) ; B08 : Brey *et al.* (2008) ; GR73 : Green *et al.* (1973a, b) ; JG80 : Jaques et Green (1980) ; KU72 : Kushiro *et al.* (1972) ; MB75 : Mysen et Boettcher (1975) ; MG78 : Mori et Green (1978) ; NI86 : Nickel (1986) ; NI83 : Nickel (1983).

1.8.4- Discussion

Les travaux précédents ont conduit à établir un thermobaromètre CMS de référence dont la qualité est attestée par la détermination directe à partir des données expérimentales d'équilibre, et pour la première fois, des paramètres d'excès décrivant l'asymétrie de la solution clinopyroxène et un paramètre fictif de non-idéalité pour l'orthopyroxène. Les données expérimentales en systèmes synthétiques plus ou moins complexes (CMAS, NaCMAS, CrCMAS, CFMS et CFMAS) ont ensuite été utilisées pour affiner des modèles de solutions propres à chacun de ces systèmes, les paramètres d'excès additifs permettant en principe de converger vers un modèle applicable au système naturel.

La complexité des interactions et la nécessité de libérer partiellement les paramètres durant les processus successifs d'inversion conduisent en fait à un modèle qui ne peut décrire de façon satisfaisante le système naturel, le modèle CFMAS s'en approchant le plus. Nous établissons ce constat de façon absolue, en opposition au dogme qui conduit à l'application souvent inconsidérée des thermobaromètres expérimentaux aux roches naturelles.

En dernier, nous avons recalibré l'un de ces thermomètre extrêmement bien contraints sur le plan thermodynamique, à partir des données expérimentales en système naturel, et ce, malgré la complexité inhérente à ce dernier. La tentative présentée ici à partir de l'équation CMS échoue de nouveau, du moins en partie. Les tests *a posteriori* montrent une forte dispersion des températures, peut-être en partie attribuable à une médiocre qualité des données individuelles, mais cette dispersion est sans nul doute aussi à mettre en relation avec l'impossibilité de reproduction fine des pressions expérimentales par le modèle, un constat expliqué par l'absence de tout paramètre d'excès enthalpique décelable au cours des inversions réalisées.

En attente d'une avancée dans ce domaine, il est toutefois possible de tenter une utilisation indépendante des équations thermodynamiques obtenues pour les réactions Enstatite et Diopside en fixant la pression *a priori*. Ainsi, chaque équation qui représentait un thermobaromètre de l'espace P-T-X à n dimensions (X représentant les n-2 dimensions en composition) perd la dimension « P ». La fiabilité de ces thermomètres peut être contrôlée *a posteriori* sur les assemblages naturels rééquilibrés. Les valeurs obtenues pour chaque système sont reportées dans le Tableau 1.8 2.

La reproduction des températures expérimentales par l'un ou l'autre des thermomètres est excellente, sauf pour la dizaine d'opx aux plus basses températures estimées (<950°C), lesquelles sont systématiquement trop faibles. Par contre, la comparaison entre les valeurs obtenues par chacun des thermomètres, non seulement conduit à la plus grande dispersion attendue par somme des erreurs, mais elle montre aussi une différence statistique de température, soit environ 70°C de moins pour l'opx. Cette observation pourrait peut-être être utilisée dans le futur pour contraindre l'effet de la pression car cet écart significatif correspondrait seulement à une erreur moyenne de 1,5% et <0,5% sur les ΔV des réactions Enstatite et Diopside, respectivement.

Contrairement aux estimations peu réalistes obtenues à partir de la combinaison des deux réactions, l'application de ces thermomètres distincts à des lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (Nouveau Mexique), Mont Briançon et Barges (France) donne des résultats absolument cohérents par rapport aux estimations des thermomètres de Bertrand et Mercier (1985) et Brey et Köhler (1990). Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 1.8 4. La précision de ces valeurs ne dépend que de la composition, c'est-à-dire de l'erreur expérimentale liée aux analyses à la microsonde.

Nous remarquons de nouveau l'écart systématique entre les estimations basées sur chacune des réactions, la température obtenue à partir de la réaction Diopside étant *a priori* bien meilleure en raison de la prise en compte de la pression avec un ΔV près de 3,5 fois supérieur à celui intervenant dans la réaction Enstatite (sensibilité plus grande du solvus du clinopyroxène). La température réelle serait alors légèrement inférieure à celle estimée à partir de la réaction Diopside, laquelle sera utilisée ici. De fait, les estimations à partir de cette réaction corrigent largement le problème évoqué par Brey et Köhler (1990) au sujet du thermomètre de Bertrand et Mercier (1985) uniquement basé sur la réaction Enstatite, ce qui conduisait leurs estimations à être significativement sous-évaluées, tout comme les nôtres pour cette même réaction. Un problème inverse a aussi été détecté pour le thermomètre de Benoit et Mercier (1987) basé uniquement sur la réaction Diopside, alors que la prise en compte simultanée des deux réactions de transfert lors de l'inversion corrige largement l'artefact malgré ses imperfections.

Les thermomètres ainsi développés lors de cette étude pourront être facilement combinés à un baromètre minéralogique (en fait un thermobaromètre très sensible à la pression) pour estimer

simultanément le couple P-T d'équilibre des xénolites. Alternativement, une pression approximative peut être fixée pour calculer la température d'équilibre puisque la majorité des paramètres d'excès ajoutés sont liés à la température et la pression ne modifiera que de très peu la valeur de la température estimée.

Tableau 1.8 4: Températures (°C) estimées à partir des thermomètres des réactions de transfert Enstatite et Diopside développés dans cette étude pour les lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (Nouveau Mexique), Mont Briançon et Barges (France), comparés aux valeurs des thermomètres de Bertrand et Mercier (1985) et de Brey et Köhler (1990).

	T°C BM85	T°C BKN90	T°C En	T°C Di
KLB7701	1085	1135	925	1142
KLB8301	895	967	741	985
KLB8302	936	995	811	1038
KLB8303	1035	1077	989	1083
KLB8304	890	954	742	1003
KLB8307	953	1007	822	1040
KLB8309	1181	1200	1055	1199
KLB8312	1135	1169	1029	1207
KLB8313	1037	1086	962	1126
KLB8314	882	951	789	1047
KLB8315	950	1003	856	1056
KLB8316	1038	1080	1007	1075
KLB8317	941	1006	824	1033
KLB8320	971	1016	808	1017
KLB8321	977	1030	848	1053
KLB8322	871	941	714	1001
MBR8301	964	1035	754	1077
MBR8302	797	876	628	1063
MBR8303	915	932	794	1069
MBR8304	669	699	183	985
MBR8305	812	879	671	1076
MBR8307	740	782	535	1030
MBR8308	909	976	756	1089
MBR8309	881	952	755	1052
MBR8310	749	804	450	916
MBR8312	830	903	638	1021
MBR8313	901	972	743	1090
MBR8314	926	989	784	1080
BAR8301	851	906	693	1000
BAR8304	928	981	777	956
BAR8307	915	989	745	997
BAR8309	910	966	763	998
BAR8312	900	953	727	1002

1.9 -Synthèse - Conclusion

La richesse des données expérimentales sur le couple opx-cpx a permis de modéliser simultanément la solubilité mutuelle les deux réactions de transfert Enstatite et Diopside, c'est-à-dire $\text{En (cpx)} \leftrightarrow \text{En (Opx)}$ et $\text{Di (opx)} \leftrightarrow \text{Di (cpx)}$, par inversion sans aucun forçage *a priori* du modèle. Par augmentation progressive de la complexité des systèmes considérés, limitée par la seule disponibilité de données expérimentales, il a ainsi été possible de converger, étape par étape, du système analogue le plus simple, CMS, et d'approcher le système naturel.

Dans une procédure d'inversion, les erreurs individuelles sur les données expérimentales et les paramètres du modèle *a priori* sont minimisées simultanément pour obtenir la meilleure loi possible pour décrire l'ensemble de données expérimentales (Bertrand et Mercier, 1985). Toutefois, dans cette étude et pour la première fois, la procédure utilisée permet l'identification des paramètres significatifs des équations théoriques, offrant ainsi une solution unique et robuste indépendante de toute hypothèse préalable, dans la mesure où les réactions de transfert sont vraiment résolues simultanément, à la fois pour chacun des constituants En et Di. L'approche théorique utilisée est celle de la thermodynamique statistique avec les comportements non-idéaux et l'interaction entre les éléments dans les sites et entre les sites, ces écarts à l'idéalité étant strictement modélisés par des paramètres de Margules, donc à la fois en termes de pression et de température. L'équation de départ comprend tous les paramètres déduits de la thermodynamique statistique par la combinaison des concepts théoriques et des contraintes cristallographiques. Toutefois, lorsque le système évolue à partir du cas le plus simple c'est-à-dire du système CMS, vers des compositions naturelles, le nombre de bases de données devient limité et de moins bonne qualité, se limitant rapidement à des données non renversées pour lesquelles l'équilibre n'est plus garanti. De plus, la procédure d'inversion s'alourdit nécessitant de longs temps de calcul car les équations deviennent de plus en plus complexes en fonction du nombre de paramètres d'excès introduits. Cela est toutefois facilement pris en compte dans la procédure d'inversion puisque les termes de Margules sont purement additifs.

L'inversion des données disponibles pour le système CMS fournit un modèle robuste décrivant le cpx comme une solution classique asymétrique, mais un terme de non-

idéalité a également pu être déduit des données d'équilibre pour l'opx alors que dans les rares modèles antérieurs introduisant un tel paramètre (Lindsley et Dixon, 1976; Gasparik, 1990) le fixaient *a priori* au risque de fausser le modèle par interactions de termes d'excès. Nous confirmons d'autre part les premiers travaux de Bertrand et Mercier (1985) sur la nature des paramètres Margules significatifs: seuls des termes en température (entropiques) ont de nouveau pu être mis en évidence. Cette confirmation avait déjà été apportée par Coussaert (2005), mais à travers une approche mathématique qui a dû être entièrement révisée dans le présent travail. A noter que ces résultats doivent toujours être pris comme de simples ajustements aux données dans la limite de la précision analytique et expérimentale. En effet, le paramètre de non-idéalité de l'opx ne décrit qu'un écart par rapport à un modèle fictif idéal pour des domaines de composition proche de En, alors que la non-idéalité réelle masque, par son ordre de grandeur les termes idéaux réels. De même, l'absence de termes de Margules en pression pourrait aussi être due aux ordres de grandeur de différence entre paramètres, et des approches complémentaires à l'inversion directe des données expérimentales, seront à envisager avant de conclure au caractère rédhibitoire de cette détermination.

Lorsque l'on augmente la complexité du système, et malgré l'utilisation simultanée des deux réactions de transfert pour décrire la solubilité mutuelle des pyroxènes, nos résultats sur le système naturel montrent en effet clairement qu'une estimation simultanée de la pression et température d'équilibre pour des données naturelles n'est pas possible. En effet, l'inversion a tendance à produire des facteurs de correction globale pour les systèmes simples (à partir du système CMAS et NaCMAS), tels que l'inspection des diagrammes « conditions expérimentales vs conditions calculées » suggère une quasi-absence de corrélation pour la pression, alors que la procédure d'inversion montre clairement des paramètres de Margules sensibles à la température, comme cela a été déjà précisé. Nos équations finales testées sur le système naturel fournissent ainsi en principe de solides géothermomètres autonomes pour l'équilibre opx-cpx, l'un basé sur la réaction de transfert Enstatite et l'autre sur celle Diopside. La tentative de développement d'un géobaromètre basé sur la solubilité du calcium en traces dans l'olivine en système CMS (travail non inclus dans ce mémoire) apparaît prometteuse mais le rôle de Fe, voire de Na (gros cation en concentrations traces

comparables) doit aussi être pris en compte. Des données expérimentales en système naturel sont désormais disponibles pour Fe (Brey *et al.*, 2008), mais les éléments traces (autres que Ca) n'ont pas été analysés.

D'autres pistes sont alors envisagées, notamment parce que l'approche thermodynamique utilisée apparaît trop simpliste. En effet de nombreuses études spectroscopiques montrent que de grandes quantités d'eau peuvent être dissoutes dans la structure des pyroxènes malgré leur caractère nominale anhydre (Skogby *et al.* 1989 ; Peslier *et al.*, 2002 ; Grant *et al.*, 2007, Bell et Rossman, 1992, Bell *et al.*, 1995). L'eau pourrait donc jouer un rôle perturbateur à l'égard de l'occupation des sites telle que calculée par stœchiométrie suivant Papike et Cameron (1976), notamment en ce qui concerne les influences réelles de Al et Fe sur la solubilité du Ca. De plus, il pourrait exister des interactions majeures entre les environnements structuraux du Na et Al. Ces deux aspects peuvent modifier l'équilibre thermodynamique décrit et doivent être examinés avec précision. A défaut de pouvoir synthétiser des couples cpx-opx dans un système NaCMAS-H₂O pour une gamme de pression de 0.7 à 3 GPa et de températures de 1000 à 1400°C, des informations précises sur la solution solide opx-cpx en fonction de l'eau et des ratios Na⁺/Al³⁺ ont alors été acquises pour des séries de cristaux extraits de xénolites de péridotites sélectionnés pour leur fraîcheur, leur état d'équilibre entre phases et leur représentativité du manteau.

L'objectif des chapitres suivants sera donc d'obtenir des données valables qualitatives et quantitatives sur la structure locale pour la solution solide opx-cpx à partir de méthodes spectroscopiques telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie RAMAN et la résonance magnétique nucléaire (RMN). Ceci aura pour but de fournir les informations nécessaires à une modélisation thermodynamique plus approfondie et permettra de prendre en considération les changements structuraux pouvant intervenir dans la structure des pyroxènes. L'activité de H₂O en fonction de sa concentration estimée pourra aussi être introduite dans les modèles thermodynamiques. Bien que la nature des cations dans les sites tétraédriques T et octaédriques M1 n'a pas d'effet significatif sur l'occupation des sites M2 dans les pyroxènes, nous investiguerons aussi le rôle de l'Al³⁺ en site tétraédrique et son influence éventuelle sur le partage Ca/Mg.

Chapitre 2

Analyses quantitatives de l'eau dans les
pyroxènes des péridotites naturelles :

Approche par spectroscopie Infrarouge à
Transformée de Fourier (IRTF)

2. Analyses quantitatives de l'eau dans les pyroxènes des péridotites naturelles : Approche par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).

2.1 Introduction

L'hydrogène est l'élément chimique le plus simple qui existe. Cet atome est constitué seulement d'un proton et d'un électron pour sa forme isotope la plus commune : H^+ . En conséquence, l'hydrogène est également l'atome le plus léger et le plus abondant de l'univers (75% en masse et 90% en nombre d'atomes). L'hydrogène se trouve en grande quantité dans les étoiles, et les planètes gazeuses. Cependant, relativement à son abondance dans l'univers, sa part dans la croûte terrestre supérieure est faible, mais l'hydrogène est un constituant majeur dans une grande variété de minéraux. Généralement dans les minéraux de la croûte terrestre, l'hydrogène est fréquemment relié à l'oxygène constituant soit des groupements hydroxyles (OH) polaires ou des molécules H_2O dipolaires. Plus rarement, nous pouvons trouver l'hydrogène sous les formes H_3O^+ , H^+ , H_3O^{2-} , H_5O^{2+} , NH_4^+ (Aines et Rossman, 1984).

Deux catégories « cristallographiques » peuvent être distinguées dans les minéraux (Libowitzky et Beran, 2006).

L'hydrogène peut se trouver dans des composés hydratés stœchiométriques sous la forme de OH^- ou H_2O . Il fait alors partie de la structure cristallographique du minéral et apparaît clairement dans la formule chimique de celui-ci. C'est le cas des hydrates (gypse), des (oxy) hydroxydes (goethite), de silicates (micas). Nous trouvons également l'hydrogène en quantités majeures mais non constitutives du réseau, dans des minéraux argileux (kaolinite) ou des minéraux microporeux (zéolites).

L'hydrogène peut se trouver également à l'état de trace dans les minéraux qui, d'après leur définition, ne contiennent pas d'hydrogène. L'hydrogène n'est alors pas un constituant essentiel de leur structure cristallographique et n'apparaît pas dans leur formule chimique. Ces minéraux sont appelés Minéraux Nominalement Anhydres (NAM). Cette catégorie regroupe des minéraux de la croûte terrestre (quartz, feldspaths), des minéraux du manteau supérieur

(olivines, pyroxènes, grenats) mais aussi des phases de haute pression et haute température, stables dans la zone de transition (410-660 km de profondeur ; wadsleyite, ringwoodite et majorite).

La connaissance de l'eau dans le manteau provient à la fois d'observations réalisées à l'aide de méthodes directes (géophysique, géochimie) et de données expérimentales. Des traces significatives d'H⁺ sont ainsi dissoutes à l'intérieur de la structure des olivines, pyroxènes et grenats constitutifs des xénolites mantelliques, sous forme de défauts ponctuels (Demouchy et Mackwell, 2006). Ces minéraux peuvent contenir des quantités variables d'eau (Figure 2.1 1), de l'ordre de quelques ppm pour l'olivine, ou de centaines à milliers de ppm pour les grenats et pyroxènes (Bell et Rossman, 1992, Bell *et al.*, 2004, Bolfan-Casanova, 2005; Grant *et al.*, 2007; Ingrin et Skogby, 2000. Yang *et al.*, 2008; Skogby *et al.*, 1990)

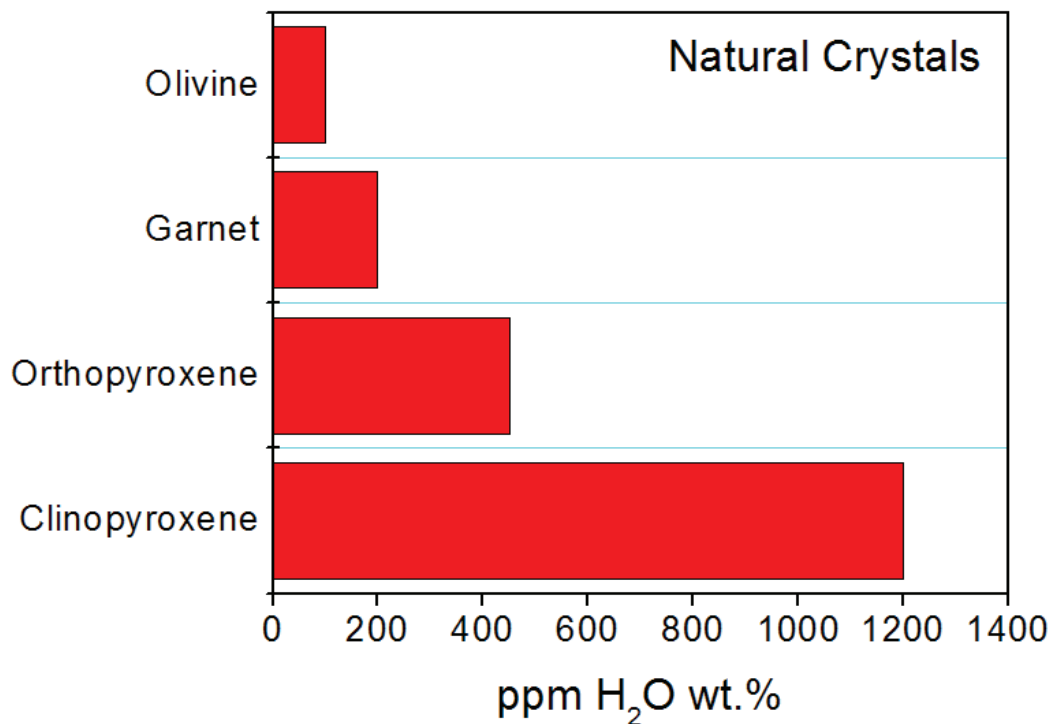


Figure 2.1 1 : Teneurs en eau moyenne dans les Minéraux Nominalement Anhydres naturels (Olivine : Bell et Rossman, 1992 ; Ingrin et Skogby, 2000 ; Koch-Müller *et al.*, 2006 ; Mosenfelder *et al.*, 2006 ; Matsyuk et Langer, 2004 ; Bell *et al.*, 2004 ; Orthopyroxènes : Bell et Rossman, 1992 ; Ingrin et Skogby, 2000 ; Bell *et al.*, 2004 ; Clinopyroxènes : Bell et Rossman, 1992 ; Smyth *et al.*, 1991 ; Ingrin et Skogby, 2000 ; Bell *et al.*, 2004 ; Katayama *et al.*, 2006 ; Grenat : Bell et Rossman, 1992 ; Ingrin et Skogby, 2000 ; Bell *et al.*, 2004 ; Matsyuk *et al.*, 1998 ; Katayama *et al.*, 2006.)

Ces concentrations infimes en OH ou H₂O dans les phases anhydres attestent de l'existence d'un réservoir significatif d'H⁺ à l'intérieur du manteau supérieur terrestre, réservoir estimé de 1 à 3 fois le volume d'eau des océans actuels à cause du grand volume de roches qui constituent le manteau de la Terre (Bell et Rossman, 1992; Meade *et al.*, 1994; Smyth *et al.*, 1994; Ingrin et Skogby, 2000, Beran, 1999; Ohtani, 2005).

Cette eau joue un rôle crucial quant aux propriétés physiques et chimiques du manteau terrestre (Williams et Hemley, 2001; Keppler et Smyth, 2006), en affectant les processus géologiques tels que pétrologiques, géochimiques, géophysiques et dynamiques.

L'eau affecte particulièrement la rhéologie des roches (Chopra et Paterson, 1984; Drury, 1991, Hirth et Kohlstedt, 1996; Karato *et al.*, 1986; Karato, 1993; Keppler et Smyth, 2006; Mackwell *et al.*, 1985; Mei et Kohlstedt, 2000), la conductivité électrique (Hofmeister, 2004; Karato, 1990; Yoshino *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2008), le comportement de mélange (Arndt *et al.*, 1998; Gaetani et Grove, 1998; Hiroso et Kawamoto, 1995; Hirschmann, 2006, Médard et Grove, 2008), et les vitesses sismiques (Hirth *et al.*, 2000; Jacobsen et Smyth, 2006; Jung et Karato, 2001; Karato, 2004; Karato, 2006). Il est donc important de quantifier et de comprendre la façon suivant laquelle cette eau est dissoute dans les minéraux du manteau terrestre afin d'améliorer notre connaissance sur les processus géodynamiques internes de la Terre, et comprendre l'évolution de cette dernière et de l'atmosphère.

Toutefois, la concentration en hydrogène n'a pas été constante au cours des temps géologiques, évoluant constamment dans un cycle de l'eau dynamique entre l'hydrosphère et l'intérieur par l'intermédiaire de la subduction et du volcanisme (Thompson, 1992; Dixon *et al.*, 2002; Jacobsen et Lee van der, 2006).

Aujourd'hui, beaucoup de méthodes existent pour estimer la concentration en hydrogène stœchiométrique dans les solides cristallins. Ces méthodes sont, soit des méthodes de diffraction (rayons X, neutrons), soit des méthodes spectroscopiques (IRTF, RAMAN, ¹H NMR).

La détection de l'hydrogène dans les NAMs est particulièrement difficile à cause de la très faible concentration (ppm) et parce que les atomes d'hydrogène sont souvent fixés dans la structure cristallographique même du minéral. Cependant ces dipôles sont orientés et sont d'excellents absorbeurs de la lumière dans l'infrarouge. Ainsi, la spectroscopie IRTF se révèle

être l'outil actuel le plus puissant pour étudier la solubilité de l'hydrogène dans les minéraux des roches du manteau supérieur. D'autres méthodes spectroscopiques vibrationnelles peuvent aussi être utilisées en complément afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le rôle de l'hydrogène dans la structure minérale.

La solubilité de l'eau dans les NAMs naturels ou synthétiques a fait l'objet de nombreuses études expérimentales pour les olivines (Bai et Kohlstedt 1992, 1993; Kohlstedt et Mackwell 1999; Kohlstedt *et al.*, 1996; Zhao *et al.*, 2004), pour les pyroxènes (Skogby et Rossman, 1990; Skogby *et al.*, 1994; Bell *et al.*, 1995; Bromiley et Keppler, 2004; Mierdel et Keppler, 2004; Stalder, 2004; Stalder *et al.*, 2005; Stalder et Skogby, 2007) et pour les grenats (Wang et Li 1999; Lu et Keppler, 1997, Blanchard et Ingrin, 2004).

Toutefois, les mécanismes de dissolution de l'eau dans les minéraux naturels ne sont pas encore bien compris et il est important de savoir si les concentrations d'eau ainsi enregistrées dans les NAMs, sont représentatives des conditions du manteau. Un des problèmes actuels dans les études de quantification des teneurs en eau sur les échantillons de xénolites mantelliques est de savoir si ces concentrations peuvent être assimilées ou non à une quantité vraie *in-situ*.

Les profils de diffusion de l'hydrogène effectués sur des grains d'olivines montrent que ces minéraux perdent une grande partie de leur eau durant la remontée des xénolites à cause d'un dégazage rapide de l'hydrogène (Demouchy *et al.*, 2006; Peslier et Luhr, 2006; Mackwell et Kohlstedt, 1990; Bai et Kohlstedt, 1992, 1993), expliquant de ce fait les faibles teneurs en H₂O mesurées (<100 ppm) dans ce minéral par rapport à celles des pyroxènes.

Cette diffusion de l'hydrogène est particulièrement bien illustrée par les différences en teneurs constatées pour les olivines des enclaves remontées par les magmas basaltiques alcalins par rapport aux valeurs que présentent les xénolites remontés par les magmas kimberlitiques. *A priori*, ces différences pourraient s'expliquer, 1) par une hétérogénéité latérale du manteau supérieur avec un enrichissement en eau des olivines des contextes cratoniques par rapport à celles des contextes hors cratons ; 2) par une différence de température de magmas (Mackwell et Kohlstedt, 1990; Kohlstedt et Mackwell, 1998; Demouchy et Mackwell, 2006) et de vitesses de remontée (Demouchy *et al.*, 2006; Peslier *et al.*, 2007), ceux d'origine plus profonde étant plus « chauds » ; 3) par une différence des vitesses de remontée des xénolites

par les différents types de volcanismes des magmas alcalins mafiques. La première hypothèse est contredite par l'échantillonnage d'un manteau à amphibole dans de vastes provinces à l'échelle de milliers de kilomètres, manteau dont les olivines présentent quand même des teneurs faibles en eau alors que la plupart des xénolites d'origine cratonique sont des harzburgites « réfractaires ». La seconde hypothèse se heurte à un comportement globalement inverse de celui prévu : plus le magma est initialement chaud, plus la diffusion est facile, et les xénolites inclus dans les kimberlites devraient être particulièrement pauvres en eau. La troisième hypothèse fournit par contre une explication plausible et permet même de contrebalancer l'effet inverse, donc modérateur, de la température. Ainsi, des vitesses de 0.2 à 0.5 m.s⁻¹ sont envisageables pour les basaltes alcalins (Peslier et Luhr, 2006), voire supérieures suivant Demouchy *et al.* (2006) a estimé des vitesses < à 6 m.s⁻¹ pour des xénolites de Pali Aike (sud Patagonie). Pour les magmas kimberlitiques, les vitesses d'intrusion estimées varient entre 4 m.s⁻¹ (Kelley et Wartho, 2000) et 30 m.s⁻¹ (Brearley et Scarfe, 1986), en accord avec la fourchette déterminée à partir des textures de recuit des olivines des xénolites profonds (11 à 20 m.s⁻¹; Mercier, 1979). De ce fait, ces magmas remontent bien plus vite vers la surface terrestre que les basaltes et néphélinites, ce qui permet aux xénolites des kimberlites de conserver plus facilement leur teneur en H original, d'autant que la dynamique éruptive finale à une vitesse supersonique conduit, par expansion, à une trempe brutale de ces xénolites (McGetchin et Ullrich, 1973 ; McGetchin *et al.*, 1973).

Récemment, de nombreuses études expérimentales se sont focalisées sur la compréhension des mécanismes de dissolution de l'eau dans des cristaux synthétiques d'orthopyroxènes et clinopyroxènes et donnent une meilleure connaissance de ces mécanismes (Stalder, 2004; Stalder *et al.*, 2005; Stalder et Skogby, 2007). Les taux de diffusion et mécanismes de dissolution de l'eau semblent être contrôlés par des défauts liés à l'incorporation de l'hydrogène dans les NAMs, mais aussi à l'existence de certaines relations avec la composition chimiques des xénolites (Peslier *et al.*, 2002; Bell *et al.*, 2004). Skogby *et al.* (1990) a montré que le contexte géologique avait une influence sur la concentration en OH dans les pyroxènes.

L'incorporation de Al augmente fortement la solubilité dans l'eau à l'intérieur des opx synthétiques (Stalder *et al.*, 2003). Cependant, la teneur en Fe contenu dans les pyroxènes a aussi une grande influence sur la capacité de conserver la teneur en hydrogène d'origine dans

les xénolites lors de leur ascension vers la surface de la Terre en raison des réactions d'oxydo-réduction se produisant à l'intérieur du manteau de la Terre (Ingrin et Skogby, 2000; Stalder *et al.*, 2007). Ceci est également démontré par les expériences de diffusion de l'hydrogène dans des monocristaux naturels de pyroxènes (Stalder et Skogby, 2003). L'étude de la cinétique de diffusion de l'hydrogène dans les NAMs nous donne des éléments de réponses (Hercule et Ingrin, 1999; Carpenter-Woods *et al.*, 2000). Les expériences faites sur les clinopyroxènes (Ingrin *et al.*, 1995; Hercule et Ingrin 1999; Carpenter-Woods *et al.*, 2000) ont montré que l'hydrogène pouvait également s'échapper, mais que le taux de diffusion était plus lent que celui de l'olivine (Tableau 2.1 1).

Pour les orthopyroxènes, le taux de diffusion de l'hydrogène calculé (Carpenter et Mackwell 1999, Stalder et Skogby, 2003) est estimé être deux ordres de grandeur plus lent que celui du clinopyroxène (Hercule et Ingrin, 1999) et surtout de celui des olivines (Mackwell et Kohlstedt, 1990), et seulement légèrement plus lent que celui du grenat (Wang *et al.*, 1996). Par conséquent la perte d'hydrogène au cours de l'ascension des xénolites doit être moins importante pour les orthopyroxènes et clinopyroxènes. Cette cinétique lente de perte de l'hydrogène pour les pyroxènes laisse croire que ces minéraux sont donc plus susceptibles que l'olivine de préserver une partie significative de l'eau qu'ils contenaient dans leurs régions d'origine du manteau supérieur (Ihinger et Bell, 1991; Bell *et al.*, 1994 ; Ingrin et Skogby, 2000) .

Tableau 2.1 1 : Taux de diffusion de l'hydrogène dans les Minéraux Nominalement Anhydres du manteau supérieur (Demouchy, 2004)

Minéral	Diffusivités (m ² /s) à 1000°C				Références
	[100]	[010]	[001]	Non polarisé	
Olivine	1.6 10 ⁻¹⁰	6.2 10 ⁻¹²	4.3 10 ⁻¹²		Kohlstedt et Mackwell, 1998
CPX	3.0 10 ⁻¹⁰		2.1 10 ⁻¹⁰	1.4 10 ⁻¹²	Carpenter-Woods <i>et al.</i> , 1990 Hercule et Ingrin, 1999
OPX	1.6 10 ⁻¹² 1.1 10 ⁻¹²	6.7 10 ⁻¹¹ 1.1 10 ⁻¹²	6.7 10 ⁻¹¹ 3.3 10 ⁻¹¹		Carpenter-Woods <i>et al.</i> , 1990 Stalder et Skogby, 2003
Grenat				6.7 10 ⁻¹¹ 1.2 10 ⁻¹¹	Blanchard et Ingrin, 2004 Wang <i>et al.</i> , 1996

Objectifs

Cette étude consiste alors à enquêter par spectroscopie micro-IRTF des séries de clino- et orthopyroxènes (cpx et opx) naturels extraits de xénolites du manteau supérieur, afin :

- 1) d'estimer la quantité totale d'eau dissoute dans ces pyroxènes coexistant,
- 2) de contraindre les mécanismes de dissolution OH dans ces phases.

L'objectif principal de ce travail sera alors de mettre en évidence les relations existant entre les paramètres physico-chimiques tels que P, T, fO_2 , la chimie des péridotites du manteau et les teneurs en eau afin d'améliorer les géothermobaromètres applicables aux péridotites mantelliques.

2.2- Localisation des gisements

2.2.1- Kilbourne Hole

Kilbourne Hole est un cratère volcanique d'explosion, ou « maar », situé sur le continent nord-américain, à une latitude de 31°58'19''N et une longitude de 106°57'53''E. Il est localisé dans le comté de Doña Ana, dans le centre sud du Nouveau Mexique, environ 35 km au nord-ouest d'El Paso (Texas) et environ 40 km de Las Cruces au Nouveau Mexique (Figure 2.2 1).

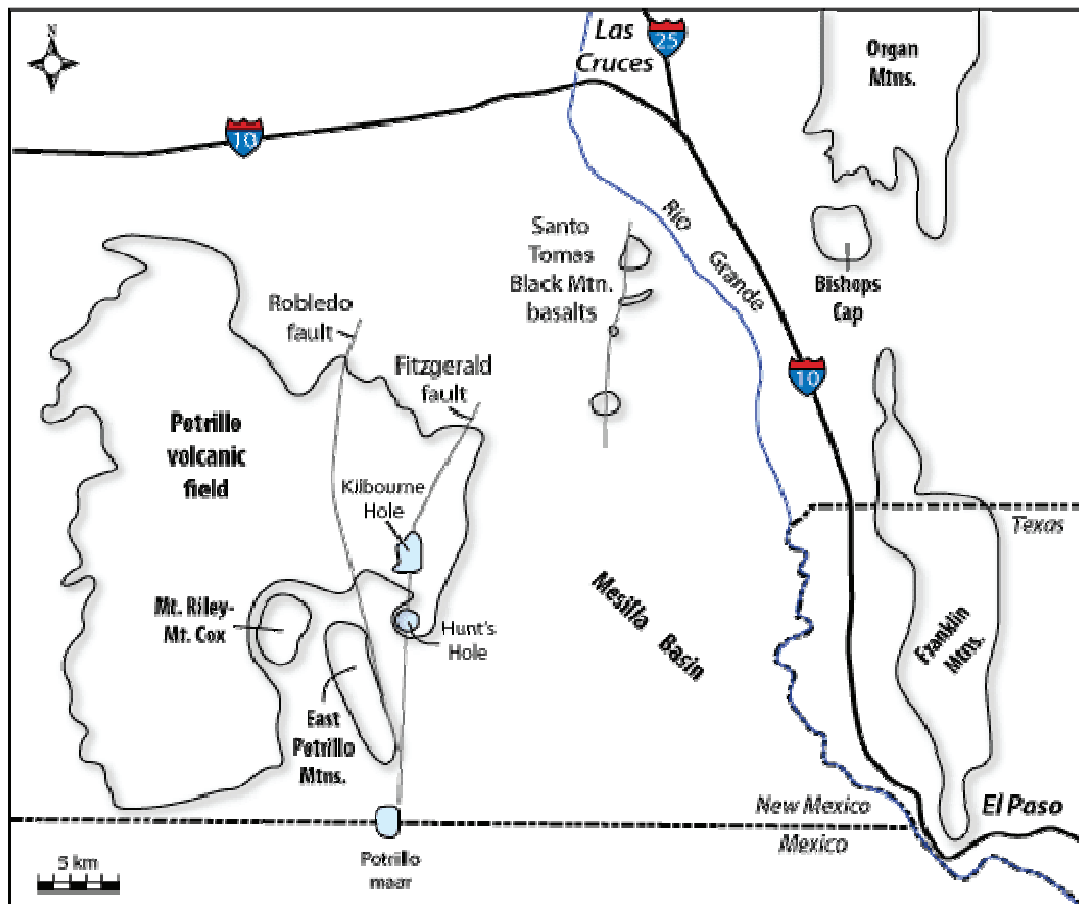


Figure 2.2 1 : Carte des environs de Kilbourne Hole avec les caractéristiques géographiques du centre-sud du Nouveau-Mexique. Les lignes grises sont des zones de failles qui contrôlent l'alignement des volcans dans le district volcanique de Potrillo (Hoffer, 1976a, b).

Le maar de Kilbourne Hole résulte d'une éruption phréato-magmatique. Il s'est formé à la suite d'une interaction explosive, il y a 100 000 ans, voire plus récemment (24 000 ans ; Bussod, 1983), entre un magma basaltique chaud intrusif et les eaux de nappes phréatiques superficielles. Lors de la violente explosion, la colonne éruptive saturée en vapeur d'eau s'est élevée verticalement et s'est ensuite effondrée gravitationnellement engendrant autour de l'orifice une déferlante basale horizontale donnant cette forme d'anneau creusé (comparables à celle des explosions nucléaires).

Kilbourne Hole a une forme elliptique. Il mesure d'environ 3 km de long, plus d'un 1.5 km de large et il est profond d'environ 30 m (Figure 2.2 2).

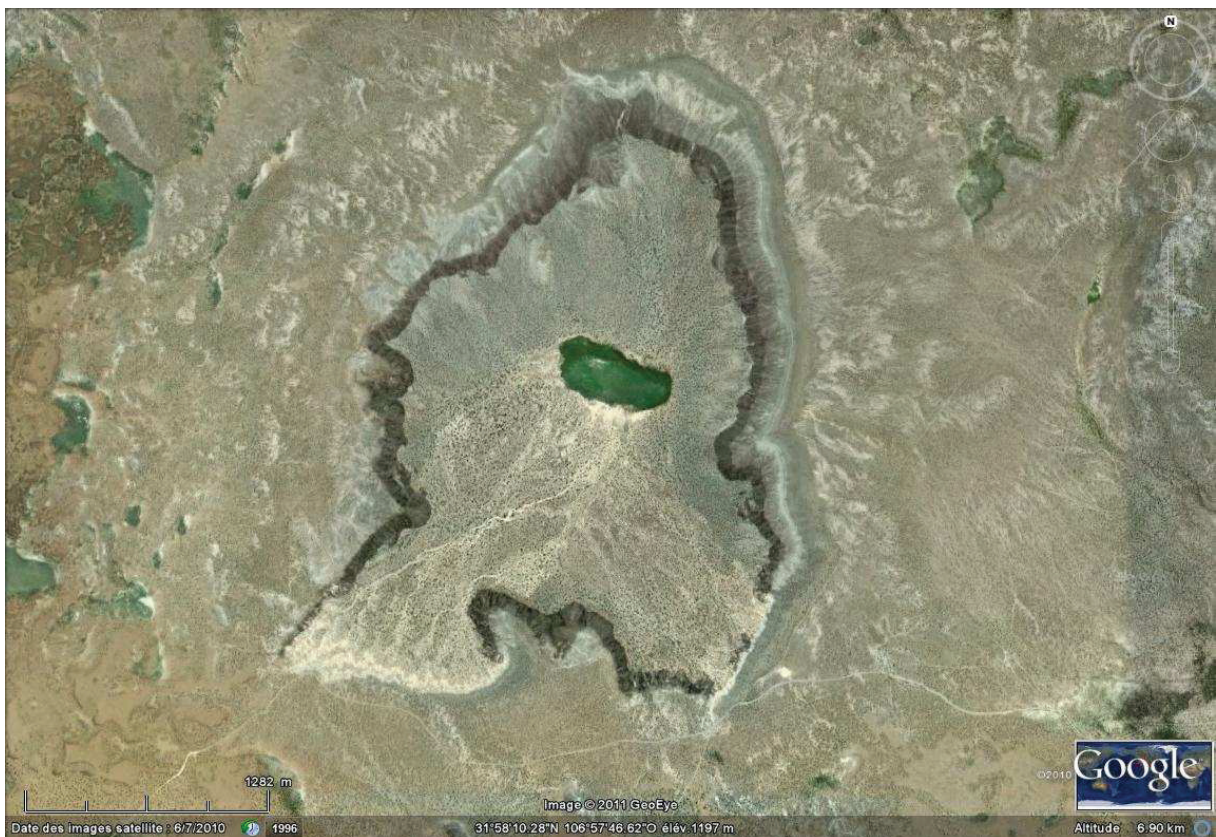


Figure 2.2 2: Image satellite de Kilbourne Hole à partir de Google Earth

Kilbourne Hole est situé dans le bassin de Mesilla, un des bassins reliés suivant un axe Nord-Sud, entre le centre du Colorado et l'ouest du Texas, et formés à partir d'environ 36 millions d'années (McMillan, 2004), quand la croûte terrestre s'est étirée dans la direction Est-Ouest. Les failles normales associées à cette extension ont conduit à la création de bassins asymétriques profonds et à d'importants soulèvements de flancs de rifts, produisant une

extension caractéristique à l'échelle continentale connue sous le nom de Rift du Rio Grande. Les montagnes Franklin et Organ à l'Est et les montagnes Potrillo-Est à l'Ouest de Kilbourne, sont des exemples de ces soulèvements dans le centre sud du Nouveau Mexique. Le taux de soulèvement des flancs du rift et la subsidence du bassin ont probablement atteint un maximum entre 4 et 10 millions d'années (Seager et Mack, 1994) et l'amincissement de la croûte lors de l'extension a déclenché des éruptions volcaniques.

Les laves basaltiques de Kilbourne Hole sont sur la bordure Est du district volcanique de Potrillo, lequel fût actif entre 1.2 millions d'années et 20 000 ans (Hawley, 1981; Anthony *et al.*, 1992; Willians, 1999; Reeves et De Hon, 1965; Hawley et Kottlowki, 1969a; Hoffer, 1976).

Kilbourne Hole, ainsi que deux autres maars proches, Hunt's Hole et Potrillo, sont alignés le long du système de failles de Fitzgerald-Robledo (Hoffer, 1976a, b; Paravani et Reid, 1989), au bord du district de Potrillo. Kilbourne Hole est exceptionnel à divers titres.

Il est d'une part connu en raison de la grande diversité des enclaves de croûte associées à celles du manteau supérieur, dans les produits éjectés lors de l'éruption (Bussod, 1983; Padovani et Carter, 1977; Reid *et al.*, 1989; Padovani et Reid, 1989; Cameron et McMillan, 1994; Scherer *et al.*, 1997). Ces xénolites ont été incorporés dans le magma mafique par rupture en tête de celui-ci, alors qu'il remontait à forte vitesse d'une profondeur d'environ 80 à 100 km. A Kilbourne Hole, la plupart des « bombes » sont en fait constituées d'enclaves à peine enduites de magma. Les assemblages minéralogiques sont sensés être quasiment tous à l'équilibre et devraient refléter les températures et pressions de la croûte et du manteau supérieur sous-jacents. Les xénolites d'origine crustale de Kilbourne Hole sont essentiellement primitifs en regard de l'assemblage de leurs phases primaires (Padovani et Carter, 1973) et ce, contrairement aux xénolites crustaux du Massif Central pour lesquels, à de rares exceptions près, les rétro-morphoses témoignent d'un prélèvement après mise en place tectonique à faible profondeur, notamment dans le seul gisement de richesse comparable, Bournac. Il est d'ailleurs significatif qu'en ce dernier lieu, aucune enclave de péridotite n'ait jamais été trouvée. La série de Kilbourne Hole est ainsi dominée par des granulites et des charnokites, lesquelles représentent les éléments essentiels de la croûte inférieure (Hamblock *et al.*, 2007). Certaines granulites peuvent contenir grenat et sillimanite, indiquant une origine métasédimentaire, alors que d'autres, à deux pyroxènes, suggèrent une origine ignée

(Padovani et Reid, 1989; Hamblock *et al.*, 2007). Des xénolites de la croûte supérieure sont également présents, qu'il s'agisse de roches volcaniques siliceuses, des roches sédimentaires clastiques, de basaltes, d'andésites, ou de calcaires (Padovani et Reid, 1989; French et McMillan, 1996).

L'étude des enclaves de péridotites de Kilbourne Hole a fourni des données importantes sur la composition et la température du manteau à des profondeurs de 60 - 80 km, voire plus (Padovani et Reid, 1989; Hamblock *et al.*, 2007; Mercier, 1977). Ce sont en effet des roches du faciès à spinelle incluant des lherzolites plus ou moins déprimées (« appauvries ») allant jusqu'à des faciès quasi-harzburgitiques et incluant quelques clinopyroxénites. Ce gisement est particulièrement connu pour l'abondance relative d'enclaves de grosse taille (>20 cm) à texture homogène et à grain fin (dite « granuloblastique » ; Mercier et Nicolas, 1975; Mercier, 1977), de température d'équilibre indiquant une origine à faible profondeur sous le Moho, et de composition chimique dite « primitive » bien qu'à signature DM. En effet, l'étude comparative de la composition de péridotites issues du manteau infracontinental post-archéen au niveau mondial permet d'interpréter la variété de celles-ci comme résultant de phénomènes de fusion et/ou de métasomatisme intra-lithosphérique (sans doute précurseurs des processus magmatiques liés au volcanisme hôte), à partir d'un manteau lherzolitique relativement homogène et ayant ce type de composition, d'où le qualificatif « primitif ». Leur signature DM est attribuée à la stabilisation tardive (en termes rhéologiques) de ce manteau, après des milliards d'années de différenciation du manteau terrestre.

2.2.2- Mont Briançon et Barges

Le Massif Central est, de très loin, la plus grande région volcanique actuelle de France, caractérisée par un magmatisme alcalin intraplaque continental. Situé au cœur de l'orogène varisque, le Massif Central se caractérise par une faible épaisseur (environ 60 km) lithosphérique en termes sismiques (Hirn, 1980), sinon rhéologiques. Cette situation tectonique a créé un manteau localement hétérogène par saturation de plaques, notamment avec un important magmatisme post-orogénique permien identifié et daté par les enclaves de Puy Beaunit, près de Clermont-Ferrand (Féménias *et al.*, 2004) dont les marqueurs de surfaces qui subsistent sont relativement discrets.

Le volcanisme du Massif central est spatialement lié au Rift Ouest-Européen, un système de grabens qui s'est formé durant le Cénozoïque, autour de l'arc alpin. Le Massif central est l'une des grandes provinces constituées par cette structure et inclut les grabens majeurs orientés N-S que sont les fossés de la Limagne, de la Bresse et de Roanne-Montbrison (Figure 2.2 3), avec l'amorce de graben NW-SE du Velay largement masqué sous les coulées (Devès-Mézenc) et l'extension méridionale du volcanisme de l'Escandorgue

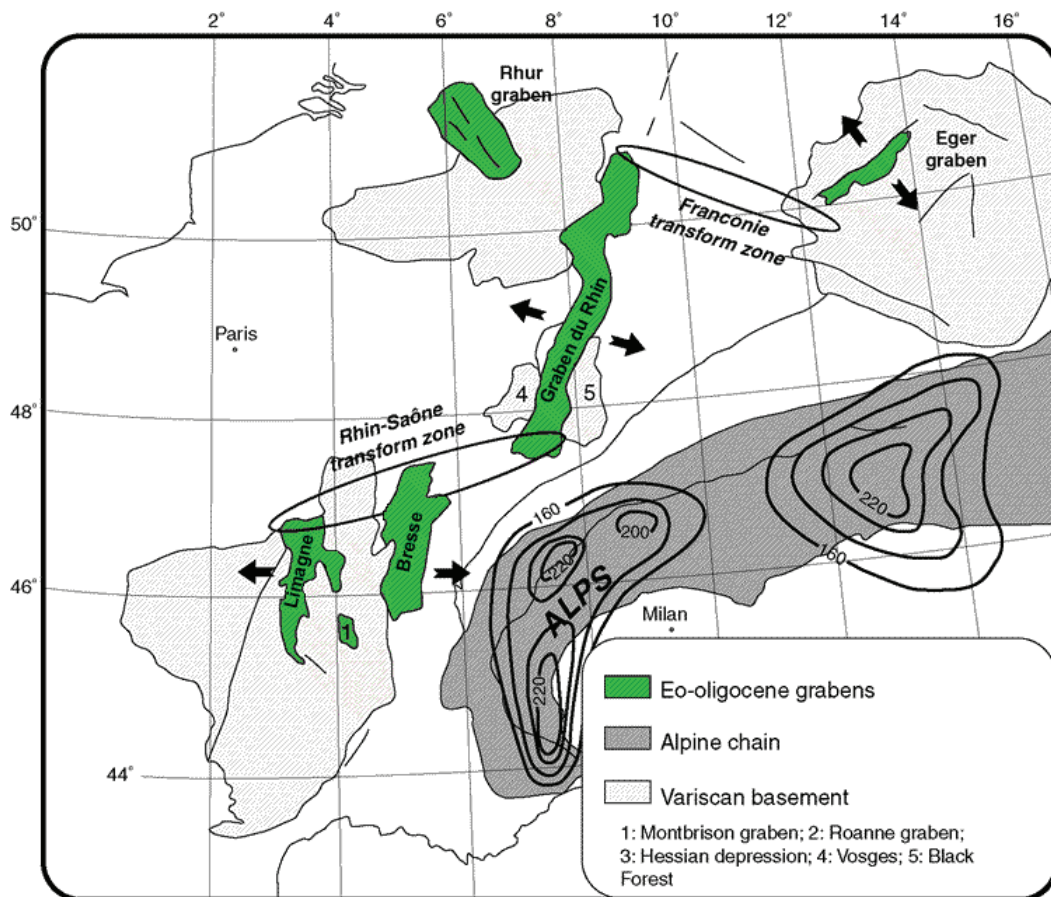


Figure 2.2 3: Cartes des différentes parties du Rift Ouest-européen (Michon *et al.*, 2000)

A cause de cette connexion spatiale au Rift Ouest-Européen, le volcanisme du Massif Central (Figure 2.2 4) se subdivise en trois grandes phases qui se sont succédées depuis le Tertiaire jusqu'à l'actuel. (Wilson et Downes, 1991; Michon et Merle, 2001).

Le premier épisode (entre 65 et 38 Ma) consiste en un volcanisme dispersé dans la partie Nord du Massif Central suite à une extension E-W. Une deuxième phase de volcanisme se produit ensuite entre 38 et 15 Ma consistant en un magmatisme lié à la distension et formation du graben de la Limagne et du Forez, concentrée uniquement dans la partie Nord du Massif

Central. Enfin entre le Miocène inférieur et la période récente un important événement magmatique commencé dans le sud, s'est propagé vers le nord.

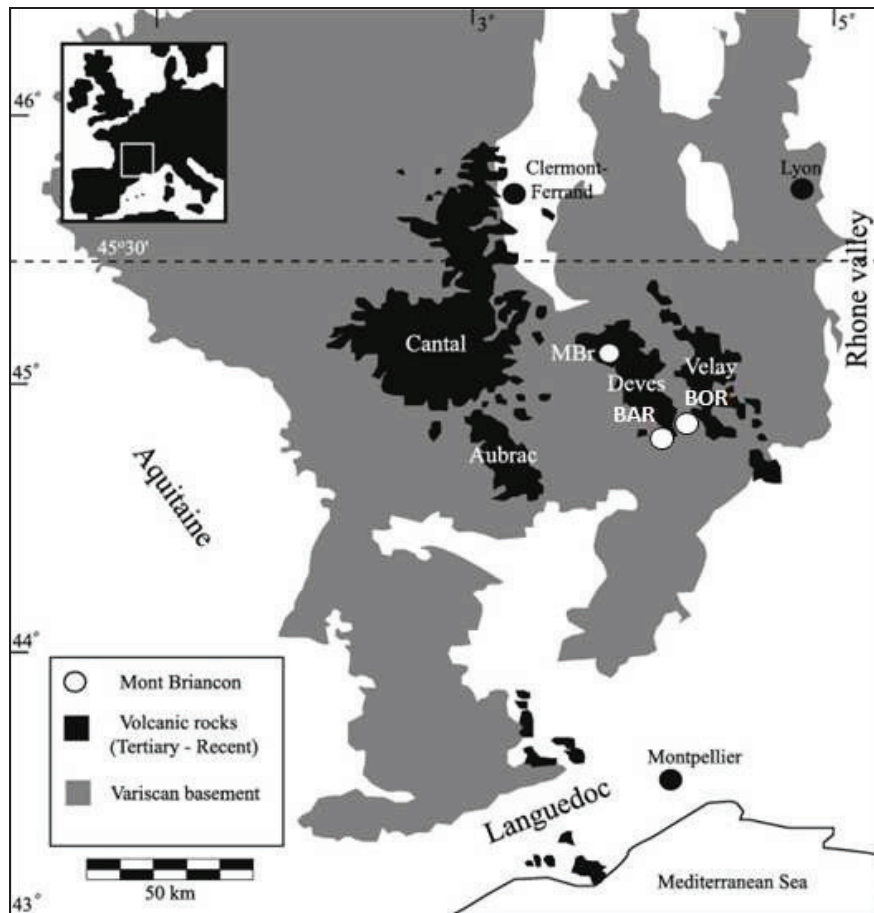


Figure 2.2 4 : Carte géologique simplifiée du Massif Central extraite de Harvey *et al.* (2010) avec la localisation des gisements de Mont Briançon, Barges et Maar de Borée.

Durant cette dernière phase, deux pics d'activités magmatiques se sont produits et sont responsables de la structuration actuelle du Massif Central (Brousse et Lefèvre, 1990; Wilson et Downes, 1991; Michon et Merle, 2001). Le premier est daté à 9.5-6 Ma. Il est responsable de la mise en place des principales provinces volcaniques telles que le Cantal, l'Aubrac, le Velay, et le district volcanique des Coirons. Le deuxième est daté à 3.5-0.5 Ma. Il se produit à la fois au sud et au nord du Massif Central et est responsable de la formation des provinces volcaniques du Devès et du Mont Dore. Les éruptions les plus récentes dans le Massif Central sont celles de la Chaîne des Puys, du Cézallier et du Bas-Vivarais (Brousse et Lefèvre 1990; de Goër *et al.*, 1991).

La tomographie sismique a mis en évidence une anomalie de vitesse sous le Massif Central, corrélée à une anomalie de Bouguer et à un flux de chaleur élevé. Cette anomalie de vitesse a été interprétée en termes d'anomalie thermique. Le soulèvement et la distension pourraient être reliés à l'arrivée d'un panache mantellique avorté en profondeur (400 km) et déstabilisé par la chaîne alpine (Granet *et al.*, 1995). La déstabilisation du manteau lors de la pénétration de la racine lithosphérique sous les Alpes (Sobolev *et al.*, 1996) serait toutefois une alternative viable comme explication du volcanisme alcalin dans la région, ce qui rejoint le concept d'érosion thermique de la lithosphère par fluage asthénosphérique induit par la formation de la racine lithosphérique alpine profonde (Michon et Merle, 2001).

Mont Briançon et Barges font partie des multiples édifices volcaniques situés dans la partie Nord du district volcanique du Devès et à l'ouest du Puy-en-Velay (Figure 2.2 4), aux latitudes et longitudes de 45°6'5"N et 3°34'26"E pour Mont Briançon, et 44°50'6"N, 3°52'21"E pour Barges, ainsi désigné par le nom du village le plus proche.

Le plateau du Devès est situé entre la Loire et l'Allier. Il couvre une grande surface (longueur 60 km x largeur 15 km) allongée dans la direction NW-SE reflétant un contrôle structural par l'extension sud du graben de la Limagne. La dernière activité volcanique de cette région s'est produite au cours du Pliocène (1-4Ma ; Brousse et Lefèvre, 1990). Mont Briançon et Barges sont des cônes stromboliens de scories vésiculées très massives (Figure 2.2 5). La mise en place du Mont Briançon est précisément datée à $1,6 \pm 1$ Ma (Lorand *et al.*, 2003).

Les xénolites sont essentiellement des enclaves de péridotite à spinelle composées d'olivine, pyroxènes et spinelle, quelquefois englobées dans des bombes volcaniques basaltiques, mais le plus souvent seulement enduites de lave. Ces lherzolites présentent pratiquement toutes des signes d'épisodes d'appauvrissement (fusion) et de métasomatisme (Glücklich-Herbas, 1992; Harvey *et al.*, 2010).

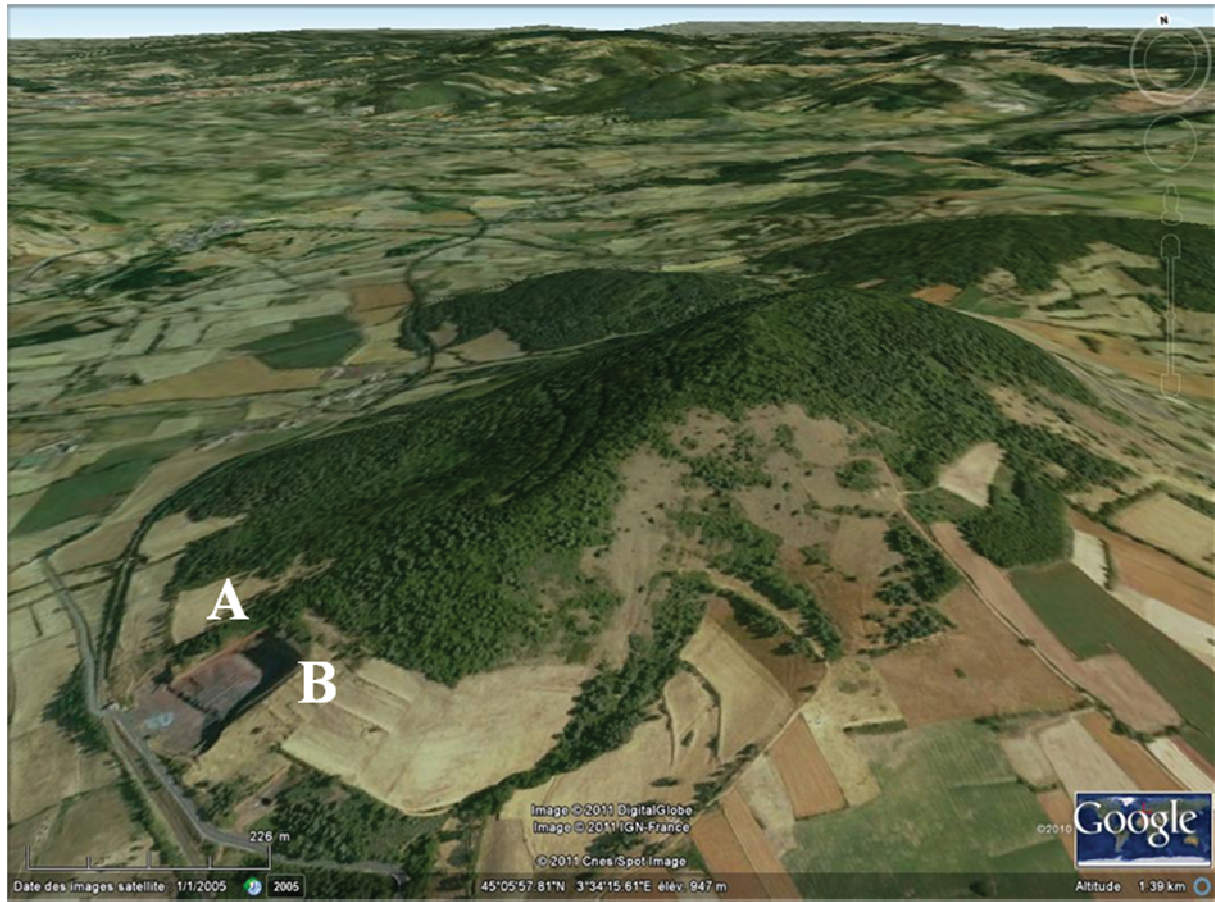


Figure 2.2 5: Image satellite de Mont Briançon à partir de Google Earth. La carrière permettant l'échantillonnage est visible sur la droite.

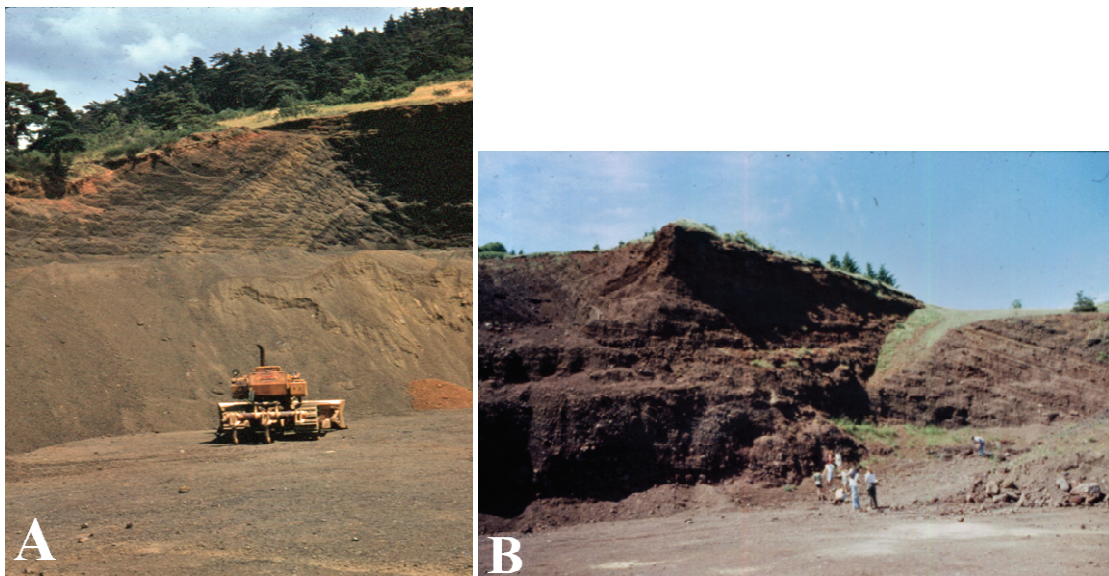


Figure 2.2 6 : Photos de l'intérieur de la carrière de Mont Briançon (JCC Mercier)

2.2.3-Maar de Borée

Le maar de Borée se situe dans le sud-est du Plateau du Devès, au sud du Velay oriental. Cette structure volcanique a été formée lors du volcanisme quaternaire du Bas-Vivarais en Ardèche (Figure 2.2 4). La mise en place de ce complexe est datée à 130 000 ans (Berger, 1981).

Ce maar est un appareil de type mixte. Il est le résultat d'une activité volcanique phréatomagmatique. L'interaction entre le magma chaud en cours d'ascension et les nappes d'eau souterraines a provoqué une gigantesque explosion. Les débris plus ou moins grossiers ont été violemment projetés vers l'extérieur lors de l'explosion et se sont déposés sous forme d'un anneau de tuf. La dépression créée par la déferlante basale horizontale est remplie, quant à elle, par des produits basaltiques. Après une phase calme, l'activité a pris fin par un bref épisode de type strombolien. L'alternance de projections et de coulées a formé quelques petits cônes sur le pourtour du maar (le Rastillas, Pialox). Les matériaux issus des explosions sont, en dehors des éventuelles péridotites, des roches granitiques, cendres, granules, bloc de magma, petites bombes en chou-fleur, scories, pouzzolane.

Coisy et Nicolas (1978) avait supposé l'existence d'une zone diapirique de plusieurs centaines de kilomètres sous le Massif Central. Le maar de Borée pourrait être situé à la périphérie de cette zone mais la variété des xénolites observés dans le Massif Central contredit fortement cette hypothèse et tend plutôt vers des phénomènes de remontées ponctuelles. Granet *et al.* (1995) propose une autre hypothèse de mise en place en reliant la formation de ce complexe volcanique à une zone de panache mantellique qui expliquerait la faible épaisseur de la croûte dans cette zone (25 ± 30 km).

L'échantillonnage a été effectué à proximité de la commune de Moline, dans une carrière constituée de grosses enclaves située à la latitude $44^{\circ}53'18''N$ et à la longitude $4^{\circ}14'59''E$ (Figure 2.2 7). Les enclaves trouvées sur ce site sont des lherzolites à spinelle plus ou moins riches en clinopyroxènes, à grain fin pour celles les plus riches en clinopyroxènes dont la teneur laisse supposer une origine par percolation de magmas. Les xénolites de lherzolites à spinelle à grain moyen sont inversement pauvres en clinopyroxènes. Les enclaves de cette carrière se distinguent de celles d'une autre carrière située plus au Nord de Moline où des enclaves centimétriques d'harzburgites à gros grains, parfois monocristallines (Xu *et al.*,

1998) pourraient représenter des échantillons d'un réel diapir mantellique de type Kondyor (Burg *et al.*, 2008), et décrits initialement comme tels par Mercier (1977).



Figure 2.2 7: Image satellite de la carrière à grosses enclaves de Borée (Google Earth).

2.2.4- San Carlos (Arizona)

Le gisement de San Carlos du nom de la réserve indienne apache à l'intérieur de laquelle il se trouve, quelque fois aussi appelé Peridot Mesa du nom du plateau dénudé (dessus de coulée volcanique) où de l'olivine est partout visible, est situé dans le sud-ouest des Etats-Unis, dans l'état d'Arizona. Il est localisé à une latitude de 33°20'02''N et une longitude de 110°29'08''W, dans le comté de Gila (Figure 2.2 8).

La surface de Peridot Mesa est d'environ 3 km de large et correspond à une immense coulée de lave basaltique associée à des pyroclastites telles que des cendres, lapilis, scories, ou tufs, selon la taille, constituant une couche de 3 à 6 m d'épaisseur. Ces matériaux sont issus d'un cône volcanique formé voici environ 1 million d'années au sud-ouest de l'actuelle Mesa (Wohletz, 1978 ; Wood et Jurgens, 1993).



Figure 2.2 8: Image satellite du gisement de San Carlos (Arizona) à partir de Google Earth.

Le scénario admis actuellement pour la formation de cette Mesa serait celui d'une explosion intense d'un magma alcalin riche en H_2O et CO_2 (Wohletz, 1978). Durant sa remontée, les volatils (CO_2 , H_2O) auraient été exsolvés du magma, facilitant ainsi la fracturation hydraulique nécessaire à l'intrusion et permettant la formation des grandes coulées pyroclastiques. Sur le rebord de la cheminée, l'accumulation des dépôts basaltiques forment une structure pentue qui permet alors au magma de s'écouler en surface à des vitesses très importantes lui permettant d'entraîner sur de grandes distances de gros xénolites ultramafiques (Frey et Prinz, 1978). Par la suite, une véritable fontaine de lave se mit en place, éjectant autour de la cheminée des produits basaltiques qui, en se déposant, créèrent un anneau comparable à celui d'un maar. En fin d'éruption, la pression dans la cheminée diminua au point d'entraîner son effondrement et la Mesa se retrouve ainsi isolée du point initial d'émission du magma.

Ce gisement est mondialement connu pour son intense production de péridots. Les plus profondes des péridotites remontées lors de l'explosion sont des roches à gros grain qui sont fragmentées à la main pour isoler et sélectionner des sous-grains susceptibles d'être considérés comme des cristaux-gemmes d'olivine en termes de joaillerie.

2.2.5- Dreiser Weiher

Tout comme le Massif Central, la Province Rhénane est spatialement connectée au Rift Ouest-Européen, mais centrée sur le Bouclier Rhénan (Figure 2.2 3). Elle est composée des grabens du Rhin, de la Rhur et de la Hesse. A cause de la mise en place de ce rift au Cénozoïque, des épisodes de volcanisme alcalin se sont produits créant de nombreux centres volcaniques repartis concentriquement autour de la Chaîne Alpine. Le massif de l'Eifel est un exemple (Figure 2.2 9) que l'on divise généralement en deux domaines, Ouest et Est.

La province volcanique de l'Ouest-Eifel est la plus étudiée. Ce domaine s'est mis en place durant le Quaternaire. Il couvre une superficie de 600 km² et s'étend sur 50 km de long d'Ormont, situé à la frontière avec la Belgique au nord-ouest, à Bad Bertrich à proximité de la Moselle au sud-est. Plus de 240 cônes de scories, maars et petits stratovolcans parsèment cette région (Mertes, 1983; Büchel et Mertes, 1982). Les laves basaltiques sont sous-saturées en silice, de type basanites, leucitites et nephélinites (Schmincke *et al.*, 1983; Duda et Schmincke, 1978) et généralement riches en enclaves ultramafiques d'origine mantellique (Mertes et Schmincke, 1985), lesquelles présentent la particularité de la présence fréquentes d'amphiboles en « équilibre » textural indiquant qu'il s'agit d'une composante ancienne de ce manteau lithosphérique. Ces amphiboles subissent une fusion incongruente quasi-totale lors de la remontée et leurs reliques sont rares. Elles sont en tous points semblables à celles décrites dans l'ensemble du nord-est de l'Europe, ainsi que dans les Aléoutiennes.

L'Est de l'Eifel couvre une plus petite surface, environ 400 km², s'étendant sur 35 km de long et 20 km de large. Il se compose d'une centaine de volcans parmi lesquels des cônes de scories avec coulées de lave, quelques maars, des diatrèmes, ainsi que quelques larges complexes volcaniques phonolitiques. Il y a peu de xénolites ultramafiques (en général de petites tailles) dans les produits émis par ces volcans aux laves souvent plus différenciées, mais les xénolites d'origine crustale peuvent y être abondants.

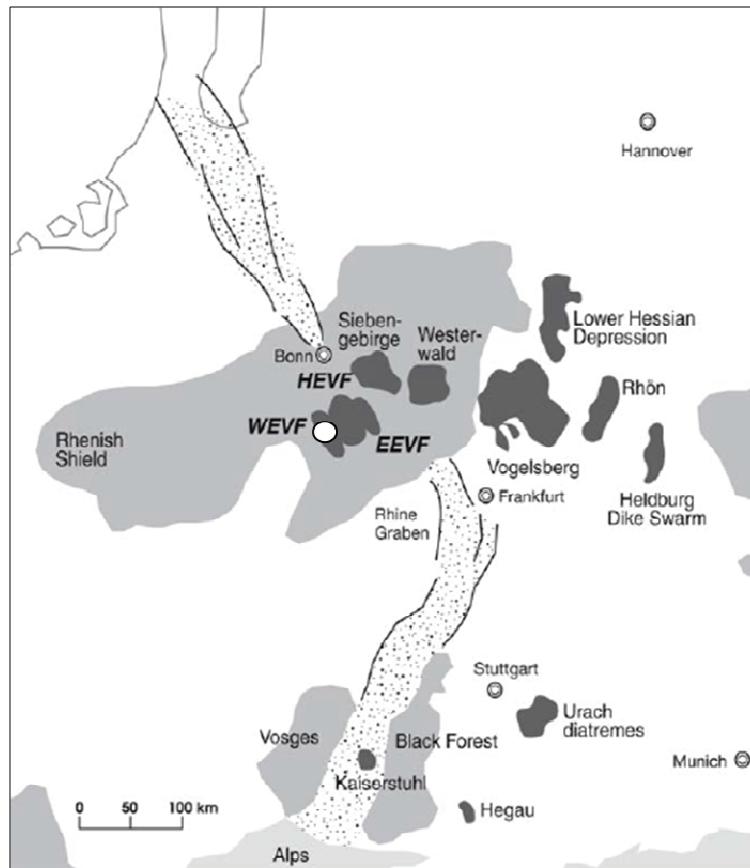


Figure 2.2 9: Carte géologique simplifiée des terrains volcaniques Cénozoïques (gris foncé) du Bouclier Rhenan (Schmincke, 2007). Le massif de l’Ouest Eifel est indiqué par WEVF et celui de l’Est Eifel par EEVF et sont chevauchés par le massif de Hocheifel (HEVF). Le symbole ‘rond’ désigne l’emplacement de Dreiser Weiher dans le massif de l’Ouest Eifel.

Le Maar de Dreiser Weiher est donc situé sur le Bouclier Rhénan (Allemagne Occidentale) dans le centre-est de l’Ouest-Eifel, au nord-ouest de la Rhénanie-Palatinat et à l’Est de Daun. Il est positionné à une latitude de $50^{\circ}15'52''N$ et à une longitude de $6^{\circ}46'38''E$ (Figure 2.2 10). Ce maar s’est formé lors du soulèvement du Massif Rhénan et de l’étirement de la croûte continentale au début du Cénozoïque (700 Ka ; Fuchs *et al.*, 1983). Les xénolites ultramafiques sont particulièrement abondants et ont fait l’objet d’une première description par Frechen (1948). Ces xénolites sont, soit des péridotites mantelliques à spinelle, soit des pyroxénites, hornblendites et glimmerites, ainsi que de nombreuses enclaves d’origine crustale. L’échantillonnage s’est limité aux abords du maar.

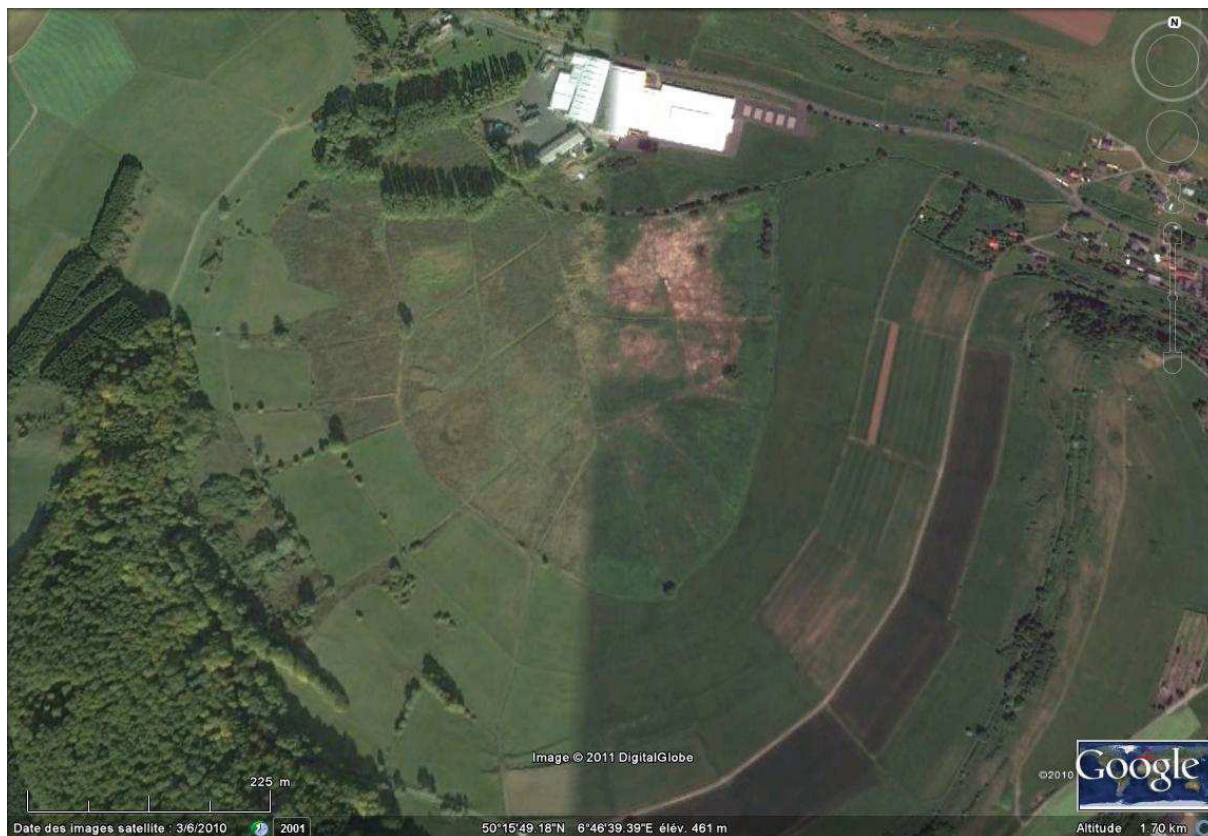


Figure 2.2 10: Image satellite du Maar de Dreiser Weiher (Allemagne) à partir de Google Earth.

2.2.6- Salt Lake Crater (Hawaii)

La formation des îles volcaniques ou chaînes de mont sous-marins hawaïens telle que la Chaîne Hawaii-Empereur dans le Pacifique est le résultat du déplacement d'une plaque lithosphérique au dessus d'un panache mantellique « stationnaire » (Wilson, 1963 ; Morgan, 1971). Dans le cas d'Hawaii, cette activité volcanique dure depuis au moins 80 millions d'années.

Les caractéristiques physico-chimiques de ce panache et son interaction avec la lithosphère sont encore mal connues. Quelques informations directes sont disponibles notamment grâce à la géochimie des laves des volcans boucliers mais aussi par les données gravimétriques et sismiques. Les données de tomographie sismique nous renseignent sur la localisation de la transition lithosphère – asthénosphère qui serait située vers 80-85 km sous l'île d'Oahu (Bock, 1991; Woods et Okal, 1996). De même, elles témoignent de zones de fusion qui se situeraient à environ 130-140 km de profondeur sous l'île d'Hawaii (Li et *al.*, 2000). Ces observations

peuvent être confrontées aux informations acquises sur les xénolites remontés par le volcanisme alcalin hawaïen, qu'il s'agisse de coulées de basaltes alcalins, par exemple sur l'île de Kawai, ou de maars liés à un volcanisme néphélinitique tardif (Oahu). Quant à l'île d'Hawaii, l'ensemble des enclaves ultramafiques reconnues à ce jour sont désormais interprétées comme des cumulats de chambres situées au sein du volcan et génétiquement liés à certaines coulées, notamment du volcan de Hualalai (Mercier, 2001; comm. pers.), de telles chambres ayant été percées par les forages profonds de l'île de la Réunion, également liée à un point chaud océanique.

Salt Lake Crater est un maar volcanique localisé sur l'île d'Oahu dans l'archipel et état d'Hawaii (Figure 2.2 11). Il est situé aujourd'hui dans la banlieue nord-ouest d'Honolulu et aménagé en golf. Les xénolites mantelliques ultramafiques ont été amenés à la surface par des éruptions néphélinitiques récentes, après érosions substantielles des coulées constitutives des deux stratovolcans constituant l'île d'Oahu (<1M an ; Jackson et Wright, 1970; Clague et Frey, 1982; Sen, 1987). Cette injection très tardive de magmas néphélinitiques après le développement de nouveaux volcans formant l'île d'Hawaii est interprétée comme un échappement latéral de magmas profonds non différenciés à l'occasion de failles. Ce volcanisme a permis un échantillonnage unique du manteau lithosphérique après transformation par le magmatisme tholéiitique de point chaud. Les xénolites mantelliques sont minéralogiquement variés et incluent des péridotites à feldspath (expliquées par un Moho à très faible profondeur et un fort gradient thermique), des lherzolites à spinelle de composition modale ordinaire mais avec un enrichissement cryptique considérable en éléments incompatibles, et de « péridotites à grenat » largement décrites dans la littérature (White 1966; Jackson et Wright 1970; Sen 1983; 1987, 1988; Goto et Yokoyama 1987; Sen et Leeman 1991; Sen *et al.*, 1993; Yang *et al.*, 1998; Ducea *et al.*, 2001; Sen *et al.*, 2003; Keshav et Sen, 2001, 2003, 2004), bien qu'il s'agisse généralement d'un grenat lié à des imprégnations pyroxénitiques, sans aucun rapport avec les péridotites à grenat remontées par les kimberlites en environnements cratoniques (ce type résultant d'imprégnation est connu en Australie, voire même en France, notamment à Eglazines, dans les Causses ; Mercier, 1972). A Salt Lake Crater, les lherzolites à spinelle représentent donc des fragments de l'ancienne lithosphère océanique formée il y a 80-100 Ma au niveau de la dorsale médio-océanique (Bizimis *et al.*, 2005a, 2005b), ultérieurement métasomatisée par percolation de fluides alcalins associés au panache (Sen, 1988; Sen, 1993; Salters et Zindler, 1995; Okano et Tatsumoto, 1996; Yang,

1998; Ducea, 2002; Bizimis, 2004b). Ces fluides seraient de composition similaire aux laves riches en alcalins qui ramènent les xénolites à la surface.



Figure 2.2 11: Localisation de l'île d'Oahu (Hawaii) à partir de Google Earth

2.2.7- Black Rock Summit

Black Rock Summit est situé dans l'état du Nevada, au centre du « Basin-and-Range » septentrional limité à l'Ouest par le Sierra Nevada et à l'Est par le Plateau du Colorado. Il fait partie du district volcanique de Lunar Crater qui est associé au rift central du Nevada, lequel s'étend de la limite sud à la limite nord de cet état.

Black Rock Summit est situé plus précisément sur la Route 6 au centre même du Nevada, entre les villes d'Ely et de Tonopah à une latitude de $38^{\circ}28'03''N$ et une longitude de $115^{\circ}59'07''O$, à proximité immédiate du vaste cratère égouulé de Old Dad's Chair (Figure 2.2 12), au sein d'un ensemble de cônes et de coulées de type basanitique (Bergman, 1982). Black Rock Summit est connue pour sa grande abondance d'enclaves de péridotites à spinelle remontées par des coulées de type basanitiques (comme l'Eifel) et des dépôts pyroclastiques.

Certaines de ces péridotites ont la particularité de présenter des olivines dont la taille peut atteindre 8 cm (à comparer avec celles de Borée), des mégacristsaux de clinopyroxènes, etc...mais aussi des faciès tellement enrichis en chrome que les orthopyroxènes peuvent en devenir verts sur échantillon (Pike, 1975, 1976).



Figure 2.2 12: Localisation de Black Rock Summit à partir de Google Earth.

2.2.8-Letseng-la-Terae

Le pipe de Letseng-la-Terae se trouve en Afrique australe, à une latitude de 29°00'21''S et à une longitude de 28° 51'44''E. Il se situe dans la partie nord-est du royaume du Lesotho à 37 km de Mokhotlong, au sud-est du craton archéen du Kaapvaal. Le pipe culmine à une altitude de 3100 m dans les montagnes Maloti (Bloomer et Nixon, 1973). Ce pipe a été découvert en 1957. Le site est aujourd'hui mondialement reconnu pour ses mines et son exploitation diamantifère, mais aussi pour contenir des enclaves mantelliques illustrant des conditions extrêmes de profondeur.

Ces corps magmatiques intrusifs de type "pipe" sont très nombreux en Afrique australe. La plupart se sont mis en place lors d'une phase d'activité volcanique datant de 120 à 60 millions

d'années (Crétacé moyen à supérieur), lors de la fracturation (rupture) du Gondwana. Ces pipes résultent d'une remontée de magma kimberlitique riche en fluide, dont H₂O. Lors de la remontée du magma vers la surface, ces fluides très sensibles à la décompression subissent une démixion et permettent une fracturation de la lithosphère à une vitesse limitée par la viscosité du magma silicaté. A partir d'environ 280 km de profondeur (Mercier, 1979) la progression verticale du magma est de l'ordre de 70 km/h. En arrivant près de la surface, les fluides passent leurs points triples et l'expansion soudaine des gaz provoque alors un perçage explosif de la surface par le magma, phénomène sans aucun rapport avec les volcans gris explosifs (type Mount Saint-Helens) pour lesquels l'éruption démarre d'une « chambre magmatique » de relativement très faible profondeur.

L'éruption elle-même ne se produit que lorsque les formations géologiques de surface ne permettent pas un dégazage quasi-instantané par réseaux de fractures, d'où la faible fréquence des éruptions explosives et leurs aires géographiques restreintes. Les coulées basaltiques du Karroo, de type « trapps », offraient ce type de situation en Afrique australe. Dans ces conditions, la décompression soudaine des gaz induit l'éjection à des vitesses supersoniques (2 à 3 fois la vitesse du son ; McGetchin et Ullrich, 1973), non seulement du magma, mais surtout d'un cône de matière s'évasant vers la surface, partant d'une profondeur de plusieurs kilomètres pour atteindre un diamètre de plusieurs centaines de mètres en surface. Cette décompression engendre un refroidissement instantané du magma expulsé qui peut atteindre jusqu'à -50°C, ce refroidissement expliquant la présence de masses d'argiles sédimentaires non cuites dans la kimberlite. L'essentiel de la masse expulsée retombe dans le cône formé et des injections de magmas se produisent ensuite au sein de la brèche. Juste après une telle éruption, une petite couronne d'éjectas peut exister, mais elle sera érodée au cours des temps géologiques, alors que le pipe de plusieurs kilomètres de profondeur subsistera pour l'essentiel, quitte à devenir indécélable en surface en cas de recouvrement sédimentaire. Des pipes d'âge supérieur au milliard d'années sont même en exploitation (Premier Mine en Afrique du Sud ; 1,250 Ga). Lorsque la kimberlite affleure, la roche se décompose sous l'effet des agents météoriques (pluie, gel) permettant une prospection de diamant en surface, sur site ou en alluvions. Les plus gros diamants ont été trouvés ainsi, l'exploitation mécanique en mine conduisant à la fragmentation des plus grosses gemmes.

Letseng se compose de deux pipes et de nombreux dykes kimberlitiques, l'ensemble situé sur la bordure Est de craton de Kaapvaal, lequel est constitué d'une croûte très épaisse datée à 3

milliards d'années (Figure 2.2 13). En surface, les deux pipes sont séparés l'un de l'autre par un « mur » de 300 m de basaltes d'âge jurassique (183Ma ; Duncan et Marsh, 2006) qu'ils ont percé à l'éruption, à la fin du Crétacé. Le premier nommé 'Main Pipe' mesure environ 540 m sur 365 m de diamètre couvrant une superficie de 17.2 hectares. Le deuxième plus petit nommé 'Satellite Pipe' mesure 425 m sur 130 m de diamètre pour une superficie de 5.2 hectares.



Figure 2.2 13: Image satellite des pipes de Letseng-la-Terae à partir de Google Earth Le Satellite Pipe se situe à gauche et le Main Pipe à droite.

Les xénolites ramenés à la surface par les magmas kimberlitiques, fournissent un moyen d'enquêter les propriétés physiques de la racine du craton. Il y a une grande abondance de xénolites mantelliques (harzburgites essentiellement, lherzolites et de rares dunités), mais aussi, en quantité moindre certes, de xénolites crustaux, principalement des gneiss à grenat, des « mudstones », des grès, des « granulites » et des éclogites. Toutes ces roches se retrouvent dans les 2 pipes.

Les xénolites mantelliques profonds ont pu être datés à ~ 3 Ga (Richardson *et al.*, 1984, 1993, 2001), témoignant ainsi d'une formation de la lithosphère continentale simultanée à l'évolution de la croûte archéenne. A Letseng, peuvent être trouvées de rares enclaves aux

grenats hypersiliciques (traces de Si en sites octaédriques) et quasi mylonitiques, très proches des quelques échantillons à textures « sheared lherzolites » les plus profondes, formées sous hautes contraintes en conditions d'inversion olivine-spinelle et trouvées exclusivement à Thaba Putsoa, également au Lesotho ; mais aussi des faciès lherzolitiques à spinelle très superficiels et à texture granuloblastique rappelant en proportions modales, les faciès « primitifs » Kilbourne Hole sans qu'il y ait *a priori* le moindre lien de parenté.

2.3-Pétrographie des xénolites

Les pyroxènes analysés durant cette thèse proviennent des diverses localités présentées antérieurement, contribuant ainsi à une large diversité de xénolites mantelliques. Les échantillons ont été ramenés, soit par des magmas basaltiques alcalins : Kilbourne Hole (Nouveau Mexique), Mont Briançon, Barges, Borée (France), San Carlos (Arizona), Dreiser Weiher (Allemagne), Black Rock Summit (Nevada), Salt Lake Crater (Hawaii), soit par des magmas kimberlitiques : Letseng-la-Terae (Lesotho). Au total, nous avons sélectionné 47 échantillons pour cette étude : 16 de Kilbourne Hole, 14 de Mont Briançon, 5 de Barges, 1 de Borée, 3 de San Carlos, 1 de Hawaii, 2 de Dreiser Weiher, 2 de Black Rock Summit, 3 de Letseng-La-Terae. La plupart des échantillons proviennent des campagnes de terrain réalisées en 1983, et d'autres xénolites ont été donnés en 2010.

Tous les xénolites sont frais au regard de la couleur des olivines (transparentes à jaune pale tirant légèrement au vert), laquelle nous renseigne efficacement sur l'altération éventuelle qu'auraient pu subir ces roches (Lacroix, 1936; Kohlstedt *et al.*, 1976). Seuls les échantillons de San Carlos (olivine de couleur jaune miel) sont un peu altérés. La description des échantillons analysés pour chaque localité est fournie séparément ci-dessous.

2.3.1- Kilbourne Hole

Seize xénolites de Kilbourne Hole ont été étudiés dans ce travail : KLB7701, KLB8301, KLB8302, KLB8303, KLB8304, KLB8307, KLB8309, KLB8312, KLB8313, KLB8314, KLB8315, KLB8316, KLB8317, KLB8320, KLB8321, KLB8322.

Les abondances (en volume) des espèces minérales présentes dans cette série de roches sont de 55-75% pour l'olivine, 15-25% pour l'opx, 5-13% pour le cpx et 1-3% pour le spinelle (Glücklich-Herbas, 1992). Ces xénolites mantelliques ont donc une composition modale correspondant au type pétrographique lherzolite (ol, opx, cpx) à spinelle que l'on trouve dans les basaltes alcalins dans un contexte continental hors craton. Les xénolites ont été collectés sur la bordure périphérique sud-est du maar de Kilbourne Hole (Figure 2.3 1) et ont été choisis pour être représentatifs du manteau supérieur lithosphérique à différentes profondeurs avec des textures d'états d'équilibre, grâce à un protocole rigoureux de sélection mise en œuvre par Benoit (1983), puis repris par Glücklich-Herbas (1992).

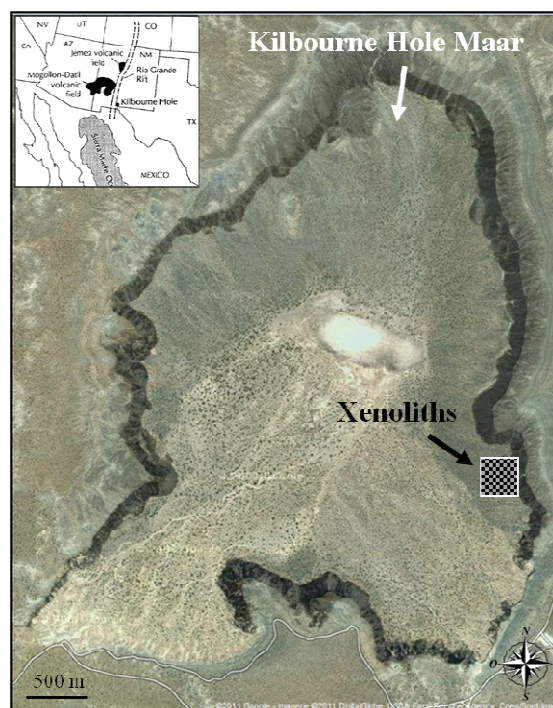


Figure 2.3 1: Localisation de l'échantillonnage des xénolites

Les xénolites sont arrondis. Les enclaves ont des tailles variées, certaines modestes (entre 5-10 cm de diamètre), d'autres pouvant atteindre 20 à 25 cm de diamètre. Les enclaves sont fraîches suivant le critère de couleur de l'olivine. En toute logique, les roches sélectionnées n'ont été que peu, voire même très peu altérées. Ces échantillons correspondent à des fragments de roches recouverts d'une fine couche de lave mélangés aux scories basaltiques, c'est-à-dire qu'ils n'ont pu être maintenus à hautes températures par le magma comme cela serait le cas pour une enclave prélevée au sein d'une coulée.

Ces xénolites sont exempts de phases hydratées ou métasomatiques. De plus, les échantillons présentant des sections sur lesquelles des infiltrations peuvent être observées ont été éliminés ou, le cas échéant, l'extraction des cpx/opx a été réalisée dans la zone la plus éloignée possible. Du fait de la méthode d'échantillonnage établie, les textures varient énormément d'un échantillon à l'autre. Deux grands types de textures bien équilibrées sont présents à Kilbourne Hole (Bussod, 1983; Glücklich-Herbas, 1992).

La texture de la Figure 2.3 2 est composée de grains fins, donnant une apparence très homogène de texture granuloblastique. Cependant les cristaux d'ol, opx, cpx et sp ont des formes très irrégulières. La taille des grains est petite : les ol, opx peuvent atteindre une taille de 2 mm tandis que les cpx et sp n'excèdent pas 1 mm.

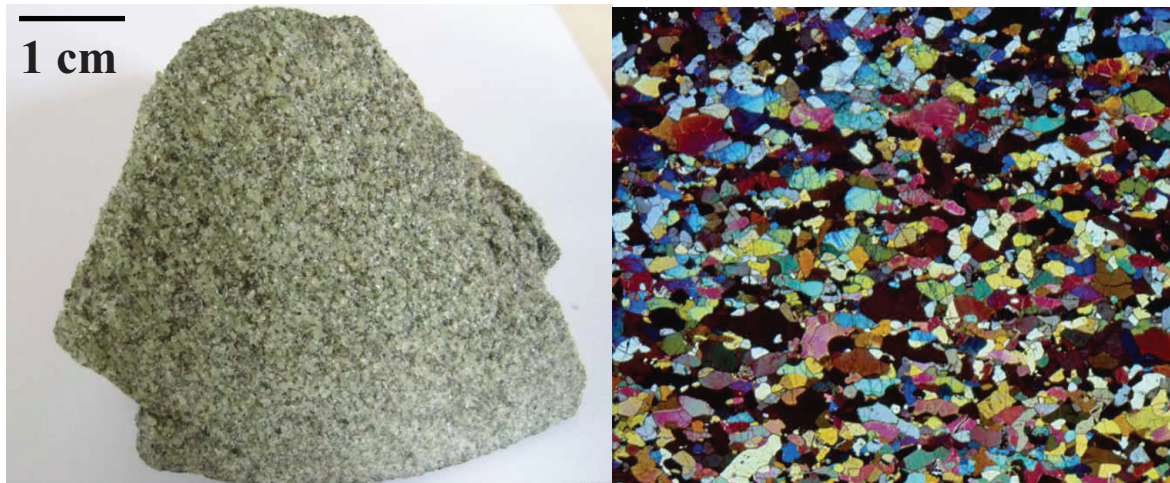


Figure 2.3 2: Lherzolite à spinelle à grain fin (KLB8320) et texture associée stationnaire dite 'granuloblastique' aux environs de 35-40 km de profondeur.

La seconde texture représentée sur la Figure 2.3 3 est de type à grain grossier, ou granuloblastique. Les ol et opx dominent largement en termes de proportion et de taille. Ces cristaux peuvent mesurer jusqu'à 5 mm. Les cpx et sp sont également présents, mais ces minéraux ont une taille plus petite, pouvant quand même atteindre une taille maximum de 2 mm.



Figure 2.3 3: Lherzolite à spinelle à gros grain (KLB8312) et texture associée stationnaire dite ‘granuloblastique’ aux environs de 70-80 km de profondeur.

Ces deux types de textures diffèrent par leur composition chimique en roche totale. Les échantillons à texture granuloblastique sont caractérisés généralement par une teneur plus élevée en Fe et de faibles teneurs en Terres Rares (Irving, 1980). Cette différence de textures fournit la preuve d’une inhomogénéité verticale dans le manteau supérieur sous Kilbourne Hole avec une zonation chimique et rhéologique en fonction de la profondeur (Bussod, 1981).

2.3.2- Mont Briançon

Quatorze xénolites ont été sélectionnés : MTB8301, MTB8302, MTB8303, MTB8304, MTB8305, MTB8307, MTB8308, MTB8309, MTB8310, MTB8311, MTB8312, MTB8313, MTB8314, MTB831001.

Les xénolites de Mont Briançon ont une forme arrondie et sont en général de petite taille de l’ordre de 2 à 10 cm de diamètre pour les plus gros. Les péridotites sélectionnées sont des lherzolites à spinelle (Figure 2.3 4) dont la composition modale typique est d’environ 70% d’ol, 18% d’opx, 12% de cpx et 2% de sp. La taille de grains des cristaux varie selon les xénolites mais de manière générale, ol, opx et cpx ont une taille quasi-similaire, proche de 1.5 à 2 mm. En revanche, les spinelles sont de plus petites tailles (<1.5 mm) et ne constituent qu’une phase minérale secondaire n’ayant aucune relation spatiale cohérente avec les 3 autres. Ces roches ont une texture granuloblastique à porphyroclastique homogène. La limite entre les

grains est courbe. Aucune phase hydratée telle qu'amphibole ou phlogopite n'est détectée dans ces échantillons (Downes 1987, Lenoir *et al.*, 2000).



Figure 2.3 4: Lherzolite à spinelle du Mont Briançon (MTB1001).

2.3.3- Barges

Cinq échantillons ont été étudiés : BAR8301, BAR8304, BAR8307, BAR8309, BAR8312. Les xénolites de Barges sont de petite taille (5-10cm) et ont une forme arrondie, voire elliptique. Les enclaves de péridotites sont des lherzolites à spinelle qui présentent les mêmes caractéristiques que celles du Mont Briançon (Figure 2.3 5). La composition modale moyenne est de l'ordre de 60% pour l'ol, 20% pour l'opx, 15% pour le cpx et 2% pour le sp. Les ol et opx sont de grande taille, de l'ordre de 2 mm tandis que les cpx et sp sont plus petits avec une taille comprise entre 0.5 et 1 mm. La forme des cpx et sp est très irrégulière également donnant des limites de grains courbes. Ces roches à gros grains ont une texture de type granoblastique, voire porphyroclastique pour certains échantillons. Il n'y a pas non plus de phases hydratées (amphibole ou phlogopite) dans ces roches.



Figure 2.3 5: Lherzolite à spinelle de Barges (BAR8301)

2.3.4- Borée

Les xénolites de Borée sont de petite taille (<10 cm) et ont une forme arrondie. L'enclave de péridotite sélectionnée (BOR1001) est une lherzolite à spinelle (Figure 2.3 6) de composition de l'ordre de 58% pour l'ol, 40% pour l'opx, 20% pour le cpx et 1% pour le sp. Les tailles des grains d'ol et d'opx sont similaires et peuvent atteindre 1.5 mm. En revanche, les cpx sont plus petits et ont une taille comprise entre 0.5 et 1 mm. Les sp, quant à eux, ont une taille proche de celle des cpx, mais sont largement moins représentés. Ils sont disséminés dans la roche. La texture de ces roches est de type granoblastique avec une limite entre joints de grains relativement courbe. Aucune phase hydratée telle qu'amphibole ou phlogopite n'est détectée dans ces xénolites.



Figure 2.3 6: Lherzolite à spinelle de Borée (BOR1001).

2.3.5- San Carlos

Les trois échantillons sélectionnés (SNC8335, SNC8341, SNC1001) sont de petite taille (5-15 cm) et ont une forme elliptique. Les compositions modales moyennes sont de l'ordre de 65% d'ol, 22% d'opx, 12% de cpx et 2% de sp. Il s'agit toujours de lherzolites à spinelle. Les échantillons sélectionnés montrent différents stades d'altération des olivines dans les enclaves. Un de nos échantillons (SNC1001) se distingue par sa couleur rouge brique contrairement aux deux autres (SNC8335 et SNC8341) dont les olivines sont de couleur verte, traduisant la fraîcheur ces enclaves (Figure 2.3 7). L'échantillon SNC1002 a été exposé à un environnement très oxydant/hydroxydant à l'éruption (pluie ? niveau de circulation d'eau ?). Cet échantillon n'a pas fait l'objet d'une analyse de composition, mais a été utilisé pour une caractérisation magnétique.



Figure 2.3 7: Lherzolite à spinelle très oxydée (SNC1001).

La taille des grains entre les différents échantillons est relativement similaire (Figure 2.3 8). Les ol sont en général d'assez grande taille et peuvent atteindre 5 mm. Les opx sont un peu plus petits, mais atteignent 3 mm. Les cpx sont encore plus petits, proches de 0.5-1 mm. Quant aux spinelles, ils ont une taille bien inférieure, comprise entre 0.1 et 0.5 mm. Ces roches à gros grains présentent une texture granoblastique. Les pyroxènes ne présentent pas de lamelles d'exsolution. Aucune phase hydratée n'est détectée dans ces roches.

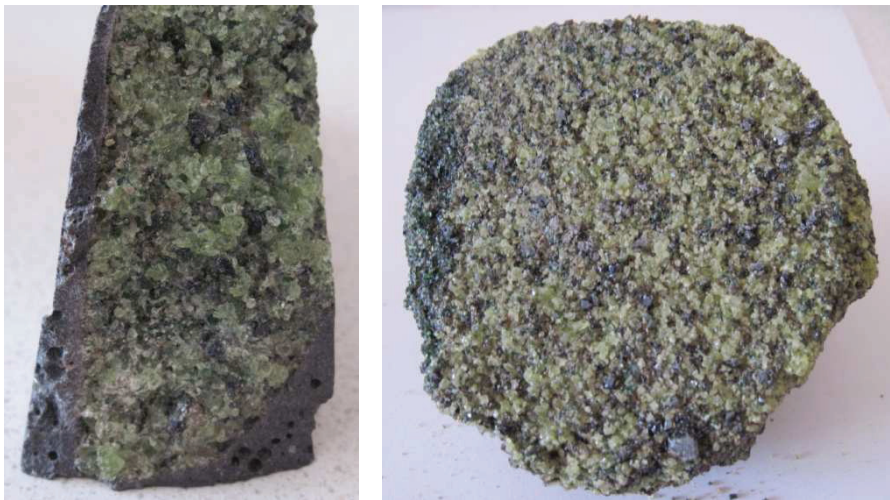


Figure 2.3 8: Lherzolites à spinelle SNC8335 (à gauche), SNC8341 (à droite)

2.3.6- Dreiser Weiher

Les xénolites de péridotites de Dreiser Weiher utilisées ont été collectés en 1989 par JC Mercier aux abords du maar. Elles coexistent avec des dunites, des harzburgites, des wehrlites et différentes types variés de pyroxénites. Ces péridotites sont très intéressantes, car elles sont

représentatives du manteau subcontinental régional qui est hydraté. Les xénolites de Dreiser Weiher peuvent atteindre une vingtaine de centimètres de diamètre, avec une forme plus ou moins arrondie. Les enclaves de péridotites forment le cœur de bombes de lave. Elles correspondent à un assemblage de quatre phases majeures ol, cpx, opx, et sp. Les abondances minérales de ces phases sont typiques des lherzolites à spinelle. Ces xénolites présentent aussi des phases hydratées et/ou métasomatiques secondaires telles que des amphiboles et/ou phlogopites. La composition chimique des quatre phases réputées anhydres des échantillons DSW8904 et DSW8902 est homogène, aucune zonation chimique n'est mise en évidence. Les pyroxènes ne présentent pas ou très peu de lamelles d'exsolution.

Cependant des différences sont à noter au niveau des textures. L'échantillon DSW8904 a une texture dite à gros grains (Figure 2.3 9). La taille des ol, opx, cpx et sp peut être égale ou supérieure à 1.5 mm avec une distribution unimodale de cette taille. Les joints de grains sont irréguliers et rarement courbes. Les sp soulignent en général les joints de silicates. Aucune foliation nette n'est observée. Stosh et Lugmair (1986) avaient également décrit une texture similaire appelée 'coarse' dans des péridotites de Dreiser Weiher anhydres sans amphiboles et sans produits issus de phases hydratées.



Figure 2.3 9: Lherzolites à spinelle DSW8902 (à gauche), DSW8904 (à droite)

En outre DSW8902 présente une texture différente, une texture en tablette avec une foliation des cristaux plus marquée (Figure 2.3 9). La taille de grains, ol, opx, cpx et sp est également grande (>1.5 mm). Entre les joints de grains, on remarque la présence de vacuoles de liquide avec des amphiboles ou phlogopites, produites par fusion incongruente et décompression et/ou réchauffement durant la remontée du xénolite, d'amphiboles mantelliques de basse

température. Les deux péridotites sont caractéristiques de deux régimes thermiques différents et de niveaux mantelliques distincts (Witt et Seck, 1989; Stosch et Seck, 1980).

2.3.7- Salt Lake Crater

Ce sont des enclaves de lherzolites à spinelle, composées d'ol, de sp brun-noir, d'opx très brun et de cpx très vert. Ce sont des lherzolites à teneurs en cpx normales (5-12%) sans phases hydratées (Figure 2.3 10). Dans ces échantillons, les sp sont de petite taille contrairement aux silicates. La taille des grains d'olivines, des opx et des cpx est généralement grande (>1.5 mm). Les textures dominantes dans ces xénolites est porphyroclastiques ou granoblastiques (gros grains). Aucune exsolution ou zonation chimique n'est observée dans les pyroxènes.



Figure 2.3 10: Lherzolites à spinelle (SLC1001)

2.3.8- Black Rock Summit

Les enclaves sélectionnées correspondent à des lherzolites à spinelle riches en olivine. Comme montre la Figure 2.3 11 (gauche), la taille des olivines dans l'échantillon BRS1001 est relativement importante (4-5 mm), elles sont en général très vertes et translucides. Les opx sont également de grande taille (3-4 mm). Une des particularités de ces xénolites (BRS1001) est la présence de gros spinelles (1-2 mm). En revanche, les cpx sont plus rares et en général de petite taille (<1 mm). L'enclave BRS1003 correspond à une veine d'orthopyroxénite dans une lherzolite riche en olivine (Figure 2.3 11, droite). Les opx ont une taille d'environ 1-2 mm et très abondants, les olivines sont, quant à elles, plus petites (1-2 mm). Cette veine contient

de nombreux sp de couleur noire de taille relativement grande (1-2 mm). Il a de minuscules grains de clinopyroxènes invisibles à l'œil nu.



Figure 2.3 11: Lherzolites à spinelle de Black Rock Summit BRS1001 et BRS1003

2.3.9- Letseng-la-Terae

Les xénolites sélectionnés sont ronds, voire elliptiques et peuvent atteindre 20-25 cm de diamètre. Deux types de péridotites ont été étudiés : 1) Les harzburgites à grenat et cpx LTS9810-LTS9814 (Figure 2.3 12) constituent la majorité des xénolites dans le gisement de Letseng. Les abondances minérales montrent que l'ol et opx sont les phases dominantes (60% ol, 40% opx). Le grenat est aussi une phase majeure avec environ 4%. Le cpx est en très faible quantité (<1%). La taille de grain moyen est grande, entre 1.5 et 6 mm. Ces xénolites ont généralement une texture granoblastique homogène à porphyroclastique (LTS9814). Seul l'échantillon LTS9810 a une texture granoblastique tabulaire. On y trouve des phases hydratées secondaires telles que la phlogopite (<0.1%). Une foliation très légère peut être mise en évidence. La limite entre les grains est rectiligne.

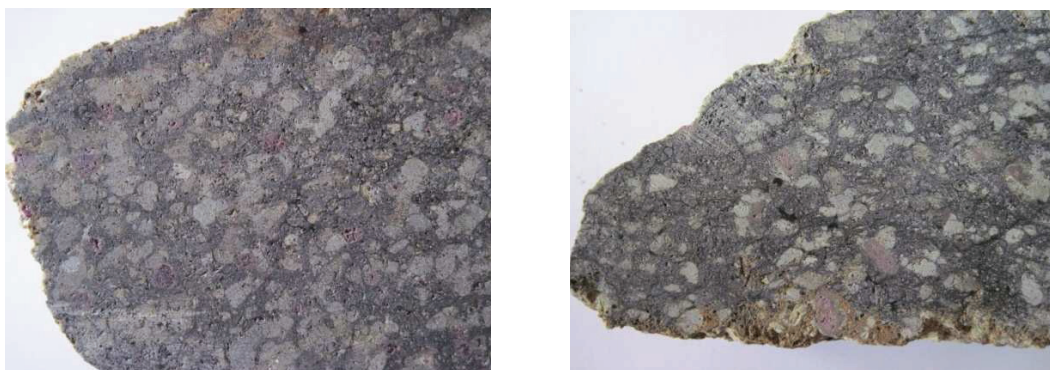


Figure 2.3 12: Harzburgites à grenat et cpx (LTS9810-LTS9814)

2) La lherzolite à grenat LTS9811 (Figure 2.3 13) présente une abondance minérale d'environ 58% pour l'ol, 37% pour l'opx, 4.5% pour le cpx et 0.7% de grenat. La taille de grain moyen est comprise entre 1 et 7 mm, ol et opx ayant les plus grandes tailles par rapport aux cpx et grenats. Ces xénolites ont une texture granoblastique équi-granulaire. Aucune phase hydratée n'est trouvée dans ce type de péridotites. La limite entre les grains est plutôt courbe. Les opx peuvent présenter quelques traces d'exsolutions.



Figure 2.3 13: Lherzolites à grenat (LTS9811).

2.4-Méthodes expérimentales

Les méthodes présentées dans ce chapitre ont pour but les analyses complémentaires *in situ* 1) des éléments majeurs des phases principales (ol, opx, cpx, sp) extraites des péridotites mantelliques sélectionnées, et 2) des teneurs en eau des cristaux de pyroxènes utilisés comme géohygromètres.

Ces méthodes incluent :

- la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) pour vérifier la qualité et l'homogénéité chimique des minéraux, par images acquises en électrons secondaires et rétrodiffusés ;
- l'analyse quantitative élémentaire précise à la microsonde électronique (EMPA, Electron Micro-Probe Analyzer) par spectrométrie X à dispersion de longueur d'onde ;
- le spectrométrie vibrationnelle de type RAMAN (du nom de son inventeur, C.V. Raman, prix nobel de Physique 1930) pour déterminer la composition moléculaire et structure ;

- la spectrométrie vibrationnelle Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour mesurer les teneurs en eau et définir l'environnement des groupements hydroxyles.

A cause de la forte résolution de ces outils, plusieurs grains de chaque échantillon ont été soigneusement préparés. Les grains ont été extraits principalement dans le cœur de l'enclave mais aussi selon l'état de fraîcheur de cette dernière. Certaines séries (Kilbourne Hole, Mont Briançon et Barges) possèdent leurs propres lames minces permettant de ce fait des observations pour décrire les textures et joints de grains, et établir les compositions modales des phases constituantes. Afin de se repérer lors des analyses EMPA, MEB et IRTF, chaque grain a été préalablement photographié en lumière réfléchie au photomicroscope optique polarisant.

2.4.1- Le microscope électronique à balayage (MEB)

Pour s'assurer de l'homogénéité chimique des grains et détecter la présence d'inclusions au sein des phases minérales, nous avons donc d'abord réalisé des images en microscopie électronique à balayage (MEB).

2.4.1.1-Principe

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon (Figure 2.4 1). Le MEB permet de visualiser la morphologie de l'échantillon avec un grossissement maximum et de déterminer sa composition chimique.

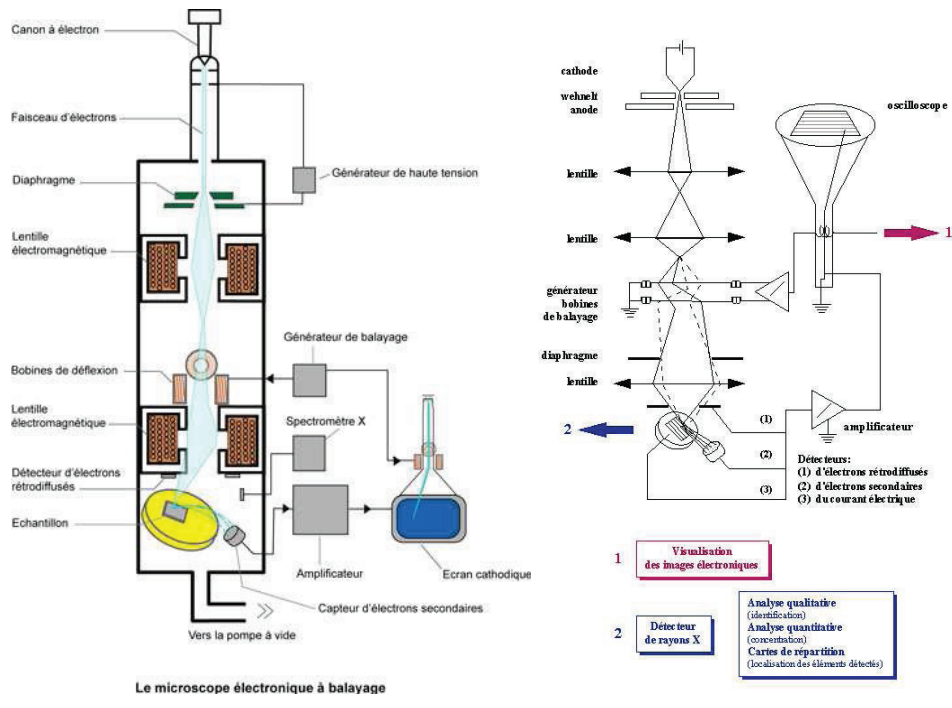


Figure 2.4 1: Schéma du Microscope électronique à balayage (MEB)

La production d'électrons s'effectue dans le canon à électrons, par effet thermo-ionique en faisant passer un courant dans un filament de LaB_6 qui est ainsi porté à une température d'environ $1500^\circ C$; ceci permet l'émission d'une grande quantité d'électrons par le filament (aussi appelé cathode). Une fois émis, ces électrons sont redirigés en un seul faisceau par le cylindre de Wehnelt dont la caractéristique est d'avoir un potentiel légèrement négatif par rapport à la cathode. L'anode accélère ensuite le faisceau d'électrons (Figure 2.4 2) avant qu'il ne traverse trois lentilles électromagnétiques dans la colonne électronique, dans le but de focaliser le faisceau primaire en un spot ponctuel. Des bobines de déflexion permettent enfin le balayage de l'échantillon par le faisceau.

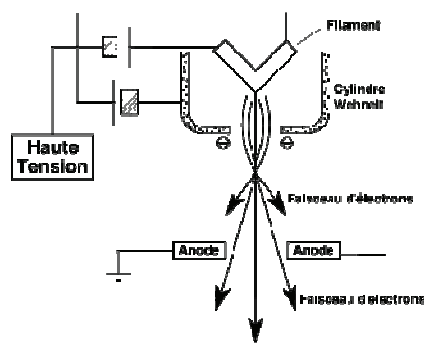


Figure 2.4 2: Canon à électrons

En bombardant l'échantillon avec un faisceau d'électrons à grande vitesse, ces derniers pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume d'interaction appelé 'poire de diffusion' (Figure 2.4 3) dont la forme dépend de l'énergie des électrons incidents et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau, générant ainsi différents types d'émissions induites par la désorganisation de la structure de la cible (Figure 2.4 4):

- les électrons Auger,
- les électrons secondaires,
- les électrons rétrodiffusés,
- les rayons X,
- les photons.

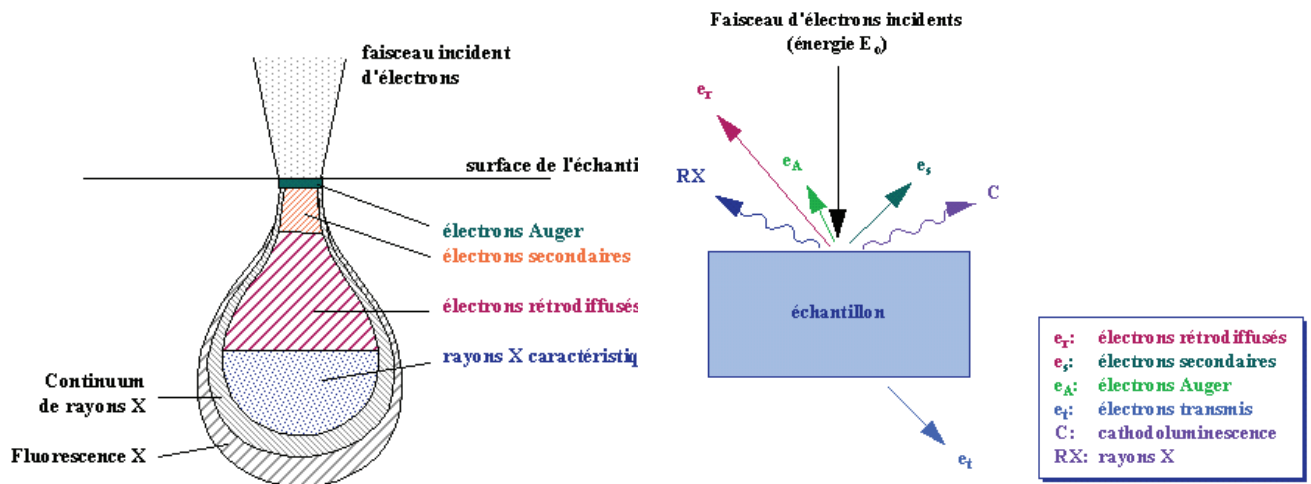


Figure 2.4 3: Poire d'interaction

Figure 2.4 4: Interactions électrons-matière

Lors de ces analyses, nous ne nous intéressons qu'à trois types d'émissions : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X.

Les électrons secondaires (Figure 2.4 5) sont le résultat d'une collision entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon. Lorsqu'un électron de l'échantillon est peu lié, celui-ci peut acquérir une énergie cinétique de la part d'un électron primaire, énergie suffisante pour être éjecté. Ces électrons secondaires sont de faible énergie et subissent des interactions inélastiques dans le matériau. Si leur énergie est suffisante, ils peuvent être éjectés de la surface du matériau et être recueillis par les détecteurs. Ces électrons secondaires

vont être très sensibles à la variation de topographie de l'échantillon : plus le relief sera aigu, plus le nombre d'électrons émis sera important. L'image en noir et blanc obtenue donne une bonne idée du relief de l'échantillon.

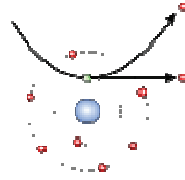


Figure 2.4 5: Electrons secondaires

Après un certain nombre de diffusions élastiques entre les électrons primaires issus du faisceau envoyé et les atomes de l'échantillon, un électron incident peut ressortir de la cible (Figure 2.4 6). Ces électrons rétrodiffusés sont de plus forte énergie et vont donc provenir d'une plus grande profondeur de l'échantillon et ils sont moins sensibles au relief. Par contre, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Plus le matériau aura des atomes lourds, plus le nombre d'électrons rétrodiffusés augmentera et plus le signal sera fort et donnera un aspect plus brillant. Ces électrons permettent d'observer le contraste de composition chimique.

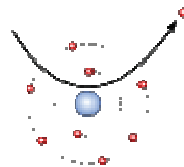


Figure 2.4 6: Electrons rétrodiffusés

Pour l'émission de rayons X (Figure 2.4 7), deux phénomènes peuvent se produire. Lorsqu'un électron subit une diffusion inélastique, son changement de direction se fait avec une certaine perte d'énergie (l'électron ralentit). Cette énergie est transmise sous forme de photons. Le spectre résultant est appelé fond continu ou « Brehmsstrahlung » (Figure 2.4 8). Parmi les électrons émis, certains peuvent également interagir avec les électrons des couches internes. Il y a alors éjection d'un électron de couche interne, ce qui entraîne un électron d'une couche plus externe à tomber pour combler la lacune et permettre un retour à l'équilibre de l'atome. La différence d'énergie entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X d'une longueur d'onde caractéristique du niveau duquel il provient. Sur le spectre, les pics

correspondant aux différentes longueurs d'ondes provenant de cette interaction vont être appelés raies et sont caractéristiques de la composition de l'échantillon bombardé. Il y a plusieurs raies d'énergies différentes pour un même élément. Ces raies correspondent aux différentes transitions électroniques à l'intérieur d'un même atome. Elles sont spécifiques à chaque élément, et sont considérées comme les marqueurs des éléments présents lors de la réalisation du spectre. C'est pourquoi une analyse en énergie de ces raies permet de les différencier et de déterminer ainsi la nature du matériau étudié. C'est donc l'analyse des rayons X qui va permettre de connaître la composition de l'échantillon analysé à condition de réussir à isoler les raies qui nous intéressent et à amoindrir le plus possible le fond continu. La composition chimique de l'échantillon ainsi obtenue peut être éventuellement calibrée à l'aide de standards bien que cette méthode reste fondamentalement semi-quantitative.

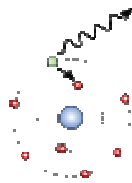


Figure 2.4 7: Rayons X

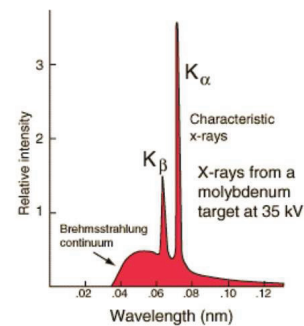


Figure 2.4 8: Fond continu ou Brehmsstrahlung

2.4.1.2-Préparation des échantillons

Lors d'analyses MEB, la qualité des images obtenues dépend beaucoup de la qualité et de la préparation de l'échantillon analysé. Les échantillons étudiés dont la surface a été polie au préalable (pour obtenir une surface plane), ont été placés et collés dans une pastille de résine Epoxy®. Enfin de s'assurer d'une bonne propreté, tous les échantillons sont placés dans un bain à ultrasons et nettoyés à l'éthanol. La pastille est ensuite métallisée par dépôt d'une fine couche de carbone afin de la rendre conductrice en surface et propre disposé à l'envoi du flux d'électrons.

2.4.1.3-Matériel

Les analyses ont été réalisées à l'Institut de Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN). L'appareil utilisé est le JEOL 5800LV, d'abord équipé d'un analyseur à dispersion d'énergie X PGT (Princeton Gamma Tech) pour analyse chimique semi-quantitative. La tension d'accélération est calibrée à 15 kV et le courant du faisceau est réglé à 0.5 nA. Le temps d'acquisition des mesures faites au MEB est de 60 secondes. La base de données servant de référence pour les analyses chimiques a été mise au point par l'équipe de l'IMN. L'appareil a été ultérieurement couplé à un second spectromètre à dispersion d'énergie (EDS, Energy Dispersion Spectrometer).

2.4.2-La microsonde électronique

2.4.2.1-Principe

La microsonde électronique (EMPA) est constituée, comme un microscope électronique à balayage, d'un canon à électrons, d'une colonne électronique, d'un dispositif interne de balayage du faisceau électronique, de détecteurs (pour le rayonnement X, électrons, photons visibles), et aussi d'un microscope optique (Figure 2.4 9). Le filament de la cathode n'est pas en LaB₆, mais en tungstène porté à une température de 2700°C, permettant ainsi la création d'un courant plus fort de l'ordre du nano-ampère. De ce fait, la résolution des images est moins bonne mais la sensibilité est plus importante. Tout comme le MEB, lorsque le faisceau d'électrons bombarde l'échantillon, il se produit dans la matière de nombreuses interactions entre les électrons et les atomes de la cible conduisant à l'émission d'électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, photons X, électrons d'Auger et rayonnement de fluorescence. Seuls les photons X émis sous l'impact des électrons envoyés sont maintenant utilisés pour l'analyse quantitative des éléments chimiques d'un échantillon. Dans le cas de l'EPMA CAMECA SX100, l'émission des photons X est analysée par cinq spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS : Wavelength Dispersion Spectrometer) ; dans le cas de l'EMPA CAMECA SX50, il n'existe que 4 spectromètres WDS (Figure 2.4 9). Contrairement au MEB, les photons, détectés dans le spectromètre, sont captés par un cristal monochromateur et sont comptés par un détecteur à flux gazeux (90% d'argon, 10% de méthane).

Le principe de détection des éléments chimiques diffère aussi, car le capteur EDS présent sur le MEB discrimine le signal en fonction de l'énergie, alors que le capteur WDS présent sur la microsonde, le discrimine par la longueur d'onde. Par la suite, le nombre de photons X est comparé à celui d'étalons connus et qui ont été analysés en tant que standards internes avant nos propres échantillons. L'analyse des spectres obtenus par le MEB est relative par rapport au pic, tandis que la microsonde réalise un rapport du signal de l'échantillon sur ceux des étalons. Pour cela, il est nécessaire d'avoir des étalons qui caractérisent au mieux nos échantillons, voire d'utiliser un second jeu d'étalons de contrôle. Enfin, en absence d'étalon pour l'oxygène, celui-ci sera déterminé par stœchiométrie, ce qui reste une source d'erreur potentielle à considérer en permanence lors des études.

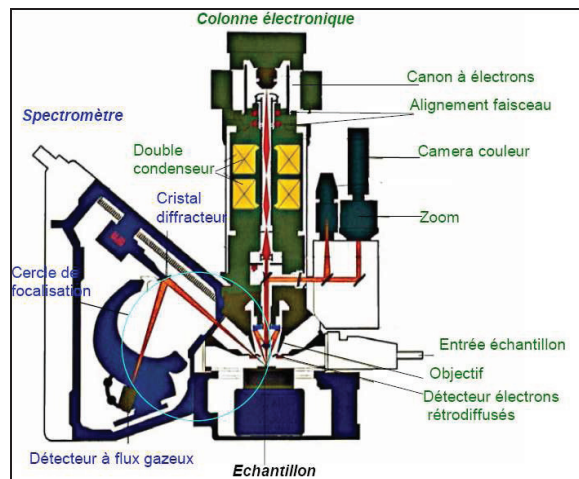


Figure 2.4 9: Schéma d'une microsonde WDS d'après un document CAMECA.

2.4.2.2-Préparation des échantillons

Une préparation spécifique a dû être réalisée avant l'analyse. Lors de ce type d'analyses, la qualité des images obtenues dépend beaucoup de la qualité de la préparation de l'échantillon analysé. Les échantillons dont la surface a été polie (pour obtenir une surface plane) au préalable, sont placés sur une pastille de résine époxy® ou bien collés sur une lame mince. Afin de s'assurer d'une bonne propreté, tous les échantillons sont placés dans un bain à ultrasons puis nettoyés à l'éthanol. Cette pastille est ensuite métallisée par le dépôt d'une fine couche conductrice de carbone sur l'ensemble de cette dernière afin de l'en rendre la surface conductrice et disposée à l'envoi du flux d'électrons.

2.4.2.3-Matériel et conditions analytiques

Les analyses chimiques des minéraux constitutifs (ol, opx, cpx, sp, gr) de nos péridotites mantelliques sélectionnées ont été obtenues avec les microsondes électroniques Cameca SX50 et SX100 du centre d'analyse par microsonde CAMPARIS à l'Université Paris VI.

Les conditions expérimentales utilisées pour la microsonde sont celles définies par Glücklich-Herbas (1992) : voltage de 15 kV, courant de 40 nA, taille de faisceau comprise entre 1 à 2 μm et temps de comptage de 20-60 s selon les éléments analysés. Toutes ces conditions ont été réutilisées pour l'ensemble des analyses effectuées.

La microsonde électronique a été utilisée d'une manière systématique pour déterminer la composition chimique des minéraux en mesurant la concentration en éléments majeurs des phases séparées sélectionnées : olivine, opx, cpx, spinelle. Un dosage précis des éléments majeurs Si, Ti, Al, Cr, Fe, Mn, Mg, Ni, Ca, Na, K est réalisé et les analyses corrigées par la procédure classique ZAF (Armstrong, 1988,1991). Cette méthode permet la prise en compte des effets du numéro atomique (Z), d'absorption (A), et de l'émission secondaire de fluorescence (F) de manière indépendante afin de transformer les intensités relatives k_{α} en teneurs massiques Ca. Malgré le caractère *a priori* quantitatif de cette méthode (par rapport à la déconvolution de spectres EDS), il subsiste des incertitudes mises en évidence par des écarts de reproductibilité entre séances, voire, éventuellement, par des écarts faibles à la stœchiométrie pour des phases minérales permettant ce test avec précision (feldspaths par exemple).

2.4.2.4-Standards utilisés

C'est pourquoi, une étape supplémentaire est souvent introduite juste avant la mesure de l'échantillon en utilisant des standards calibrés de composition proche, et pour lesquels une acquisition est réalisée dans les mêmes conditions que l'échantillon à analyser (tension d'accélération, courant de sonde, etc.).

Deux types de standards ont été utilisés ici afin de s'assurer de la qualité de la mesure et contrôler les dérives éventuelles durant la séance d'analyse. Pour ce test, nous avons utilisés des standards naturels incorporés dans la bibliothèque informatique de la microsonde au même titre que les minéraux synthétiques de calibration. Il s'agit de standards naturels

reconnus internationalement et de compositions proches de celles des phases à analyser. Dans notre cas, il s'agit des phases opx et cpx de deux péridotites à grenat PHN1611 et PHN1569 échantillonnées à Thaba Putsoa au Lesotho, lesquelles correspondent à des compositions mantelliques extrêmes (Boyd et Finder, 1975).

Plusieurs points de mesure ont été définis sur l'ensemble de la surface du grain à analyser afin d'éviter tout problème de dérive analytique de la microsonde et/ou d'erreur statistique de comptage. Environ 5 à 10 grains de chaque phase minérale par xénolite ont été de plus soumis à ces analyses.

2.4.3- La spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une méthode puissante et non destructive qui permet la caractérisation de la composition moléculaire et de la structure d'un matériau. Elle ne demande aucune préparation particulière de l'échantillon.

2.4.3.1-Principe

Cette technique vibrationnelle se base sur les phénomènes d'interaction « rayonnement - matière ». Le principe consiste à exciter un échantillon placé sous une source de type laser. En effet, lorsque l'on soumet un minéral transparent à une onde électromagnétique monochromatique, une grande partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est diffusée (Figure 2.4.10). Cette radiation diffusée est alors collectée puis analysée par un détecteur.

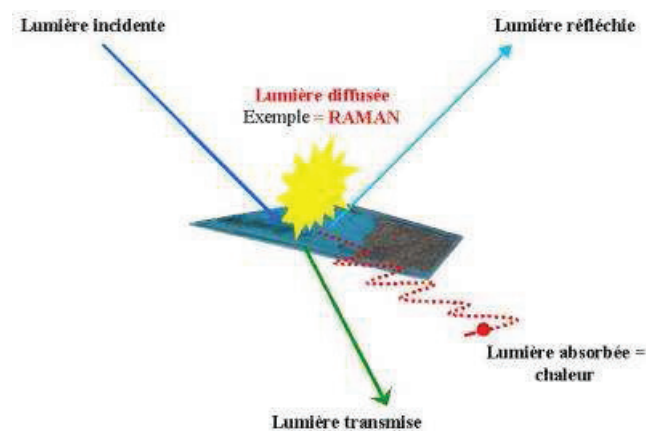


Figure 2.4 10: Les différents phénomènes de réflexion, transmission, absorption et diffusion de la lumière d'après Bouchard (2001).

Une analyse fréquentielle de cette lumière diffusée montre l'existence d'une décomposition du signal en deux composantes. En effet, les photons provenant du faisceau incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés, et une fraction beaucoup plus faible est diffusée, provoquant cette décomposition. La première composante correspond à la composante majeure, appelée diffusion Rayleigh (diffusion élastique). Cette radiation est de même longueur d'onde que le faisceau incident. La deuxième correspond à la composante mineure qui, elle, est de très faible intensité. Une petite partie des photons incidents est diffusée avec un changement de fréquence. La longueur d'onde est donc différente de celle du faisceau incident. Cette radiation est caractéristique de la diffusion RAMAN inélastique.

Cette diffusion implique une interaction entre les photons et la matière analysée. Il y a donc un échange d'énergie entre le photon du faisceau incident et la molécule constituante de la matière *via* la création ou l'annihilation d'un phonon optique (un quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin).

Deux cas peuvent être distingués (Figure 2.4 11). Le premier cas correspond à l'absorption d'un photon du faisceau incident par la molécule (ou atome) de l'échantillon analysé. La molécule passe dans un état électronique dit excité. Cet état correspond au passage d'un électron à une orbitale d'énergie plus élevée avec une différence d'énergie entre son état initial et final égale à l'énergie du photon absorbé. Ensuite, la molécule passe dans un état de relaxation vibrationnelle en perdant de l'énergie sous forme de vibration (phonons) ou de chaleur. Enfin, la molécule retrouve son état électronique initial (phase de désexcitation) en émettant un photon d'énergie correspondant à la différence d'énergie entre l'état excité (relaxé) et l'état initial ; Ce photon émis est d'énergie inférieure au photon absorbé car il y a eu une perte d'énergie en vibration. Sa longueur d'onde est par conséquent plus longue. Ce processus crée des radiations Stockes.

Le deuxième cas correspond à l'inverse du processus précédent, c'est-à-dire à un processus de radiations anti-Stockes. Le principe est le même sauf qu'il consiste en l'absorption de l'énergie du photon présent et non à une perte de l'énergie sous forme de phonons. Lors de son étape de désexcitation, la molécule émet donc un photon d'énergie égale à la somme de l'énergie du photon absorbé et du phonon. La longueur d'onde du photon émis est donc plus courte.

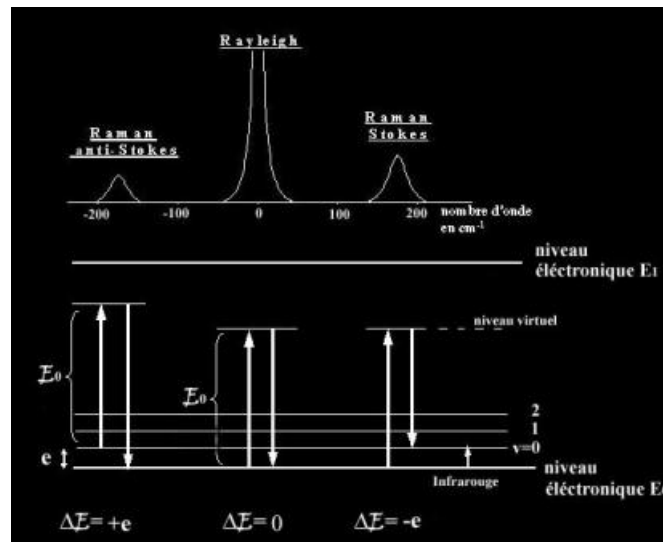


Figure 2.4 11: Position des bandes Raman correspondantes respectivement aux transitions : Raman anti-Stokes, Rayleigh et Raman Stokes ainsi que les niveaux énergétiques relatifs à chacune de ces transitions d'après Bouchard (2001)

L'étude des raies Stokes et anti-Stokes nous permet d'accéder à la composition chimique, à la structure cristalline et aux propriétés électroniques de l'échantillon analysé. Ces raies sont le fruit d'une interaction entre le photon et la matière. La variation d'énergie du photon nous renseigne sur les différents modes vibrationnels de la molécule concernée. Cependant la loi de Boltzmann permet de rendre compte du rapport d'intensité entre les raies Stokes et anti-Stokes, et montre que les raies Stokes sont plus intenses que les secondes du fait que les modes vibrationnels de basse énergie sont les plus peuplés. Ainsi en diffusion Raman, seules les raies Stokes sont considérées à cause de leur plus forte intensité. Toutefois, un inconvénient réside dans le fait que ces raies Raman, même si elles ont une forte intensité, sont tout de même bien inférieures à celles de Rayleigh.

Le spectre Raman présente donc l'intensité Raman diffusée (en ordonnée) en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé convertie de manière générale en nombre d'onde (en abscisse).

2.4.3.2-Matériel

Ces analyses sont effectuées par un microscope Raman « LabRAM » équipé d'un Laser Innova 300C-5W au LPGN de Nantes (Figure 2.4 12).

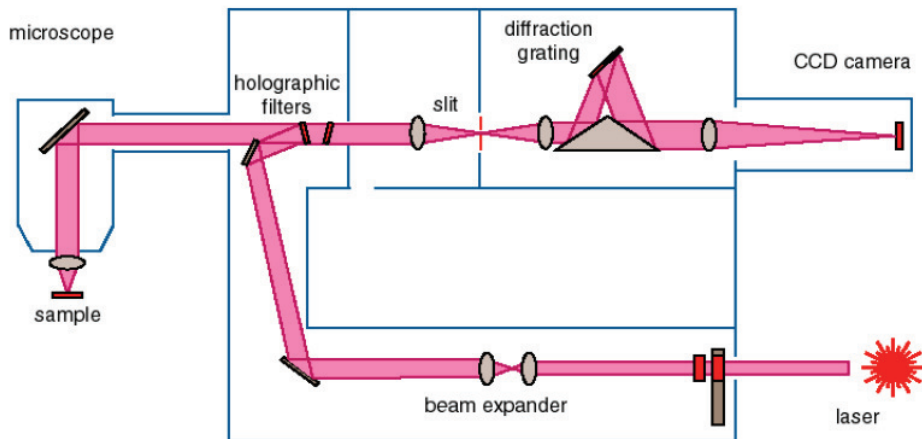


Figure 2.4 12: Schéma d'un spectromètre RAMAN (Bouchard, 2001)

L'acquisition des spectres Raman s'effectue sur plusieurs intervalles, 750 cm^{-1} , 2400 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} , 4000 cm^{-1} , durant 30 secondes et répété 3 fois. L'instrumentation est assez simple. Nous trouvons une source laser délivrant une puissance faible de 120 mW, mais suffisante pour les grains de pyroxènes que nous avons à étudier.

Différentes sortes de sources existent selon la nature de l'échantillon à analyser et le but de l'analyse, afin de couvrir une partie du spectre électromagnétique (UV - visible - proche IR). Ici, nous avons choisi une source laser dans le domaine du visible à 514 nm. Le dispositif lui-même est constitué d'un microscope avec un objectif approprié (x50) afin de focaliser le spot laser incident sur la surface de l'échantillon. Les photons diffusés sont ainsi dirigés vers le spectromètre. Un analyseur permet de fixer la polarisation de l'onde diffusée. Il existe ensuite des filtres holographiques appelés « filtres de réjection » qui ont pour objectif de séparer le signal provenant de la diffusion RAMAN de celui provenant de la diffusion Rayleigh qui est plus intense. Les photons diffusés entrent alors dans un système de monochromateurs qui a pour rôle d'analyser la lumière diffusée et de séparer efficacement l'effet Raman, peu intense, de la raie Rayleigh (plus il y a de monochromateurs, plus la raie Rayleigh sera efficacement éliminée). Enfin, la détection de l'effet Raman est assurée par un détecteur multicanal CCD performant (Charge Coupled Device) qui recueille simultanément les informations spatiale et spectrale de l'échantillon analysé.

2.4.3.3-Application aux pyroxènes

La spectroscopie RAMAN est appliquée ici à l'étude des pyroxènes, constituants de nos roches afin de comprendre la dynamique de leurs réseaux (McMillan et Hofmelster, 1988) par vibration des liaisons atomiques sous le rayonnement émis par le laser.

Les études par spectroscopie RAMAN sur les pyroxènes ou pyroxénoïdes sont relativement nombreuses (McMillan et Hofmelster, 1988; Etchepare, 1971; Sharma *et al.*, 1983; McMillan, 1984; Mernagh et Hoatson, 1997; Swamy *et al.*, 1997; Huang *et al.*, 2000; Mills *et al.*, 2005; Pommier *et al.*, 2005; Buzatu et Buzgar, 2010; Katerinopoulou *et al.*, 2007) mais ne se limitent qu'à la recherche des composantes spectrales pour des compositions homogènes (White, 1975; Mao *et al.*, 1987; Ghose *et al.*, 1994; Wang *et al.*, 1994; Chopelas, 1999) ou à des recherches de paramètres thermodynamiques (Ulmer et Stalder, 2001). Cependant ces dernières années la spectroscopie RAMAN a été utilisée pour déterminer la signature spectrale de pyroxènes synthétiques et naturels et révèle être une méthode efficace (Huang *et al.*, 2000). Cette technique permet également de déterminer les caractères de liaisons possibles existantes dans ces minéraux (Wang *et al.*, 1995).

2.4.4-La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

2.4.4.1-Généralités

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF, ou FTIR, Fourier-Transformed InfraRed spectroscopy) est une méthode non destructive basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par un matériau. Cette technique permet d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau dans le but de connaître sa structure chimique, mais sert également à évaluer la concentration en H₂O dans les minéraux tels que les NAMs dans le but d'élargir nos connaissances sur l'environnement des groupements hydroxyles dans les minéraux.

La région infrarouge du spectre électromagnétique s'étend de 0.8 μm à 1000 μm ; elle est divisée en 3 régions (Figure 2.4 13) en termes de fréquences / longueurs d'onde :

- l'IR lointain (400 à 10 cm^{-1} / 1000-25 μm) a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle ;

- l'IR moyen (4000 à 400 cm^{-1} / 2.5-25 μm) est utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure rotovibrationnelle (vibrations de rotation et de vibration dans le spectre de vibration)
- l'IR proche (14000 à 4000 cm^{-1} / 2.5-0.8 μm) peut exciter les vibrations harmoniques.

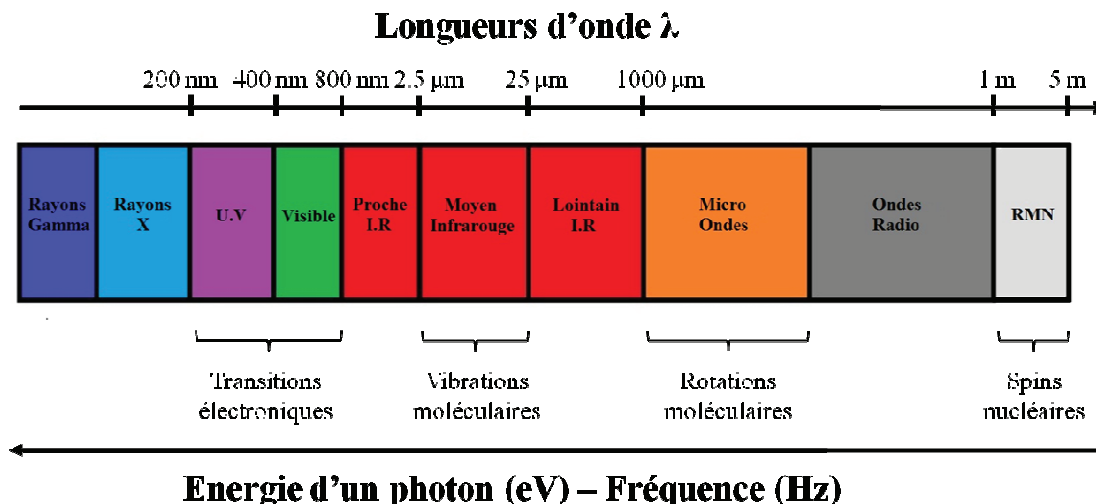


Figure 2.4 13: Spectre électromagnétique – Domaines de l'infrarouge

2.4.2.2.2-Principe

Le principe de la spectroscopie IR est le suivant : lorsque l'énergie du faisceau incident est voisine de l'énergie de vibration d'une liaison chimique, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise à cette longueur d'onde. La région située entre 400-4000 cm^{-1} et correspondant au domaine de l'IR moyen sera particulièrement analysée dans ce travail, car c'est dans cette région que se produisent les vibrations fondamentales des molécules étudiées.

Cependant, toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une seule bande d'absorption. Ceci va aussi dépendre de la géométrie de la molécule et, en particulier, de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en IR grâce à la Théorie des Groupes. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier ce matériau.

Les molécules complexes ont beaucoup de liaisons, et un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences. Différents modes normaux de vibrations ont pu être classés par type et par symétrie (Beran *et al.*, 2004).

On distingue entre autres, la vibration « Stretching » symétriques et antisymétrique qui est caractérisée par un changement de longueurs des liaisons entre atomes. Une seconde vibration est également observée, la vibration « Bending » où il s'agit d'un changement d'angle entre les liaisons simplement, aucune variation de longueur existe (Figure 2.4 14).

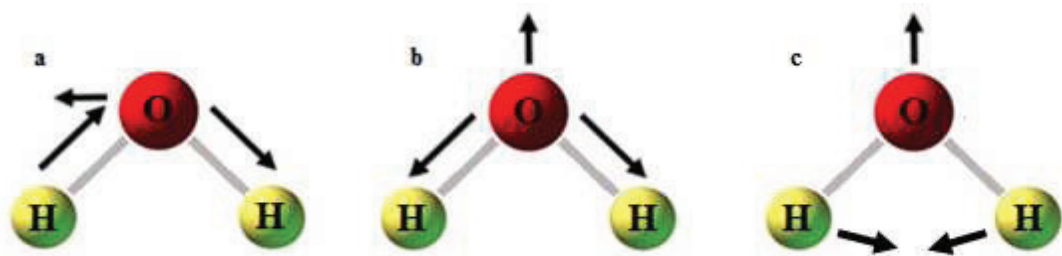


Figure 2.4 14: Vibrations normales des molécules de H₂O d'après Beran *et al.* (2004): a) ν_3 la vibration « Stretching » asymétrique correspondant à une élongation antisymétrique (3756 cm⁻¹); b) ν_1 vibration « Stretching » symétrique correspondant à une élongation symétrique (3651 cm⁻¹); c) ν_2 la vibration « Bending » correspondant à une déformation ou flexion (1595 cm⁻¹).

Deux autres types de vibrations peuvent encore être distingués des vibrations normales. Elles consistent, soit en une combinaison de bandes obtenues en ajoutant ou en retranchant les fréquences d'une ou plusieurs vibrations fondamentales, soit en ce que l'on appelle des Overtones, lesquels se situent à des fréquences 2 ou 3 fois plus élevées que celles des vibrations fondamentales.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la vibration de la molécule d'eau dans les NAMs sous rayonnement IR. Sur le spectre IR, la molécule d'eau va être caractérisée par des absorptions autour de 3600 et 1600 cm⁻¹, dues aux vibrations des modes normaux, stretching et bending respectivement. On note que les fréquences des vibrations stretching sont plus intenses que celles des vibrations bending. Parfois une bande à 5200 cm⁻¹ peut aussi être détectée : elle correspond alors à une combinaison de bandes. Enfin, une autre bande à 7200 cm⁻¹ correspond à la première overtone du mode Stretching. De plus, les NAMs étant constitués de chaînes de tétraèdres SiO₄, le silicium est lié à 4 atomes d'oxygène et va donner lieu à trois types de vibrations : Si-O stretching (1080 cm⁻¹), Si-O bending (805 cm⁻¹) et Si-O rocking (450 cm⁻¹).

Il existe deux sortes de spectromètres infrarouge : les spectromètres à balayage et les spectromètres à transformée de Fourier. Dans le cadre de cette thèse nous avons utilisé le spectromètre IR à transformée de Fourier (interférogramme de Michelson) dont le principe est schématisé ci-dessous (Figure 2.4 15).

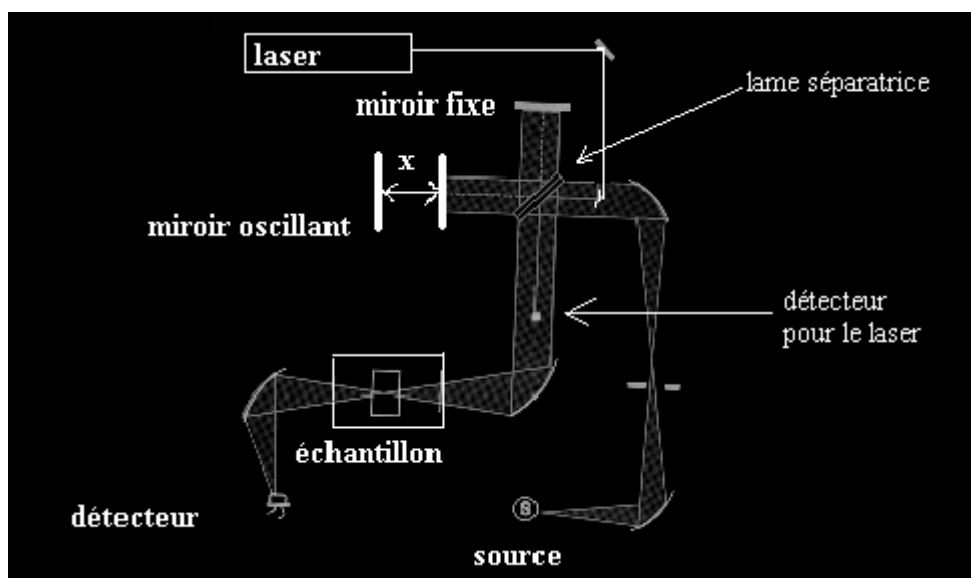


Figure 2.4 15: Schéma d'un spectromètre IR à interférogramme de Michelson (Dalibert et Servant, 2000)

Le principe de la spectroscopie (IRTF) consiste en l'envoi d'un faisceau IR provenant d'une source infrarouge (dans notre cas, un filament chauffé à 1350K fournissant le rayonnement dans l'IR moyen), dirigé vers l'interféromètre de Michelson. Ce dernier va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice (ici KBr). La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, alors que le reste, passant à travers la séparatrice, est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent et arrive ensuite sur le détecteur pour être transformées en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir, intensité qui correspond à la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en spectre infrarouge (intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde) par une opération mathématique

appelée transformée de Fourier (Dalibart et Servant, 2002). Ce processus mathématique permet de décomposer ce signal complexe, fonction du temps, mais pas forcément périodique, en une somme de signaux simples de fréquences connues, donc périodiques.

Le spectre de l'échantillon est obtenu directement par différence entre les 2 trajets optiques (échantillon et milieu ambiant), mais pour obtenir le spectre d'absorption d'un échantillon, quatre étapes doivent être effectuées. La première consiste à enregistrer un interférogramme simple-faisceau de référence sur le support porte-échantillon. Ensuite, nous enregistrons un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon. Puis nous appliquons aux interférogrammes une transformation de Fourier et des opérations post-Fourier. Enfin, la dernière étape consiste à calculer le spectre d'absorbance à partir des spectres simple-faisceau auxquels une soustraction du spectre simple-faisceau de référence (ou du milieu ambiant) que l'on appelle généralement « *background* », a été appliqué au spectre simple-faisceau de l'échantillon (Figure 2.4 16). L'intensité intégrale d'une bande d'absorption peut ainsi être reliée à la concentration des liaisons chimiques responsables de l'absorption.

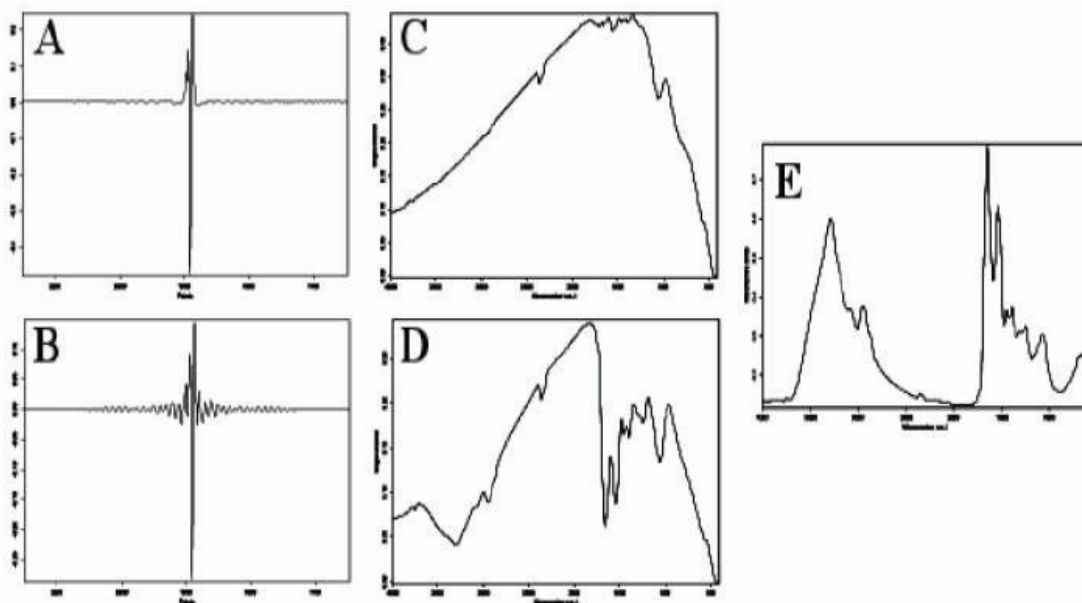


Figure 2.4 16: Acquisition et génération d'un spectre IRTF. A : Interférogramme de référence, B : Interférogramme de l'échantillon, C : Spectre simple faisceau de référence (background), D : Spectre simple faisceau de l'échantillon, E : Spectre d'absorbance.

La spectroscopie IRTF présente beaucoup d'avantages. Ce sont des appareils très simples d'utilisation et qui ne nécessitent aucune calibration interne de la part d'un opérateur. De plus, la mesure d'un spectre IR est rapide (quelques secondes en général), car l'information à toutes les fréquences est collectée simultanément. De ce fait, les spectres peuvent être acquis à de très hautes résolutions spatiales. Tout ceci permet par conséquent d'analyser un grand nombre d'échantillons à la fois (énorme capacité de reproductibilité) et de pouvoir moyenner l'ensemble (fiabilité), ce qui améliore au final significativement la sensibilité des analyses.

2.4.4.3-Spectromètres et conditions d'analyse

Pour les besoins des analyses, nous avons utilisé deux spectromètres IRTF : un Nicolet 5700 FT-IR au LPGN couplé à un microscope Continuum FT-IR (Figure 2.4 17) et un IRTF Bruker Vertex 70 à l'IMN Jean Rouxel. Chaque dispositif est associé à un détecteur MCT. Les spectres sont collectés par les deux appareils en lumière non polarisée et polarisée respectivement, dans une gamme spectrale de 400-5500 cm^{-1} . Nous avons choisi de placer dans le banc principal, une séparatrice KBr qui permet une couverture totale de la gamme spectrale sélectionnée.



Figure 2.4 17: Spectromètre Nicolet 5700-IRTF couplé avec le microscope Continuum IRTF

Ces deux spectromètres fonctionnent en mode transmission avec une taille de faisceau de 50 μm - 100 μm , lesquels permettent l'étude d'échantillons transparents aux rayonnements IR.

L'acquisition de spectres a été réalisée avec une résolution de 4 cm^{-1} , et un nombre de scans variant de 128 à 248 selon la qualité des échantillons étudiés. Une pastille KBr est placée sur la platine des appareils ; elle supportera par la suite les échantillons. Cette pastille a la particularité d'être hygroscopique et neutre dans la plage des IR moyen ($400 - 4000\text{ cm}^{-1}$), ce qui permet l'affranchissement de toute absorption de sa part. De plus, avant chaque mesure, il est nécessaire d'effectuer un « background » sur la pastille KBr afin d'éliminer le bruit spectral du milieu ambiant. Cette opération doit être renouvelée à peu près toutes les 15 min ou lors d'un changement d'échantillons sur la platine. A noter également que la qualité du background dépendra fortement de la qualité de la pastille.

Un dispositif de diffusion continue d'air sec entre le microscope et le banc principal du spectromètre IRTF Nicolet du LPGN nous permet également d'éliminer le bruit spectral vers 3600 cm^{-1} causé par la vapeur d'eau atmosphérique, système non présent sur le Bruker vertex. En revanche le spectromètre de l'IMN nous permet l'acquisition de spectres polarisés. Un polariseur à grille en ZnSe est rajouté au microscope. Le principe du IRTF en mode polarisé reste le même que celui du mode non polarisé. La seule différence est le polariseur qui va jouer le rôle de filtre lors de la propagation de la lumière. La lumière est une onde électromagnétique, constituée d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B orthogonaux, vibrant en phase perpendiculairement à la direction de propagation. Les photons émis par la lumière vont traverser le polariseur et interagir avec ce dernier. Seuls les photons dont le champ électrique est perpendiculaire à l'orientation du polariseur passeront, car tous ceux ayant une composante électrique suivant l'orientation du filtre vont être absorbés. Ainsi lorsque le polariseur est placé à un angle de 90° , le champ électrique sera parallèle au microscope tandis qu'à un angle de 0° , ce champ lui sera perpendiculaire (Figure 2.4 18).

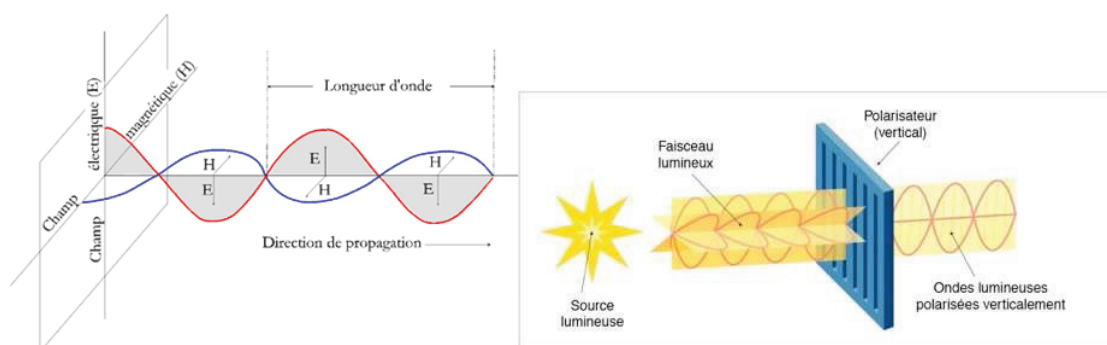


Figure 2.4 18: Propagation d'une onde électromagnétique (à gauche) – Effet du polariseur (à droite)

L'acquisition de spectres polarisés est importante pour la quantification des teneurs en eau dans les pyroxènes. Les mesures faites par IRTF en mode polarisé donnent des informations sur la spéciation, mais aussi sur l'orientation des liaisons dans les trois directions de l'espace, ce que ne peut pas être obtenu à partir de mesures non polarisées (Asimov *et al.*, 2006). La rotation du polariseur entre 0° et 90° sur le microscope va donc nous permettre d'identifier l'orientation des axes cristallographiques des grains analysés.

2.4.4.4-Préparation des échantillons

Contrairement à la spectroscopie Raman, la préparation des échantillons représente ici une étape-clé qui nécessite beaucoup de rigueur. La qualité des mesures en spectroscopie IRTF dépend fortement de la qualité de cette préparation.

Les cristaux de clinopyroxènes et orthopyroxènes des xénolites mantelliques sélectionnées ont été extraits à la main par concassage de l'enclave. Ensuite nous avons effectué une sélection des grains sous loupe binoculaire avec une méthode de tri très sélective. Aucun grain présentant des fractures, des fluides, des inclusions minérales ou des lamelles d'exsolution ne sont sélectionnés. En outre pour certains échantillons, comme Letseng-la-Terae, cette sélection ne peut pas être appliquée car tous les grains sont extrêmement fracturés (cas des enclaves dans les kimberlites). Tous ces grains sont nettoyés dans de l'éthanol dans un bain à ultrasons puis séchés dans une étuve pendant quelques jours.

Le protocole de préparation suivi pour la spectroscopie IRTF reprend les mêmes étapes que celle préconisées et appliquées par Peslier *et al.* (2002). Tous les grains ont été polis sur les deux faces afin d'obtenir une épaisseur comprise entre 100 et 800 micromètres. Les grains sont d'abord disposés sur une lame de verre et sont saupoudrés d'une fine poudre d'orthocryl que l'on enduit de quelques gouttes d'un durcisseur. En séchant, cette résine d'orthocryl va durcir et emprisonne l'échantillon qui pourra être alors polis sur chaque face.

Le polissage est effectué manuellement grâce à des disques de pré-polissage de différents grains (500 µm, 800 µm et 1200 µm). Afin d'acquérir un bon état de surface et des grains correctement polis, nous utilisons en dernier recours, une solution diamantée de 3 µm. En parallèle, une surveillance au microscope optique est nécessaire afin de vérifier la qualité du polissage. Enfin, les grains de pyroxènes sont nettoyés dans de l'éthanol et de l'acétone pour

éliminer toutes traces de résidus de résines, colles et grains diamantés, dans un bain à ultrasons pendant plusieurs minutes.

La surface polie précédemment doit être disposée sur une nouvelle lame mince et fixée par une colle appelée Baume du Canada pour permettre le polissage de la seconde surface. Contrairement à la première face, nous avons du éliminer tout le surplus du composé de résine d'orthocryl jusqu'à l'apparition de la deuxième surface de chaque grain à l'aide du disque de pré-polissage à grains grossiers (500 μm). Ensuite, la même procédure utilisée pour la première surface est appliquée.

Enfin, la dernière étape consiste à récupérer notre échantillon dont les faces sont polies. Pour cela, nous devons détachés le complexe de la lame de verre. Pour cela, nous chauffons l'ensemble sur une plaque de cuisson à une température d'environ 120°C et nous récupérons le grain que l'on trempe dans un récipient contenant de l'acétone et placé quelques minutes dans un bain à ultrasons.

Pour les grains de Letseng-la-Terae qui ont comme caractéristique d'être extrêmement fracturés, une étape supplémentaire a été rajoutée à ce protocole de préparation. En effet lors des étapes de polissage, notre grain se détériorait voir même nous le perdions à cause de l'effritement de la surface par les grains diamantés des disques de pré-polissage. Afin de remédier à ce problème, nous avons donc enduit nos grains avec de la colle d'imprégnation avant de les monter dans la résine d'orthocryl. La colle aura le pouvoir de consolider le grain en s'infiltrant dans les fractures, et le rend moins vulnérable aux grains grossiers des disques de pré-polissage. Bien évidemment, lors de l'acquisition des mesures IRTF, ces zones de fractures remplies de colle seront à éviter. Toute cette méthode décrite nous donnera en principe des analyses correctes.

L'épaisseur des échantillons a été mesurée avec un micromètre électronique et a varié entre 0.2 à 0.8 mm. Pour tous les échantillons, aucune procédure d'orientation minérale telle que l'observation des figures d'interférences, n'est appliquée ici à cause de la plus petite dimension des cristaux analysés. Nous verrons par la suite, que nous avons pu par un autre protocole qui sera décrit, déterminer l'orientation des grains. La densité de chaque phase minérale a été déterminée avec une balance en mesurant le poids de grains dans l'air et dans

l'eau. Pour vérifier l'homogénéité des échantillons de pyroxènes analysés, les spectres ont été effectués à plusieurs points sur la surface doublement polie.

2.4.4.5-Quantification de la teneur en eau dans les NAMs

Les teneurs en eau (exprimées en proportion massique de H₂O) dans les solides cristallins sont estimées à partir des spectres IR et sont calculées à partir de la loi de Beer-Lambert exprimée par la formule ci-dessous (éq.1), où l'absorption de la lumière dépend de l'épaisseur de l'échantillon et de la concentration des espèces absorbantes :

$$Absorbance = \varepsilon \times c \times t \quad (1)$$

A : *Absorbance* correspond soit à la hauteur de bandes dans la région d'intérêt des OH stretching ou de l'aire sous le spectre IR, corrigée de la ligne de base.

c : la concentration des espèces hydroxyles (ppm H₂O)

t : l'épaisseur de la section (cm),

ε : le coefficient d'extinction spécifique du minéral étudié.

Aujourd'hui, il existe de nombreuses études (Bell *et al.*, 2003; Aubaud *et al.*, 2009) utilisant une version modifiée de la loi de Beer-Lambert qui préfère l'introduction de l'aire intégrée dans la zone 3000-3800 cm⁻¹ que les hauteurs de bandes spectrales à cause des perturbations extérieures pouvant affecter ce paramètre telles que la qualité du polariseur ou la résolution spectrale. L'aire totale intégrée des bandes d'absorption apparaît être donc moins soumise à ces perturbations extérieures et donc plus adaptée aux calculs de teneurs en eau conduisant à une modification de la formule (éq.1) :

$$Abs_{total} = \varepsilon_i \times C_{OH} \times t \times \gamma \quad (2)$$

Abs_{total} : l'absorbance totale correspondant à l'aire intégrale d'absorption des bandes d'absorption IR.

ε_i : coefficient d'extinction,

C_{OH} : concentration des espèces hydroxyles (ppm H₂O),

t est l'épaisseur de la section (cm),

γ est le facteur d'orientation proposé par Paterson (1982).

Un des principaux inconvénients de cette méthode spectroscopique IRTF lors du calcul des teneurs en eau dans un minéral anhydre, repose sur la précision de la mesure et donc sur le spectre infrarouge. Effectivement, les spectres IR ne sont pas automatiquement étalonnés rendant la mesure biaisée lors d'une étude précise de la concentration en eau (Rossman, 2006). Depuis quelques années, de nombreuses tentatives ont essayé de développer des étalonnages spécifiques afin de recourir à ce problème en estimant un coefficient d'extinction spécifique. Ainsi dans la littérature, nous trouvons actuellement de plus en plus d'étalonnages spécifiques pour des espèces minérales (Bell *et al.*, 1995; Aubaud *et al.*, 2007; Aubaud *et al.*, 2009; Libowitzky et Rossman, 1996).

Pour les clinopyroxènes et orthopyroxènes, Bell *et al.* (1995) ont déterminé expérimentalement des valeurs de coefficients d'absorption ϵ par des méthodes indépendantes d'analyse du contenu en hydrogène (SIMS ou Manométrie d'extraction de gaz) ce qui a permis ensuite d'étalonner les données infrarouges. Les valeurs obtenues pour ces deux phases pyroxènes (cpx et opx) sont : 38300 ou 80600 l.mol⁻¹.cm⁻² et 7.09 ppm⁻¹.cm⁻² ou 14.84 ppm⁻¹.cm⁻².

Toutefois, lorsqu'il n'existe pas de calibrations spécifiques pour un minéral donné, il est possible de calculer ces coefficients d'absorption grâce à deux autres méthodes dans lequel le coefficient d'absorption molaire intégré pour les bandes OH individuelles est déterminé expérimentalement, mais calibré en fonction de l'énergie vibratoire de l'absorbance. Ces étalonnages sont:

➤ La calibration de Paterson (1982)

Le coefficient d'absorption intégré molaire (I) peut être exprimé par la formule suivante (éq.3):

$$I = \gamma \times 150 \times (3780 - \nu) \quad (3)$$

ν est le nombre d'ondes (cm⁻¹) ; gamma (γ) est un facteur prenant en compte l'anisotropie du cristal analysé base sur le fait que les liaisons O-H sont orientées dans une direction. La concentration en OH est calculée ensuite par une version modifiée de la loi de Beer-Lambert s'exprimant :

$$C_{OH} = \frac{1}{(150 \times \gamma)} \int \frac{A(\nu)}{(3780 - \nu)} d\nu \quad (4)$$

➤ La calibration de Libowitzky et Rossman (1997)

Il s'agit d'un auto-étalonnage pour estimer le coefficient d'absorption intégré fondé sur le nombre d'onde moyen de la bande OH stretching (ν) donnant l'expression suivante:

$$\varepsilon_i = 246.6 \times (3752 - \nu) \text{ en l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-2} \quad (5)$$

Chaque coefficient spécifique obtenu est ensuite introduit dans la formule générale de Beer-Lambert pour déterminer la concentration en eau.

Toutes les calibrations donnent des résultats similaires avec cependant quelques variations significatives entre les minéraux. Le choix d'étalonnage infrarouge n'affecte en aucun cas les calculs de diffusivités (Kohlstedt and Mackwell, 1998). Aujourd'hui, la fiabilité de ces différents étalonnages reste toujours soumise à de nombreuses discussions (Paterson, 1982; Bell *et al.*, 1995; Libowitzky et Rossman, 1997; Bell *et al.*, 2003) et aucun consensus n'est encore trouvé.

2.4.4.5.1-Mesures polarisées

Un autre problème lors de l'estimation des teneurs en eau est la détermination de l'absorbance. Dans un minéral isotrope, l'absorbance est dépendante à la fois de la concentration des espèces OH et de l'épaisseur de l'échantillon (éq.2). Or les pyroxènes sont des minéraux anisotropes, la mesure de l'absorbance est alors plus compliquée et est dépendante de la direction. Afin d'estimer la véritable absorbance au travers de ces cristaux, il est alors nécessaire de procéder à des mesures polarisées. La procédure est décrite dans Libowitzky et Rossman (1996).

En effet, la lumière infrarouge polarisée linéairement, parallèle à l'une des directions principales du cristal est absorbée selon la projection d'un absorbeur sur le vecteur électrique E de la lumière polarisée en fonction de :

$$A(\theta) = A \cos^2 \theta \quad (6)$$

$A(\theta)$ est la projection de A sur le vecteur E de la lumière.

θ est l'angle entre E et l'axe principal de l'indicatrice.

Selon cette équation, l'absorbance le long des axes de l'indicatrice (Figure 2.4 19) est donnée par :

$$\begin{aligned} A_x &= A \cos^2 \alpha \\ A_y &= A \cos^2 \beta \\ A_z &= A \cos^2 \gamma \end{aligned} \quad (7)$$

où α , β et γ décrivent l'inclinaison de l'absorbeur suivant les trois axes orthogonaux (x, y, z) et sont liés par :

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \quad (8)$$

L'absorption totale est obtenue par:

$$A_{tot} = A_x + A_y + A_z \quad (9)$$

Pour les opx orthorhombiques, la mesure de l'absorbance est plus compliquée du fait de son système de symétrie.

$$Abs_{total} = \frac{1}{t_a} \int_{\nu_1}^{\nu_2} Abs_a d\nu + \frac{1}{t_b} \int_{\nu_1}^{\nu_2} Abs_b d\nu + \frac{1}{t_c} \int_{\nu_1}^{\nu_2} Abs_c d\nu \quad (10)$$

Ainsi pour les pyroxènes, les spectres IR polarisés sont alors acquis dans les trois directions principales d'extinction X, Y, Z des minéraux (Bell *et al.*, 1995; Skogby *et al.*, 1990, Libowitzky et Rossman, 1996 ; Asimow *et al.*, 2006).

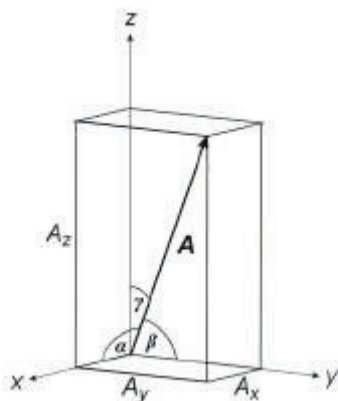


Figure 2.4 19: Orientation et intensité d'un absorbeur dans un cristal de type monoclinique d'après Libowitzky et Rossman (1996)

Pour cela, une préparation spécifique est nécessaire. Lors de la préparation des échantillons, nous orientons les cristaux par morphologie et par des méthodes optiques. Lors de la préparation de la pastille d'orthocryl, les cristaux sont placés de telle sorte que la face soit parallèle à (010) et (100) en sélectionnant des grains dont la surface est très plane. Contrairement à Peslier *et al.* (2002), Demouchy *et al.* (2006) qui utilisent des figures d'interférences pour trouver l'orientation de leurs minéraux, nous utilisons une version modifiée de la méthode utilisée par Andrut *et al.* (2007). Le cristal est alors placé sous un rayonnement IR polarisé. Les axes cristallographiques des minéraux sont alors identifiés par la rotation du porte-échantillon entre 0 ° et 180 ° en utilisant un pas constant de 20 ° (Andrut *et al.*, 2007). Pour chaque valeur d'angle, nous acquérons un spectre IR. A partir de ce spectre, nous calculons l'aire totale intégrée dans la région des OH stretching correspondant à la zone entre 3000 et 3800 cm⁻¹. Ensuite, nous rapportons ces données d'absorption dans un stéréogramme (Figure 2.4 20) afin de déterminer le maximum d'intensité et de caractériser les trois sections perpendiculaires de ces minéraux (Libowitzky et Rossman, 1996). De ce fait, l'absorbance réelle correspond donc à la somme des absorbances calculées suivant ces 3 directions optiques ($A_{tot} = A_x + A_y + A_z$).

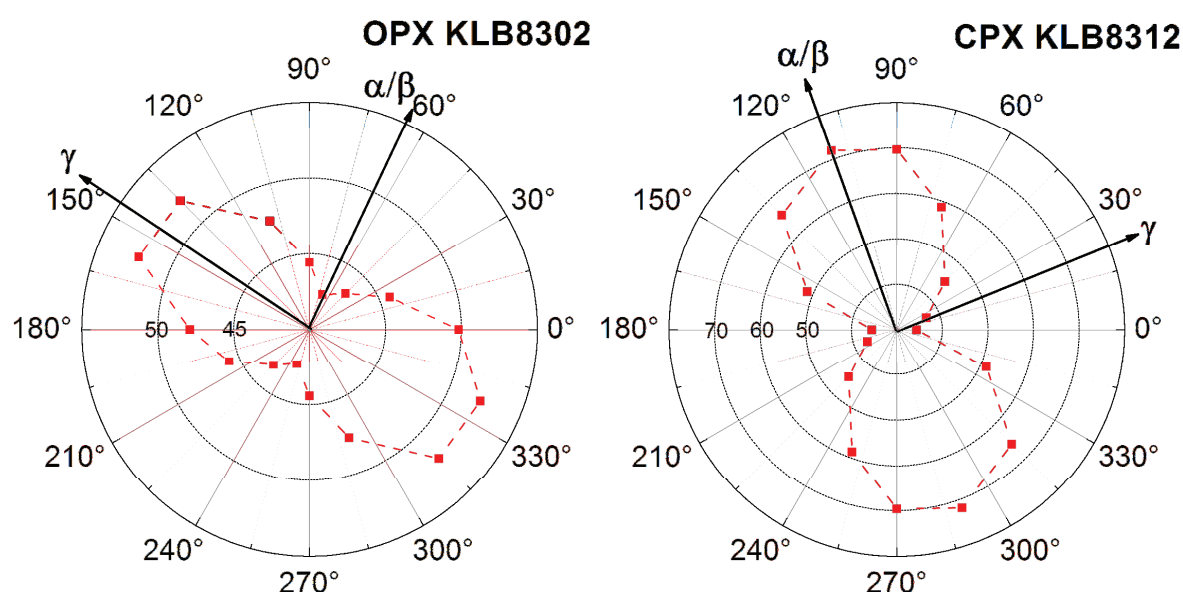


Figure 2.4 20 : Exemples de stéréogrammes permettant de caractériser l'orientation des cristaux étudiés. L'aire totale intégrée dans la région des OH stretching (3000-3800 cm⁻¹) est reportée en fonction de la valeur de l'angle de rotation du porte-échantillon entre 0 et 360° (points rouges reliés par des pointillés). Le maximum d'absorbance correspond à une direction privilégiée (traits noirs) par comparaison des spectres obtenus à la littérature.

Le facteur d'orientation γ discuté par Paterson (1982) rajouté dans la nouvelle version de la loi de Beer-Lambert (éq.2) est directement lié à ce problème de détermination d'absorbance. Ce paramètre permet d'approximer la valeur de l'absorbance lorsque nous ne pouvons pas accéder à ces directions de polarisation dans le cas de mesures non polarisées afin de pouvoir déterminer la concentration en eau dans un minéral. Ainsi, il est admis de manière générale que $\gamma=1/3$ pour des mesures non polarisées (donc $3 \times Abs_{tot}$ considérant les 3 directions optiques) tandis qu'il est de $\gamma=1$ pour des mesures polarisées où les analyses sont effectuées suivant les trois axes clairement définis. Ainsi le contenu en eau total pour chaque échantillon est déterminé par la somme des concentrations pour E parallèle aux trois axes cristallographiques.

La détermination des directions de polarisation du minéral lors du traitement des spectres IR permettra non seulement de déterminer la valeur réelle des teneurs en eau contenues dans le cristal mais aussi d'obtenir des informations sur la spéciation et l'orientation des liaisons OH au sein d'un cristal, d'où le net intérêt de pouvoir réaliser des spectres sous rayonnement polarisé.

2.4.4.5.2-Détermination de l'absorbance et de la position des bandes d'absorption

Pour calculer l'aire sous les pics correspondant à l'absorbance ou à la somme des intensités intégrées des bandes d'absorption OH, information qui nous permet par la suite de quantifier la teneur en eau dans les pyroxènes, nous devons déterminer une ligne de base (ou baseline) hypothétique sur l'ensemble des spectres IRTF acquis. Cette correction est réalisée avec le logiciel Origin.8.0 par une méthode d'interpolation : un ajustement spline en plaçant des points à l'extrémité de la région d'intérêt $3000-3800 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 2.4 21).

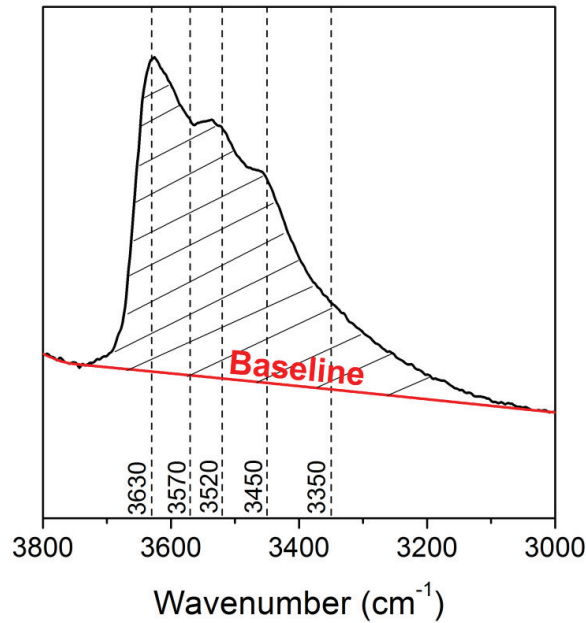


Figure 2.4 21: Construction d'une ligne de base hypothétique pour un spectre IRTF d'un minéral (ici un cpx). La ligne de base ou baseline se caractérise par la ligne rouge et est déterminée par un ajustement spline. La zone hachurée correspond à l'aire sous les pics que l'on introduit ensuite dans les quantifications des teneurs en eau. Les lignes en pointillés correspondent aux positions de pics théoriques pour les cpx.

La construction de la ligne de base est délicate car elle constitue une source importante d'erreurs lors de la quantification de la teneur en eau dans les minéraux. En effet, selon la méthode employée, il a été montré que ce soit avec un ajustement spline, polynomial ou en changeant légèrement les points durant la simulation, que cela introduisait des erreurs d'environ 5% dans les calculs (Yang *et al.*, 2008).

Une fois la ligne de base déterminée, nous pouvons rechercher la position des bandes d'absorption. Elles sont déterminées à partir des simulations mathématiques effectuées sous Origin.8.0. Un programme de recherche et de simulation de pics est appliqué sur chaque spectre de pyroxènes analysé en utilisant des courbes gaussiennes ou lorentziennes (Figure 2.4 22). Cette procédure donne de bons résultats et permet d'identifier les pics cachés à très faible intensité dans le spectre global.

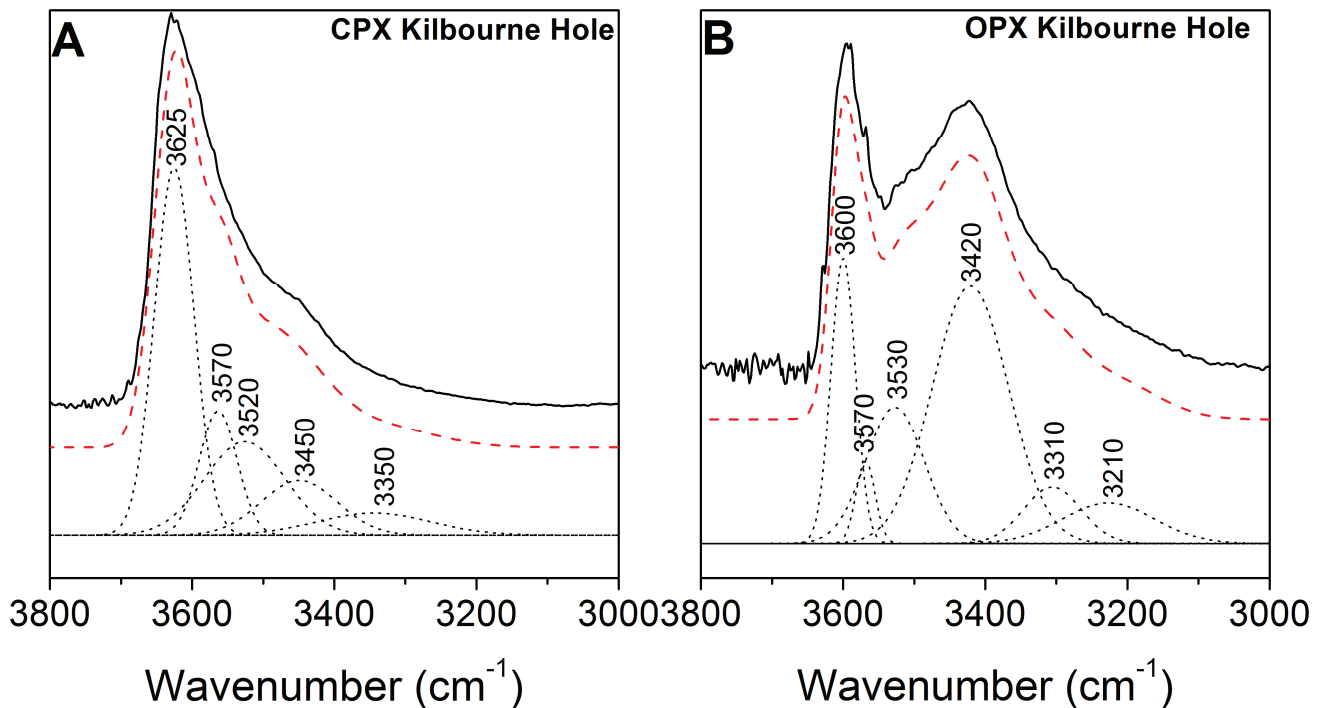


Figure 2.4 22: Exemple de procédure de déconvolution de pics réalisée sous le logiciel Origin.8.0 pour les spectres IRTF non polarisés des cpx (A) et des opx (B) de Kilbourne Hole normalisés à 1 mm et corrigés de la ligne de base. La ligne noire représente le spectre original IR, les lignes en pointillée noire représente les bandes Gaussiennes ou Lorentziennes et la ligne en pointillé rouge correspond au spectre modélisé sommé avec un coefficient $r^2 > 0.98$.

2.5- Résultats

Dans cette partie, nous présentons tous les résultats expérimentaux acquis par EMPA, RAMAN et IRTF pour les clinopyroxènes (cpx) et orthopyroxènes (opx) des péridotites mantelliques étudiées. Ces données sont fournies séparément suivant la méthode d'obtention et la nature des analyses.

2.5.1-Résultats des analyses par microscopie électronique

Les analyses réalisées par microscopie électronique et les images obtenues par électrons rétrodiffusés (MEB et EMPA) montrent une belle homogénéité globale à l'échelle du grain et de la roche. Aucune zonation chimique entre le bord et le centre n'est repérée dans les grains

de cpx et d'opx (Figure 2.5 1) sélectionnés. Les analyses multi-points effectuées sont moyennées et sont présentées dans le Tableau 2.5 1 pour les clinopyroxènes et dans le Tableau 2.5 2 pour les orthopyroxènes. Les erreurs sur les analyses EMPA sont de 0.0001 sur la formule structurale (Dubuisson, 1988; Ben Jamaa, 1988) et par conséquent négligeable sur les concentrations d'oxydes en wt.%. Les résultats des analyses sont proches de ceux acquis sur des pyroxènes du même type de péridotites pour des contextes géologiques identiques ou presque (Péridotites 'cratons' caractérisées par un carré rouge sur l'ensemble de nos figures : Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites 'hors cratons' caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008).

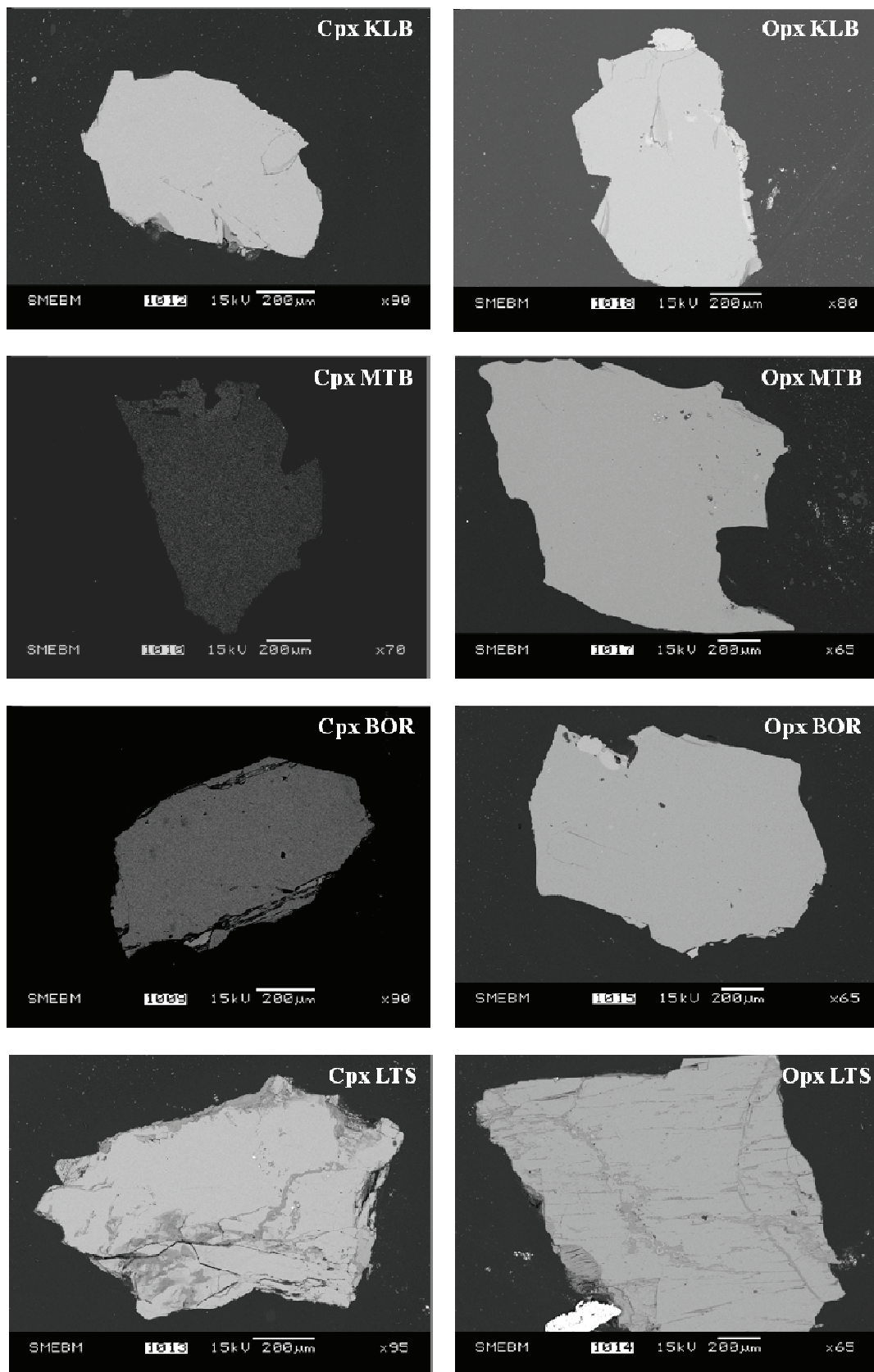


Figure 2.5 1: Quelques images en électrons rétrodiffusés (MEB) des clinopyroxènes (cpx) et des orthopyroxènes (opx) des xénolites de Kilbourne Hole (KLB), Mont Briançon (MTB), Borée (BOR), Letseng-la-Terae.

Tableau 2.5 1: Analyses chimiques EMPA des clinopyroxènes de l'ensemble des xénolites sélectionnés

Sample	KLB7701	KLB8301	KLB8302	KLB8303	KLB8304	KLB8307	KLB8309	KLB8312	KLB8313	KLB8314	KLB8315	KLB8316	KLB8317	KLB8320	KLB8321	KLB8322
SiO ₂	51,12	51,28	51,63	53,14	52,12	51,60	52,03	50,99	51,69	50,89	51,13	51,95	51,25	51,66	52,18	52,26
TiO ₂	0,64	0,49	0,60	0,04	0,28	0,47	0,29	0,30	0,16	0,61	0,54	0,31	0,48	0,48	0,54	0,57
Al ₂ O ₃	7,36	6,17	7,38	3,89	5,81	7,06	6,76	7,02	5,45	7,13	7,55	4,58	7,29	7,21	7,22	6,36
Cr ₂ O ₃	0,74	0,68	0,78	1,30	0,87	0,78	1,26	1,11	1,22	0,75	0,85	1,39	0,92	0,82	0,91	0,77
FeO	3,87	3,26	2,83	2,69	3,13	2,83	3,12	3,43	3,18	3,02	2,86	2,74	3,08	2,87	2,73	3,09
MnO	0,09	0,10	0,03	0,08	0,05	0,07	0,09	0,11	0,09	0,07	0,08	0,07	0,05	0,14	0,08	0,02
MgO	15,37	15,14	14,86	16,98	15,37	14,89	16,67	16,83	16,84	15,08	15,15	16,94	15,04	14,75	14,99	15,05
NiO	0,00	0,01	0,03	0,08	0,04	0,05	0,06	0,00	0,00	0,07	0,03	0,07	0,07	0,08	0,02	0,11
CaO	18,70	20,71	19,91	20,25	21,09	19,79	18,08	18,67	20,36	20,38	19,87	20,02	20,02	19,89	19,65	20,93
Na ₂ O	1,38	1,31	1,84	1,13	1,27	1,75	1,35	1,24	0,93	1,70	1,77	1,17	1,67	1,60	1,87	1,55
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	99,27	99,15	99,89	99,58	100,03	99,29	99,71	99,71	99,92	99,70	99,84	99,26	99,87	99,50	100,19	100,71
Si ⁴⁺	1,863	1,855	1,847	1,916	1,873	1,863	1,880	1,812	1,844	1,805	1,816	1,863	1,829	1,875	1,869	1,863
Ti ⁴⁺	0,018	0,013	0,016	0,001	0,008	0,013	0,008	0,008	0,004	0,016	0,014	0,008	0,013	0,013	0,015	0,015
^{IV} Al ³⁺	0,138	0,109	0,119	0,063	0,099	0,113	0,123	0,128	0,104	0,117	0,123	0,084	0,122	0,123	0,115	0,106
^{VI} Al ³⁺	0,179	0,155	0,192	0,102	0,147	0,187	0,165	0,166	0,125	0,181	0,193	0,109	0,185	0,186	0,190	0,161
Cr ³⁺	0,021	0,019	0,022	0,037	0,023	0,022	0,036	0,031	0,035	0,021	0,024	0,039	0,026	0,024	0,026	0,022
Fe ²⁺	0,112	0,099	0,085	0,081	0,094	0,085	0,094	0,102	0,095	0,090	0,085	0,082	0,092	0,087	0,082	0,092
Mn ²⁺	0,003	0,003	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,004	0,002	0,001
Mg ²⁺	0,835	0,816	0,792	0,913	0,823	0,801	0,898	0,892	0,895	0,797	0,802	0,906	0,800	0,798	0,800	0,800
Ni ²⁺	0,000	0,000	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,000	0,000	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,003
Ca ²⁺	0,730	0,803	0,763	0,782	0,812	0,765	0,700	0,711	0,778	0,774	0,756	0,769	0,765	0,773	0,754	0,800
Na ⁺	0,097	0,092	0,128	0,079	0,088	0,122	0,094	0,086	0,065	0,117	0,122	0,081	0,115	0,113	0,130	0,107
K ⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg#	87,6	89,2	90,3	91,8	89,7	90,4	90,5	89,7	90,4	89,9	90,4	91,7	89,7	90,1	90,7	89,7

Tableau 2.5 1: (Suite) Analyses chimiques EMPA des clinopyroxènes de l'ensemble des xénolites sélectionnés

Sample	MBR8301	MBR8302	MBR8303	MBR8304	MBR8305	MBR8307	MBR8308	MBR8309	MBR8310	MBR8312	MBR8313	MBR8314	MTB1001
SiO ₂	51,26	52,04	51,75	51,95	52,28	52,52	52,39	51,19	52,95	51,86	51,76	51,31	49,95
TiO ₂	0,84	0,56	0,47	0,58	0,16	0,15	0,42	0,59	0,42	0,37	0,52	0,67	0,67
Al ₂ O ₃	6,72	6,20	7,94	7,18	6,26	5,11	6,70	6,30	5,33	6,29	6,54	7,10	7,03
Cr ₂ O ₃	0,71	0,69	0,47	0,81	0,79	1,31	0,73	1,07	1,50	0,97	0,84	0,50	0,63
FeO	4,38	3,48	1,88	2,64	3,05	2,56	3,01	3,02	2,86	3,08	3,24	3,09	3,31
MnO	0,11	0,05	0,14	0,02	0,11	0,11	0,10	0,06	0,07	0,21	0,16	0,09	0,11
MgO	14,60	14,74	14,78	13,91	15,15	15,23	15,02	14,92	14,87	14,77	14,72	14,81	14,87
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	19,93	20,57	20,38	21,42	21,21	22,05	20,60	20,44	21,79	20,97	20,21	20,01	18,82
Na ₂ O	1,28	1,94	1,87	1,98	1,63	1,39	1,61	1,59	1,60	1,59	1,69	1,68	1,61
K ₂ O	0,04	0,04	0,02	0,05	0,03	0,00	0,10	0,02	0,02	0,02	0,08	0,00	0,00
Total	99,87	100,31	99,70	100,54	100,67	100,43	100,68	99,20	101,41	100,13	99,76	99,26	97,00
Si ⁴⁺	1,868	1,840	1,853	1,846	1,843	1,871	1,867	1,845	1,879	1,853	1,860	1,851	1,841
Ti ⁴⁺	0,023	0,015	0,013	0,015	0,004	0,004	0,011	0,016	0,011	0,010	0,014	0,018	0,019
^{IV} Al ³⁺	0,132	0,087	0,122	0,109	0,090	0,082	0,107	0,110	0,089	0,101	0,105	0,117	0,123
^{VI} Al ³⁺	0,156	0,171	0,213	0,192	0,170	0,133	0,175	0,158	0,134	0,164	0,171	0,185	0,182
Cr ³⁺	0,021	0,019	0,013	0,023	0,022	0,037	0,021	0,031	0,042	0,027	0,024	0,014	0,018
Fe ²⁺	0,134	0,103	0,056	0,079	0,090	0,076	0,090	0,091	0,085	0,092	0,097	0,093	0,102
Mn ²⁺	0,003	0,002	0,004	0,001	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,006	0,005	0,003	0,004
Mg ²⁺	0,793	0,777	0,789	0,737	0,796	0,809	0,798	0,801	0,786	0,787	0,789	0,796	0,817
Ni ⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca ²⁺	0,778	0,779	0,782	0,816	0,801	0,842	0,787	0,789	0,828	0,803	0,778	0,773	0,743
Na ⁺	0,090	0,133	0,130	0,136	0,111	0,096	0,111	0,111	0,110	0,111	0,118	0,118	0,115
K ⁺	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,000	0,004	0,001	0,001	0,001	0,004	0,000	0,000
Mg#	85,6	88,3	93,4	90,4	89,8	91,4	89,9	89,8	90,3	89,5	89,0	89,5	88,9

Tableau 2.5 1: (Suite) Analyses chimiques EMPA des clinopyroxènes de l'ensemble des xénolites sélectionnés

Sample	BAR8301	BAR8304	BAR8307	BAR8309	BAR8312	BOR1001	SLC1001	SNC1001	SNC8335	SNC8341	DSW8902	DSW8904	LTS9810	LTS9811
SiO ₂	52,08	51,71	52,10	52,43	51,99	50,58	52,40	52,66	52,03	51,40	53,58	50,70	53,92	55,32
TiO ₂	0,57	0,54	0,53	0,50	0,66	0,32	0,41	0,13	0,31	0,48	0,07	0,41	0,26	0,04
Al ₂ O ₃	6,94	7,21	6,81	6,33	6,75	5,94	7,33	3,67	5,25	6,83	3,30	6,59	2,95	1,88
Cr ₂ O ₃	0,77	0,85	0,80	1,07	0,68	0,74	0,83	1,07	0,90	0,74	0,57	1,11	2,21	1,60
FeO	2,61	2,67	3,21	2,63	2,61	3,01	3,06	2,78	3,03	3,27	2,57	3,59	2,10	2,07
MnO	0,09	0,05	0,06	0,02	0,10	0,08	0,10	0,13	0,10	0,08	0,07	0,10	0,03	0,09
MgO	14,56	14,55	14,80	14,81	14,54	14,51	14,18	16,57	15,99	15,41	16,33	16,50	15,40	17,08
NiO	0,12	0,00	0,04	0,06	0,00	0,00	0,05	0,00	0,02	0,04	0,00	0,01	0,05	0,12
CaO	20,46	19,78	20,25	20,12	20,04	19,13	19,07	21,58	20,97	20,35	22,78	18,64	20,25	20,29
Na ₂ O	1,94	1,90	1,69	1,86	1,89	1,59	2,40	0,65	0,94	1,22	0,78	1,25	2,20	1,56
K ₂ O	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,04	0,00	0,00	0,01	0,01
Total	100,15	99,26	100,31	99,83	99,26	95,90	99,85	99,25	99,56	99,86	100,05	98,90	99,38	100,06
Si ⁴⁺	1,859	1,871	1,868	1,890	1,886	1,904	1,875	1,924	1,887	1,851	1,934	1,824	1,943	1,997
Ti ⁴⁺	0,015	0,015	0,014	0,013	0,018	0,009	0,011	0,004	0,008	0,013	0,002	0,011	0,007	0,001
^{IV} Al ³⁺	0,105	0,114	0,111	0,098	0,106	0,094	0,094	0,075	0,101	0,126	0,053	0,123	0,025	0,009
^{VI} Al ³⁺	0,187	0,194	0,177	0,171	0,183	0,170	0,215	0,083	0,124	0,164	0,087	0,156	0,101	0,071
Cr ³⁺	0,022	0,024	0,023	0,030	0,020	0,022	0,024	0,031	0,026	0,021	0,016	0,032	0,063	0,046
Fe ²⁺	0,078	0,081	0,096	0,079	0,079	0,095	0,092	0,085	0,092	0,099	0,078	0,108	0,063	0,063
Mn ²⁺	0,003	0,002	0,002	0,001	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003	0,002	0,003	0,001	0,003
Mg ²⁺	0,775	0,785	0,791	0,796	0,786	0,815	0,757	0,902	0,864	0,827	0,879	0,885	0,828	0,919
Ni ²⁺	0,004	0,000	0,001	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,004
Ca ²⁺	0,783	0,767	0,778	0,777	0,779	0,772	0,731	0,844	0,815	0,785	0,881	0,718	0,782	0,785
Na ⁺	0,134	0,134	0,117	0,130	0,133	0,116	0,166	0,046	0,066	0,085	0,055	0,087	0,154	0,109
K ⁺	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,001
Mg#	90,8	90,7	89,1	90,9	90,9	89,6	89,2	91,4	90,4	89,4	91,9	89,1	92,9	93,6

Tableau 2.5.2: Analyses chimiques EMPA des orthopyroxènes de l'ensemble des xénolites sélectionnés

Sample	KLB7701	KLB8301	KLB8302	KLB8303	KLB8304	KLB8307	KLB8309	KLB8312	KLB8313	KLB8314	KLB8315	KLB8316	KLB8317	KLB8320	KLB8321	KLB8322
SiO ₂	54,23	55,60	54,81	55,70	55,05	54,85	54,53	53,67	54,66	54,53	54,31	56,07	54,42	54,45	54,42	54,62
TiO ₂	0,18	0,12	0,10	0,03	0,07	0,11	0,12	0,14	0,05	0,13	0,12	0,11	0,10	0,12	0,12	0,07
Al ₂ O ₃	5,35	4,19	4,98	3,15	4,47	4,85	5,26	5,68	4,50	4,74	5,28	3,09	4,92	4,93	5,01	4,58
Cr ₂ O ₃	0,41	0,29	0,34	0,70	0,35	0,38	0,69	0,75	0,66	0,23	0,34	0,76	0,34	0,25	0,43	0,39
FeO	6,91	6,52	6,03	5,23	6,60	6,37	5,55	5,76	5,74	6,05	6,44	5,33	6,19	7,24	5,92	6,17
MnO	0,10	0,07	0,17	0,12	0,16	0,12	0,12	0,15	0,11	0,16	0,13	0,16	0,06	0,13	0,13	0,18
MgO	31,55	32,79	32,15	32,96	32,15	32,06	31,75	31,54	31,99	32,37	32,15	32,77	32,42	32,37	32,17	32,57
NiO	0,11	0,13	0,12	0,11	0,06	0,06	0,12	0,13	0,06	0,10	0,10	0,06	0,09	0,08	0,09	0,05
CaO	1,13	0,63	0,74	1,12	0,70	0,78	1,41	1,41	1,14	0,77	0,81	1,07	0,70	0,74	0,79	0,66
Na ₂ O	0,12	0,07	0,10	0,12	0,06	0,11	0,15	0,15	0,08	0,10	0,13	0,10	0,11	0,05	0,13	0,07
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Total	100,09	100,41	99,54	99,24	99,67	99,69	99,70	99,38	99,00	99,18	99,81	99,52	99,36	100,36	99,21	99,36
Si ⁴⁺	1,874	1,919	1,911	1,942	1,921	1,910	1,897	1,862	1,917	1,896	1,873	1,965	1,885	1,865	1,895	1,895
Ti ⁴⁺	0,005	0,003	0,003	0,001	0,002	0,003	0,003	0,004	0,001	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002
^{IV} Al ³⁺	0,115	0,090	0,106	0,071	0,097	0,104	0,115	0,125	0,101	0,101	0,111	0,074	0,104	0,105	0,108	0,099
^{VI} Al ³⁺	0,103	0,081	0,098	0,058	0,087	0,095	0,100	0,107	0,085	0,094	0,104	0,054	0,097	0,095	0,098	0,089
Cr ³⁺	0,011	0,008	0,009	0,019	0,010	0,010	0,019	0,021	0,018	0,006	0,009	0,021	0,009	0,007	0,012	0,011
Fe ²⁺	0,200	0,188	0,176	0,153	0,193	0,186	0,162	0,167	0,168	0,176	0,186	0,156	0,179	0,207	0,172	0,179
Mn ²⁺	0,003	0,002	0,005	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	0,003	0,005	0,004	0,005	0,002	0,004	0,004	0,005
Mg ²⁺	1,626	1,687	1,671	1,713	1,672	1,664	1,647	1,631	1,673	1,678	1,653	1,712	1,674	1,652	1,670	1,684
Ni ²⁺	0,003	0,004	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,004	0,002	0,003	0,003	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002
Ca ²⁺	0,042	0,023	0,028	0,042	0,026	0,029	0,052	0,053	0,043	0,029	0,030	0,040	0,026	0,027	0,030	0,024
Na ⁺	0,008	0,005	0,007	0,008	0,004	0,008	0,010	0,010	0,006	0,007	0,009	0,007	0,007	0,003	0,009	0,005
K ⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg#	89,1	90,0	90,5	91,8	89,7	90,0	91,1	90,7	90,9	90,5	89,9	91,6	90,3	88,9	90,6	90,4

Tableau 2.5.2: (Suite) Analyses chimiques EMPA des orthopyroxènes de l'ensemble des xénolites sélectionnés

Sample	MBR8301	MBR8302	MBR8303	MBR8304	MBR8305	MBR8307	MBR8308	MBR8309	MBR8310	MBR8312	MBR8313	MBR8314	MTB1001	BAR8301	BAR8304	BAR8307	BAR8309
SiO ₂	54,25	54,48	54,76	55,90	55,61	55,42	55,65	55,23	56,82	54,94	55,13	54,89	54,49	55,96	55,59	55,62	55,39
TiO ₂	0,18	0,09	0,08	0,10	0,07	0,02	0,05	0,05	0,01	0,05	0,08	0,15	0,16	0,13	0,10	0,10	0,07
Al ₂ O ₃	4,99	5,28	5,26	4,01	4,62	3,64	4,62	4,16	2,80	4,01	5,20	4,93	5,15	3,85	4,31	4,14	3,59
Cr ₂ O ₃	0,47	0,42	0,27	0,25	0,34	0,46	0,30	0,37	0,41	0,33	0,16	0,27	0,30	0,24	0,29	0,35	0,36
FeO	8,75	6,56	6,45	6,18	6,07	5,57	6,07	5,93	6,01	5,99	6,58	6,52	6,50	6,26	6,37	6,28	6,03
MnO	0,10	0,14	0,18	0,13	0,09	0,06	0,14	0,13	0,15	0,12	0,16	0,12	0,15	0,20	0,22	0,11	0,10
MgO	30,19	31,37	31,28	32,32	31,91	32,49	31,85	32,26	33,12	32,02	31,50	30,93	31,02	32,95	32,82	32,90	32,83
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,12	0,00	0,02
CaO	1,09	0,84	0,94	0,64	0,91	0,81	0,94	0,83	0,51	0,72	0,93	0,92	0,86	0,73	0,57	0,65	0,71
Na ₂ O	0,11	0,15	0,13	0,13	0,12	0,09	0,15	0,16	0,04	0,14	0,20	0,19	0,13	0,12	0,10	0,09	0,11
K ₂ O	0,03	0,04	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,07	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Total	100,16	99,37	99,35	99,67	99,76	98,57	99,78	99,19	99,90	98,32	99,94	98,94	98,76	100,52	100,50	100,24	99,21
Si ⁴⁺	1,902	1,911	1,930	1,961	1,954	1,958	1,953	1,932	1,993	1,945	1,925	1,952	1,938	1,928	1,914	1,921	1,929
Ti ⁴⁺	0,005	0,003	0,002	0,003	0,002	0,000	0,001	0,001	0,000	0,002	0,002	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,002
^{IV} Al ³⁺	0,111	0,112	0,111	0,085	0,098	0,080	0,096	0,087	0,063	0,085	0,105	0,105	0,112	0,081	0,091	0,089	0,077
^V Al ³⁺	0,096	0,106	0,108	0,081	0,093	0,072	0,095	0,085	0,053	0,082	0,109	0,102	0,104	0,075	0,084	0,080	0,071
Cr ³⁺	0,013	0,012	0,008	0,007	0,010	0,013	0,008	0,010	0,012	0,009	0,004	0,008	0,008	0,007	0,008	0,010	0,010
Fe ²⁺	0,257	0,193	0,190	0,182	0,179	0,165	0,178	0,173	0,176	0,177	0,192	0,194	0,193	0,180	0,183	0,181	0,176
Mn ²⁺	0,003	0,004	0,005	0,004	0,003	0,002	0,004	0,004	0,005	0,004	0,005	0,004	0,004	0,006	0,006	0,003	0,003
Mg ²⁺	1,578	1,640	1,643	1,690	1,671	1,711	1,666	1,682	1,732	1,689	1,639	1,640	1,644	1,692	1,684	1,694	1,704
Ni ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,003	0,000	0,001
Ca ²⁺	0,041	0,032	0,035	0,024	0,034	0,031	0,036	0,031	0,019	0,027	0,035	0,035	0,033	0,027	0,021	0,024	0,027
Na ⁺	0,008	0,010	0,009	0,009	0,008	0,006	0,011	0,011	0,002	0,009	0,014	0,013	0,009	0,008	0,007	0,006	0,007
K ⁺	0,001	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg#	86,0	89,5	89,6	90,3	90,4	91,2	90,3	90,7	90,8	90,5	89,5	89,4	89,5	90,4	90,2	90,3	90,7

Tableau 2.5.2: (Suite) Analyses chimiques EMPA des orthopyroxènes de l'ensemble des xénolites sélectionnés

Sample	BAR8312	BOR1001	SLC1001	SNC1001	SNC8335	SNC8341	DSW8902	DSW8904	LTS9811	LTS9814	BRS1001	BRS1002	BRS1003
SiO ₂	55,71	54,46	54,71	54,20	54,41	54,62	55,12	53,39	58,32	58,31	55,22	55,19	55,21
TiO ₂	0,10	0,07	0,14	0,09	0,10	0,12	0,10	0,15	0,10	0,01	0,01	0,06	0,04
Al ₂ O ₃	3,99	4,12	5,02	4,26	4,65	5,04	4,34	5,53	0,77	0,85	2,80	2,97	2,88
Cr ₂ O ₃	0,34	0,30	0,41	0,78	0,58	0,38	0,92	0,72	0,40	0,45	1,12	1,07	1,09
FeO	6,31	5,99	6,42	7,72	7,19	6,66	5,38	6,22	4,22	4,21	5,39	5,61	5,50
MnO	0,17	0,14	0,15	0,12	0,15	0,18	0,12	0,15	0,09	0,08	0,19	0,09	0,14
MgO	32,63	32,58	32,17	30,23	31,05	31,86	32,62	32,04	35,39	35,80	32,51	32,29	32,40
NiO	0,16	0,00	0,12	0,14	0,12	0,11	0,01	0,01	0,11	0,13	0,13	0,17	0,15
CaO	0,73	0,66	0,68	1,54	1,23	0,92	1,38	1,34	0,52	0,44	2,29	2,28	2,29
Na ₂ O	0,10	0,11	0,12	0,17	0,13	0,08	0,10	0,13	0,22	0,17	0,00	0,01	0,01
K ₂ O	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,02	0,02
Total	100,24	98,43	99,97	99,25	99,62	99,99	100,09	99,68	100,18	100,45	99,67	99,76	99,73
Si ⁴⁺	1,929	1,902	1,893	1,911	1,903	1,894	1,903	1,827	2,000	1,987	1,911	1,913	1,912
Ti ⁴⁺	0,003	0,002	0,004	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,000	0,000	0,002	0,001
^{IV} Al ³⁺	0,086	0,087	0,108	0,096	0,102	0,109	0,100	0,121	0,016	0,018	0,073	0,076	0,075
^{VI} Al ³⁺	0,077	0,083	0,097	0,081	0,089	0,098	0,077	0,102	0,015	0,016	0,042	0,045	0,043
Cr ³⁺	0,009	0,008	0,011	0,022	0,016	0,010	0,025	0,020	0,011	0,012	0,031	0,029	0,030
Fe ²⁺	0,183	0,175	0,186	0,228	0,210	0,193	0,155	0,178	0,121	0,120	0,156	0,163	0,159
Mn ²⁺	0,005	0,004	0,005	0,004	0,005	0,005	0,004	0,004	0,003	0,002	0,006	0,003	0,004
Mg ²⁺	1,684	1,696	1,660	1,589	1,619	1,647	1,679	1,634	1,809	1,818	1,677	1,668	1,672
Ni ⁺	0,004	0,000	0,003	0,004	0,004	0,003	0,000	0,000	0,003	0,004	0,004	0,005	0,004
Ca ²⁺	0,027	0,025	0,025	0,058	0,046	0,034	0,051	0,049	0,019	0,016	0,085	0,085	0,085
Na ⁺	0,007	0,008	0,008	0,012	0,009	0,005	0,007	0,009	0,015	0,011	0,000	0,001	0,000
K ⁺	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001
Mg#	90,2	90,6	89,9	87,5	88,5	89,5	91,5	90,2	93,7	93,8	91,5	91,1	91,3

➤ Etat d'équilibre

Afin de montrer l'équilibre des xénolites sélectionnés et considérant qu'il y a toujours une certaine dispersion due aux interactions multiples avec les éléments non pris en compte pour les figures (Mn, Ni, par exemple pour Mg# ; Ti, Na, pour Cr# ; etc.), il faut comparer des paramètres significatifs de chaque phase utilisables pour la description du système et/ou des conditions. Nous utilisons pour cela, les paramètres des réactions de transfert ($\text{Ca}/(1-\text{Na})$ et $^{\text{IV}}\text{Al}$), et les partages simples de majeurs tels que $\text{Mg\#} = \text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$, $\text{Cr\#} = \text{Cr}/(\text{Cr}+^{\text{VI}}\text{Al})$, et les « traces » telles que Ni et Mn face à Mg ou Fe (solutions diluées entre éléments de même charge/taille), ou encore Ti plus complexe. En effet, Mg# est l'indicateur de fusion/cristallisation classique, mais avec une fourchette de composition très limitée, nous avons très peu de chance de d'établir des corrélations, c'est pourquoi nous comparons nos données à celles publiées dans la littérature. Un autre paramètre peut être utilisé en parallèle. Il s'agit de $\text{Cr\#} = \text{Cr}/(\text{Cr}+^{\text{VI}}\text{Al})$ qui s'avère être un meilleur marqueur de par la variation des teneurs dans les pyroxènes des xénolites et ce paramètre est également régi par une réaction d'échange entre pyroxènes.

▪ *le rapport Cr# vs Mg# = systèmes*

Diverses formules ont été testées pour Cr#. La prise en compte du Na n'apporte pas de corrections significatives. Nous avons donc choisi $\text{Cr\#} = \text{Cr}/(\text{Cr}+^{\text{VI}}\text{Al})$ étant donné que Cr et Al se partagent entre les sites M1 à peu près de la même manière, qu'ils soient compensés par Na en site M2 ou par $^{\text{IV}}\text{Al}$. Des tendances positives se dégagent dans la Figure 2.5 2 entre le rapport $\text{Cr}/(\text{Cr} + ^{\text{VI}}\text{Al})$ et Mg# calculé pour opx et cpx. Dans le cas de phénomènes simples 'fusion/métasomatisme', nous devrions obtenir des corrélations nettes pour chacune des phases, or le manque de corrélation apparente est en partie due aux faibles fourchettes de composition pour Mg#. Quelques points, répertoriés sur ces figures ne suivent pas les tendances décrites par l'ensemble des données. Ces points correspondent à des échantillons qui se révèlent également anormaux pour d'autres éléments ou partages. Dans ces figures, seules les lherzolites à spinelle sont prises en compte. Nous excluons d'office les échantillons à grenat qui font passer le rapport Cr# à des valeurs sans communes mesures et qui sont thermodynamiquement tamponnés différemment (chromite/grenat et non spinelle alumineux).

En gardant ces mêmes rapports simples retenus pour Cr# et Mg#, les partages donnent d'assez belles tendances linéaires, d'autant qu'ils sont dépendants de la pression et de la température qui provoquent une dispersion. Il s'agit alors de représentations de type Roozeboom. Pour

Mg#, les trois points les plus externes correspondent à des échantillons déjà considérés comme des points aberrants dans les figures précédentes. Pour Cr#, DSW8902 apparaît un peu loin, mais il n'existe pas de critère indépendant pour l'éliminer. En outre, il serait intéressant de finaliser l'analyse de nos diagrammes en combinant des isoplètes, c'est-à-dire une troisième variable dépendante de la température.

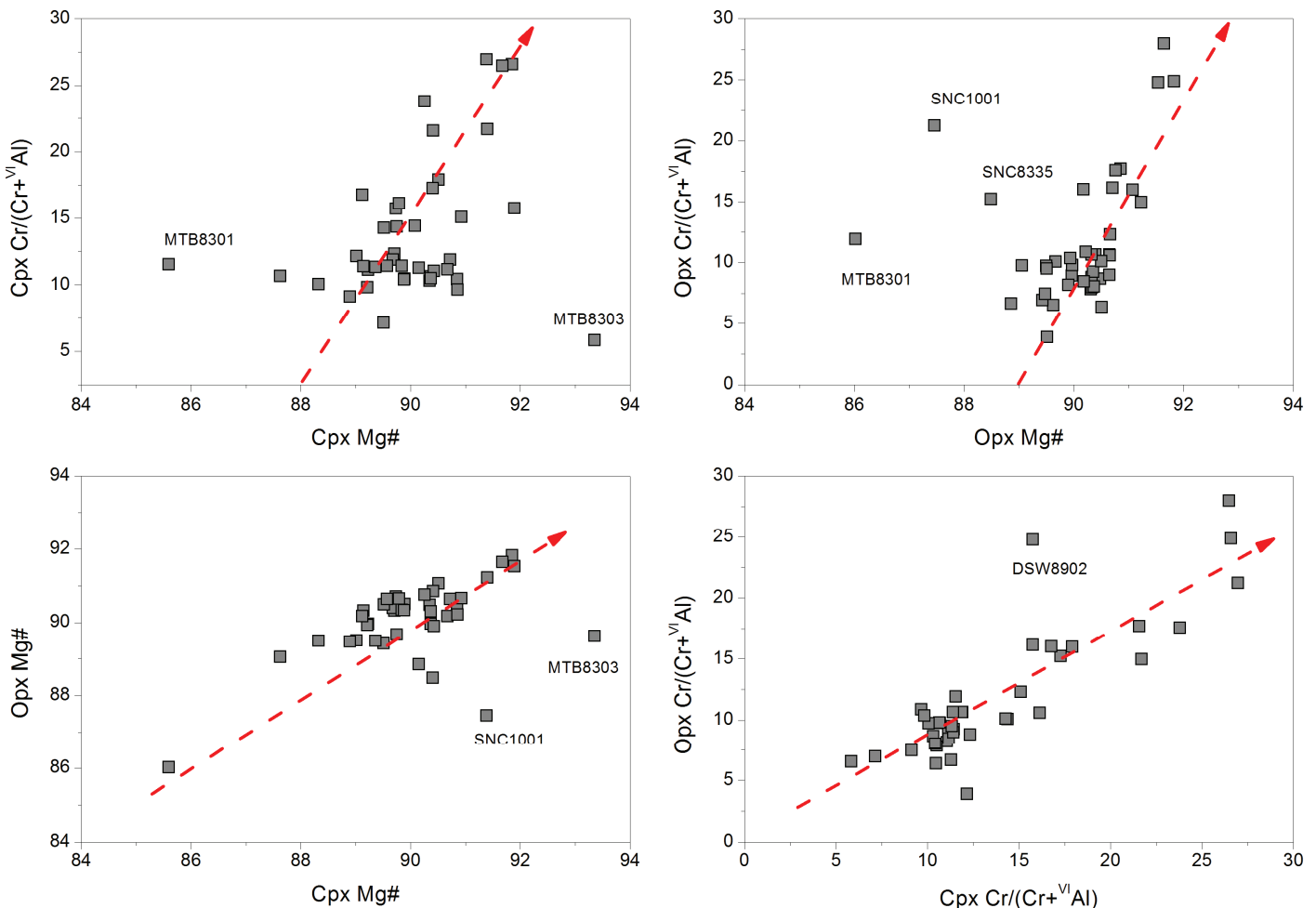


Figure 2.5 2: Rapport Cr# vs Mg# dans les cpx et opx

- *le rapport Ca/Al = conditions*

La Figure 2.5 3 montre le rapport $\text{Ca}/(1-\text{Na})$ vs IVAl pour chaque phase, ce qui traduit qualitativement la variété des conditions d'équilibre des xénolites. Du point de vue des partages entre opx et cpx illustrant les réactions de transfert, deux points (SNC1001 et DSW8902) sortent de la tendance globale pour Ca, lesquels avaient déjà été détectés sur les diagrammes Cr# et Mg#. Il n'y a pas de corrélation vraie attendue car la composition est très

sensible au gradient P-T, mais la tendance et courbure sont bonnes et en accord avec les travaux de Glücklich-Herbas (1992). La dispersion des points pour Al en direction de l'opx peut être mise en relation avec la teneur en Cr des phases (Mercier, 2001; comm. pers.).

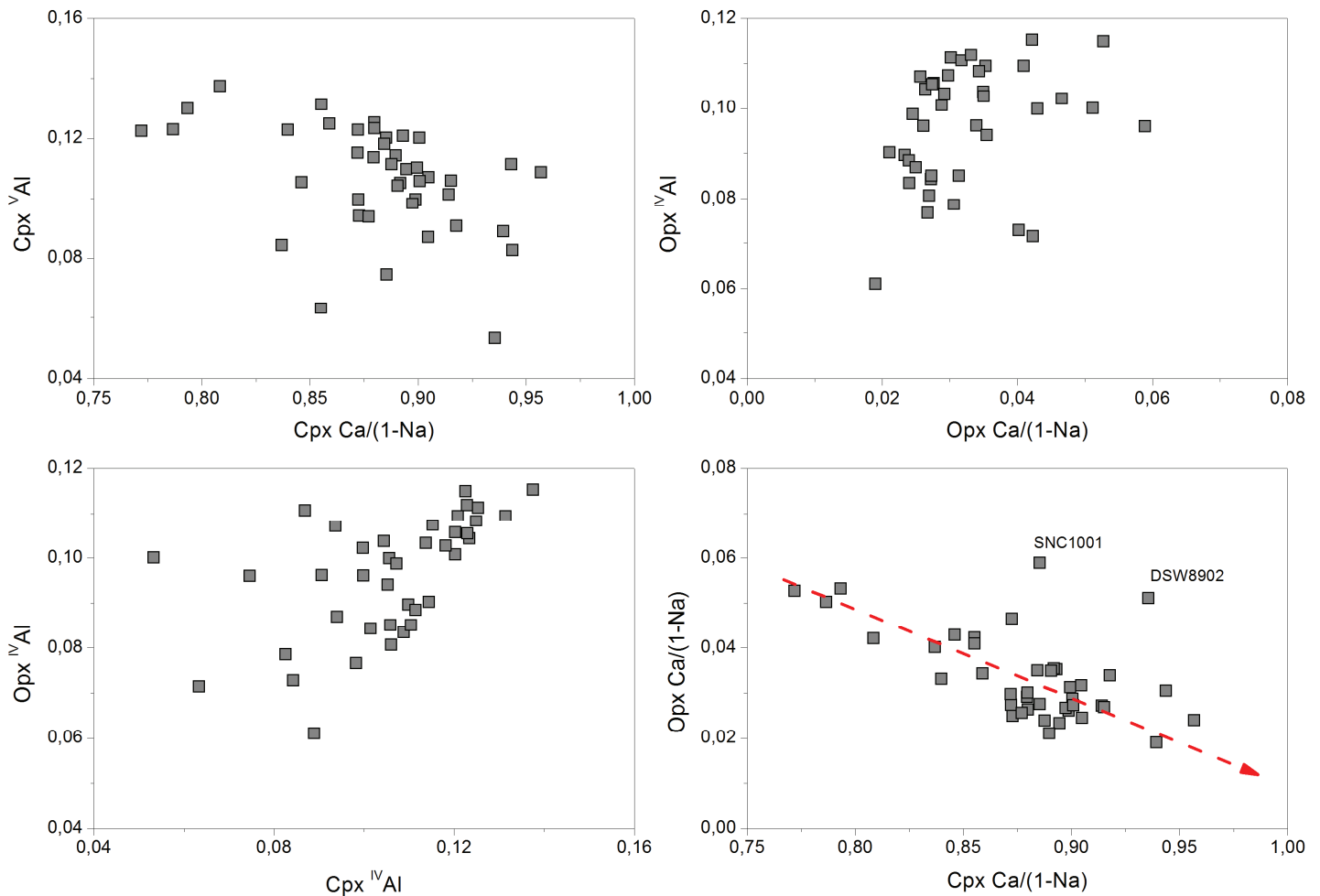


Figure 2.5 3: Rapport Ca/Al dans les cpx et opx

- *Ti vs Cr# = équilibre systèmes*

La Figure 2.5 4 compare les teneurs en Ti et Cr# des pyroxènes. Les diagrammes du haut n'illustrent que la composition du système avec lequel la phase est potentiellement à l'équilibre. Il existe une tendance négative caractéristique de résidus de fusion entre la teneur en Ti et le Cr# pour les cpx. Trois à quatre xénolites sortent de la tendance décrite dont un (DSW8902) qui avait été mis en évidence sur la figure précédente. En revanche, le partage de Ti entre les phases (représentation de type Roozeboom pour solution infiniment diluée) montre qu'il est nécessaire d'acquies des mesures en traces pour le Ti, au moins pour les opx.

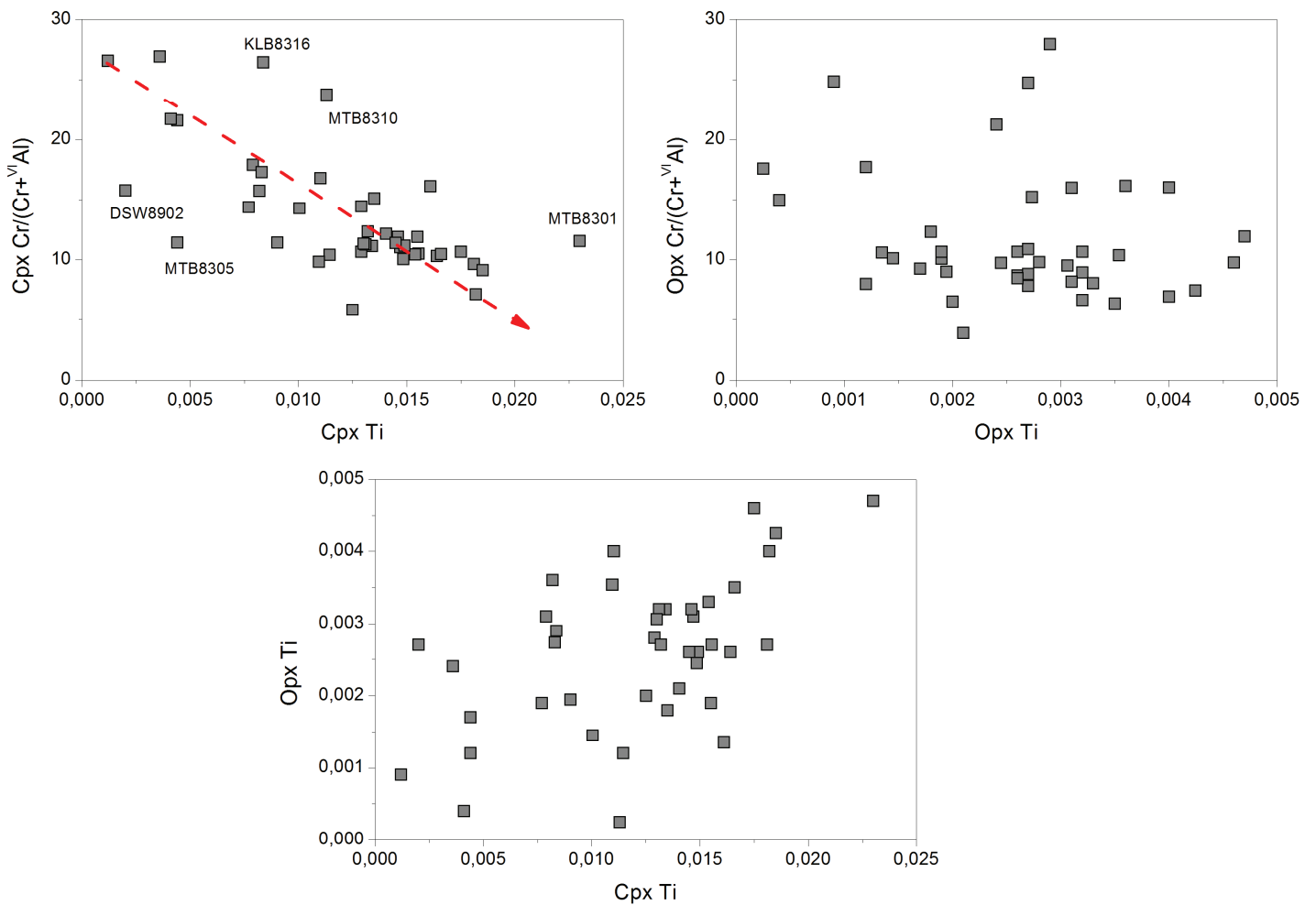


Figure 2.5 4: Ti vs Cr# dans les cpx et opx.

- *Na vs Cr# = équilibre systèmes*

La Figure 2.5 5 compare les teneurs en Na et Cr# des pyroxènes. Les diagrammes du haut n'illustrent que la composition du système avec lequel la phase est potentiellement à l'équilibre. La teneur en Na est grossièrement anti-corrélée avec Cr# (comportement d'un résidu de fusion), mais la tendance disparaît clairement pour l'opx. En effet, les teneurs dans cette phase sont bien trop faibles et nécessitent également des mesures en traces. De ce fait, ceci ne permet pas de mettre en évidence de partage (figure du bas).

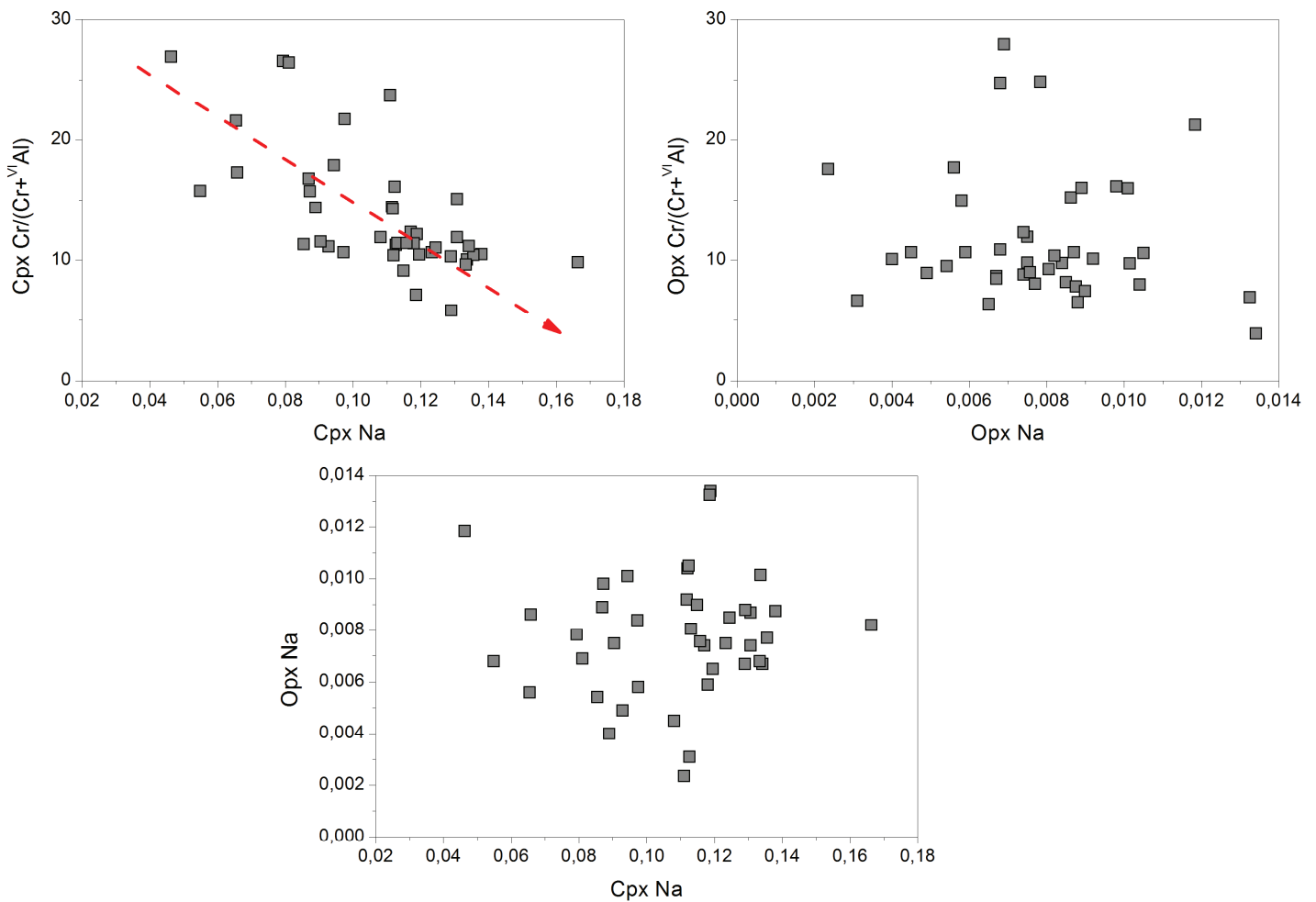


Figure 2.5 5: Na vs Cr# dans les cpx et opx

En conclusion, les analyses EMPA traitées ne montrent que peu de corrélations. La variété système/conditions que représente la sélection d'échantillons utilisée (nombre de sites, types pétrologiques, etc.) conduit à cette perte de corrélations normalement mises en évidence pour des séries spécifiques (Glücklich-Herbas, 1982). Cependant, les diagrammes Cr# vs Mg# donnent des informations sur le système et Ca/(1-Na) vs ^{IV}Al sur les conditions. Ces diagrammes montrent de manière globale que les xénolites choisis sont à l'équilibre, hormis 4 à 5 échantillons. De plus Cr# est un bon paramètre de référence pour la composition auquel peuvent être comparés Ti, Na, etc. La complexité de la sélection ne permet pas de constater de corrélations supplémentaires autres que pour ces deux éléments dans le cpx, mais garantit d'autre part qu'il s'agit d'un échantillonnage représentatif du manteau supérieur dans sa variété.

➤ Les orthopyroxènes

Dans la structure orthorhombique des opx, les deux sites octaédriques M1 et M2 des opx ont à peu près la même morphologie (cf. Chapitre 1). La composition des opx dans les péridotites va donc dépendre essentiellement du partage entre le Mg^{2+} et Fe^{2+} entre ces 2 sites. En revanche, d'autres cations tels que le Ca^{2+} peut venir perturber, par leur présence dans la structure, ce partage Mg^{2+} et Fe^{2+} matérialisé par le Mg#. Plus la quantité de Ca sera importante, plus le Mg# apparait alors faible pour les péridotites (Figure 2.5 6). Les échantillons analysés proviennent de a) Lherzolites à spinelle (sp) de Kilbourne Hole (KLB), Mont Briançon (MTB), Barges (BAR), Borée (BOR), Salt Lake Crater (SLC), San Carlos (SNC), Dreiser Weiher (DSW), b) pyroxénites de Black Rock Summit (BRS), c) Péridotites à grenat (gr) de Letseng La Terae (LTS). Les mêmes symboles seront repris dans les figures suivantes.

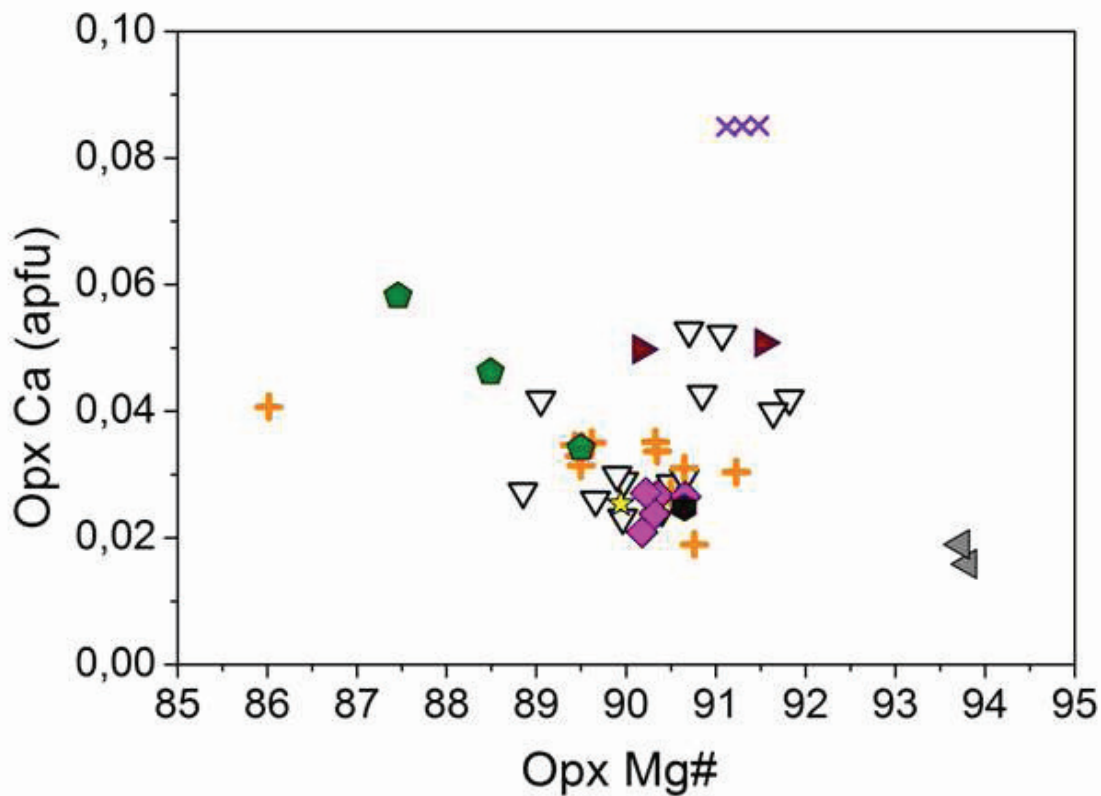


Figure 2.5 6: Composition des opx – Variation du Ca^{2+} suivant Mg#. Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) : Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) : croix orange, Barges (BAR) : carré rose, Borée (BOR) : hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) : étoile jaune, San Carlos (SNC) : pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) : triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) : croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) : triangle gris.

De plus, l'introduction de Ca dans la structure s'accompagne aussi généralement d'une augmentation de la teneur en Na^+ (Figure 2.5 7). La présence de ce cation en remplacement de Ca provoque également un déficit de charge et, pour compenser ce dernier, il est nécessaire d'introduire dans le site M1, des cations trivalents tels que Cr^{3+} et Al^{3+} (les principaux ions concernés pour nos péridotites, ainsi que le tétravalent Ti^{4+}).

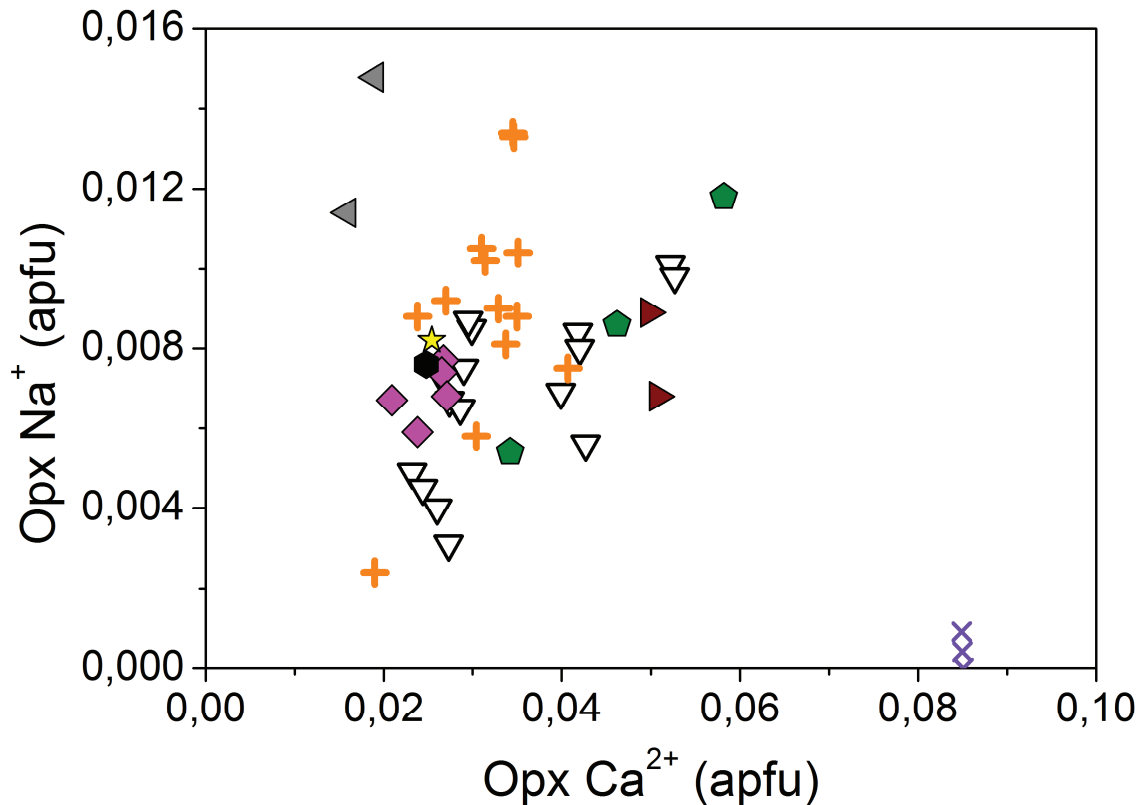


Figure 2.5 7: Composition des orthopyroxènes – Variation du Na^+ suivant Ca^{2+} . Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) : Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) : croix orange, Barges (BAR) : carré rose, Borée (BOR) : hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) : étoile jaune, San Carlos (SNC) : pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) : triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) : croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) : triangle gris.

Cependant les opx sélectionnés ont aussi des teneurs en Ti assez élevées. Cet élément peut aussi venir compenser le déficit de charge provoqué par le Na (Figure 2.5 8) mais de manière moindre.

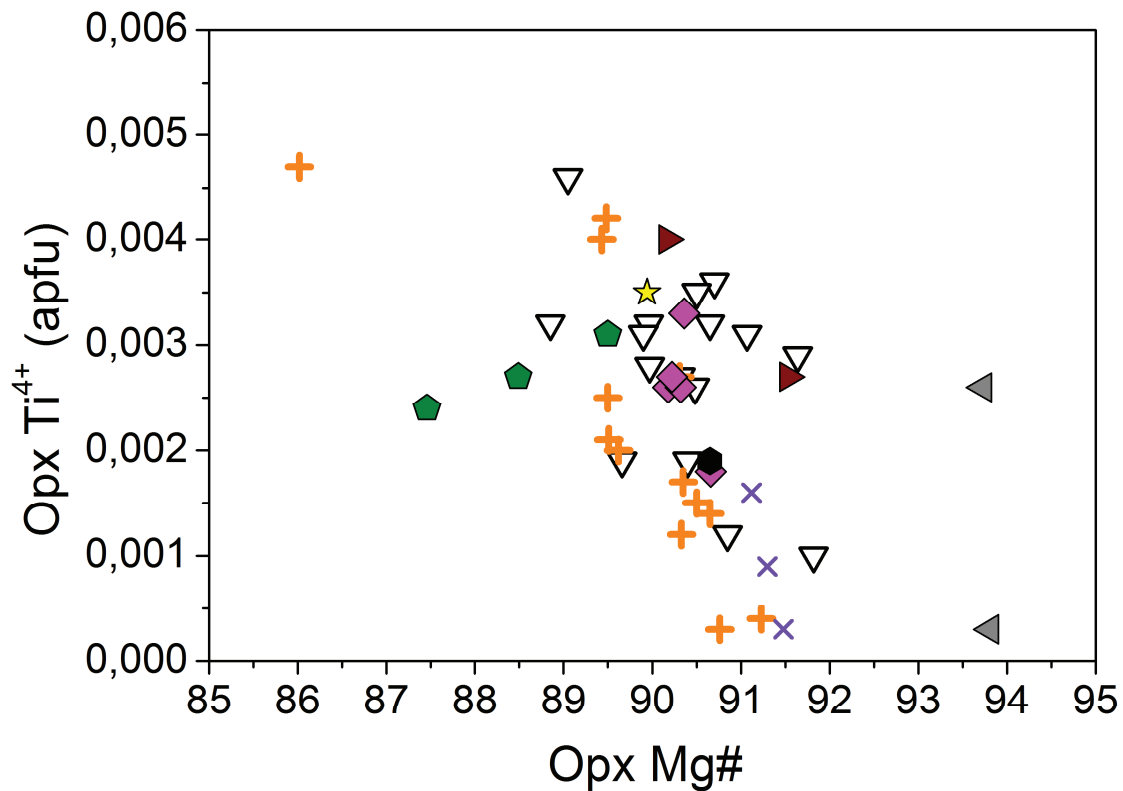


Figure 2.5 8: Composition des orthopyroxènes – Variation de Ti^{4+} selon $Mg\#$. Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) : Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) : croix orange, Barges (BAR) : carré rose, Borée (BOR) : hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) : étoile jaune, San Carlos (SNC) : pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) : triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) : croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) : triangle gris.

En fait, son anticorrélation avec $Mg\#$ traduit nettement son caractère incompatible. En effet, dans ces opx, le déficit de charge provoqué par le Na semble être compensé principalement par les teneurs Cr^{3+} et Al^{3+} (Figure 2.5 9).

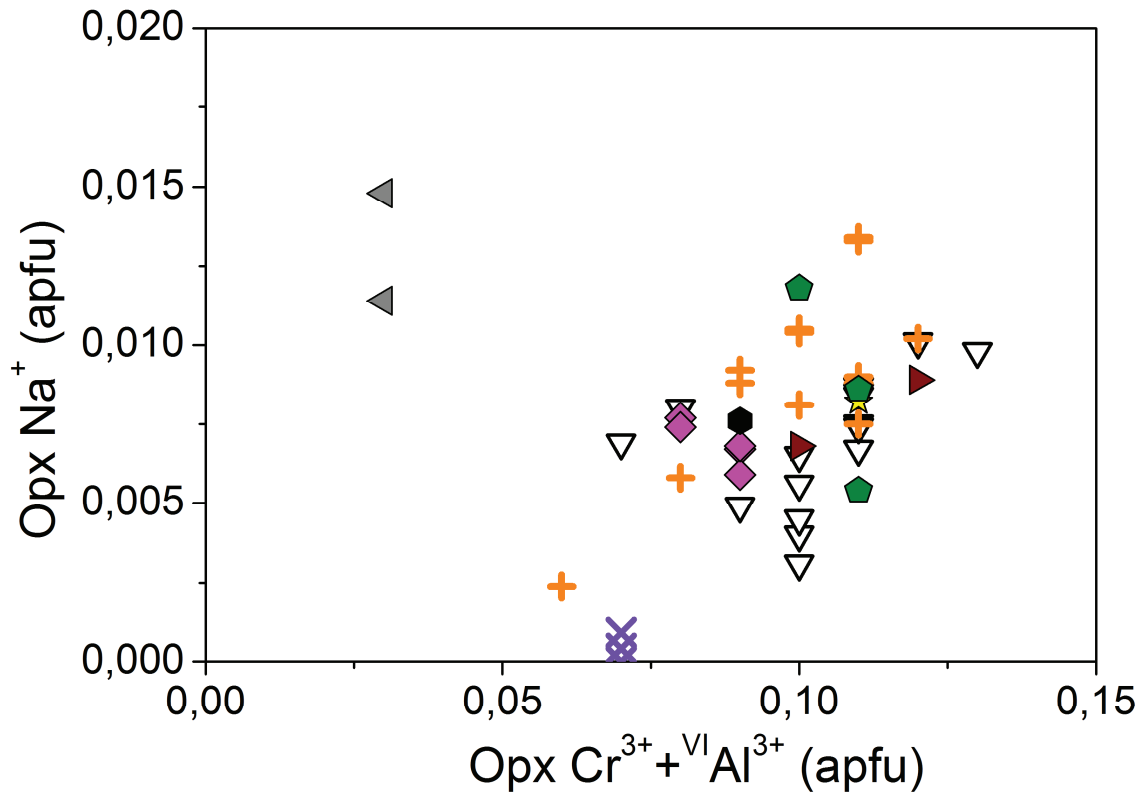


Figure 2.5 9: Composition des orthopyroxènes - Variation du Na^+ suivant la somme de $\text{Cr}^{3+} + \text{VI Al}^{3+}$. Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) : Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) : croix orange, Barges (BAR) : carré rose, Borée (BOR) : hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) : étoile jaune, San Carlos (SNC) : pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) : triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) : croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) : triangle gris.

On note également que l'introduction d' Al^{3+} en site octaédrique dans la structure compense parfaitement le déficit de charge lié à l'introduction d' Al^{3+} en site tétraédrique (IV Al) comme le montre la Figure 2.5 10 où la corrélation est parfaitement linéaire. Il est très important de noter ici qu'il s'agit à une teneur en VI Al totalement indépendante du Na^+ , celui-ci étant aussi compensé par du VI Al au travers d'un constituant de type Jadéite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$).

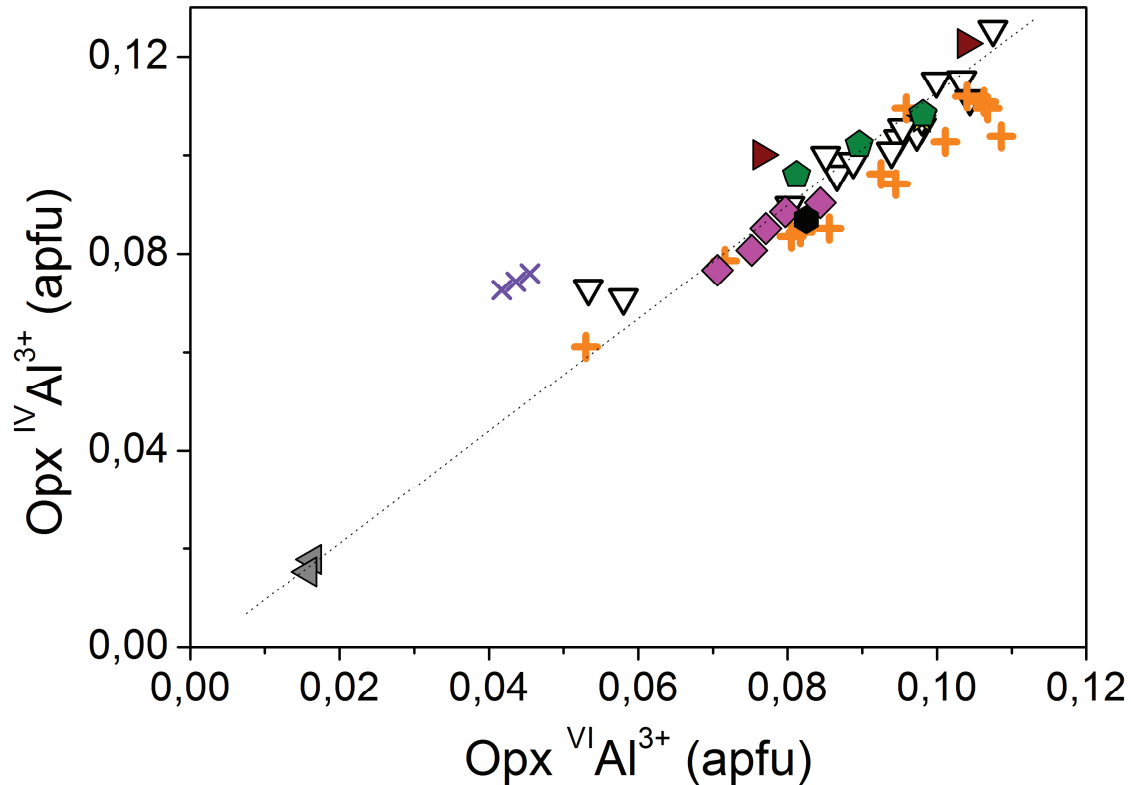


Figure 2.5 10: Composition des orthopyroxènes – Variation de $^{IV}Al^{3+}$ suivant $^{VI}Al^{3+}$. Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) : Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) : croix orange, Barges (BAR) : carré rose, Borée (BOR) : hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) : étoile jaune, San Carlos (SNC) : pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) : triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) : croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) : triangle gris.

Si l'on regarde de plus près les opx dans leur contexte géologique, les observations sont :

Mg#

L'ensemble des opx analysés ont des Mg# proches ou supérieurs à 90 avec des teneurs en CaO inférieures à 2 wt.%. En effet, les opx des lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole ont un Mg# compris entre 88.9 et 91.8 avec la plus petite valeur pour l'échantillon KLB8320 et la plus grande valeur pour KLB8303. Les valeurs de Mg# pour les opx de Mont Briançon sont comprises entre 86 et 91.2. Les opx des lherzolites de Barges ont des valeurs de Mg# de l'ordre de 90. Les opx de Borée ont un Mg# quasi similaire de ceux de Barges avec une valeur 90.6. Les opx des xénolites de San Carlos présentent quand à eux les Mg# les plus faibles et inférieurs à 90, les valeurs sont comprises entre 87.5 et 89.5.

Les opx de DSW et BRS ont des valeurs de Mg# plus élevés que pour les autres opx des lherzolites citées au-dessus. Les Mg# sont supérieures à 90. DSW8902 a une valeur de Mg# de 91.5 et les opx provenant de Black Rock Summit ont un Mg# de 91.1 et de 91.5. Enfin, les opx des péridotites à grenat de Letseng-la-Terae ont des valeurs de Mg# supérieures à 93 et sont très largement supérieures aux Mg# des opx des lherzolites à spinelle.

Les valeurs de Mg# dans les opx ne varient pas significativement entre les divers xénolites contrairement à celles des opx des péridotites remontées par des magmas kimberlitiques provenant des cratons (Bell *et al.*, 2004) où elles sont soit faibles (Mg# <88) dans le cas des mégacristsaux ou soit très élevées (Mg# >92).

Teneur en TiO₂ (Figure 2.5 11)

Les opx de Kilbourne Hole ont des concentrations en TiO₂ comprises entre 0.03 et 0.18 wt.%. La valeur la plus basse correspond à KLB8320 et la plus élevée à KLB8303. Les valeurs de TiO₂ pour les opx des lherzolites à spinelle de Mont Briançon varient significativement entre les échantillons et sont comprises entre 0.01 (MTB8310) et 0.18 wt.% (MTB8301). MBT8301 a une teneur anormalement faible de Mg#. Les opx de Barges ont des teneurs en TiO₂ similaires à celles de Kilbourne Hole. Elles sont élevées et sont comprises entre 0.07 et 0.13 wt.%. Borée a un opx avec une valeur de TiO₂ de 0.07 wt.%. L'opx de Salt Lake Crater a une teneur en TiO₂ forte avec une valeur de 0.14 wt.% tout comme l'échantillon provenant de Dreiser Weiher (DSW8904) 0.15 wt.%. Les teneurs en TiO₂ pour San Carlos sont comprises entre 0.09 et 0.12 wt.%. Les opx de Black rock Summit ont des valeurs de TiO₂ très faibles proche de la limite de détection (0.01 et 0.06 wt.%). Les opx de Letseng-la-Terae ont des teneurs faibles comprises entre 0.1 wt.% et 0.01 wt.%. Si nous comparons ces compositions à l'ensemble des données disponibles dans la littérature, les teneurs en TiO₂ des opx analysés lors de cette étude, coïncident aux compositions des opx des lherzolites à spinelle provenant d'environnements hors cratoniques ou cratoniques (Yang *et al.*, 2008; Bell *et al.*, 2004; Grant *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008; Bell *et al.*, 1995; Peslier *et al.*, 2002). L'ensemble corrèle négativement au Mg# pour des valeurs de Mg# inférieures à 91.5 excepté pour l'opx SLP-400 (Peslier *et al.*, 2002).

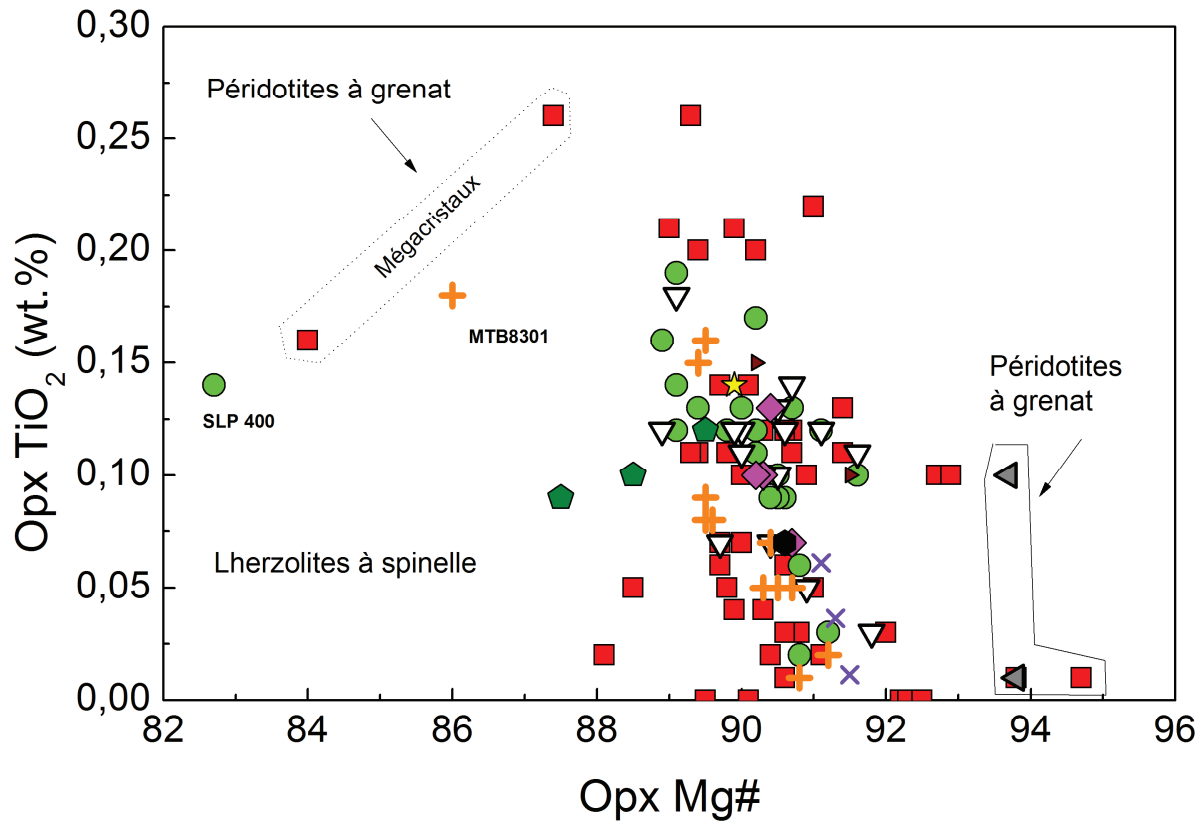


Figure 2.5 11: Teneur en TiO_2 dans les orthopyroxènes suivant Mg#. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris.

Teneur en SiO_2 (Figure 2.5 12)

Les concentrations en SiO_2 dans les opx de tous les xénolites varient entre 53.39 et 58.31 wt.% pour DSW8904 et LTS. La teneur en SiO_2 dans les opx de Kilbourne Hole est comprise entre 54.23 (KLB7701) et 56.07 wt% (KLB8316). Les opx de Mont Briançon ont des teneurs en SiO_2 variant entre 54.25 wt.% (MTB8301) et 56.82 wt.% (MTB8310). Les teneurs en SiO_2 pour les opx de Barges et Black Rock Summit sont légèrement plus élevées et homogènes,

entre 55.39 wt.% et 55.96 wt.% pour Barges, et 55.19 wt.% et 55.22 wt.% pour BRS. Les teneurs SiO_2 dans l'opx de Borée et d'Hawaii sont respectivement de 54.46 et 54.71 wt.% et proches de celles estimées pour San Carlos (entre 54.2 et 54.62 wt.%). Les opx des péridotites à grenat de Letseng la Terae ont des concentrations en SiO_2 très élevées et supérieures à 58 wt.% contrairement à celles estimées dans les opx des lherzolites à spinelle. Une corrélation positive existe entre les teneurs en SiO_2 et Mg\# pour toutes les lherzolites à spinelle provenant soit d'environnements hors cratoniques ou cratoniques excepté pour l'opx SLP-400 (Peslier *et al.*, 2002), tout comme celle se dessinant pour les péridotites à grenat.

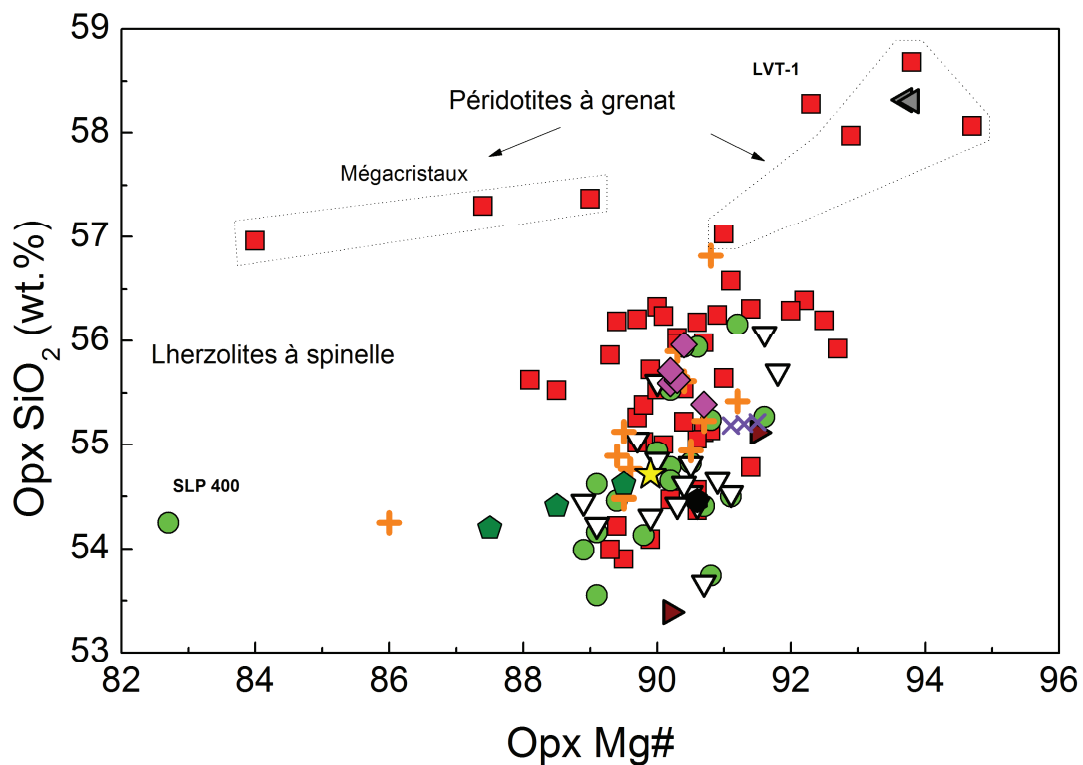


Figure 2.5 12: Teneur en SiO_2 dans les orthopyroxènes suivant Mg\# . Péridotites 'cratons' caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites 'hors cratons' caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris.

Teneur en Al₂O₃ (Figure 2.5 13)

Les opx ont une composition très riche en aluminium qui varie très peu entre les échantillons. Les opx de tous les xénolites étudiés ont des teneurs en Al₂O₃ comprises entre 0.85 et 5.68 wt.% avec une majorité des échantillons ayant des opx dont les teneurs en Al₂O₃ sont inférieures à 4 wt.%. Les plus faibles teneurs proviennent des échantillons LTS (0.8 wt.%) et la valeur la plus élevée de Kilbourne Hole (KLB8312, 5.68 wt.%). La teneur en Al₂O₃ pour les xénolites de Kilbourne est comprise entre 3.09 wt.% (KLB8316) et 5.68 wt.% (KLB8312). Les opx des Mont Briançon et de Barges ont des concentrations en Al₂O₃ comprises entre 2.8 wt.% (MTB8310) et 5.28 wt.% (MTB8302) et entre 3.59 wt.% et 4.31 wt.%. Borée a un opx avec une teneur en Al₂O₃ de 4.12 wt.%, Hawaii de 5.02 wt.%. Les opx de San Carlos ont des valeurs en Al₂O₃ comprises entre 4.26 et 5.15 wt.%. Les teneurs en Al₂O₃ pour DSW8902 et DSW8904 est de 4.34 wt.% et 5.53 wt.%. Les opx de Black Rock Summit ont des teneurs en Al₂O₃ plus faibles < 3wt.% (2.80 et 2.97 wt.%) du même ordre de grandeur des opx de Simcoe (Peslier *et al.*, 2002). Les péridotites à grenat de Letseng la Terae ont des concentrations en Al₂O₃ très faible de l'ordre de 0.7-0.8 wt.% proches de celles estimées par Grant *et al.* (2007). Il existe une corrélation négative entre les teneurs en Al₂O₃ et les valeurs de Mg# des xénolites 'hors cratons' ou 'craton'. Aucune relation n'est observée en revanche pour les péridotites à grenat.

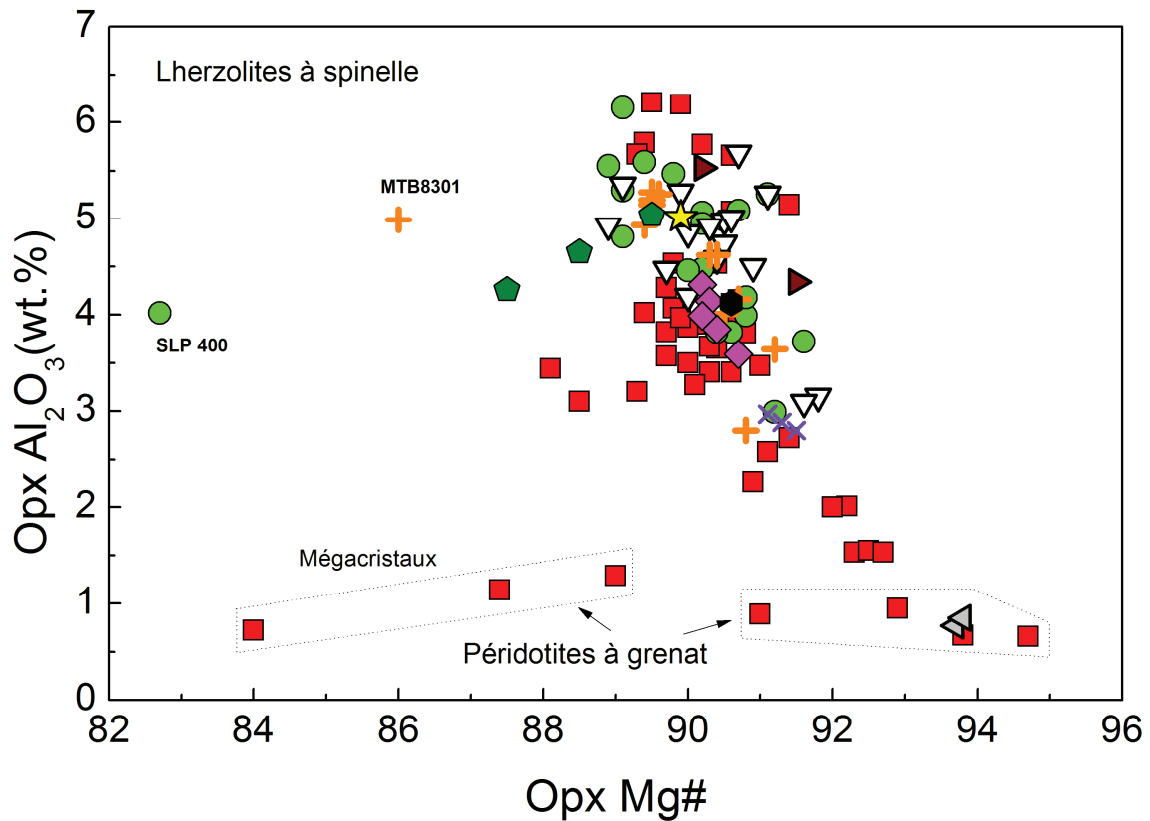


Figure 2.5 13: Teneur en Al_2O_3 dans les orthopyroxènes suivant Mg#. Périidotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Périidotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Périidotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris.

Teneur en Cr_2O_3 (Figure 2.5 14)

La teneur en Cr_2O_3 des opx pour tous les xénolites varie entre 0.16 (MTB8313) et 1.12 (BRS) wt.%. Les opx de Kilbourne Hole ont des teneurs en Cr_2O_3 comprises entre 0.23 (KLB8314) et 0.76 wt.% (KLB8316) avec une majorité < à 0.5 wt.%. Pour les opx des xénolites à gros grains de KLB, nous enregistrons des teneurs en Cr_2O_3 et Mg# très élevées par rapport aux opx de KLB provenant des xénolites à grains fins. La concentration en Cr_2O_3 pour les opx de

Mont Briançon est relativement basses < 0.5 wt.%, avec la valeur la plus faible pour MTB8313 0.16 wt.% et la plus élevée pour MTB8307 0.47 wt.%. Les teneurs en Cr_2O_3 pour Barges sont comprises entre 0.24 wt.% et 0.36 wt.%. Borée a une teneur en Cr_2O_3 en opx de 0.3 wt.%, Hawaii de 0.41 wt.%. Les concentrations en Cr_2O_3 dans les opx de San Carlos sont comprises entre 0.38 et 0.78 wt.% DSW a des teneurs élevées comprises entre à 0.72-0.92 wt.%. Les opx de BRS présentent les teneurs en Cr_2O_3 les plus élevées avec 1.07-1.12 wt.%. Les opx des péridotites à grenat de LTS ont des concentrations en Cr_2O_3 très faible de l'ordre de 0.4 wt.%. Aucune corrélation n'est mise en évidence entre les teneurs en Cr_2O_3 et les Mg# des xénolites pour l'ensemble des données. Cependant, pour KLB ou MTB, il semblerait que les échantillons ayant une teneur en Cr_2O_3 élevée, ont également un Mg# élevé. Cette corrélation positive linéaire est par contre visible pour les péridotites à grenat.

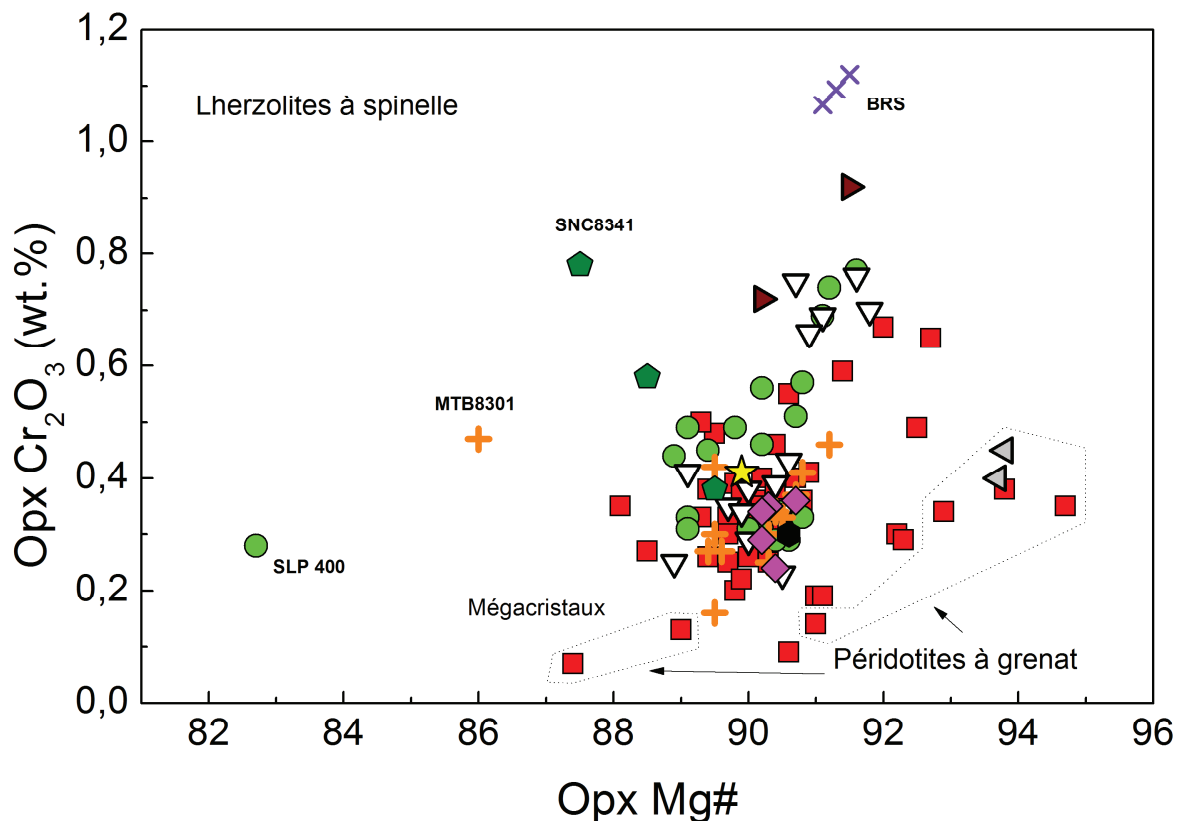


Figure 2.5 14: Teneur en Cr_2O_3 dans les orthopyroxènes suivant Mg#. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge sur l’ensemble de nos figures : Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose,

Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris.

Teneur en Na₂O (Figure 2.5 15)

Excepté pour les opx de BRS où la teneur en Na₂O n'est pas ou très peu détectée par la microsonde, les autres xénolites ont des opx dont la teneur en Na₂O est comprise entre 0.05 et 0.22 wt.% avec la valeur la plus faible attribuée à KLB8320 et la plus forte à LTS. La teneur en Na₂O dans les opx de Kilbourne Hole varie entre 0.05 et 0.15 wt.% pour KLB8320 et KLB8312 respectivement. Les opx de Mont Briançon ont des teneurs globalement plus élevées et relativement homogènes entre les différents grains, ces teneurs sont comprises entre 0.04 wt.% (MTB8310) et 0.2 wt.% (MTB8313). Pour Barges, les teneurs en Na₂O sont comprises entre 0.09 et 0.12 wt.%. Les opx de Borée et de Hawaii ont des valeurs de 0.11 wt.% et 0.12 wt.%. Les teneurs en Na₂O pour les opx de San Carlos sont comprises entre 0.08 et 0.17 wt.%. DSW8902 et DSW8904 ont des concentrations en Na₂O de l'ordre de 0.1 wt.% (0.1 et 0.13 wt.%). Les péridotites à grenat de LTS présentent les plus fortes teneurs en Na₂O avec des valeurs comprises entre 0.17 et 0.22 wt.%. Il n'existe pas de corrélation nette entre les teneurs en Na₂O et Mg# des xénolites provenant de contexte de type hors craton ou craton.

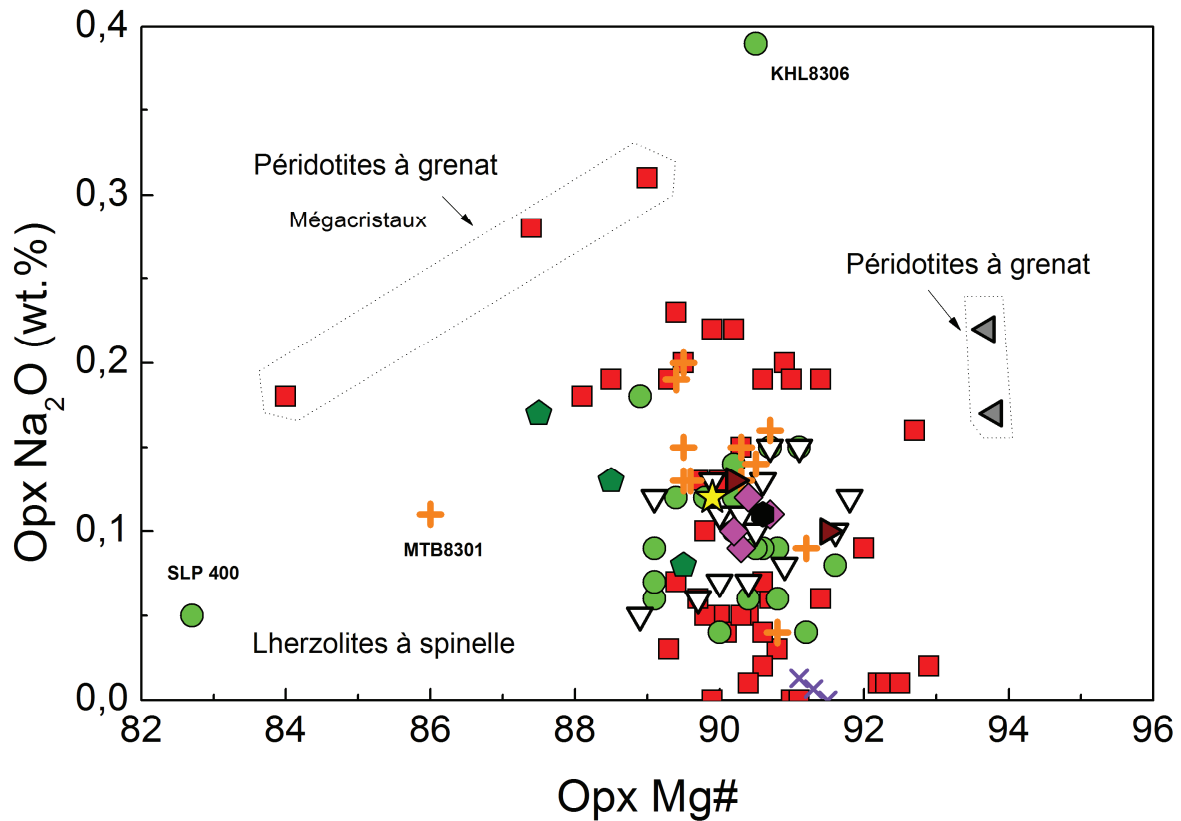


Figure 2.5 15: Teneur en Na_2O dans les orthopyroxènes suivant $\text{Mg}\#$. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge sur l’ensemble de nos figures : Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris.

Teneur en FeO

Les opx de tous les xénolites enregistrent de fortes teneurs en FeO, avec des valeurs comprises entre 4.21 et 8.75 wt.%. La valeur la plus basse provient de LTS et la plus élevée de MTB8301. La teneur en FeO dans les opx de Kilbourne varie entre 5.23 wt.% (KLB8303) et 7.24 wt.% (KLB8320). Les opx de Mont Briançon présentent des teneurs similaires avec

des valeurs comprises entre 5.93 wt.% (MTB8309) et 8.75 wt.% (MTB8301). Barges a des opx dont la concentration est supérieure à 6 wt.% (6.03-6.37 wt.%). Les opx de Borée et de Hawaii ont des teneurs de 5.99 wt.% et 6.42 wt.%. Les teneurs en FeO dans les opx de San Carlos sont relativement plus élevées et dépassent les 7 wt.% (avec la valeur la plus faible de l'ordre de 6.66 wt.% et la plus haute de 7.72 wt.%). Les opx de DSW8902 et DSW8904 ont des teneurs en FeO de 5.38 wt.% et 6.22 wt.%. BRS a des opx dont la teneur en FeO n'excède pas les 6 wt.% (5.39-5.61 wt.%). Les opx des péridotites à grenat de LTS présentent les plus faibles concentrations en FeO avec 4.2 wt.%.

Les clinopyroxènes

La proportion en cpx peut varier significativement au sein d'une même série ou entre les xénolites choisis.

Contrairement aux opx, les sites octaédriques M1 et M2 des cpx ont une différence très marquée en terme de morphologie. La taille du site M2 va favoriser l'introduction de gros cations tels que Ca^{2+} et Na^+ . La composition des cpx va donc dépendre non seulement du partage Fe^{2+} et Mg^{2+} entre ces deux sites, mais également d'autres cations présents dans ces sites.

Une forte teneur en Na^+ dans le site M2 entraîne automatiquement une diminution de la teneur en Ca^{2+} ainsi qu'une diminution de la teneur en Mg^{2+} ce qui implique une baisse du Mg# (Figure 2.5 16).

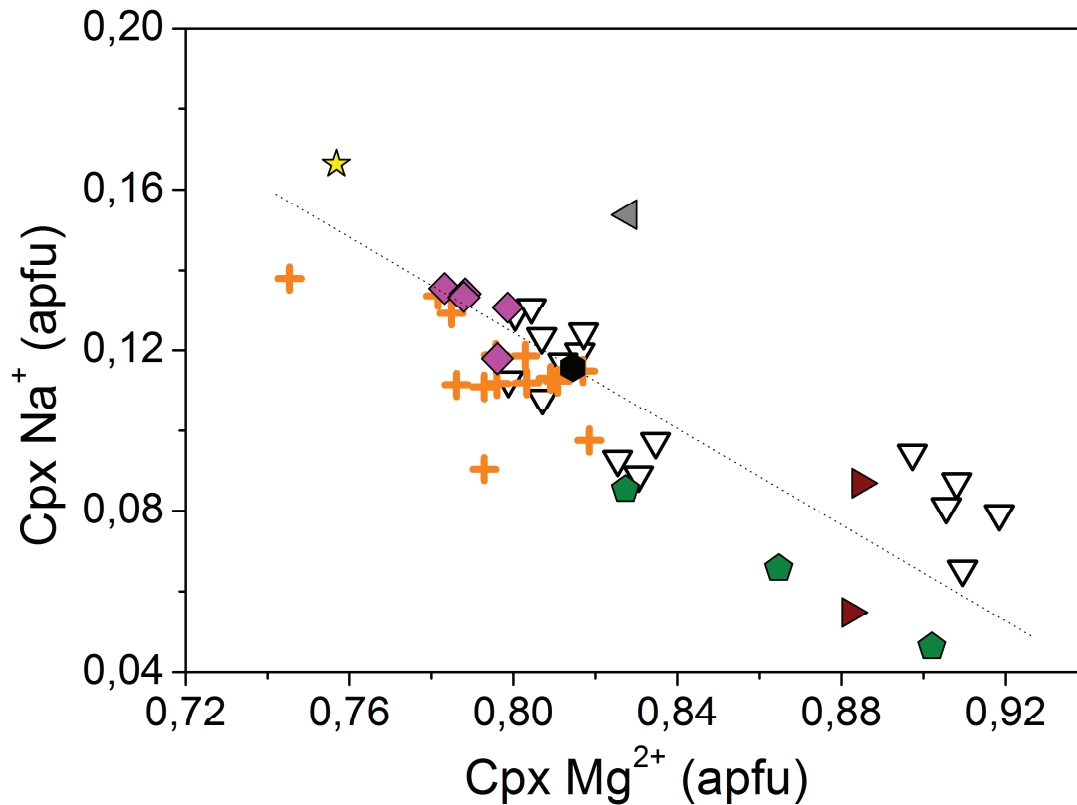


Figure 2.5 16: Composition des clinopyroxènes – Variation du Na⁺ suivant Mg#. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron.

Le partage Fe²⁺ et Mg²⁺ est donc conditionné par ces entrées de Ca²⁺ et Na⁺ dans le site M2. Dans le site M1, le partage Fe²⁺ et Mg²⁺ est aussi contrôlé par l'introduction de cations de plus petites tailles à cause de la morphologie du site. Ce sont essentiellement des éléments trivalents tels que le Cr³⁺; Al³⁺. Le Ti⁴⁺ peut jouer un rôle mais secondaire. On note que la teneur en Cr³⁺ et ^{VI}Al³⁺ dans le site M1 est essentiellement contrôlée par la quantité de Na⁺ incorporée en site M2 pour des teneurs en Ti⁴⁺ à peu près similaires (Figure 2.5 17).

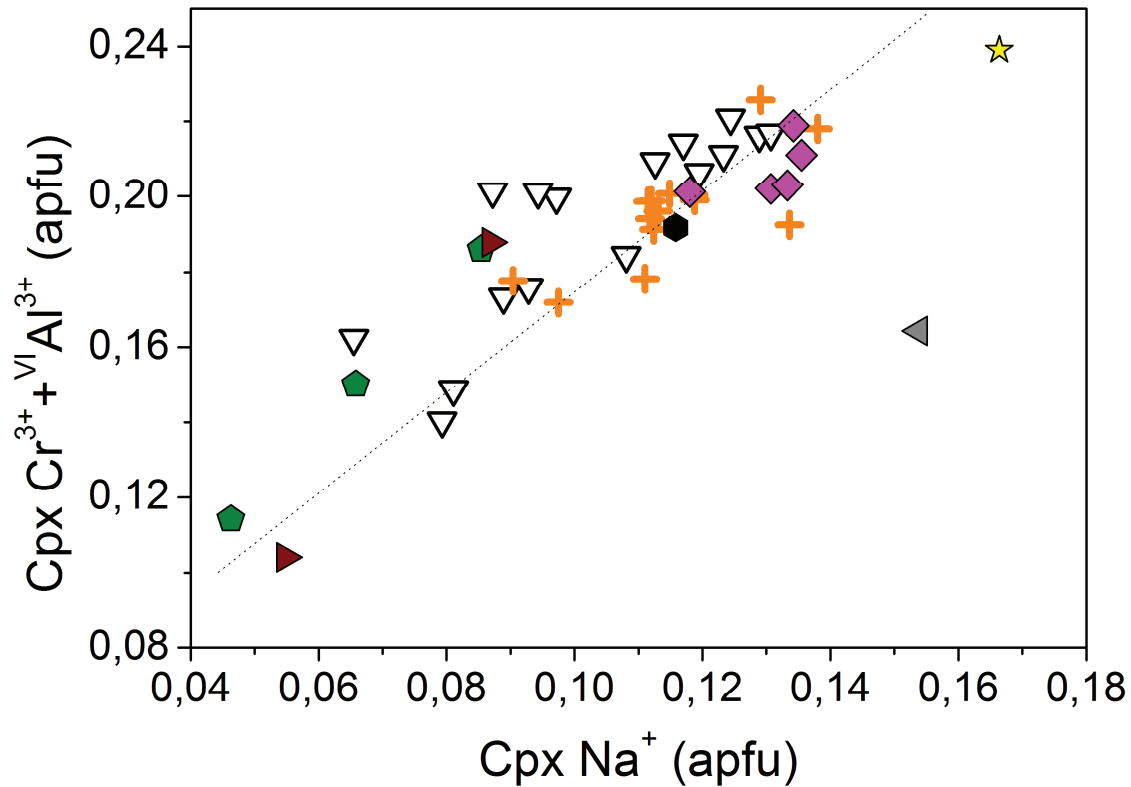


Figure 2.5 17: Composition des clinopyroxènes. Variation du $\text{Cr}^{3+} + \text{VI Al}^{3+}$ suivant Na^+ . Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron.

On remarque également que l' Al^{3+} incorporée en site tétraédrique joue également un rôle important sur la teneur en Cr^{3+} et VI Al^{3+} en site M1 pour l'ensemble de nos cpx (Figure 2.5 18).

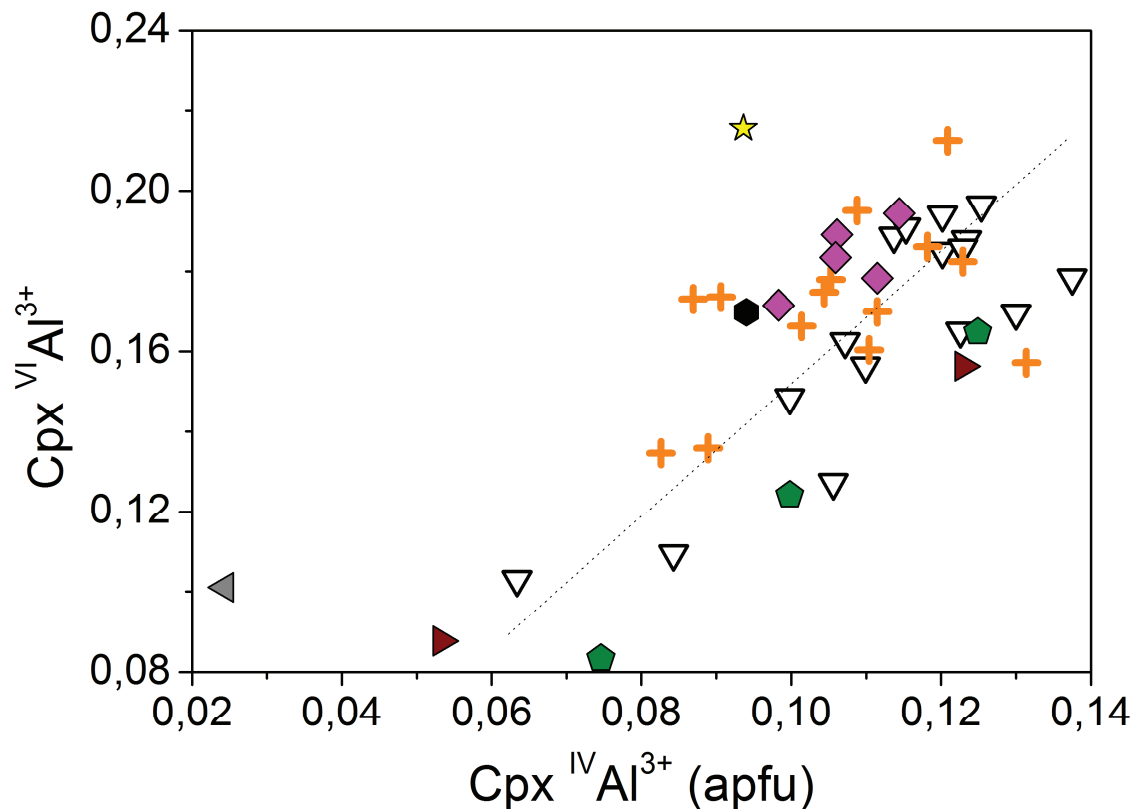


Figure 2.5 18: Composition des clinopyroxènes. Variation de $^{VI}Al^{3+}$ suivant $^{IV}Al^{3+}$. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron.

Tout comme pour les opx, les compensations de déficit de charge conditionnent les teneurs des éléments trivalents dans les cpx. Mais le milieu dans lequel ont évolué les cpx conditionne fortement notre teneur en Al^{3+} et en Cr^{3+} dans le site M1. Les échantillons les plus profonds (>50 km) sont plus riches en Cr^{3+} que ceux de plus faible profondeur, inversement enrichis en Al^{3+} .

Si l'on regarde de plus près les cpx dans leur contexte géologique, les observations sont :

Mg#

Les cpx des péridotites ont une composition proche du pôle diopside avec un Mg# supérieur à 86 et une teneur en CaO supérieure à 18 wt.%.

Les cpx de tous les xénolites ont des valeurs assez élevées de Mg# qui ne varient pas significativement entre les échantillons. Ces valeurs sont comprises entre 85.6 et 92.9. La plus faible valeur est obtenue pour un cpx d'une lherzolite à spinelle de Mont Briançon (MTB8301) tandis que la plus forte valeur est attribuée à un cpx d'une péridotite à grenat de LTS. Les teneurs en Mg# pour les cpx de Kilbourne Hole varient entre 87.6 (KLB7701) et 91.8 (KLB8303). Les opx de Mont Briançon ont des valeurs de Mg# à peu près similaires avec des valeurs comprises entre 85.6 (MTB8301) et 91.4 (MTB8307). Les opx des différents xénolites de Barges ont des teneurs assez similaires entre eux en Mg# de l'ordre de 89.1-90.9. Les teneurs en Mg# dans les opx de Borée et Hawaii sont de 89.6 et 89.2. Les opx de San Carlos ont des valeurs de Mg# comprises entre 89.4 et 91.4. DSW8902 a un Mg# de 91.9. L'opx provenant d'une péridotite à grenat (LTS) a la plus forte valeur en Mg# et est de 92.9. Les valeurs de Mg# des cpx des xénolites de contexte hors craton et craton sont similaires contrairement à celles des cpx des enclaves des péridotites à grenat où les valeurs sont plus basses pour les mégascritaux ($Mg\# < 87$) ou plus fortes ($Mg\# > 92$).

Teneur en SiO₂ (Figure 2.5 19)

Les teneurs en SiO₂ pour tous les xénolites sont comprises entre 49.95 wt.% et 53.92 wt.% avec la valeur la plus faible pour l'opx de MTB et avec la valeur la plus élevée pour l'opx de LTS. Les opx de Kilbourne Hole ont des concentrations en SiO₂ assez variées, comprises entre 50.89 wt.% (KLB8314) et 53.14 wt.% (KLB8303). La concentration en SiO₂ pour les opx de MTB est légèrement homogène avec des teneurs comprises entre 51.19 (MTB8309) et 52.52 wt.% (MTB8307) hormis un échantillon dont la teneur est extrêmement faible (MTB 49.95 wt.%). Barges présente des teneurs assez similaires, la teneur en SiO₂ varie peu entre les échantillons (entre 51.71 et 52.43 wt.%). Les opx de San Carlos présentent également des teneurs similaires (entre 51.4 et 52.66 wt.%). La teneur la plus élevée en SiO₂ dans les opx des lherzolites à spinelle est attribuée à DSW8902 avec une valeur de 53.58 wt.%. Les opx des péridotites à grenat (LTS) ont la plus forte valeur de teneur en SiO₂ avec 53.92 wt.%. Une corrélation positive existe entre les teneurs en SiO₂ et Mg# des cpx des lherzolites à spinelle provenant des environnements hors craton ou craton.

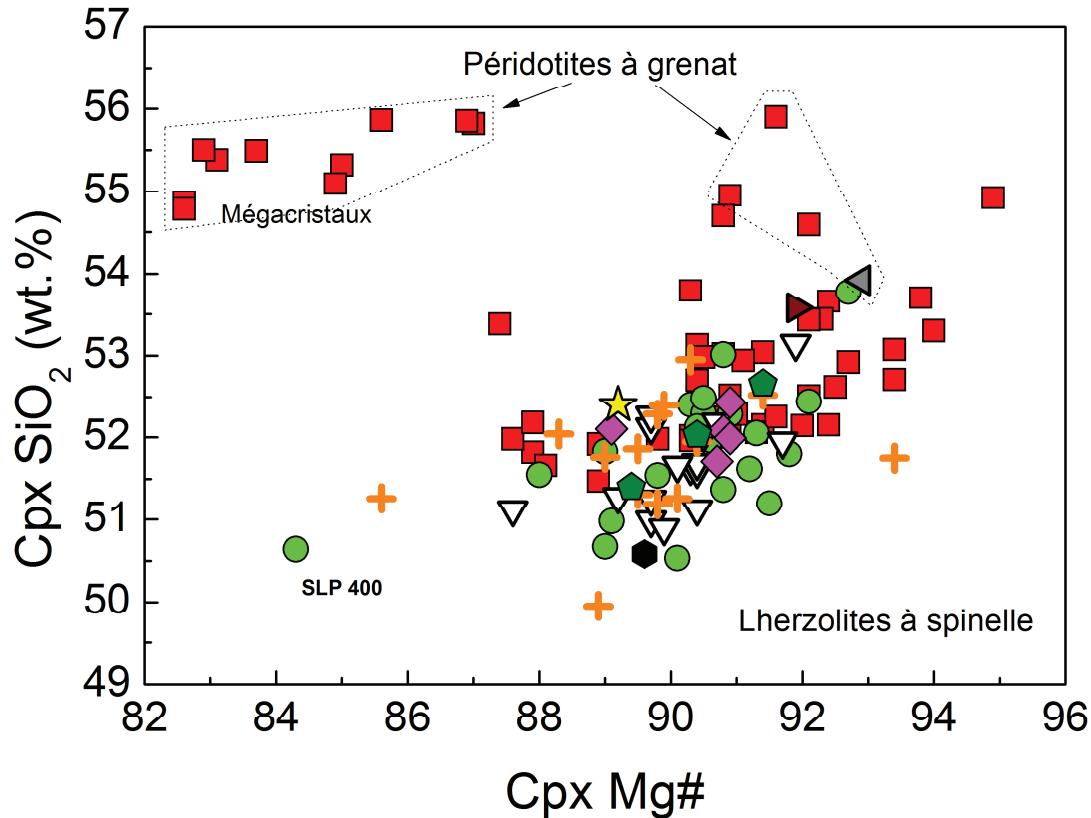


Figure 2.5 19: Teneur en SiO₂ dans les clinopyroxènes suivant Mg#. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris.

Teneur en TiO₂ (Figure 2.5 20)

La concentration en TiO₂ dans les cpx des xénolites analysés varie entre 0.04 (KLB8303) et 0.84 wt.% (MBR8301). Les cpx de Kilbourne Hole ont des teneurs en TiO₂ comprises entre 0.04 (KLB8303) et 0.64 (KLB7701) wt.% et ceux de Mont Briançon ont des teneurs comprises entre 0.16 (MBR8305) et 0.84 (MBR8301) wt.%. Les concentrations en TiO₂ dans les cpx de Barges sont supérieures à > 0.5wt.% (entre 0.5 et 0.66 wt.%). Borée montre un cpx avec une teneur en TiO₂ de 0.32 wt.%. La teneur en TiO₂ mesurée dans le cpx d’Hawaii est de

0.41 wt.%. Les cpx de San Carlos ont des teneurs en TiO_2 comprises entre 0.13 et 0.48 wt.%. DSW8902 a un cpx avec une concentration assez faible en TiO_2 dont la valeur est de 0.07 wt.%. Enfin les cpx des péridotites à grenat ont une concentration en TiO_2 de 0.26 wt.%. Il existe une corrélation négative entre les teneurs en TiO_2 et Mg # des cpx des xénolites hors craton et craton.

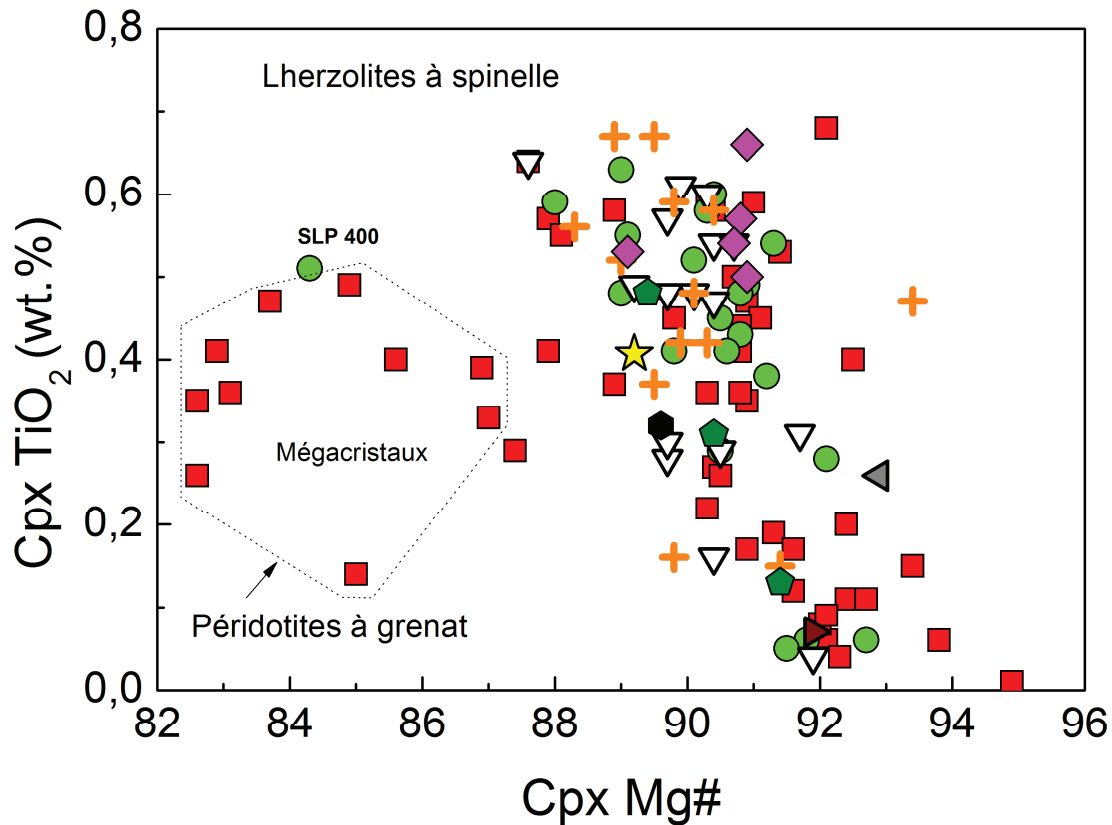


Figure 2.5 20: Teneur en TiO_2 dans les clinopyroxènes suivant Mg#. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris.

Teneur en Al_2O_3 (Figure 2.5 21)

La teneur en Al_2O_3 dans les cpx de tous les xénolites est similaire à celle de la grande majorité des cpx des basaltes alcalins intraplaques (Yang *et al.*, 2008; Grant *et al.*, 2007). Les valeurs sont comprises entre 2.95 et 7.94 wt.%. La majorité des cpx ont des teneurs en Al_2O_3 supérieures à 5 wt.%. Aucune variation significative n'est observée entre les cristaux de cpx. La valeur la plus faible est représentée par les cpx des péridotites à grenat de LTS. La valeur la plus forte est représentée par MBR8303. Les cpx de Kilbourne Hole ont des teneurs en Al_2O_3 comprises entre 3.89 et 7.38 wt.%, assez élevées et supérieures à 5 wt.% excepté pour 2 échantillons (KLB8303, KLB8316). Les cpx de Mont Briançon ont des concentrations en Al_2O_3 assez élevées et quasi similaires à celles de Kilbourne, les valeurs sont comprises entre 5.11 wt.% et 7.94 wt.%. Les cpx de Barges ont des teneurs en Al_2O_3 comprises entre 6.33 wt.% et 7.21 wt.%. Borée a un cpx dont la teneur en Al_2O_3 est de 5.94 wt.%. La concentration en Al_2O_3 est de 7.33 wt.% pour Hawaii. Les cpx de San Carlos ont des teneurs en Al_2O_3 comprises entre 3.67 et 6.83 wt.%. Les plus faibles teneurs sont attribuées aux cpx provenant de DSW avec 3.30 wt.% et les cpx des péridotites à grenat de LTS avec 2.95 wt.% .

Ces cpx montrent une bonne corrélation négative entre les teneurs en Al_2O_3 et Mg# avec l'ensemble des cpx des contextes 'hors craton' et 'craton'. Aucune corrélation n'est observée de plus dans les péridotites à grenat.

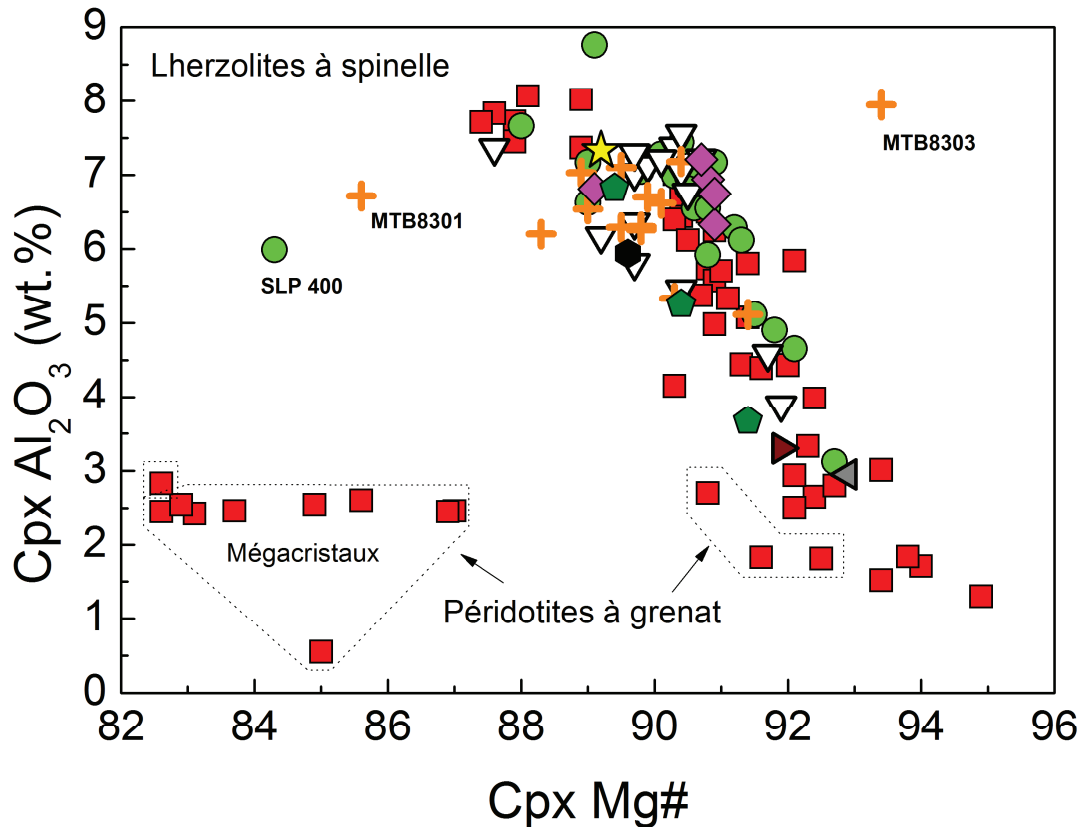


Figure 2.5 21: Teneur en Al_2O_3 dans les clinopyroxènes suivant Mg#. Périidotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Périidotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Périidotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris.

Teneur en Cr_2O_3 (Figure 2.5 22)

Les teneurs en Cr_2O_3 dans tous les cpx des xénolites varient entre 0.47 et 2.21 wt.%. La valeur la plus basse est attribuée à MBR8303 tandis que la valeur la plus forte est attribuée à LTS. Les cpx de Kilbourne Hole ont des teneurs en Cr_2O_3 comprises entre 0.68 (KLB8301) et 1.39 wt.% (KLB8316). Les cpx de Mont Briançon ont des teneurs relativement proches de celles mesurées dans les cpx de Kilbourne Hole avec des valeurs comprises entre 0.47 (MBR8303)

et 1.31 wt.% (MBR8307). Les cpx de Barges ont des concentrations en Cr_2O_3 comprises entre 0.68 et 1.07 wt.%. Les teneurs en Cr_2O_3 sont de 0.74 wt.% pour Borée, 0.83 wt.% pour Hawaii et 0.57 wt.% pour DSW8902. Les cpx de San Carlos ont des teneurs comprises entre 0.74 et 0.9 wt.%. Aucune corrélation n'est mise en évidence entre la teneur en Cr_2O_3 et Mg#.

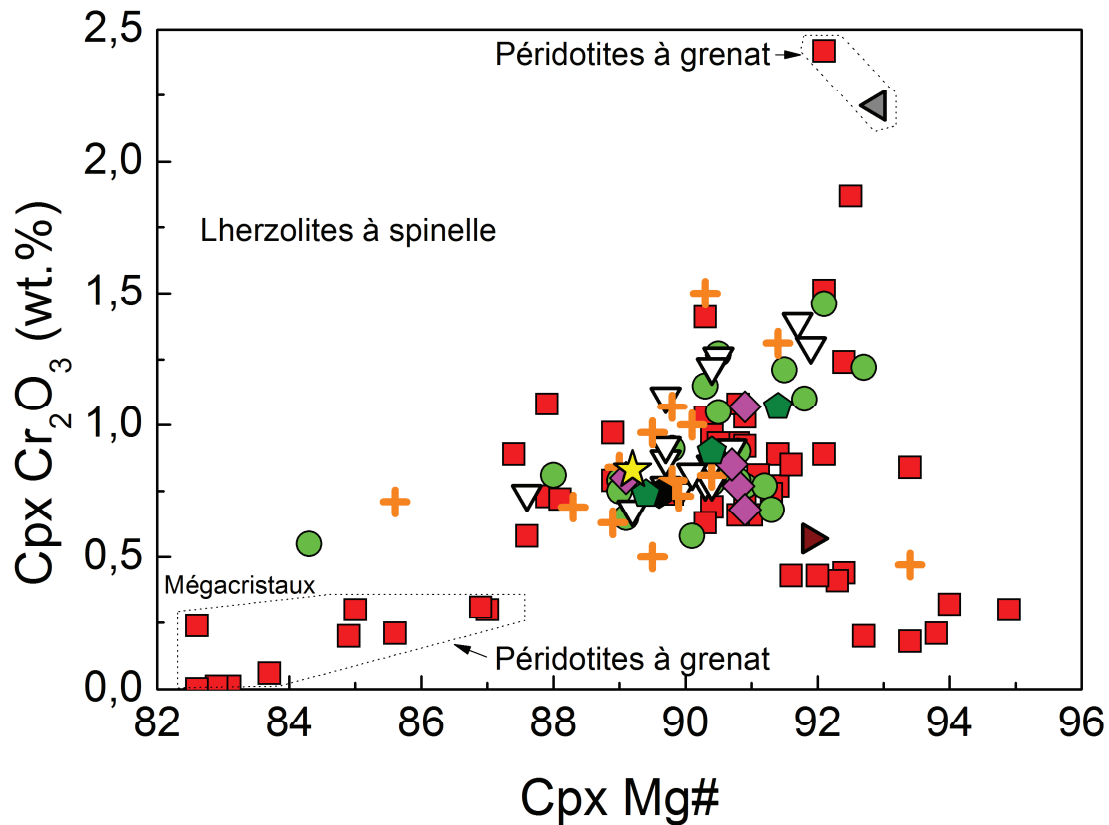


Figure 2.5 22: Teneur en Cr_2O_3 dans les clinopyroxènes suivant Mg#. Péridotites 'cratons' caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites 'hors cratons' caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris.

Teneur en FeO

Les cpx de Kilbourne Hole ont une teneur en FeO comprise entre 2.73 (KLB8321) et 3.87 (KLB7701) wt.%. La teneur en FeO des cpx de Mont Briançon est comprise entre 1.88 wt.% (MBR8303) et 4.38 wt.% (MBR8301). Barges a des cpx dont la teneur en FeO est comprise entre 2.61 (BAR8301) et 3.21 (BAR8307) wt.%. Les teneurs en FeO sont de 3.31 wt.% pour Borée, 3.06 wt.% pour Hawaii, 2.57 wt.% pour DSW8902 et 2.1 wt.% pour LTS. Les cpx de San Carlos ont des teneurs en FeO proches de 3 wt.% (entre 2.78-3.27 wt.%).

Teneur en CaO (Figure 2.5 23)

La teneur en CaO dans les cpx pour tous les xénolites analysés est comprise entre 18.08 (KLB8309) et 22.78 wt.% (DSW8902). Les cpx de Kilbourne Hole ont des teneurs en CaO assez variées, comprises entre 18.08 wt.% (KLB8309) et 21.09 wt.% (KLB8304). La teneur en CaO dans les cpx de Mont Briançon est plus homogène suivant les xénolites, les valeurs sont comprises entre 19.93 (MBR8301) et 21.79 wt.% (MBR8310). Barges a des teneurs en CaO assez similaires à celles de Mont Briançon avec des teneurs comprises entre 19.78 et 20.46 wt.%. Les teneurs en CaO sont de 19.13 wt.% pour Borée, 19.07 wt.% pour Hawaii et 20.2 5wt.% pour LTS. Les cpx de San Carlos ont des teneurs en CaO un peu plus élevées contrairement aux autres lherzolites à spinelle avec des valeurs comprises entre 20.35 et 21.58 wt.%. Il existe une corrélation positive entre la teneur en CaO et le Mg # des cpx pour les lherzolites à spinelle des contextes 'hors cratoniques' et cratoniques.

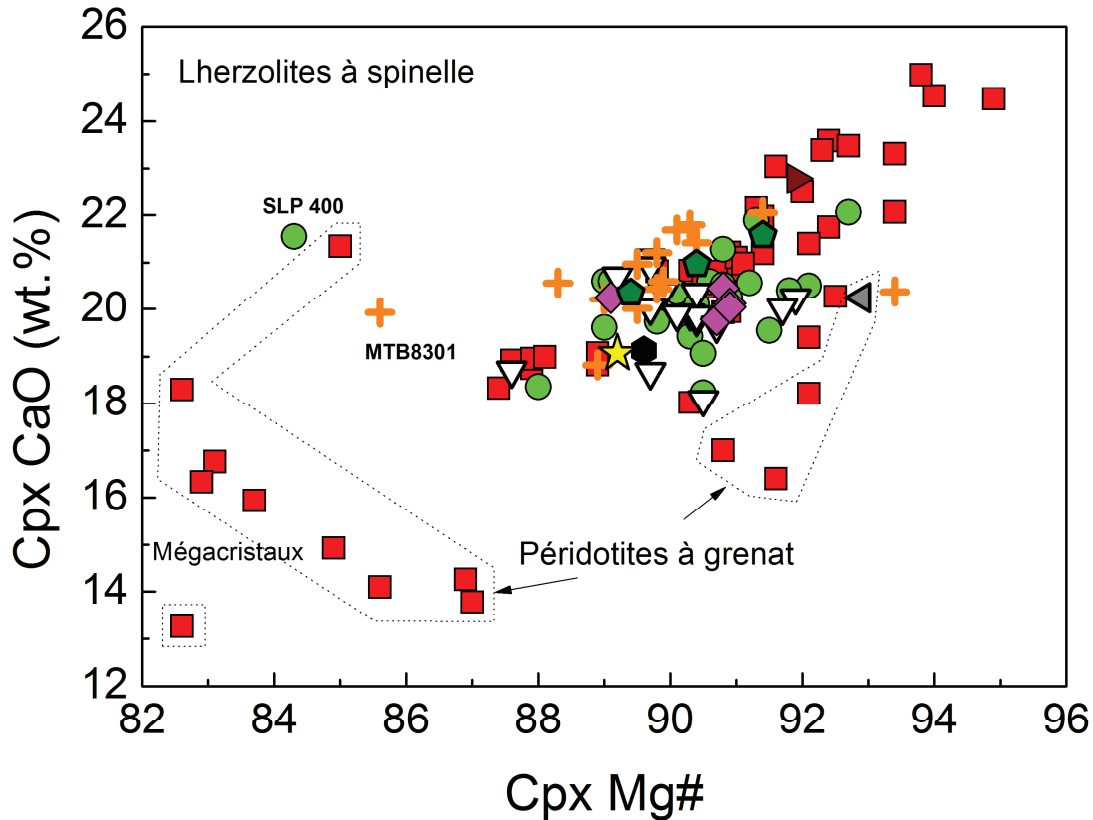


Figure 2.5 23: Teneur en CaO dans les clinopyroxènes suivant Mg#. Péridotites ‘cratons’ caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites ‘hors cratons’ caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris.

Teneur en Na₂O (Figure 2.5 24)

Les teneurs en Na₂O sont plutôt élevées dans les cpx étudiés et varient entre 0.65 et 2.4 wt.%. La valeur la plus basse est attribuée à l'échantillon provenant de San Carlos, tandis que la valeur la plus élevée est associée au cpx de Hawaii. Les cpx de Kilbourne Hole ont des teneurs en Na₂O assez variées, les valeurs sont comprises entre 0.93 (KLB8313) et 1.87 wt.% (KLB8321). La teneur en Na₂O diminue systématiquement avec l'augmentation de la teneur

en CaO donnant deux pentes différentes correspondant à une différence de tailles de grains significatives des xénolites. Il existe aussi une très bonne corrélation des valeurs Na₂O et les valeurs de TiO₂. Mont Briançon a des cpx dont la teneur en Na₂O est comprise entre 1.28 (MBR8301) et 1.98 wt.% (MBR8304). Les cpx de Barges ont quant à eux des concentrations en Na₂O comprises entre 1.69 wt.% et 1.94 wt.%. Les teneurs en Na₂O sont de 1.59 wt.% pour Borée, 0.78 wt.% pour DSW8902 et 2.2 wt.% pour LTS. Les cpx de San Carlos ont des teneurs en Na₂O comprises entre 0.65 wt.% et 1.22 wt.%. Une corrélation négative peut être observée entre la teneur en Na₂O et Mg # pour les cpx des xénolites des environnements cratoniques et hors cratoniques.

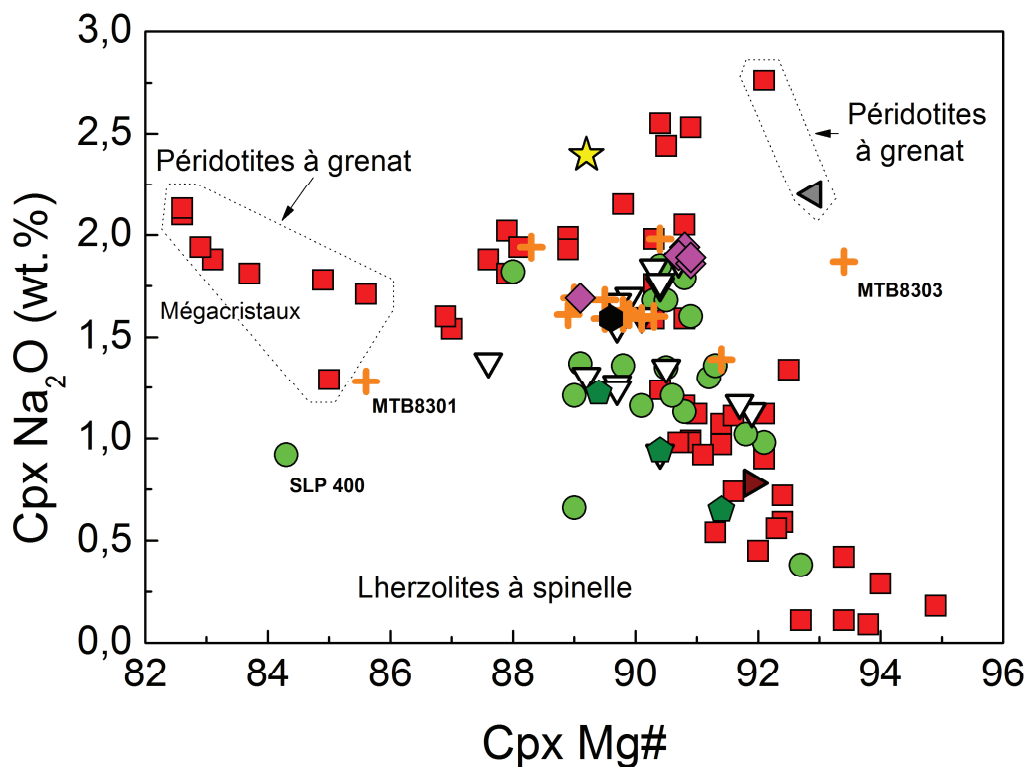


Figure 2.5 24: Teneur en Na₂O dans les clinopyroxènes suivant Mg#. Péridotites 'cratons' caractérisées par un carré rouge: Grant *et al.*, 2007; Bell *et al.*, 1995; Bell *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2008; Péridotites 'hors cratons' caractérisées par un rond vert : Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008. Les échantillons étudiés sont : Lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (KLB) en Triangle inversé blanc, Mont Briançon (MTB) en croix orange, Barges (BAR) en carré rose, Borée (BOR) en hexagone noir, Salt Lake Crater (SLC) en étoile jaune, San Carlos (SNC) en pentagone vert, Dreiser Weiher (DSW) en triangle marron, pyroxénites de Black Rock Summit (BRS) en croix violette, Péridotites à grenat de Letseng La Terae (LTS) en triangle gris.

2.5.2- Résultats des analyses par spectroscopie RAMAN

Les grains d'opx et de cpx sélectionnés à la loupe binoculaire après fragmentation et/ou broyage des échantillons sont très petits alors que la réduction de taille s'accompagne d'une transparence accrue des grains et d'une perte progressive de la perception de leur couleur. Afin de vérifier l'authenticité de chaque grain présumé, nous avons réalisé une caractérisation minéralogique par microscopie RAMAN.

La Figure 2.5 25 présente les signatures spectrales RAMAN acquises sur les grains de cpx et opx de Kilbourne Hole et de Mont Briançon. Plus de dix modes de vibration RAMAN sont observés dans nos pyroxènes entre 180 et 1200 cm^{-1} .

Les spectres Raman des pyroxènes se caractérisent en général par quatre types de vibrations positionnées dans 3 régions distinctes :

- **Entre 650 et 1100 cm^{-1}** : Les pics situés dans cette région correspondent aux modes '*Si-O non bridging*' (Si-Onbr) et '*Si-O bridging*' (Si-Obr) (McMillan et Hofmelster 1988; Lazarev, 1972; Farmer, 1974; McMillan, 1984). Les précédentes études RAMAN effectuées sur des pyroxènes lunaires et naturels ont attribué les pics situés entre 800 et 1000 cm^{-1} à la vibration stretching symétrique des liaisons Si-Onbr dans les tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ (White, 1975; Huang *et al.*, 2000) tandis que les pics situés entre 650 et 750 cm^{-1} sont eux attribués à la vibration stretching symétrique des liaisons Si-Obr dans les chaînes $(\text{Si}_2\text{O}_6)_n$ (White, 1975, Huang *et al.*, 2000; Buzatu et Buzgar, 2010). Les modes Si-Onbr apparaissent donc à plus forte fréquences que les modes Si-Obr à cause d'une constante de force plus importante. En effet, dans le cas des liaisons Si-Obr, la constante de force est partagée avec les tétraèdres adjacents (Sharma *et al.*, 1983; McMillan, 1984; Mernagh et Hoatson, 1997; Huang *et al.*, 2000. Katerinopoulou *et al.*, 2007).
- **Entre 500 et 590 cm^{-1}** : les modes '*Si-O bending*' (O-Si-O) liés à la structure du minéral.
- **En dessous de 500 cm^{-1}** : les modes '*SiO₄ rotation et metal-oxygen translation*' (M-O) (Wang *et al.*, 1995; Dele Dubois *et al.*, 1980, Sharma *et al.*, 1983; Sekita *et al.*, 1988). Parmi ces modes, deux modes entre 375 et 490 cm^{-1} résultent de l'octaèdre Mg-O et 2 modes entre 222 et 325 cm^{-1} de l'octaèdre Fe-O.

Les modes actifs RAMAN détectés dans ces pyroxènes naturels sont listés dans le Tableau 2.5 3. Pour répertorier les modes, nous utilisons la notation de Huang *et al.* (2000).

Il existe une similitude générale entre tous les spectres de pyroxènes étudiés. Mais si l'on regarde de plus près les spectres, il existe des différences d'intensité de pic dans certaines régions donnant des spectres qui ne sont pas tout à fait analogues (Figure 2.5 25).

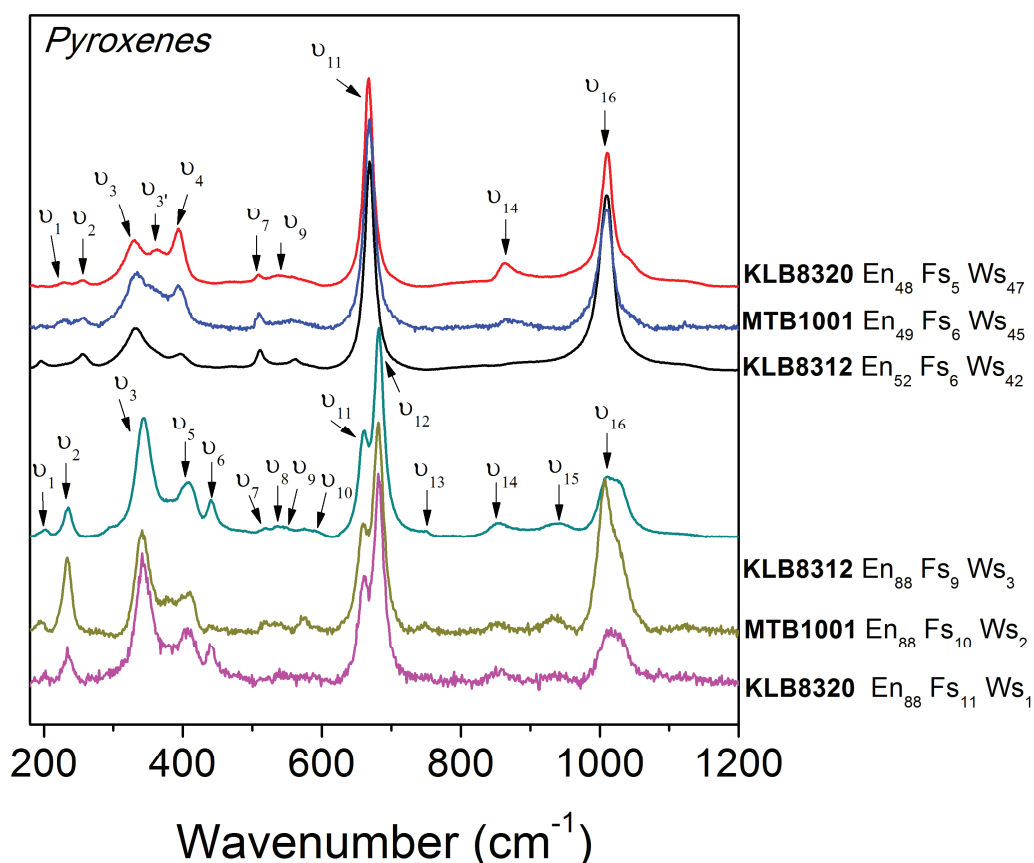


Figure 2.5 25: Spectres RAMAN des pyroxènes de Kilbourne Hole et de Mont Briançon

Tableau 2.5 3: Principaux modes RAMAN vibrationnels actifs dans les pyroxènes de cette étude

Sample	Composition	v ₁	v ₂	v ₃	v _{3'}	v ₄	v ₅	v ₆	v ₇	v ₈	v ₉	v ₁₀	v ₁₁	v ₁₂	v ₁₃	v ₁₄	v ₁₅	v ₁₆	v ₁₇
KLB8320	En ₄₈ Fs ₅ Ws ₄₇	231	255	331	363	392	-	-	510	-	549	-	667	-	-	865	-	1010	-
MTB1001	En ₄₉ Fs ₆ Ws ₄₅	228	256	333	-	392	-	-	510	-	558	-	668	-	-	865	-	1011	-
KLB8312	En ₅₂ Fs ₆ Ws ₄₂	197	255	332	-	394	-	-	512	-	560	-	668	-	-	-	-	1010	-
KLB8312	En ₈₈ Fs ₉ Ws ₃	201	234	344	-	-	407	441	518	533	542	576	658	679	751	851	938	1010	-
MTB1001	En ₈₈ Fs ₁₀ Ws ₂	195	233	340	-	378	409	438	518	532	539	572	656	680	748	854	930	1006	-
KLB8320	En ₈₈ Fs ₁₁ Ws ₁	202	232	342	-	-	405	437	523	-	539	-	659	680	748	852	936	1015	-

Ces variations d'intensité sont dues à la différence de symétrie existante entre opx et cpx mais également à la différence de composition chimique entre ces deux phases (Wang *et al.*, 1995; Huang *et al.*, 2000). Ainsi, les pyroxènes orthorhombiques (opx) et monocliniques (cpx) ne vont pas donner les mêmes signatures spectrales. Ceci se caractérise donc par la présence de modes pour les opx qui n'apparaissent pas pour les cpx.

En effet, pour les opx, trois modes d'intensité faible à modérée (ν_1 , ν_2 , ν_3) apparaissent en dessous de 360 cm^{-1} . Deux autres modes d'intensité fortes (ν_{11} et ν_{12}) apparaissent entre 600 et 700 cm^{-1} constituant les modes les plus importants de vibration RAMAN. Trois autres modes sont localisés entre 900 et 1050 cm^{-1} . Quatre petits modes (ν_7 , ν_8 , ν_9 , ν_{10}) apparaissent également entre 500 et 600 cm^{-1} . L'opx se distingue également par un doublet caractéristique de pics à 670 cm^{-1} et d'un pic à 230 cm^{-1} dus à la structure orthorhombique qui résulte de l'existence de chaînes tétraédriques symétriques (Figure 2.5 26). Ce doublet (ν_{11} et ν_{12}) a été largement étudié pour distinguer les différentes symétries dans les pyroxènes (Mernagh et Hoatson 1997; Wang *et al.*, 2001; Makreski *et al.*, 2006) ou pour étudier les transitions de phase dans les pyroxènes en fonction de la pression, la température ou la composition (Ross et Reynard, 1999; Yang *et al.*, 1999; Ulmer et Stalder, 2001; Zhang *et al.*, 2002; Lin, 2003, 2004; Pommier *et al.*, 2003, 2008; Gatta *et al.*, 2005).

Pour les cpx, l'apparition des modes diffèrent de celle des opx. Quatre modes apparaissent en dessous de 400 cm^{-1} , trois entre 500 et 700 cm^{-1} , deux entre 900 et 1050 cm^{-1} . Contrairement aux opx, les cpx ne présentent pas les modes ν_{10} et ν_{12} , le mode ν_2 est légèrement décalé en position et ν_{15} n'apparaît pas non plus sur les spectres des cpx. De petites différences peuvent exister sur les spectres cpx eux-mêmes. Ainsi KLB8320 présente un pic vers 850 cm^{-1} (ν_{14}). Son intensité est plus forte que celle des autres échantillons. La présence de ce pic est liée à une teneur plus élevée en Al et Ti dans la structure de ce cpx.

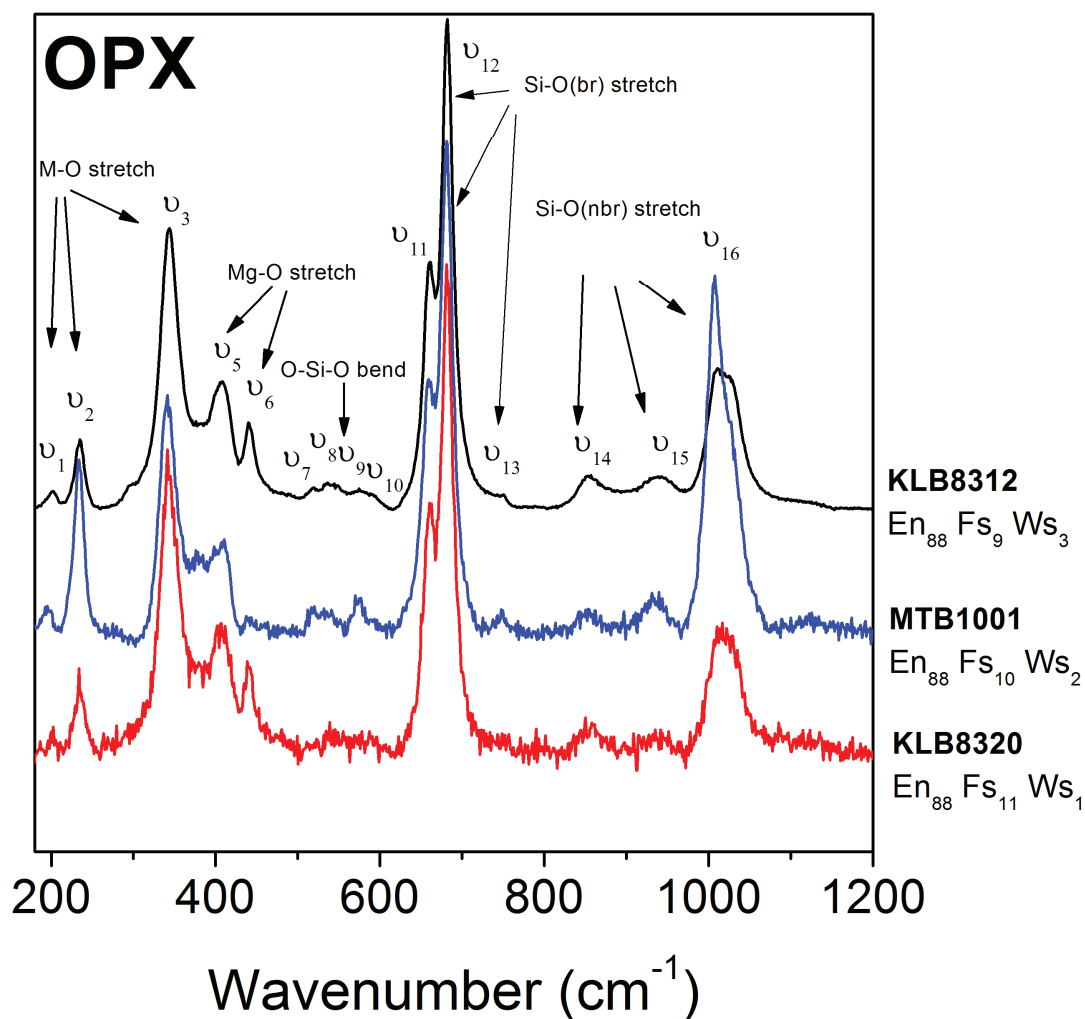


Figure 2.5 26: Spectres RAMAN des orthopyroxènes

Cet échantillon présente également un pic intense à 393 cm^{-1} (ν_4) contrairement aux autres. L'intensité de ce pic varie également fortement. Cette différence serait liée à une diminution de Mg et à l'augmentation de Ca dans la structure. Cette augmentation de Ca se matérialise enfin par la présence d'un nouveau mode ν_3' (Ca-O stretch). D'autre part, l'intensité de la bande à 1010 cm^{-1} peut diminuer selon les cpx, ce qui résulte probablement de variations de la teneur en Al dans les sites tétraédriques (Buzatu et Buzgar, 2010) (Figure 2.5 27).

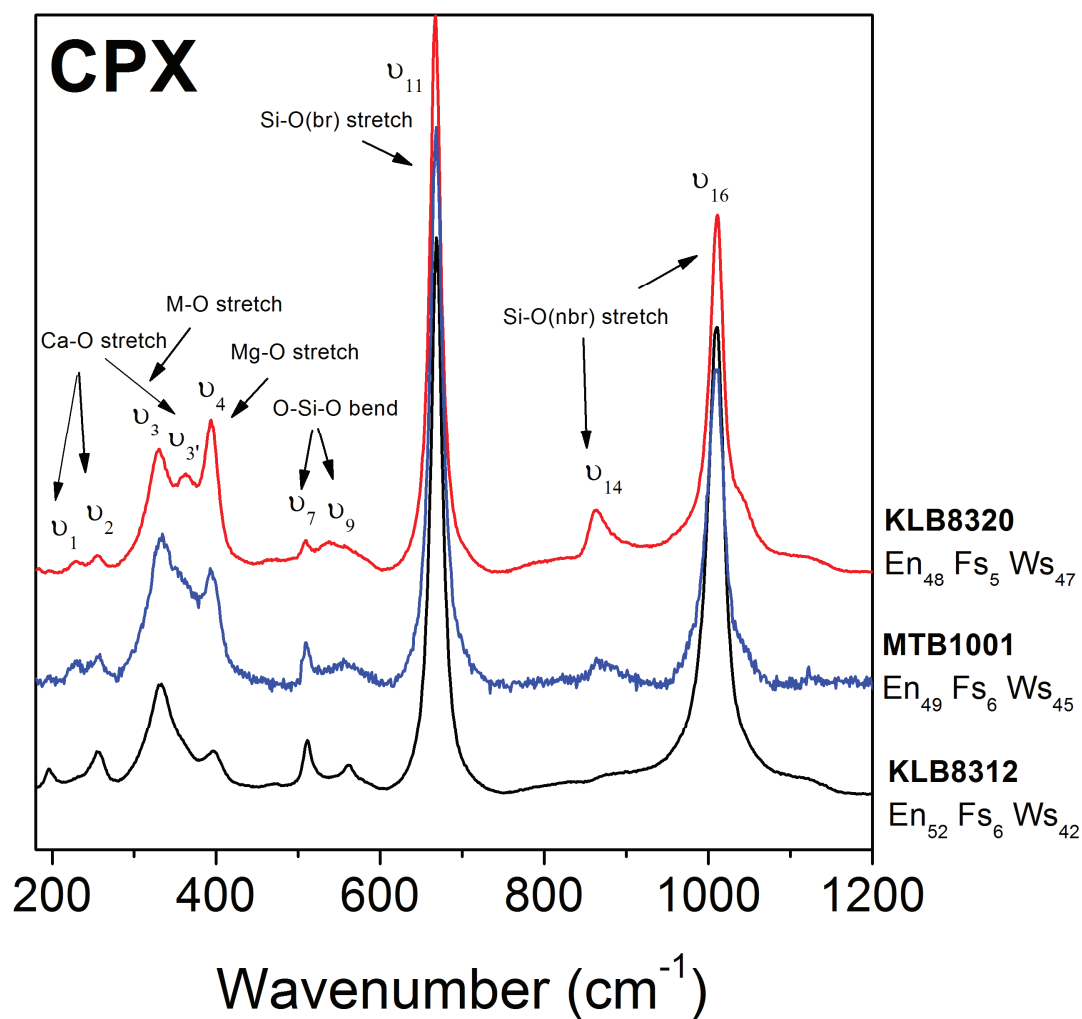


Figure 2.5 27: Spectres RAMAN des clinopyroxènes

La position des pics Raman, quant à elle, varie très peu entre les différents minéraux étudiés. Ceci est du à des proportions relatives en Mg, Fe, Ca très homogènes entre les phases minérales de même nature.

Les signatures spectrales acquises lors des analyses par microscopie RAMAN permettent donc d'identifier clairement nos phases cpx et opx en grains, lesquelles peuvent être préparées pour effectuer des analyses par spectroscopie IRTF.

2.5.3- Résultats des analyses par spectroscopie IRTF

Absorbance OH

Les spectres IRTF non polarisés et polarisés des grains de pyroxènes analysés présentent plusieurs bandes d'absorptions dans la région des OH stretching située entre 3000 et 3800 cm^{-1} (Figure 2.5 28, Figure 2.5 29 et Figure 2.5 30) Elles sont caractéristiques de la présence de différentes espèces d'hydrogène dans les cristaux (Skogby et Rossman, 1989; Skogby *et al.*, 1990; Peslier *et al.*, 2002). Ces spectres IR représentatifs des cpx et opx sont le résultat d'une moyenne d'une multitude de spectres infrarouges acquis sur toute la surface des grains et ils sont également normalisés à 1 mm d'épaisseur. De plus, ils sont représentés individuellement pour chaque série d'enclaves afin de mettre en évidence les possibles différences de forme, de position ou d'intensités des bandes d'absorption pouvant exister entre les échantillons provenant des différentes localités.

Les bandes d'absorption OH observées sur les spectres IR sont discutées dans la section suivante pour chaque famille de pyroxènes, suivant le mode de polarisation du rayonnement IR.

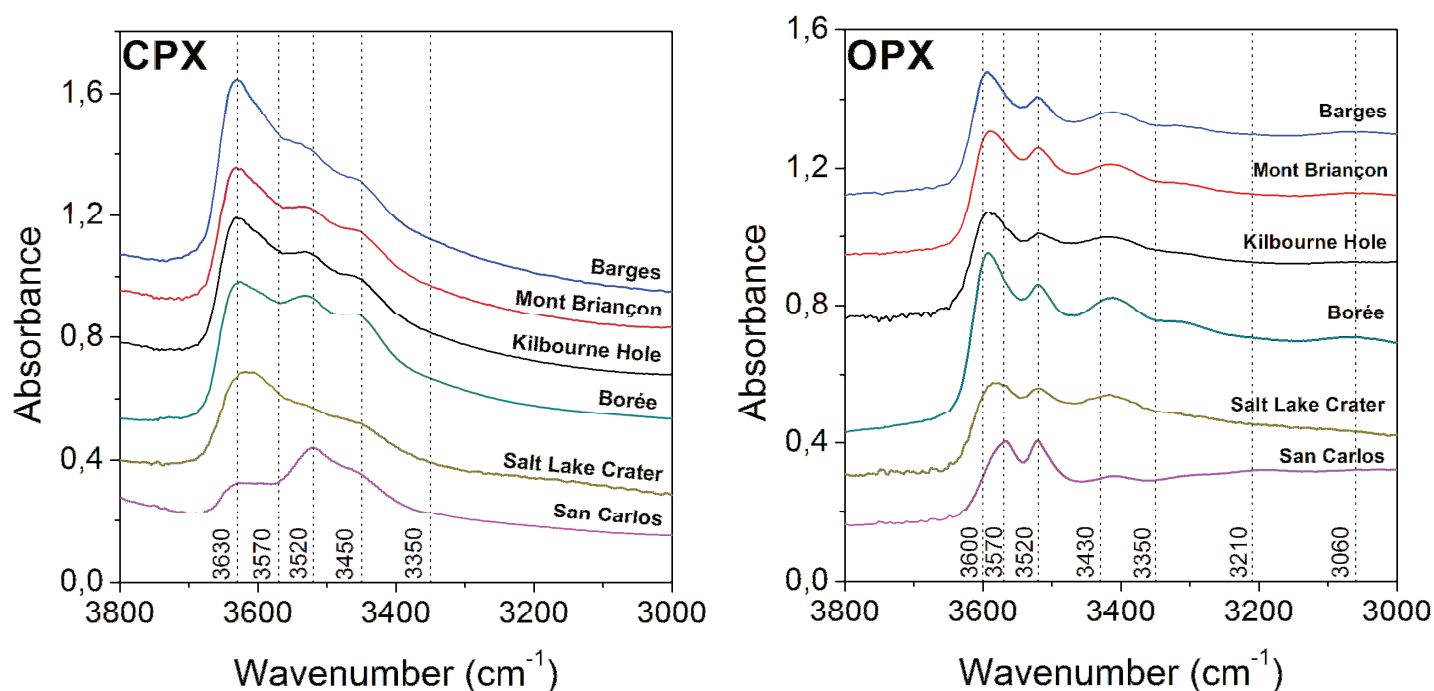
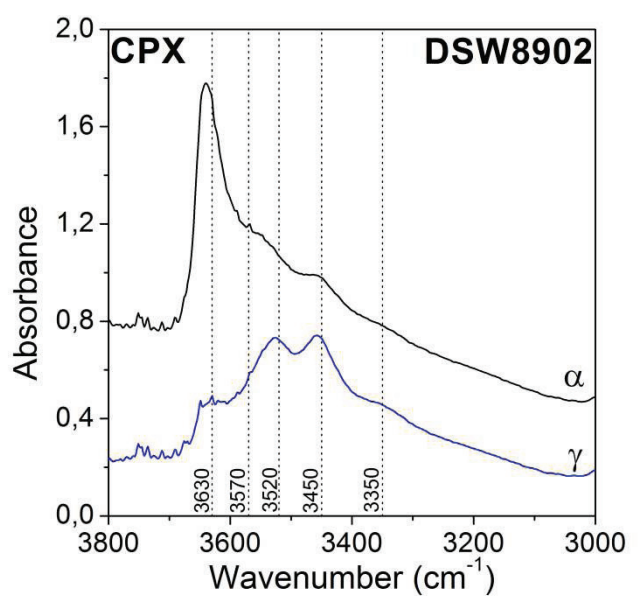
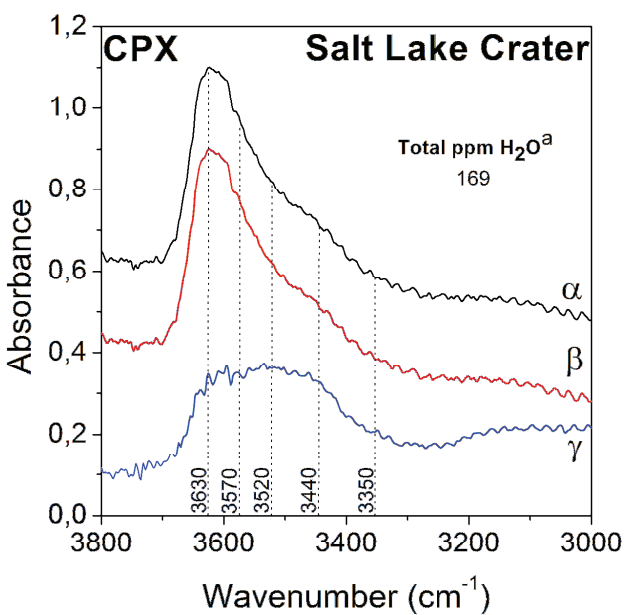
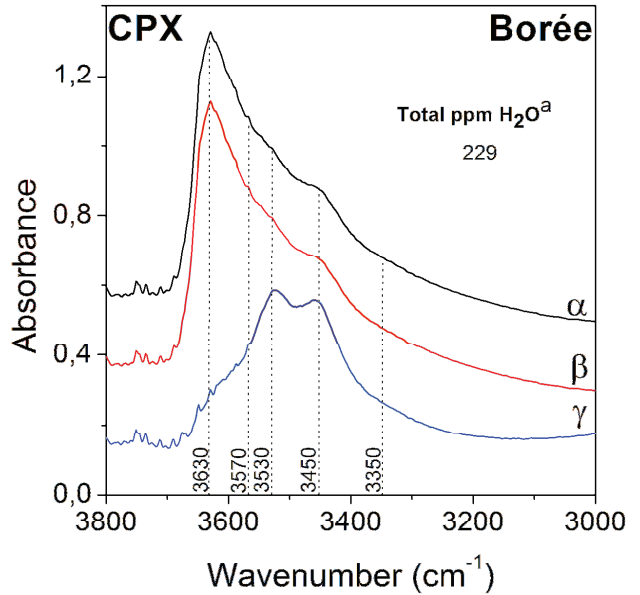
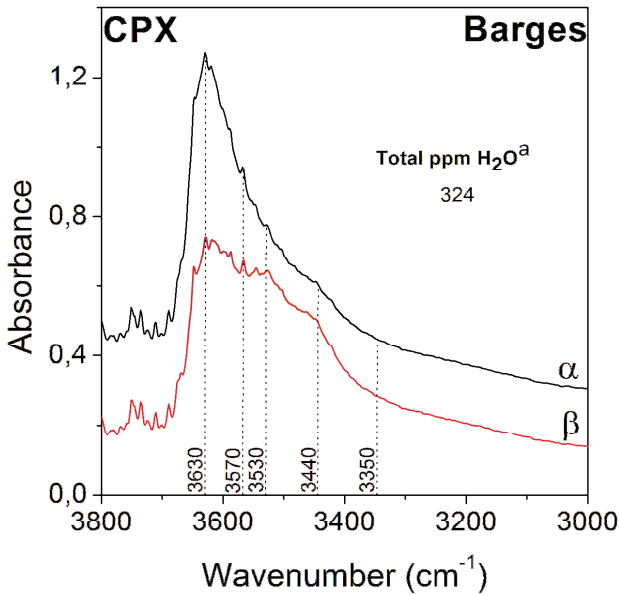
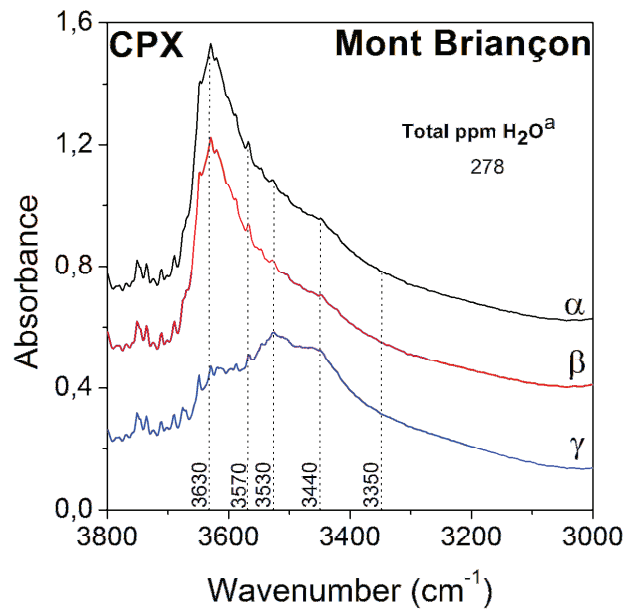
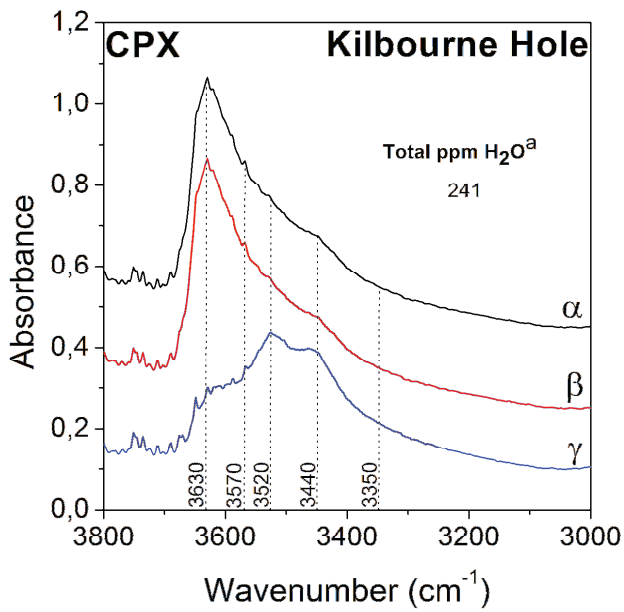


Figure 2.5 28: Spectres IRTF non polarisés et non orientés des cpx et opx des xénolites étudiés. Tous les spectres sont normalisés à 1 mm d'épaisseur.



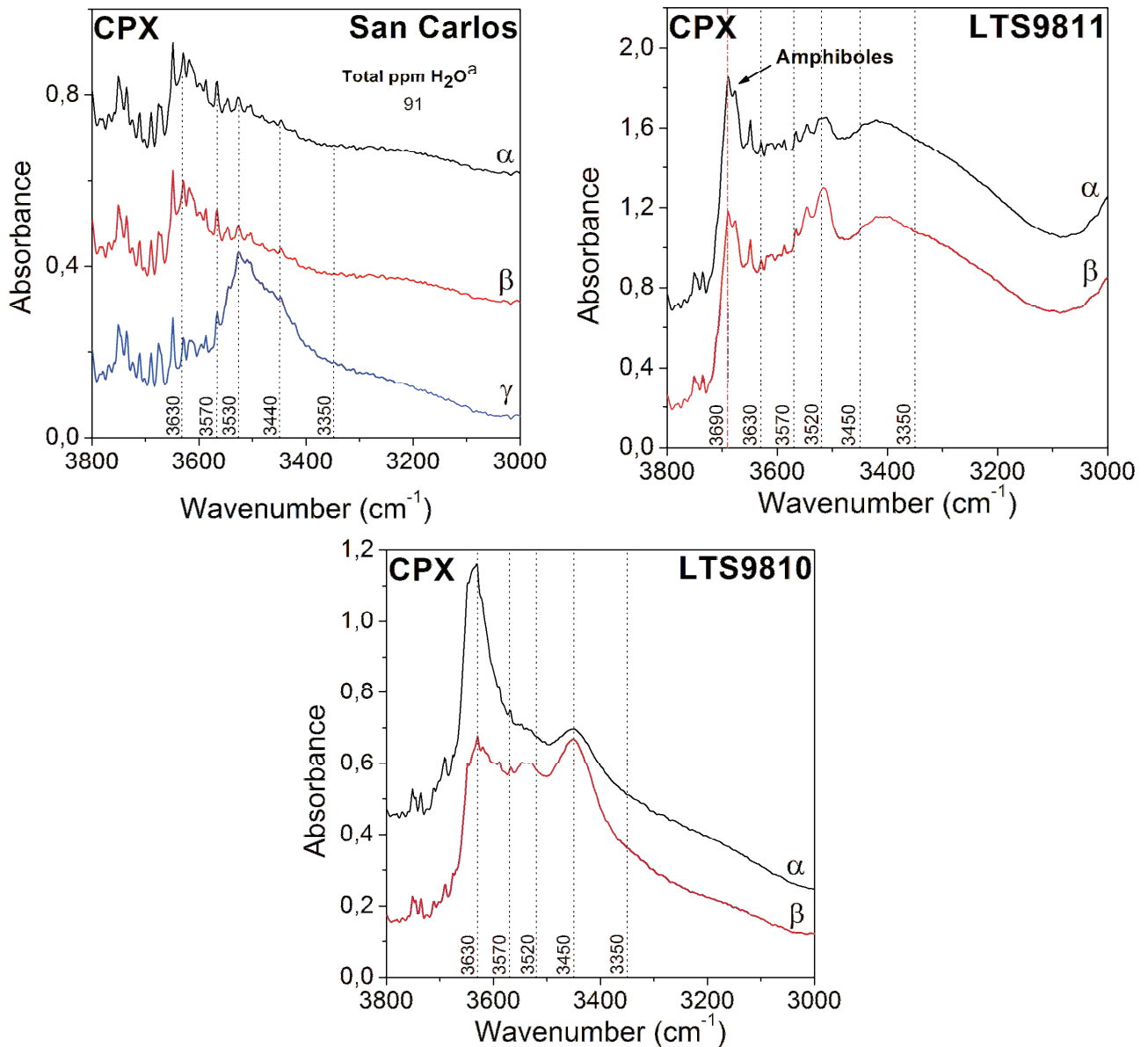
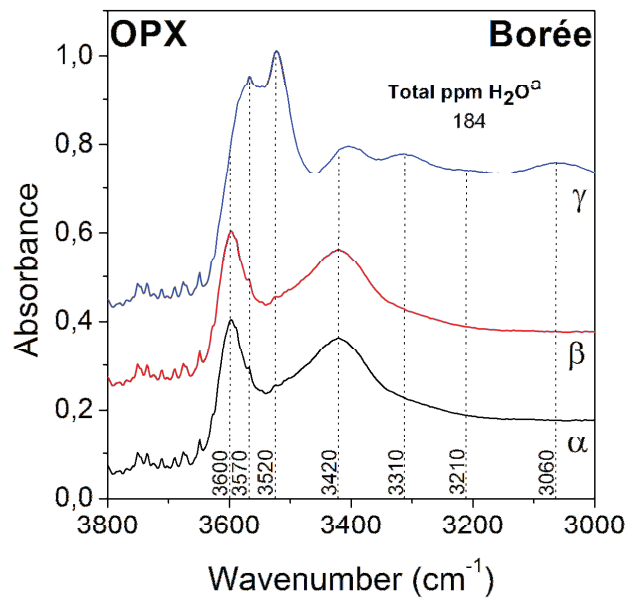
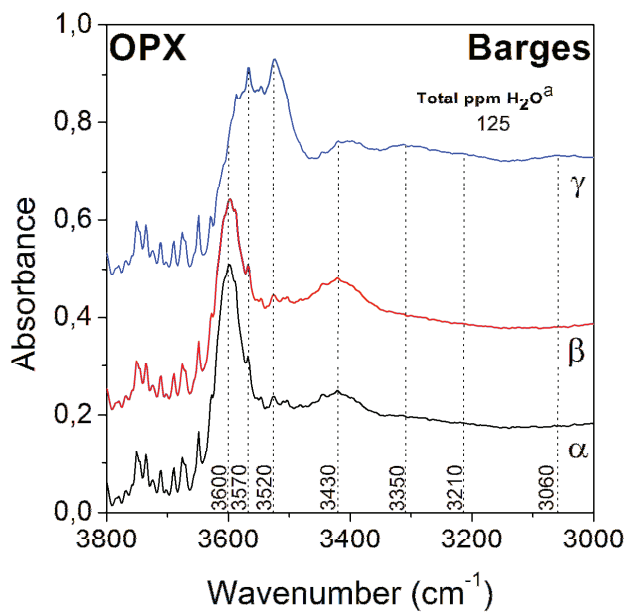
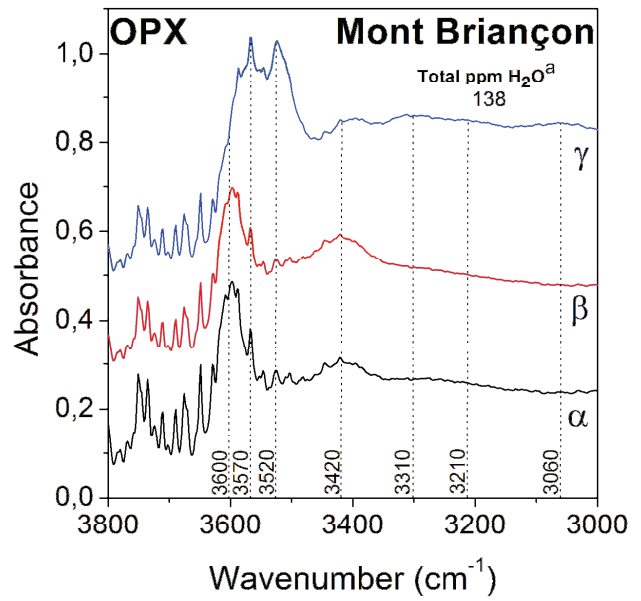
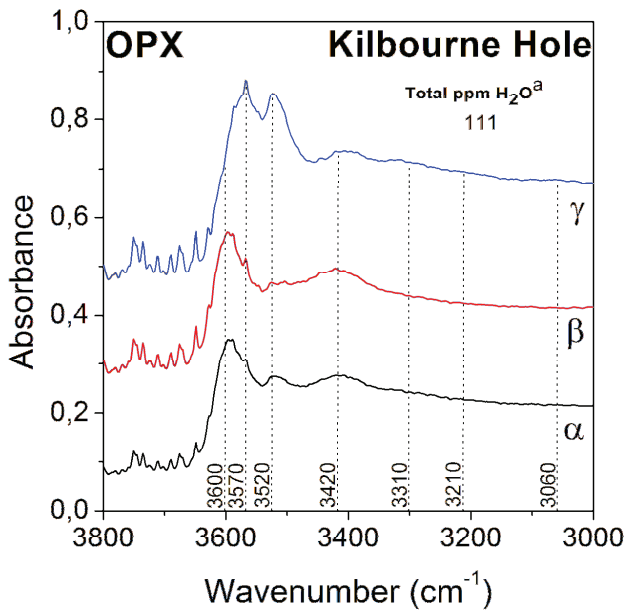
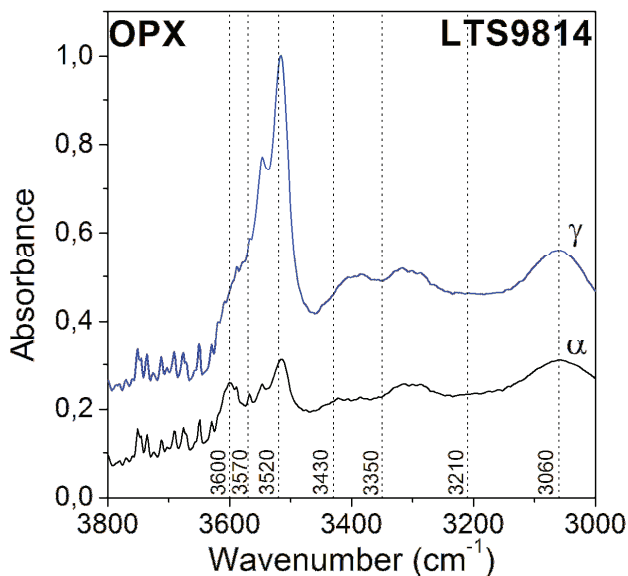
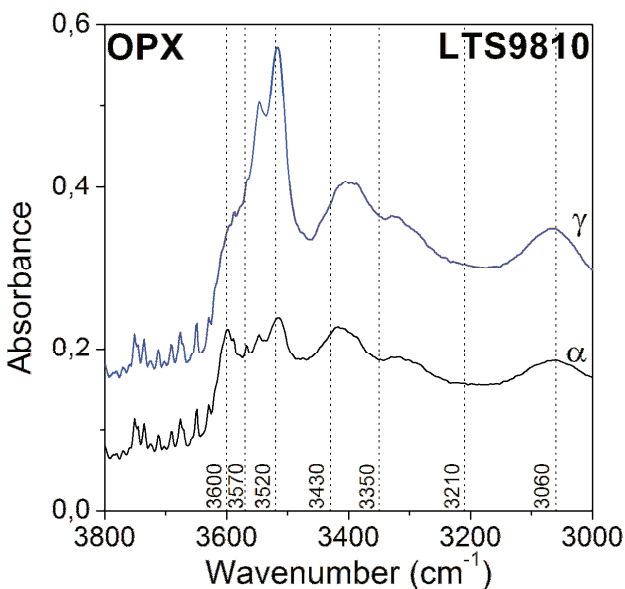
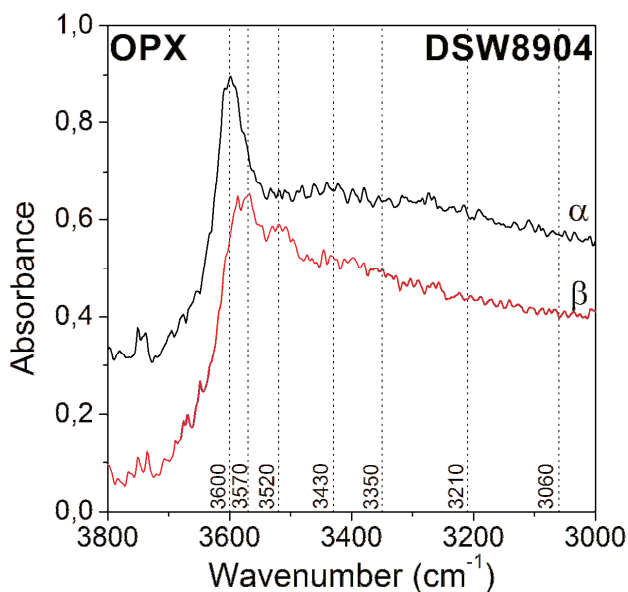
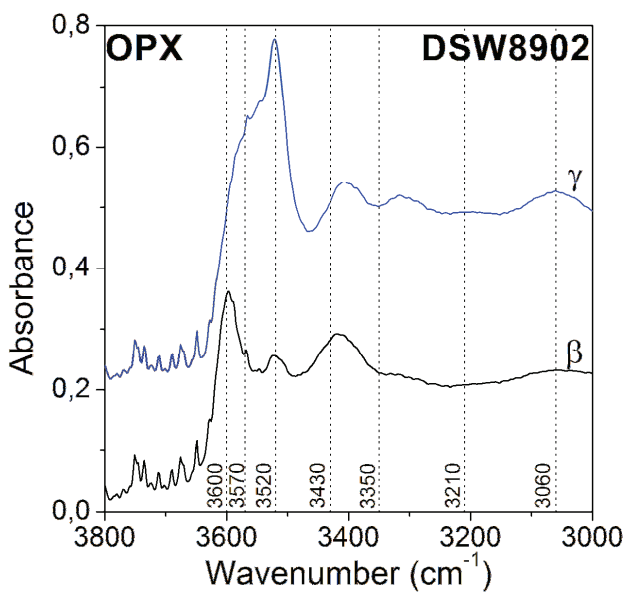
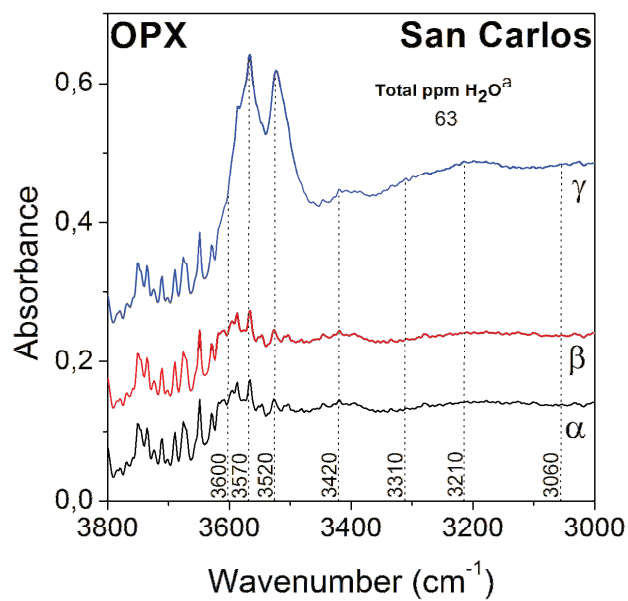
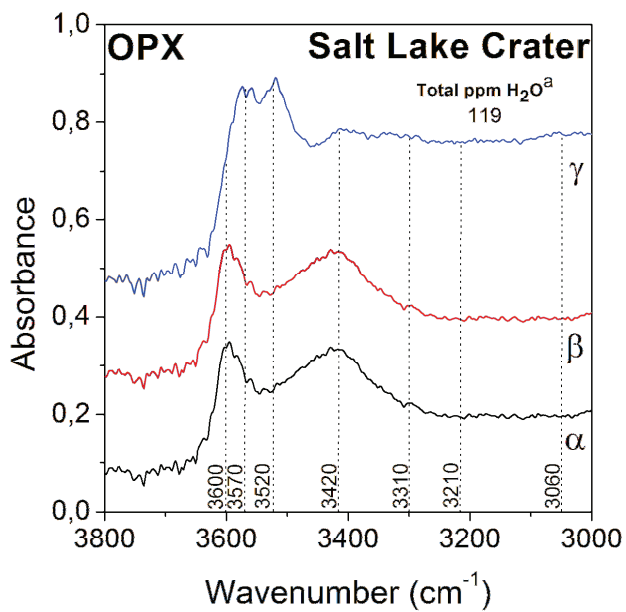


Figure 2.5 29: Spectres IRTF polarisés et moyennés des clinopyroxènes de chaque xénolite étudié. Tous les spectres sont normalisés à 1 mm d'épaisseur. Les axes cristallographiques α , β et γ sont déterminés par rotation du porte-échantillon (0° - 180°) avec un pas constant de 20° . L'aire totale intégrée dans la région des OH stretching est calculée afin de déterminer le maximum d'intensité et par le pléochroïsme des bandes d'absorption et les données de la littérature (Skogby *et al.*, 1990) les axes sont alors identifiés. Nous considérons que $\alpha=\beta$ lorsque γ est identifié. Les spectres IRTF sont décalés verticalement. ^aLe total d'eau (Total ppm H₂O) estimé par la calibration de Libowitzky et Rossman (1997) sous une lumière non polarisée représentatif de la série naturelle de roches étudiée.





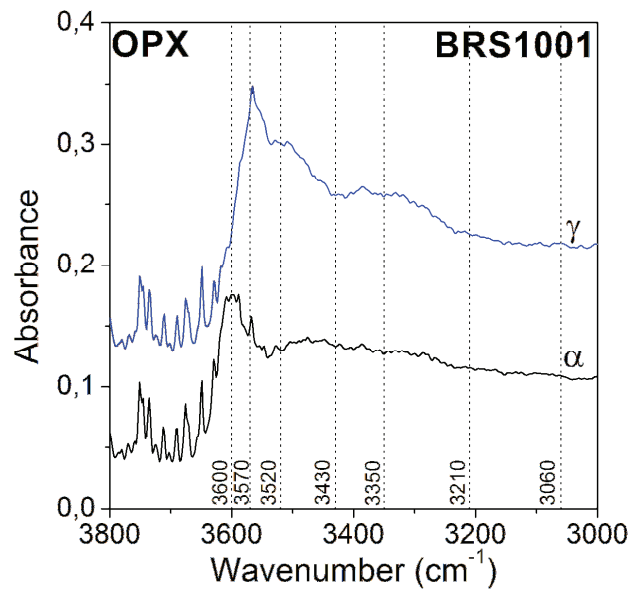


Figure 2.5 30: Spectres IRTF polarisés et moyennés des orthopyroxènes de chaque xénolite étudié. Tous les spectres sont normalisés à 1 mm d'épaisseur. Les axes cristallographiques α , β et γ sont déterminés par rotation du porte-échantillon (0° - 180°) avec un pas constant de 20° . L'aire totale intégrée dans la région des OH stretching est calculée afin de déterminer le maximum d'intensité et par le pléochroïsme des bandes d'absorption et les données de la littérature (Skogby *et al.*, 1990) les axes sont alors identifiés. Nous considérons que $\alpha=\beta$ lorsque γ est identifié. Les spectres IRTF sont décalés verticalement. ^aLe total d'eau (Total ppm H₂O) estimé par la calibration de Libowitzky et Rossman (1997) sous une lumière non polarisée représentatif de la série naturelle de roches étudiée.

En mode non polarisé (Figure 2.5 28)

Clinopyroxènes

Les spectres des cpx analysés montrent trois larges bandes centrées à 3630, 3520 et 3440 cm^{-1} (Aubaud *et al.*, 2007; Skogby *et al.*, 1990). Les simulations numériques utilisant une déconvolution de pics individuels suggèrent la présence de pics supplémentaires, l'un à 3570 cm^{-1} , nécessaire pour expliquer le grand pic observé à 3630 cm^{-1} , et un autre pic est ajouté autour de 3350 cm^{-1} . Cette bande peut être observée dans certains cpx individuels entre 3325 et 3370 cm^{-1} , mais c'est en général une bande de faible intensité et sa détection est très rare (Skogby *et al.*, 1990). Dans nos spectres, en raison de la résolution insuffisante spectrale utilisée, cette bande est indécélable ou apparaît comme un simple bombement dans la région

citée. Cette bande de faible intensité à 3350 cm^{-1} a été attribuée à la teneur en Mg et est détectable uniquement pour des cpx ayant un Mg# supérieur à 80 (Skogby *et al.*, 1990). Seule cette déconvolution peut replacée cette bande de très faible intensité à une position précise, c'est à dire autour de 3350 cm^{-1} (Figure 2.5 31-A).

Orthopyroxènes

Les spectres d'opx sont très différents de ceux des cpx. Au moins sept bandes d'absorption peuvent être détectées sur nos spectres par déconvolution des pics. Elles sont situées à 3600, 3570, 3520, 3410, 3300, 3210, et 3060 cm^{-1} (Aubaud *et al.*, 2007, Skogby *et al.*, 1990; Peslier *et al.*, 2002; Skogby *et al.*, 1990; Stalder, 2004). Ces positions de bandes sont caractéristiques des opx ayant des teneurs en Al élevées (Rauch et Keppler 2002; Stalder, 2004). Contrairement aux cpx, les bandes d'absorption des opx sont plus nettes, bien visibles et l'intensité de ces bandes est également plus forte (Figure 2.5 31-B).

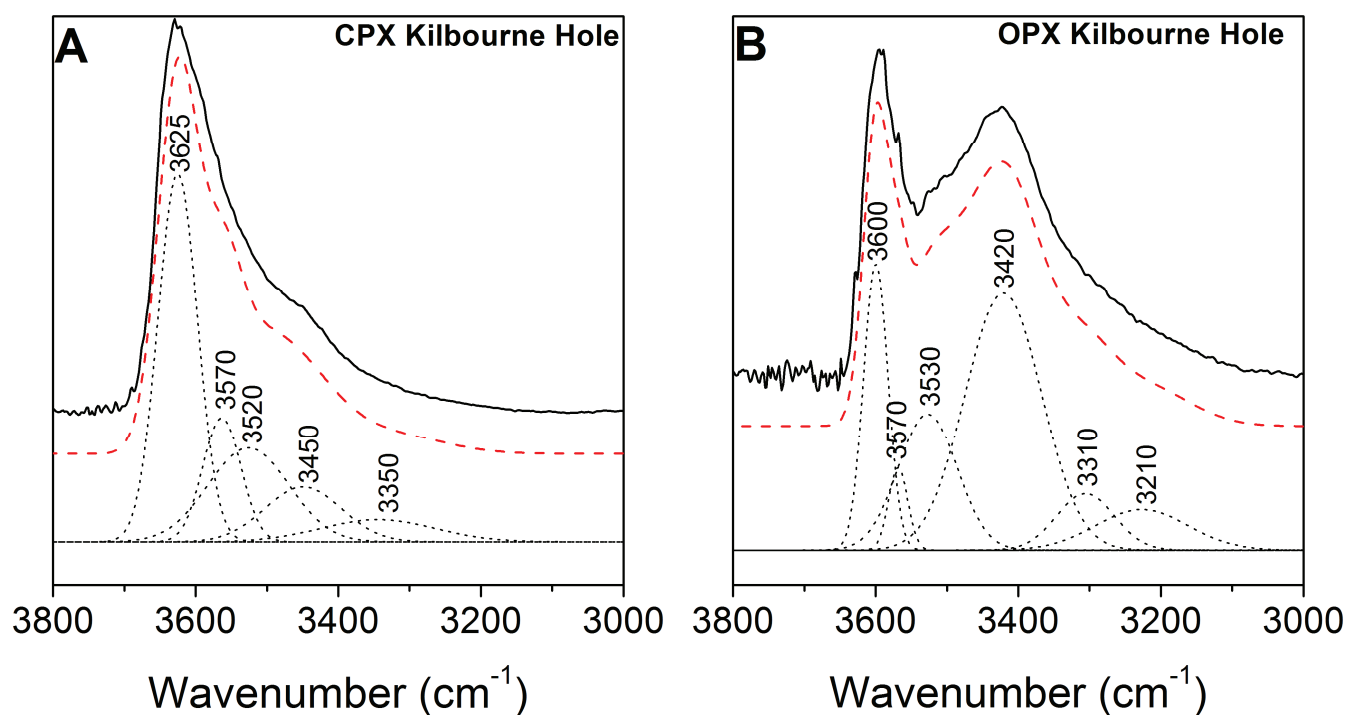


Figure 2.5 31: Exemple de procédure de déconvolution de pics réalisée sous le logiciel Origin.8.0 pour les spectres IRTF non polarisés des cpx (A) et des opx (B) de Kilbourne Hole normalisés à 1 mm et corrigés de la ligne de base. La ligne noire représente le spectre original IR, les lignes en pointillée noire représentent les bandes Gaussiennes ou Lorentziennes et la ligne en pointillé rouge correspond au spectre modélisé sommé avec un coefficient $r^2 > 0.98$.

De manière générale, les spectres acquis sur les cpx et opx en mode non polarisé (Figure 2.5 28) montrent une différence nette en termes de nombres, positionnements et intensités des bandes d'absorption. Ceci est lié à la différence de structure cristalline entre ces pyroxènes (Skogby *et al.*, 1990) comme cela a déjà été noté en spectroscopie RAMAN. De plus, il existe des variations de l'intensité des bandes d'absorption entre les différents xénolites ce qui suppose des différences de composition chimique liées au contexte géologique des xénolites, différences influençant la spéciation des OH au sein de ces minéraux (Skogby *et al.*, 1990).

Il existe également une variabilité de position de bandes d'absorption entre mêmes espèces minérales pour les différentes enclaves. Les spectres acquis sur les opx et cpx de San Carlos ont de fortes bandes d'absorption à des positions différentes que ceux des autres xénolites. Ces différences spectrales sont principalement dues à la dispersion aléatoire des grains lors de la préparation des échantillons et à leur positionnement ultérieur par rapport au rayonnement infrarouge. Ceci suppose que ces bandes d'absorption sont liées à des molécules OH-stretching orientées au sein de la structure cristalline des minéraux. Des spectres IRTF complémentaires de cpx et opx ont donc été acquis sous lumière polarisée.

En mode polarisé (Figure 2.5 29 et Figure 2.5 30)

Sous lumière polarisée, les analyses effectuées sur des grains de cpx et opx orientés révèlent que les bandes d'absorption ont un pléochroïsme caractéristique. Il y a une variation de l'intensité des bandes d'absorption en fonction de l'angle incident de la lumière infrarouge. Ce pléochroïsme varie donc avec les différentes orientations de polarisation (Skogby *et al.*, 1990; Skogby, 2006; Bell *et al.*, 1995; Peslier *et al.*, 2002). Ces informations vont alors permettre de déterminer l'orientation des grains positionnés aléatoirement lors du montage des échantillons. Ces variations de bandes d'absorptions dans un même minéral indiquent la présence de différents types de défauts liés à l'hydrogène.

Clinopyroxènes

Tous les cpx analysés provenant des diverses enclaves de péridotites présentent les mêmes positions et pléochroïsme des bandes d'absorptions (Figure 2.5 29). Les trois bandes d'absorption situées à 3350 cm^{-1} , 3450 cm^{-1} et 3520 cm^{-1} ont une plus forte intensité dans la direction γ tandis que les bandes à 3570 et 3630 cm^{-1} sont moins, voire pas, détectables. En outre, dans les directions α et β , les bandes à 3570 et 3630 cm^{-1} sont plus grandes et plus nettes avec des intensités fortes et les trois autres bandes (3350 cm^{-1} , 3450 cm^{-1} et 3520 cm^{-1})

ont une absorption plus faible dans ces directions. Le comportement polarisé de la bande à 3620 cm^{-1} est nettement différente de celles des bandes à 3520 et 3460 cm^{-1} , reflétant peut-être la présence d'au moins deux types distincts de H incorporés dans le minéral.

Orthopyroxènes

Comme pour les cpx, les opx ont un pléochroïsme sous rayonnement polarisé (Figure 2.5 30). Tous les spectres d'opx montrent une forte bande d'absorption se produisant vers 3600 cm^{-1} . Nos spectres montrent que cette bande est polarisée dans les directions α et γ (Bell *et al.*, 1995; Rauch et Keppler, 2002). D'autres bandes d'intensités moindres situées à 3520 et 3460 cm^{-1} sont aussi détectées sur tous les spectres d'opx. Leur pléochroïsme est différent. Ces bandes sont prédominantes et très intenses dans la direction γ mais sont aussi visibles dans les directions α et β . Enfin un troisième groupe de bandes représenté par des nombres d'ondes bas situées à 3060 , 3210 , 3330 cm^{-1} , n'est pas toujours observable sur nos échantillons. Certains échantillons contiennent des bandes plus ou moins importantes centrées à 3060 , 3210 et 3300 cm^{-1} avec pléochroïsme $\gamma > \alpha \approx \beta$ (Bell *et al.*, 1995; Peslier *et al.*, 2002.). C'est le cas des opx provenant de Borée, Mont Briançon, Barges tandis que les opx de Kilbourne Hole, San Carlos et Hawaii ne présentent pas ces bandes, peut être en raison d'une résolution spectrale insuffisante. Seule une déconvolution spectrale nous permettrait de détecter ces bandes cachées.

Profils d'hydrogène

Des mesures de profils d'hydrogène ont été également réalisées sur chaque cpx et opx orientés, du cœur à la bordure du grain (Figure 2.5 32). Aucune variation significative de l'intensité des bandes d'absorption n'est détectée à la surface de ces grains, indiquant que les cpx et opx n'ont pas été affectés par des mécanismes de perte/diffusion durant l'ascension du xénolite vers la surface. Cette observation est cohérente avec celles faites par Peslier *et al.* (2002), Demouchy *et al.* (2006) et, plus récemment, par Bonadiman *et al.* (2009).

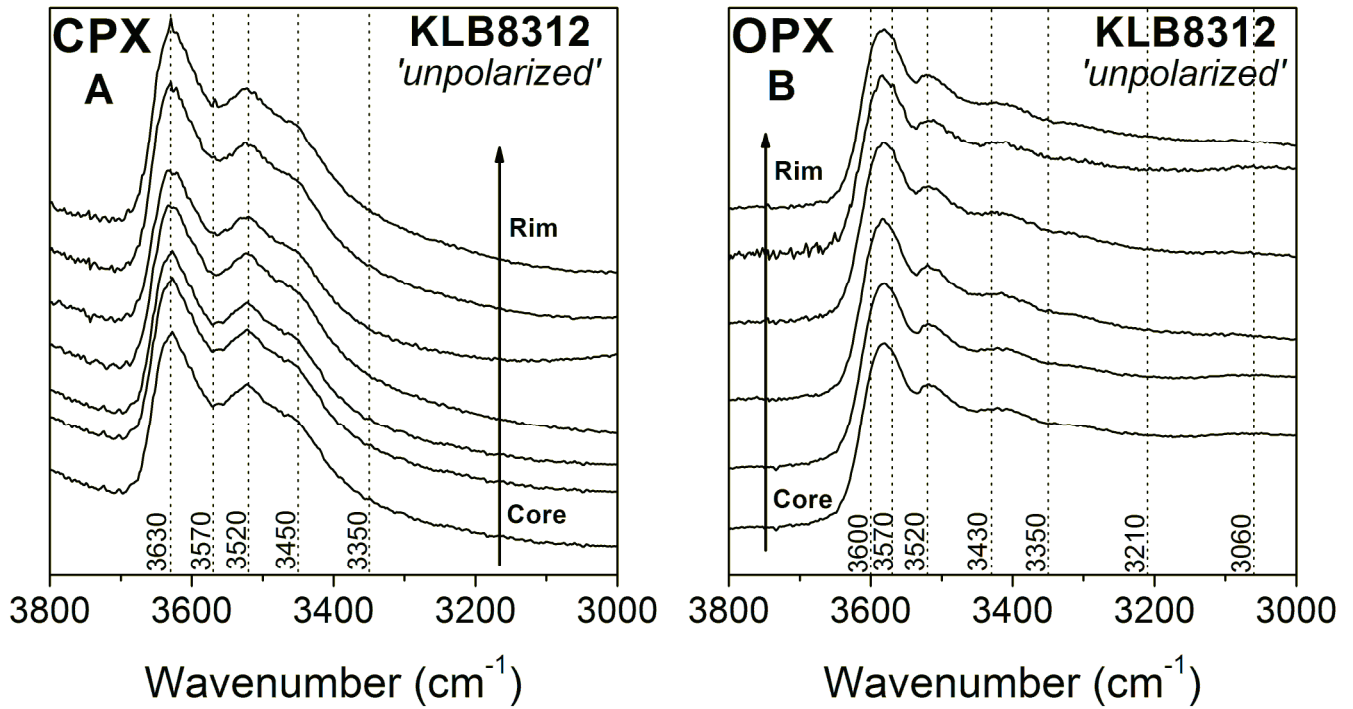
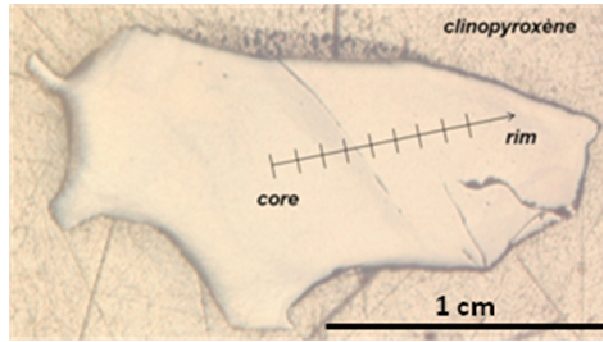


Figure 2.5 32: Exemple de profils d'hydrogène pour les pyroxènes de Kilbourne. Séries de spectres IRTF non polarisés acquis du cœur à la bordure des grains (Exemple d'un profil dans un cpx ; Figure du haut) pour une taille de faisceau IR de 50 μm .

Teneurs en eau

Les teneurs eau estimées à partir des différentes calibrations et des spectres moyennés non polarisés et polarisés pour les cpx et opx sont reportées dans le Tableau 2.5 4 pour chaque localité.

Tableau 2.5 4: Teneurs en eau (ppm) des pyroxènes (cpx/opx) de Kilbourne Hole. Les erreurs n'excèdent pas 10% hormis pour les échantillons KLB8304, KLB8309, KLB8320 où les erreurs sont estimées à 30% (fort rapport signal/bruit ratio sur les spectres IR)

Calibration	IR radiation*	KLB7701		KLB8301		KLB8302		KLB8303		KLB8304		KLB8307		KLB8309		KLB8312	
		cpx	Opx	cpx	opx	Opx	cpx	opx	cpx	opx	cpx	opx	cpx	opx	cpx	opx	cpx
B1995 ¹	NP	291	83	318	65	403	76	241	-	625	113	217	85	101	64	249	71
	Pol	218	82	196	85	432	93	-	-	-	-	291	66	109	50	254	87
B2003 ²	NP	288	83	314	65	399	75	238	-	618	112	215	85	100	63	246	71
	Pol	215	82	194	85	427	92	-	-	-	-	288	66	108	49	251	86
P1984 ³	NP	163	94	188	73	242	89	149	-	367	118	143	87	62	63	148	77
	Pol	127	-	124	-	271	85	-	-	-	-	185	76	61	51	161	93
LR1997 ⁴	NP	202	117	236	94	301	114	182	-	450	141	177	109	78	78	180	97
	Pol	160	-	157	-	344	102	-	-	-	-	236	95	75	61	202	116

Calibration	IR radiation*	KLB8313		KLB8314		KLB8315		KLB8316		KLB8317		KLB8320		KLB8321		KLB8322	
		cpx	Opx	cpx	opx	Opx	cpx	opx	cpx	opx	cpx	opx	cpx	opx	cpx	opx	cpx
B1995 ¹	NP	448	-	481	109	310	103	-	68	441	143	160	59	-	81	349	76
	Pol	288	76	699	133	392	62	-	123	518	125	160	115	359	47	-	77
B2003 ²	NP	444	-	476	108	307	102	-	68	436	142	158	58	-	81	345	76
	Pol	285	75	692	132	388	61	-	122	512	125	158	114	355	47	-	76
P1984 ³	NP	263	-	284	111	187	103	-	73	254	148	92	66	-	87	199	71
	Pol	171	79	397	128	245	64	-	119	303	137	101	116	220	-	-	92
LR1997 ⁴	NP	322	-	349	138	228	126	-	89	312	178	112	85	-	108	245	86
	Pol	205	97	479	154	278	79	-	143	330	168	131	142	276	-	-	107

* Type of IR radiation used- NP : unpolarized light ; Pol: polarized light ¹Bell *et al.*, 1995 ; ²Bell *et al.*, 2003 ; ³Paterson, 1982 ; ⁴Libowitzky and Rossman, 1997

Tableau 2.5 4 : (Suite) Teneurs en eau (ppm) dans les pyroxènes (cpx/opx) de Mont Briançon

Calibration		MBR8301	MBR8302	MBR8303	MBR8304	MBR8305	MBR8307	MBR8308							
IR radiation*		Cpx	Opx	Cpx	Opx	Cpx	Opx	Cpx	Opx						
B1995 ¹	NP	494	-	454	113	425	130	441	71	224	91	-	105	383	120
	Pol	788	48	469	109	404	86	176	79	204	50	137	109	937	112
B2003 ²	NP	488	-	449	112	421	130	436	70	221	91	-	105	379	119
	Pol	779	48	464	109	399	85	174	78	202	49	135	109	846	111
P1984 ³	NP	302	-	258	116	259	135	271	74	127	92	-	107	254	125
	Pol	505	68	297	110	259	104	-	77	122	58	83	118	-	117
LR1997 ⁴	NP	377	-	317	144	326	166	339	91	160	113	-	131	325	155
	Pol	637	57	374	131	324	129	-	93	150	73	104	142	-	143

Calibration		MBR8309	MBR8310	MBR8311	MBR8312	MBR8313	MBR8314	MTB1001							
IR radiation*		Cpx	Opx	Cpx	Opx	Cpx	Opx	Cpx	Opx						
B1995 ¹	NP	-	127	426	99	198	-	-	-	352	97	-	117	310	117
	Pol	-	70	383	120	171	-	276	96	-	-	-	-	351	130
B2003 ²	NP	-	127	421	98	196	-	-	-	348	97	-	116	307	117
	Pol	-	69	379	119	169	-	273	95	-	-	-	-	347	129
P1984 ³	NP	-	130	250	103	116	-	-	-	203	102	-	123	184	122
	Pol	-	81	-	131	103	-	178	97	-	-	-	-	207	123
LR1997 ⁴	NP	-	160	313	124	143	-	-	-	250	126	-	154	232	153
	Pol	-	100	-	151	128	-	226	112	-	-	-	-	256	143

* Type of IR radiation used- NP : unpolarized light ; Pol: polarized light ¹Bell *et al.*, 1995 ; ²Bell *et al.*, 2003 ; ³Paterson, 1982 ; ⁴Libowitzky and Rossman, 1997

Tableau 2.5 4: (Suite) Teneurs en eau (ppm) dans les pyroxènes de Barges, Borée, San Carlos, Salt Lake Crater, Dreiser Weiher, Letseng-la- Terae, Black Rock Summit.

Calibration		BAR8301		BAR8304		BAR8307		BAR8309		BAR8312		BOR1001		SNC1001		SNC8335		SNC8341	
IR radiation*		Cpx	opx	Cpx	Opx	Cpx	opx	Cpx	opx	Cpx	opx	Cpx	opx	Cpx	opx	Cpx	opx	Cpx	opx
B1995 ¹	NP	392	88	-	81	552	128	297	-	-	93	293	144	138	57	56	43	215	40
	Pol	302	75	-	116	610	160	-	-	-	85	515	147	182	81	68	47	149	27
B2003 ²	NP	388	88	-	81	546	127	294	-	-	93	290	143	137	56	55	43	213	40
	Pol	299	74	-	116	604	160	-	-	-	84	509	146	180	81	67	47	148	27
P1984 ³	NP	244	94	-	88	324	128	206	-	-	100	182	149	75	61	31	50	111	39
	Pol	-	92	-	-	-	152	-	-	-	93	288	140	114	79	37	56	85	29
LR1997 ⁴	NP	305	114	-	107	400	157	267	-	-	123	229	184	95	78	38	64	139	46
	Pol	-	121	-	-	-	179	-	-	-	114	350	168	139	88	48	74	139	38

Calibration		SLC1001		DSW8902		DSW8904		LTS9811		LTS9810		LTS9814		BRSI001		BRS1002		BRS1003	
IR radiation*		Cpx	opx	Cpx	Opx	Cpx	opx	Cpx	opx	Cpx	opx	Cpx	opx	Cpx	opx	Cpx	opx	Cpx	opx
B1995 ¹	NP	222	97	-	-	-	132	-	-	-	19	-	-	-	73	-	-	-	86
	Pol	317	125	671	144	-	-	425	-	201	95	-	103	-	200	-	-	-	55
B2003 ²	NP	219	96	-	-	-	131	-	-	-	18	-	-	-	73	-	-	-	86
	Pol	314	124	664	143	-	-	420	-	201	95	-	102	-	199	-	-	-	54
P1984 ³	NP	136	96	-	-	-	140	-	-	-	17	-	-	-	68	-	-	-	90
	Pol	192	116	292	130	-	-	-	-	195	81	-	88	-	193	-	-	-	54
LR1997 ⁴	NP	169	119	-	-	-	173	-	-	-	19	-	-	-	78	-	-	-	106
	Pol	211	140	507	150	-	-	-	-	199	93	-	96	-	221	-	-	-	66

* Type of IR radiation used- NP : unpolarized light ; Pol: polarized light ¹Bell *et al.*, 1995 ; ²Bell *et al.*, 2003 ; ³Paterson, 1982 ; ⁴Libowitzky and Rossman, 1997

Choix de la calibration

Toutes les calibrations donnent des résultats similaires (Tableau 2.5 4). Les teneurs en eau des cpx et opx obtenues à partir des spectres non polarisés moyens, en utilisant la calibration de Bell *et al.* (1995, 2003) varient de 135 à 409 ppm H₂O et de 46 à 143 ppm H₂O, respectivement. Les mesures polarisées sur les mêmes échantillons donnent également des concentrations en OH comparables, allant de 132 à 509 ppm H₂O pour les cpx et de 52 à 146 ppm H₂O pour les opx. Les étalonnages spécifiques de Libowitzky et Rossman (1997) et Paterson (1982) donnent des valeurs également semblables pour ces pyroxènes. Cependant, de manière générale, nous observons pour les cpx, une sous-estimation des concentrations en OH calculées (Figure 2.5.30) à partir des calibrations de Paterson (1982) et de Libowitzky et Rossman (1997) par rapport aux teneurs en eau calculées grâce aux coefficients d'extinction déterminés expérimentalement par Bell *et al.* (1995, 2003). Ceci est dû, d'une part à la dépendance du coefficient d'extinction au nombre d'onde (Libowitzky et Rossman, 1996) mais aussi à des problèmes d'erreurs non systématiques introduites dans l'analyse par rayonnement non polarisé de minéraux anisotropes (Jamtveit *et al.*, 2001; Kohlstedt *et al.*, 1996; Mosenfelder, 2000), comme le sont les cpx et opx de cette étude. En outre, même si les échantillons sont bien orientés (Bell *et al.*, 1995, 2003), on observe une très légère surestimation des teneurs en OH (Figure 2.5.30), mais le contenu en eau calculé pour le clinopyroxène présente une meilleure corrélation avec celui de l'opx par ces formulations que par celles introduisant les coefficients spécifiques déterminés par Bell *et al.* (1995, 2003).

La mauvaise dispersion obtenue avec les coefficients d'extinction de Bell calibrés indépendamment est certainement due au fait que nos signatures spectrales IRTF sont très différentes de celles obtenues et utilisées par Bell *et al.* (1995). En effet, les coefficients d'extinction estimés par ces auteurs pour le cpx sont déterminés expérimentalement sur des cpx naturels provenant d'un environnement de type kimberlitique. L'étude des signatures spectrales acquises sur plusieurs xénolites de Kilbourne Hole, montre des différences en termes de positionnement de bandes d'absorption, d'intensité et de polarisation, comparées à celles de Bell *et al.* (1995). Skogby *et al.* (1990) ont montré effectivement que le contexte géologique influence la composition chimique du minéral. Chaque minéral est donc par conséquent spécifique et requiert sa propre calibration. Bell *et al.* (1995) avait d'ailleurs pressenti que sa calibration ne pouvait être appliquée qu'avec précaution pour les pyroxènes à cause de ce problème. Ainsi, à cause de problème et de la meilleure corrélation obtenue par

des méthodes de calibrations indépendantes où le coefficient d'extinction est calculé en prenant en compte les nombres d'ondes, nous choisissons de calculer nos teneurs en eau par la calibration développée récemment par Libowitzky et Rossman, (1997), laquelle n'est qu'une mise à jour de la calibration de Paterson (1982) et apparaît être un bon compromis par rapport aux autres méthodes. De plus, un fort rapport signal/bruit pour les mesures polarisées est mis en évidence, ce qui affecte considérablement la qualité des spectres et nous avons alors préféré choisir une radiation non polarisée pour estimer les concentrations en eau.

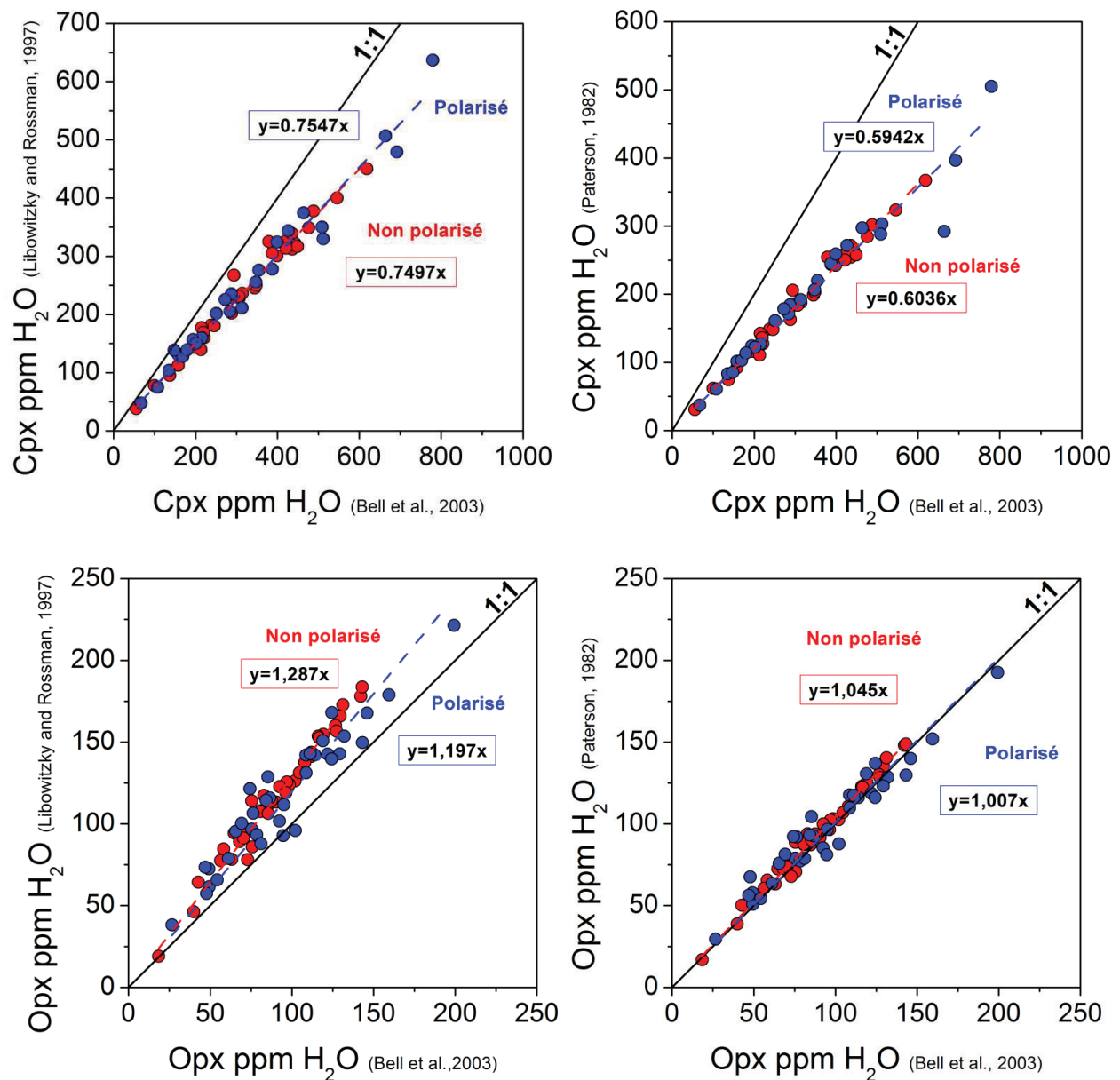


Figure 2.5 33: Comparaison des résultats de teneurs en eau dans les cpx et opx obtenues par les calibrations développées par Libowitzky et Rossman (1997), Paterson (1982) suivant celle de Bell *et al.* (2003)

Mesures

Clinopyroxènes

La série de Kilbourne Hole présente des teneurs en eau variées selon les xénolites (Tableau 2.5 4). Les teneurs en eau pour cette série sont comprises entre 78 et 450 ppm H₂O. Les teneurs en eau pour Mont Briançon varient entre 143 et 377 ppm. Les échantillons de Barges présentent des teneurs similaires, comprises entre 267 et 400 pm. L'échantillon de Borée a une teneur en eau de 229 ppm.

Les cpx de Dreiser Weiher (DSW8902), malgré le fait qu'ils sont extraits d'une péridotite dite « hydratée », les profils IRTF ne présentent pas d'inclusion d'amphibole à l'intérieur des grains mais les teneurs en eau calculées sont assez élevées proche de 450 ppm environ.

Les échantillons d'Hawaii contiennent des teneurs moyennes environ 169 ppm. Les plus faibles teneurs en eau sont obtenues pour les cpx de San Carlos, dont les concentrations varient entre 38 et 139 ppm. Les cpx de la lherzolite à grenat LTS9811 de Letseng-la-Terae ont des concentrations en eau élevées de l'ordre de 400 ppm, peut-être en relation avec la présence d'amphibole détectée par les spectres IRTF. Les cpx de LTS9810 ont, quand à eux, une teneur en eau plus faible de l'ordre de 190-200 ppm en lumière polarisée.

Orthopyroxènes

Les teneurs en eau des opx reportées dans le Tableau 2.5 4 montrent que Kilbourne Hole a des teneurs en eau également variées suivant les xénolites, comprises entre 78 et 178 ppm. Les opx de Mont Briançon ont des teneurs en eau assez voisines, avec des valeurs comprises entre 91 et 166 ppm ; de même pour Barges avec des valeurs entre 107 et 157 ppm. Borée présente un opx avec une plus forte teneur en eau, de l'ordre de 184 ppm. L'opx de Dreiser Weiher, DSW8904, a une teneur de 173 ppm. Celles pour Hawaii sont nettement plus faibles avec une valeur de 119 ppm. San Carlos a les plus faibles concentrations avec des valeurs comprises entre 46 et 78 ppm et pour les opx de BRS, la concentration en eau est de 78-106 ppm. Les opx des harzburgites à grenat-cpx de LTS ont une infime concentration en eau de 19 ppm. Toutefois, en mode polarisé elle peut atteindre 90-100 ppm, laissant douter de la qualité du spectre en mode non polarisé et de la fiabilité de la teneur ainsi estimée.

Les teneurs en eau estimées dans les pyroxènes sont toutes associées à une erreur. En effet, les incertitudes sur la quantification en eau proviennent : 1) de la correction de la ligne de base (5%), 2) du rapport signal/bruit du spectre IRTF (5%), 3) de l'épaisseur de l'échantillon analysé (2%), 3) de l'orientation du minéral (5%), 4) des coefficients d'absorption (10%). En

effet, il existe des différences significatives pour les coefficients d'absorption des opx dans mes échantillons et ceux estimés par Bell *et al.* (1995) à cause d'une différence de compositions chimiques. Cependant ce constat n'est pas observé pour les cpx où la valeur du coefficient d'absorption est très proche de celle de Bell *et al.* (1995). Ainsi, les erreurs des mesures individuelles IRTF ont été estimées à être au mieux comprises entre 10 et 30%.

Coefficients de partage cpx/opx

Les teneurs en eau des cpx et opx des péridotites analysées définissent une bonne corrélation entre eux (Figure 2.5 34). Le coefficient de détermination (r^2) est de 0.64 pour l'ensemble de mes données. Les coefficients de partage entre les cpx et opx sont alors calculés afin de décrire la distribution de l'eau entre ces deux phases coexistant dans les xénolites étudiés. Tous sont compris entre 0.6 et 3.7. La série de Kilbourne Hole a des coefficients de partage compris entre 1.3 et 3.7 pour une valeur moyenne de 2.1. L'écart type de la série est de 0.2 pour un ensemble de 11 données. La série de Mont Briançon a des coefficients de partage variant entre 1.4 et 3.7 avec une valeur moyenne de 2.2 avec un écart type de 0.2 pour un nombre de 8 données. La série de Barges a des coefficients moins disparates, compris entre 2.6 et 2.7 avec une valeur moyenne de 2.6 avec un écart type de 0.1 pour un nombre de 5 données. Le ratio cpx/opx pour les xénolites de San Carlos est quand à lui compris entre 0.6 et 3 avec une valeur moyenne de 1.6. Les valeurs sont beaucoup plus distribuées ce qui caractérise un écart type très élevé de 1.3 or le nombre de données est très faible ($n=3$). Borée a un ratio cpx/opx calculé à 1.2 et pour Hawaii, il est de 1.4. Si l'on compare l'ensemble de nos valeurs à celles d'autres études réalisées sur des échantillons expérimentaux et/ou des cristaux provenant de xénolites mantelliques naturels, nos coefficients sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature (Bell et Rossman, 1992; Peslier *et al.*, 2002; Koga *et al.*, 2003; Aubaud *et al.*, 2004; Bell *et al.*, 2004; Grant *et al.*, 2007).

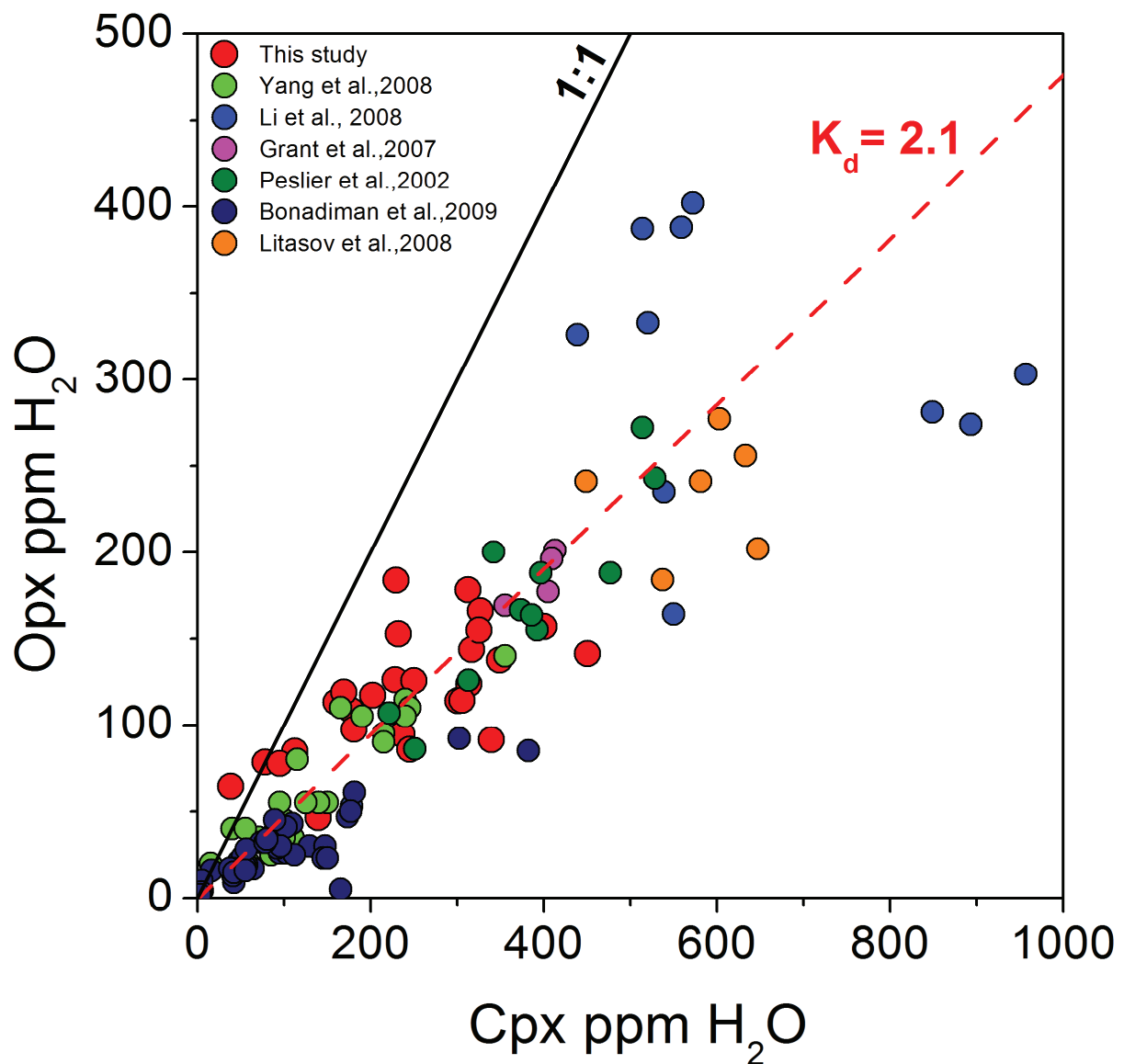


Figure 2.5 34: Teneurs en eau des opx suivant celles des cpx (en ppm). Nous comparons nos valeurs avec d'autres teneurs en eau mesurées dans les lherzolites à spinelle (Peslier *et al.*, 2002; Grant *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008; Litasov *et al.*, 2008, Yang *et al.*, 2008, Bonadiman *et al.*, 2009). La ligne en pointillé rouge symbolise le K_d (cpx/opx) moyen de l'ensemble de nos xénolites.

2.6- Discussion

2.6.1-Préservation des teneurs en eau initiales dans les pyroxènes ?

La question qui se pose actuellement et qui est soumise à de nombreuses interrogations par la communauté scientifique est de savoir si les teneurs en eau mesurées dans les minéraux tels que les pyroxènes constitutifs des xénolites remontés à la surface par les basaltes alcalins et les kimberlites, sont représentatives du contenu initial en eau dans le manteau. Ces minéraux ont-ils ou non préservé l'intégralité de leur teneur en eau initiale? La réponse à cette question est fondamentale en regard d'études portant sur les méthodes thermobarométriques, mais encore plus sur les modèles rhéologiques avec leurs implications (dont le rebond isostatique) et sur les modèles cosmologiques sur la formation et l'évolution de la Terre.

Certaines études (Peslier *et al.*, 2002; Bell *et al.*, 2004; Grant *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2008) semblent avoir montré que les minéraux étaient capables de garder cette teneur initiale en eau. Cependant, d'autres (Ingrin et Skogby, 2000; Ingrin *et al.*, 1995; Hercule and Ingrin, 1999; Carpenter-Woods *et al.*, 2000) soulignent le fait que le contenu en eau initial peut être modifié durant la remontée des xénolites vers la surface, par une diffusion et/ou un échange d'hydrogène. Tous les résultats obtenus précédemment nous permettent d'apporter des arguments favorables à une conservation de la teneur initiale en eau dans les pyroxènes.

Tous les grains de pyroxènes ont été sélectionnés selon leur état de fraîcheur, sans inclusions minérales et authentifiés par des analyses RAMAN (Figure 2.5 25). Les pyroxènes présentent des compositions chimiques similaires. Les analyses en éléments majeurs montrent qu'il n'y a pas de zonation chimique et les joints de grains sont nets et bien définis comme le montre les résultats de l'imagerie MEB (Figure 2.5 1). Les pyroxènes sont donc dans un état d'équilibre thermodynamique. Les mesures IRTF ont été effectuées en dehors des fractures éventuelles. Les spectres IRTF des lherzolites à spinelle ne présentent donc pas de phases hydratées qui se produiraient dans la région entre 3600 et 3800 cm^{-1} (Figure 2.5 29 et Figure 2.5 30). Il n'y a donc pas d'interférence évidente avec d'autres phases hydratées extérieures et donc il n'y a pas d'échange d'hydrogène entre elles, ne polluant pas ainsi la teneur en eau vraie du pyroxène. En outre, seuls les spectres IRTF des péridotites à grenat de Letseng-la-Terae présentent les bandes caractéristiques qui matérialisent la présence d'amphibole intracristalline (Figure 2.5 29 et Figure 2.5 30), sans qu'il soit actuellement possible, sans

analyses complémentaires, d'en identifier l'origine, laquelle peut correspondre soit à une anomalie locale du manteau profond (métasomatisme cryptique accompagnant la formation de K-richtérites ?), soit à une transformation liée à des phénomènes anticipant l'éruption (maclage mécanique sous très hautes contraintes avant séparation du xénolite, puis diffusion à partir d'un fluide kimberlitique durant la relaxation associée à la remontée ?).

Il n'y aurait donc pas de possibilité d'échange d'hydrogène polluant la teneur en eau vraie du pyroxène à l'échelle des cristaux étudiés. D'autre part, enfin, les mesures de profils d'hydrogène effectuées sur chaque cristal de cpx et opx du cœur à la périphérie du grain ne montrent absolument aucune variation des bandes d'absorption (Figure 2.5 32). Les teneurs en eau sont donc homogènes à l'intérieur des grains analysés, lesquels représentent des fragments de « grands » cristaux, fragments eux-mêmes prélevés aléatoirement en cœur et bord de ceux-ci. L'ensemble de ces résultats et observations indiquent que les cpx et opx n'ont pas pu être affectés par des mécanismes de perte/diffusion durant l'ascension du xénolite vers la surface (Peslier *et al.*, 2002).

Ces arguments suggèrent que les concentrations en eau mesurées dans ces minéraux reflètent bien le contenu original. Les pyroxènes des péridotites étudiées auraient donc acquis un état d'équilibre de l'hydrogène dans le manteau et conservés leurs teneurs, ce qui nous permet alors une modélisation de l'abondance en eau des sources mantelliques.

Cependant, malgré les profils d'hydrogène homogènes des grains (Figure 2.5 32), il existe des variations des coefficients de partage entre les échantillons d'une même série (Figure 2.5 34). Ce phénomène est visible sur les séries de Kilbourne Hole, Barges, Mont Briançon et San Carlos. Ceci est attribué au protocole d'échantillonnage des xénolites. Ces derniers ont été choisis pour être représentatifs des logs mantelliques associés à ces gisements. Ainsi les variations d'intensité des bandes d'absorptions mises en évidence sur les spectres IR donnant des teneurs en OH très hétérogènes entre les échantillons (Figure 2.6 1) pourraient s'expliquer par une relation probable avec les facteurs internes ou externes régnant dans le manteau terrestre comme la pression P, la température T, la fugacité de l'oxygène fO_2 et la chimie (Peslier *et al.*, 2002; Skogby et Rossman, 1989; Stalder, 2004).

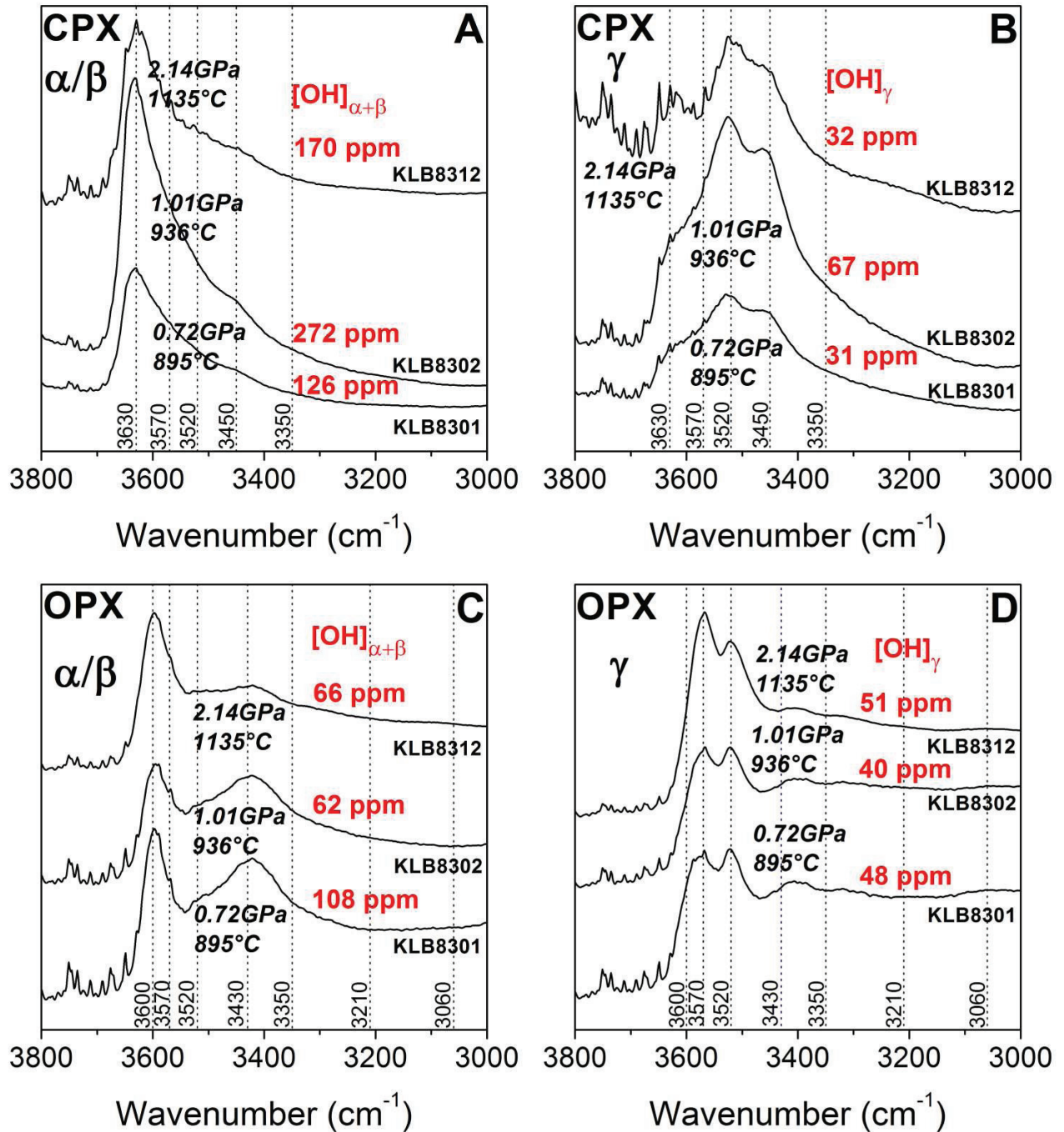


Figure 2.6 1: Spectres IRTF polarisés moyennés des cpx et opx de Kilbourne Hole. Les spectres sont normalisés à 1 mm d'épaisseur. La teneur en eau estimée est calculée par la calibration de Libowitzky et Rossman (1997) sous lumière polarisée. $[OH]_{\alpha+\beta}$ correspond à la somme des teneurs en eau suivant les axes cristallographiques α et β . $[OH]_{\gamma}$ correspond à la teneur en eau suivant l'axe cristallographique γ . $[OH]_{Total} = [OH]_{\alpha+\beta} + [OH]_{\gamma}$. Les conditions de P-T des xénolites sont calculées par le géothermobaromètre de Bertrand et Mercier (1985).

Bien que les profils d'hydrogène effectués du cœur à la périphérie d'un grain montre une homogénéité du contenu en eau à la surface de ce dernier, il existe des différences significatives dans la distribution en eau entre les échantillons d'une même série (ici Kilbourne Hole) caractérisées par des variations d'intensité de bandes. La teneur en OH au sein d'un grain peut être influencée par des facteurs externes et/ou internes (P, T, fO_2 , chimie).

2.6.2- La chimie

L'incorporation de l'hydrogène dans les pyroxènes peut être contrôlée par la chimie minérale des cristaux (Skogby *et al.*, 1990; Peslier *et al.*, 2002; Bell *et al.*, 2004; Koch-Müller *et al.*, 2004), mais l'observation de corrélations dans les cristaux naturels entre la hauteur des pics d'absorptions OH des spectres IRTF ou la teneur en eau calculée et la composition chimique (espèces cationiques), reste très difficile (Bonadiman *et al.*, 2009; Litasov *et al.*, 2008; Peslier *et al.*, 2010). Des corrélations apparemment significatives ont toutefois été mises en évidence avec certains cations selon le type de xénolites étudiés (Peslier *et al.*, 2002; Peslier *et al.*, 2010; Skogby *et al.*, 1990).

Ainsi, les teneurs en Al jouent un rôle crucial sur la solubilité de l'eau des pyroxènes (Bromiley et Keppler, 2004; Gavrilenko et Keppler, 2007; Mierdel *et al.*, 2007; Rauch et Keppler, 2002; Stalder, 2004; Stalder *et al.*, 2005). Les expériences faites sur des cristaux synthétiques (Stalder, 2004) et sur des échantillons naturels d'un contexte hors craton (Peslier *et al.*, 2002; Grant *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2008) ont démontré qu'il existait une augmentation de la solubilité de l'eau avec l'augmentation des teneurs en Al_2O_3 (jusqu'à 1 wt.%). Ceci se matérialise également sur les spectres IRTF où l'incorporation d'Al joue un rôle important sur la forme des bandes d'absorption pour l'opx (Skogby *et al.*, 1990; Skogby *et al.*, 2006).

Un des mécanismes principaux de dissolution de l'hydrogène dans les pyroxènes est lié à la présence de Al^{3+} provoquant une substitution de charge $H^+ + Al^{3+} = Si^{4+}$ (Rauch et Keppler, 2002; Stalder *et al.*, 2005). Toutefois, les teneurs en eau estimées ici *via* les analyses IRTF dans tous nos pyroxènes ne montrent pas de corrélation directe entre les différentes espèces Al : Al tétraédriques (^{IV}Al), Al octaédriques (^{VI}Al) et les teneurs en OH (Figure 2.6 2).

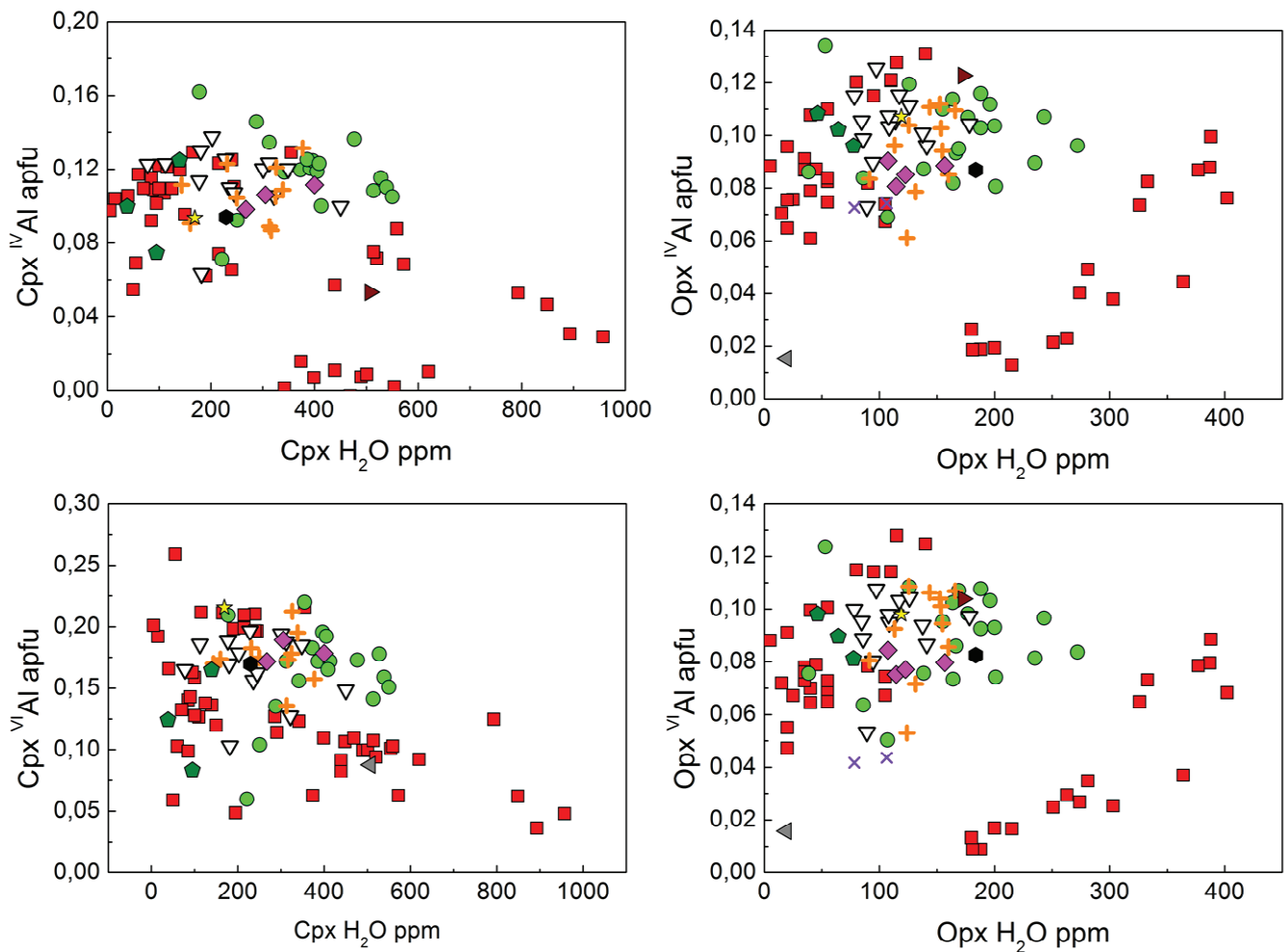


Figure 2.6 2 : Teneurs en eau dans les opx et cpx suivant la teneur en ^{IV}Al et ^{VI}Al de chaque phase

Mais de manière générale, l'ensemble de nos xénolites de contexte 'hors craton' sont représentatifs de lherzolites à spinelle des basaltes hors craton. (Peslier *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2008). Cependant, l'observation des corrélations dans les opx est difficile en raison de la variabilité chimique faible de nos échantillons sélectionnés, mais la teneur en eau semble augmenter avec l'augmentation d'Al (Figure 2.6 3).

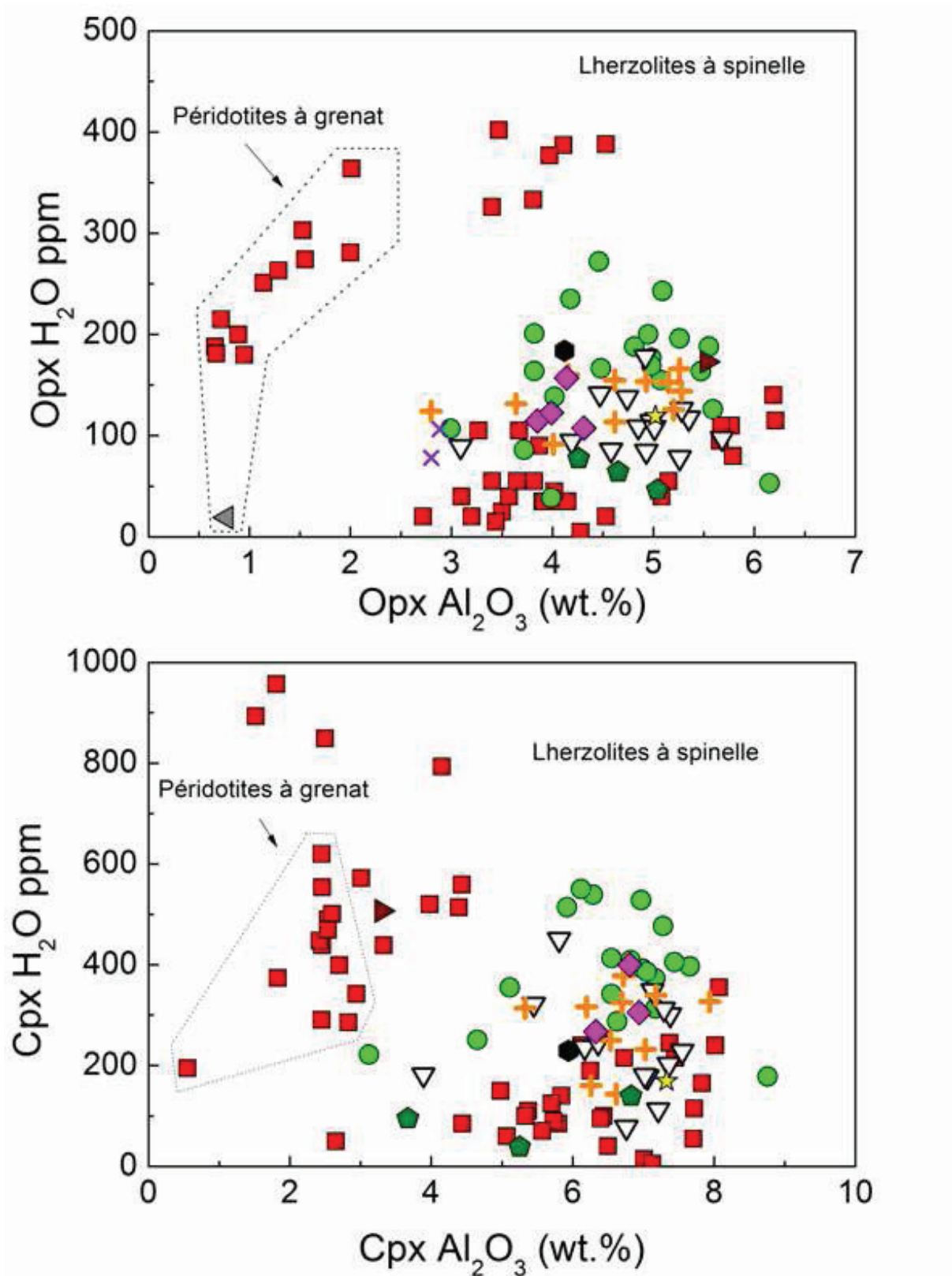


Figure 2.6 3: Teneurs en eau dans les opx et cpx suivant la teneur en Al_2O_3 de chaque phase.

D'autres substitutions de charge peuvent contrôler la solubilité de l'eau. En effet, l'incorporation de l'hydrogène dans les pyroxènes, en particulier dans les cpx peut être expliquée par une substitution entre Na^+ et H^+ (Ingrin *et al.*, 1989). Le calcium pourrait aussi contrôler la solubilité de l'eau, par extrapolation d'observations faites sur des cpx omphacitiques (Bromiley et Keppeler, 2004; Gavrilenko et Keppeler, 2007).

On pourrait s'attendre à ce que la teneur en eau diminue avec l'augmentation Na_2O et CaO , mais aucune corrélation claire n'apparaît pour nos pyroxènes mantelliques. Il n'existe de plus aucune corrélation significative observable entre les concentrations en eau et les teneurs en autres éléments majeurs tels que Si, Ti, Fe, Ni, Mn ou K. Aucune corrélation n'est observable également, ni en fonction de P-T (Ca , $^{\text{IV}}\text{Al}$), ni en fonction du caractère \pm appauvri ($\text{Mg}\#$, Cr, Ti, Na) pour les cpx et opx (Figure 2.6 4 et Figure 2.6 5); la teneur en eau est fixée par un tampon extérieur pour expliquer les variations, auquel cas elles dépendent aussi de P-T, ou il n'existe aucune eau libre (suite à des fusions) et les variations sont quasi-aléatoires et témoignent de longues et complexes histoires individuelles.

Outre l'absence de corrélation nette entre la solubilité de l'eau et la composition chimique liée aux substitutions de charge entre cations et hydrogène, d'autres paramètres de nature intensive peuvent jouer un rôle très important dans la conservation des espèces hydratées dans nos minéraux comme cela a pu être montré dans le passé sur des feldspaths (Johnson, 2006; Johnson et Rossman, 2003). Ces variables intensives sont la température ($T^\circ\text{C}$), pression (P), fugacité de l'eau ($f\text{H}_2\text{O}$) et de l'oxygène ($f\text{O}_2$).

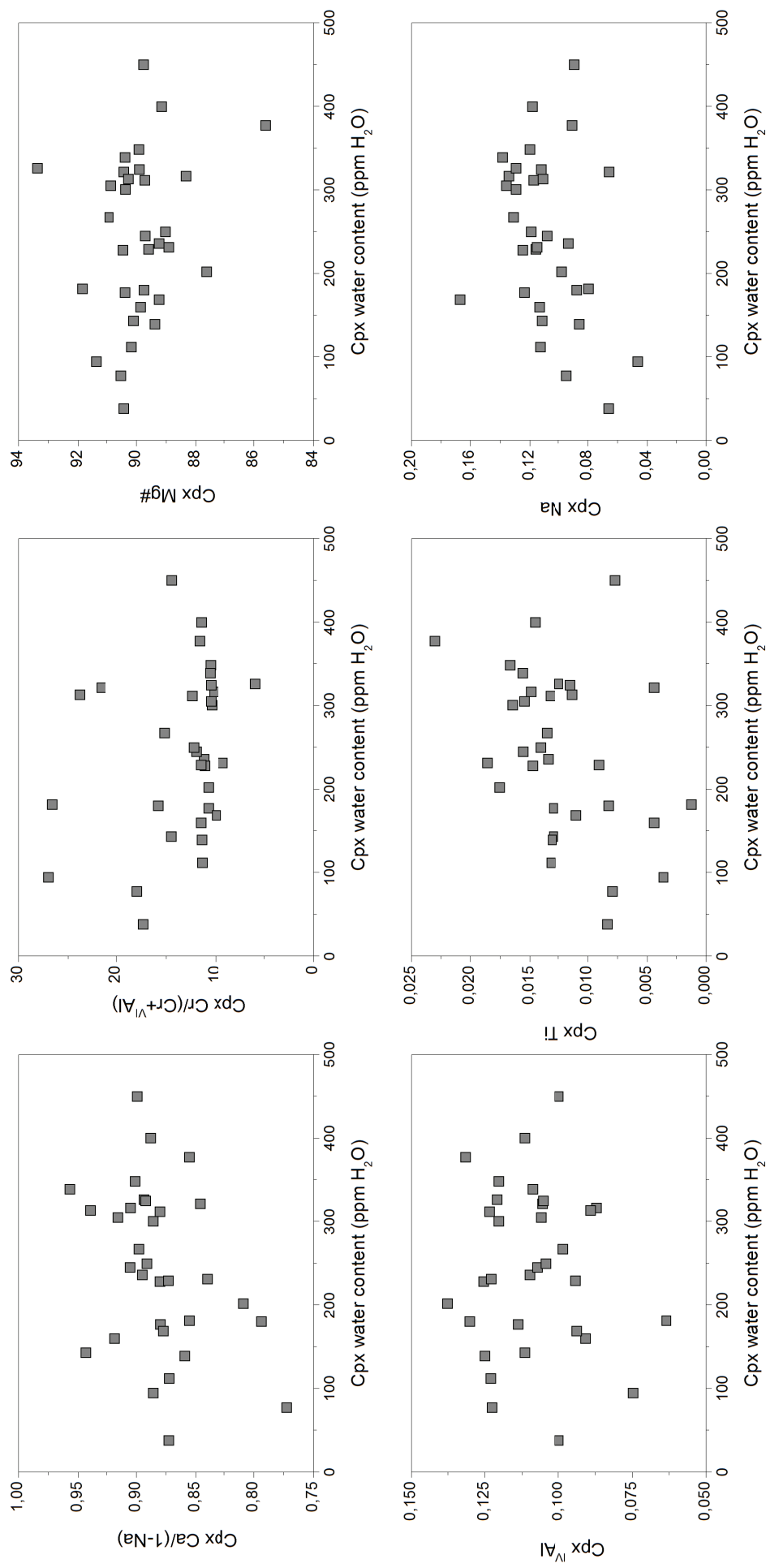


Figure 2.6.4 : Teneurs en eau suivant Ca/(1-Na), Cr#, Mg#, ^{IV}Al, Ti et Na pour les cpx des lherzolites à spinelle

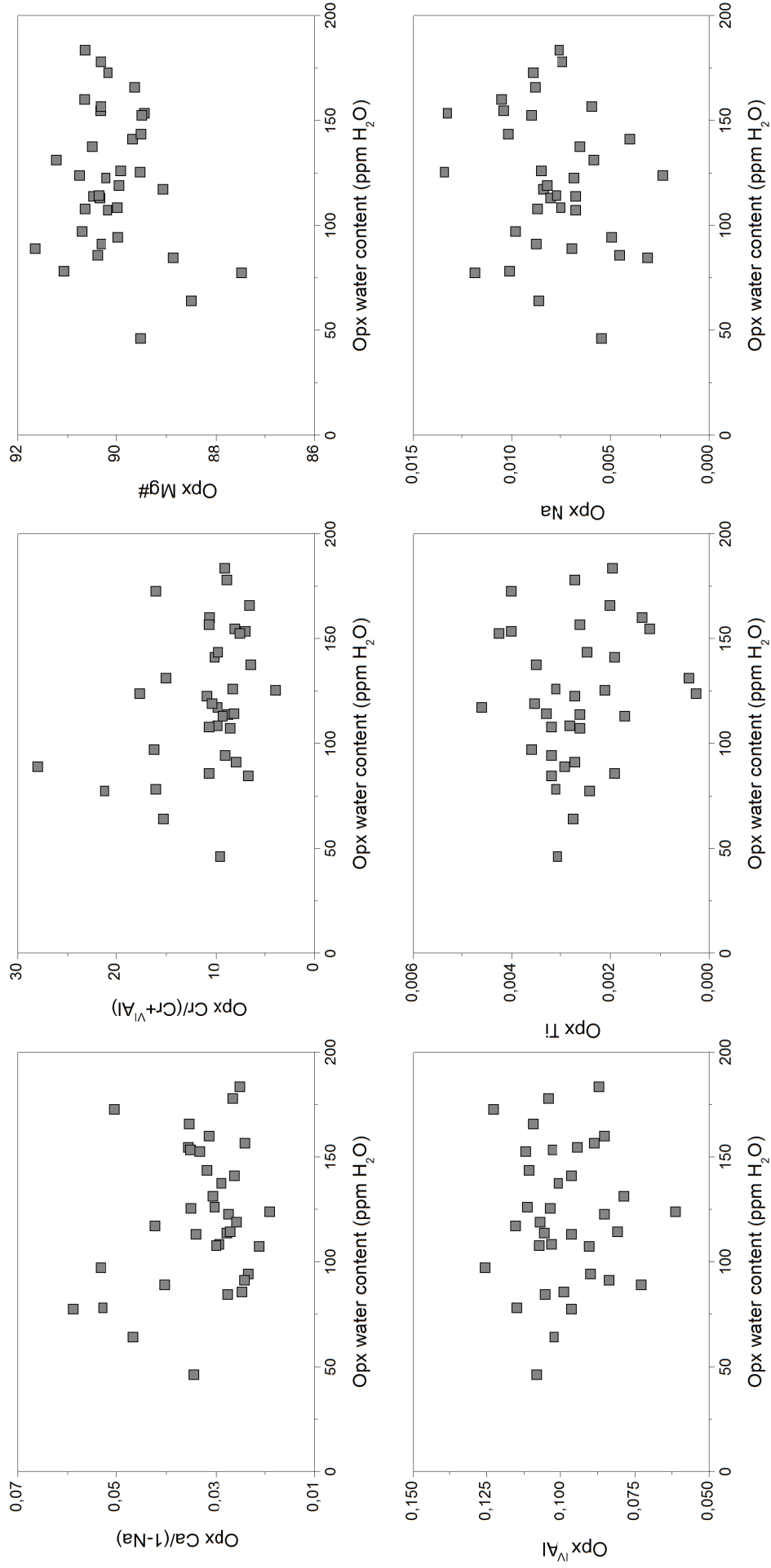


Figure 2.6 5 : Teneurs en eau suivant Ca/(1-Na), Cr#, Mg#, ^{IV}Al, Ti et Na pour les opx des lherzolites à spinelle

2.6.3-Pression et Température d'équilibre

Les résultats obtenus en micro-analyse (EMPA et MEB) montrent que l'ensemble des enclaves sélectionnées présentent des grains qui sont chimiquement identiques par échantillon et qui ne présentent aucune zonation chimique en éléments majeurs. Les joints entre chaque espèce minérale dans chaque xénolite sont de plus bien nets et bien définis. Les analyses IRTF montrent de plus qu'aucun grain n'a subi une diffusion en OH, argumentant aussi, et en plus des partages mis antérieurement en évidence (Cr#, Mg#, Ti, Na, Ca, ^{IV}Al), que les pyroxènes analysés sont donc en état d'équilibre thermodynamique et permettent d'évaluer les conditions thermobarométriques.

Les conditions d'équilibre P-T des xénolites ont été calculées par de différents baromètres et thermomètres publiés. Les températures d'équilibre ont été estimées à partir des thermomètres de Bertrand et Mercier (1985), Brey et Köhler (1990) et Wells (1977) pour une pression arbitrairement fixée à 15 kbar en raison de la faible sensibilité à la pression des équilibres concernés. Les pressions d'équilibres sont, quant à elles, estimées à partir des baromètres basés sur le Ca de l'olivine développés par Glücklich-Herbas (1992) et par le géobaromètre de Köhler et Brey (1990). Ces différentes méthodes donnent des résultats similaires qui sont présentés dans le Tableau 2.6 1.

Tableau 2.6 1: Géothermobarométrie des xénolites sélectionnés

Samples	KLB 7701	KLB 8301	KLB 8302	KLB 8303	KLB 8304	KLB 8307	KLB 8309	KLB 8312	KLB 8313	KLB 8314	KLB 8315	KLB 8316	KLB 8317	KLB 8320	KLB 8321	KLB 8322	MBR 8301	MBR 8302	MBR 8303	MBR 8304	MBR 8305
T°C B11 ¹	1117	941	976	1049	931	988	1151	1137	1065	972	1015	1064	986	1004	989	900	1009	840	990	644	882
T°C BM85 ²	1085	895	936	1035	890	953	1181	1135	1037	882	950	1038	941	971	977	871	964	797	915	669	812
T°C BK90 ³	1135	967	995	1077	954	1007	1200	1169	1086	951	1003	1080	1006	1016	1030	941	1035	876	932	699	879
P (GPa) B11 ¹	1,46	0,86	1,29	1,70	1,17	1,29	2,19	2,25	1,75	1,25	1,30	1,65	1,18	0,97	1,50	1,26	1,49	2,04	1,41	2,19	1,79
P (GPa) GH92 ⁴	-	0,72	1,01	2,12	1,02	1,25	2,76	2,14	1,36	1,17	1,91	-	-	-	1,63	-	-	-	-	-	-
P (GPa) KB90 ⁵	-	1,15	0,67	1,37	1,38	0,62	2,13	1,77	1,23	0,31	0,79	-	-	-	1,01	-	-	-	-	-	-
P (GPa) KB90*	1,48	-	-	-	-	-	2,13	-	-	-	-	1,50	1,21	1,00	-	1,30	1,41	0,63	0,49	0,09	0,09
Error	0,06	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	0,05	0,10	0,33	-	0,07	0,09	0,07	0,09	0,14	0,14
Depth (Km)	49	31	44	56	41	44	71	73	58	43	44	55	41	35	50	43	50	67	48	71	59

¹B11 : Géothermobaromètre cpx/opx de Bégaudeau et al. (in press) développé lors de cette étude; ²BM85: Thermomètre cpx/opx de Bertrand et Mercier (1985); ³BK90: Thermomètre cpx/opx de Brey et Köhler (1990); ⁴GH92: Baromètre basé sur Ca(ol) de Glücklich-Herbas (1992); ⁵KB90: Baromètre basé sur Ca(ol) de Köhler et Brey (1990); *Estimation basée sur de nouvelles données Ca(ol) eg les différences significatives entre B11 et KB90 pour certains échantillons sont dues à une manque d'analyses Ca(ol) significatives. Depth=P(GPa)*30+5,4

Tableau 2.6 1: (Suite) Géothermobarométrie des xénolites sélectionnés

Samples	MBR 8307	MBR 8308	MBR 8309	MBR 8310	MBR 8312	MBR 8313	MBR 8314	MTB 1001	BAR 8301	BAR 8304	BAR 8307	BAR 8309	BAR 8312	BOR 1001	SLC 1001	SNC 1001	SNC 8335	SNC 8341	DSW 8902	DSW 8904
T°C B11 ¹	758	956	930	686	859	945	985	1053	910	955	938	934	927	968	937	1043	1032	1025	800	1129
T°C BM85 ²	740	909	881	749	830	901	926	1007	851	928	915	910	900	961	918	959	969	978	797	1110
T°C BK90 ³	782	976	952	804	903	972	989	1066	906	981	989	966	953	1028	988	982	1009	1037	845	1175
P (GPa) B11 ¹	2,15	1,60	1,58	1,81	1,55	1,65	1,46	1,27	1,26	0,85	1,09	1,31	1,24	1,03	1,38	1,75	1,62	1,29	2,61	2,04
P (GPa) GH92 ²	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,02
P (GPa) KB90 ³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P (GPa) KB90*	0,73	0,80	0,80	0,43	0,80	1,68	0,69	1,68	0,93	1,73	1,03	1,46	-	1,15	1,12	-	0,10	0,76	0,79	-
Error	0,08	0,04	0,09	0,08	0,28	0,11	0,10	0,12	0,12	0,08	0,05	0,09	-	0,02	0,03	-	0,11	0,05	0,04	-
Depth (Km)	70	53	53	60	52	55	49	44	43	31	38	45	43	36	47	58	54	44	84	67

¹B11 : Géothermobaromètre cpx/opx de Bégaudeau et al. (in press) développé lors de cette étude; ²BM85: Thermomètre cpx/opx de Bertrand et Mercier (1985); ³BK90: Thermomètre cpx/opx de Brey et Köhler (1990); 4GH92: Baromètre basé sur Ca(ol) de Glücklich-Herbas (1992); 5KB90: Baromètre basé sur Ca(ol) de Köhler et Brey (1990); *Estimation basée sur de nouvelles données Ca(ol) eg les différences significatives entre B11 et KB90 pour certains échantillons sont dues à une manque d'analyses Ca(ol) significatives. Depth=P(GPa)*30+5,4

Calibration d'un nouveau géothermobaromètre

Grâce à l'expérience acquise en modélisation thermodynamique et à l'échec de la calibration d'un géothermobaromètre sur des données synthétiques dont la qualité est remise en question par de nombreux auteurs (cf. Chapitre 1), nous avons tenté de modifier ce dernier qui avait été défini pour le système naturel dans le Chapitre 1. Ce nouvel outil va nous permettre d'estimer simultanément la température et pression d'équilibre des xénolites à partir de la solubilité mutuelle des pyroxènes. Cependant, contrairement à l'approche utilisée alors, ce géothermobaromètre empirique est calibré directement à partir de nos jeux de données naturelles des lherzolites à spinelle afin de mieux cerner la réalité et éviter tout problème analytique (expériences synthétiques). Pour cela nous avons utilisé les compositions chimiques de Kilbourne Hole auxquelles nous rajoutons également les données de Black Rock Summit (Nevada) dont les valeurs de pression et températures avaient été estimées par Glücklich-Herbas (1992), données qui ne sont pas alignés sur la tendance décrite par les échantillons de Kilbourne Hole et correspondent à un gradient thermique plus élevé. Afin d'avoir un domaine représentatif P-T nous rajoutons les xénolites de Mexico et Simcoe étudiés par Peslier *et al.* (2002).

L'approche utilisée se base toujours sur la thermodynamique statistique. A partir des équations du système CMS développées pour les deux réactions de transfert Enstatite et Diopside, nous avons tenté de modéliser simultanément les interactions des éléments présents dans les sites M1 (Al, Cr, Fe) sur le partage Ca/Mg dans les cpx et opx, par un modèle de solution réciproque ; les interactions des éléments dans le site M2 (Na, Fe) sont, quant à elles modélisées par un modèle de solution ternaire. Nous avons cependant apporté une simplification des équations en considérant que les paramètres d'excès liés à la présence des éléments en site M1 sont les mêmes dans les deux réactions de transfert (raison mathématique liée à leur calibration simultanée).

Du fait de l'utilisation de données concernant des échantillons naturels dont nous ne connaissons pas *a priori* les pressions et températures d'équilibre, et ce, contrairement aux données exploitées antérieurement, les informations nécessaires à l'inversion ont dû être estimées à partir d'autres modèles. Ainsi, pour les pressions et températures *a priori* nous avons utilisé les thermobaromètres de Bertrand et Mercier (1985) et Brey et Köhler (1990). La variance sur les données est choisie suivant le même raisonnement que celui adopté pour la calibration des systèmes simples. La variance *a priori* par défaut sur les deux phases est fixée

à une probabilité de 100%, car nous considérons que la valeur est supposée représentative du fait de l'état d'équilibre thermodynamique estimé à partir des analyses EMPA et des mesures IRTF. En outre, la variance *a priori* est libérée pour les données de pression et température. En bloquant la variance sur les données de composition, la modélisation va ainsi ajuster au mieux les pressions et température sans toucher à la composition et, de ce fait, les valeurs de température et pression seront l'unique solution proposée pour la composition injectée dans le programme.

Les résultats de l'inversion des données naturelles montrent que seuls les paramètres d'excès liés à la température sont une fois de plus significatifs pour les cpx et opx. Les valeurs et variances des paramètres thermodynamiques trouvés sont reportées dans le Tableau 2.6 2

Tableau 2.6 2: Paramètres thermodynamiques et variances associées pour les données naturelles des lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (Nouveau Mexique) et de Black Rock Summit et les données de Peslier *et al.* (2002). Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_S = \text{J/K}$.

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	$W_S^{MgCa,cpx}$	$W_S^{CaMg,cpx}$	W_S^{opx}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}
Paramètre	69728	-191	27,711	3,384	23,081	8,555	35768	-5671	-9,336
Variance	130049	343	0,054	0,021	0,071	0,030	7533	183	0,025

	$\Delta S_{xs,Al}^{cpx}$	$\Delta S_{xs,Al}^{opx}$	$\Delta S_{xs,Cr}^{cpx}$	$\Delta S_{xs,Cr}^{opx}$	$\Delta S_{xs,Fe^{M1}}^{opx}$
Paramètre	-10,407	-38,123	29,998	-110,620	152,843
Variance	0,022	0,070	0,266	1,407	0,692

Les équations obtenues pour chaque réaction de transfert sont données ci-dessous. La résolution simultanée de ces équations permettra de déterminer la pression et la température simultanée pour les données sélectionnées.

$$\begin{aligned}
69728 - 190.7P - 27.711T = & -RT \ln \left(\frac{X_{Mg^{M2}}^{cpx} X_{Mg^{M1}}^{cpx}}{X_{Mg^{M2}}^{opx} X_{Mg^{M1}}^{opx}} \right) + 3.384T (X_{Ca}^{cpx})^2 + 39.392 (X_{Ca}^{cpx})^2 X_{Mg^{M2}}^{cpx} \\
& - 8.555T (X_{Ca}^{opx})^2 + 10.407T X_{Al}^{cpx} - 38.123T X_{Al}^{opx} - 29.998T X_{Cr}^{cpx} - 110.62T X_{Cr}^{opx} \\
& + 152.843T X_{Fe^{M1}}^{opx} - 3.384 X_{Ca}^{cpx} X_{Na}^{cpx} T - 3.384 X_{Ca}^{cpx} X_{Fe^{M2}}^{cpx} T + 8.555T X_{Ca}^{opx} X_{Na}^{opx} + 8.555T X_{Ca}^{opx} X_{Fe^{M2}}^{opx}
\end{aligned} \tag{1}$$

et

$$\begin{aligned}
35768 - 5671P + 9.336T = & -RT \ln \left(\frac{X_{Ca}^{opx} X_{Mg^{M1}}^{opx}}{X_{Ca}^{cpx} X_{Mg^{M1}}^{cpx}} \right) - 23.081T (X_{Mg^{M2}}^{cpx})^2 + 39.392T (X_{Mg^{M2}}^{cpx})^2 X_{Ca}^{cpx} \\
& + 8.555T (X_{Mg^{M2}}^{opx})^2 - 10.407T X_{Al}^{cpx} + 38.123T X_{Al}^{opx} + 29.998T X_{Cr}^{cpx} + 110.62T X_{Cr}^{opx} - 152.843T X_{Fe^{M1}}^{opx} \\
& + 23.081T X_{Mg^{M2}}^{cpx} X_{Na}^{cpx} + 23.081T X_{Mg^{M2}}^{cpx} X_{Fe^{M2}}^{cpx} - 8.555T X_{Mg^{M2}}^{opx} X_{Na}^{opx} - 8.555T X_{Mg^{M2}}^{opx} X_{Fe^{M2}}^{opx}
\end{aligned} \tag{2}$$

Ces résultats montrent que les paramètres de la solution réciproque pour Fe en site M1 ne sont pas significatifs dans la phase cpx et nous corrigeons principalement l'influence des cations en ce site. L'effet des éléments en site M2 sur le partage Ca et Mg dans le site M2 est, lui, pris en compte par la modification des paramètres d'asymétrie du cpx et de symétrie de l'opx. Contrairement au système naturel synthétique, ces paramètres sont positifs. De plus, les termes des réactions Enstatite et Diopside sont fortement affectés avec des ΔV et ΔS_{Di} négatifs.

La fiabilité du nouveau géothermobaromètre est contrôlée *a posteriori* sur l'ensemble de nos échantillons et comparée aux valeurs déduites des thermomètres et baromètres couramment utilisés dans la littérature. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 2.6 1. Ce géothermomètre décrit parfaitement les données naturelles avec comme seules incertitudes *a priori* les erreurs analytiques liées à l'analyse microsonde et une incertitude de 2% sur la température et de pression. Ce modèle de solution a été obtenu pour des températures allant de 887-1265°C et des pressions de 0.7 à 2.83 GPa, dans la limite de la fiabilité accordée aux thermomètres et baromètres de référence.

Ce domaine P-T certes limité couvre parfaitement le domaine des lherzolites à spinelle et a été testé avec succès sur des données couvrant une gamme similaire. Les valeurs de pression et

température sont supérieures aux estimations précédentes de Bertrand et Mercier (1985) ; le problème de sous-estimation dont souffrait leur thermobaromètre est ainsi naturellement amélioré. De plus, nos valeurs sont en tous points cohérentes avec celles calculées par le thermomètre de Brey et Köhler (1990). Attention toutefois, la Figure 2.6 6 comparant les différents géothermomètres souffre d'un problème de disponibilité des données, l'ensemble de nos données n'a pu être entièrement reproduite par les thermobaromètres de Bertrand et Mercier (1985) et Brey et Köhler - Köhler et Brey (1990) (cf Tableau 2.6 1). Ce géothermomètre peut donc être considéré comme raisonnablement validé pour extrapolation à l'ensemble de nos échantillons. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 2.6 1 et seront utilisées dans nos propos ci dessous.

Résultats

Les lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole se sont équilibrées pour des températures comprises entre 900 à 1151° C et des pressions variant entre 0.86 et 2.25 GPa correspondant à des profondeurs comprises entre 30-80 km en accord avec le domaine de stabilité des lherzolites à spinelle . Les erreurs sur les températures et les pressions sont estimées à ± 7 ° C et 0.1 GPa (Bertrand et Mercier, 1985).

Ces valeurs concordent parfaitement à celles estimées par Bussod (1981) à partir d'outils thermodynamiques totalement différents, le thermomètre olivine-spinelle de Fabries (1979) et le thermomètre à deux pyroxènes de Wells (1977). Bussod (1981) trouva que les lherzolites à spinelle à texture granoblastique se seraient ré-équilibrées à des températures comparables, comprises entre 950 et 1050°C alors que pour les textures granuloblastiques tabulaires, les thermomètres donnèrent des résultats différents en raison d'un déséquilibre entre les phases spinelle et les silicates, et non en raison des thermomètres utilisés.

Dans le diagramme P-T (Figure 2.6 6), les xénolites de Kilbourne Hole dessinent une tendance qui rappelle un possible géotherme. KLB8301 a les plus petites valeurs de P-T (0.86 GPa-941°C) tandis que KLB8312 a les plus fortes valeurs (2.25 GPa- 1137°C). Une relation entre les conditions P-T et la texture des xénolites est aussi mise en évidence. Les échantillons à texture granuloblastiques (grains fins) sont de plus faibles profondeurs (30-40 km) tandis que les xénolites à texture granoblastique (grains grossiers) sont d'origine plus profonde (70-80 km) confirmant ainsi les observations faites par Bussod (1981), entre autres.

Les conditions d'équilibre P-T des xénolites de Dreiser Weiher sont très proches de celles estimées par Witt-Eickschen *et al.* (2003) sur des xénolites avec ou sans phases hydratées. L'étude de nos xénolites de Dreiser Weiher révèle l'existence de textures caractéristiques d'une péridotite sans phases hydratées pour DSW8904 et d'une péridotite hydratée pour DSW8902, illustrant ainsi les deux types. DSW8904 dont la température d'équilibre est estimée à 1129°C (pour une pression d'équilibre de 2.04 GPa), a développé une texture à gros grains effectivement de plus grande profondeur (déviateur de contrainte inversement proportionnel à la température) que DSW8902 à texture tabulaire (mosaïque) dont la température est estimée à 800°C (P = 2.61 GPa). Cette variété de texture s'explique alors fort bien sans faire appel à la présence d'un diapir (Witt et Seck, 1989).

L'échantillon de Borée (BOR1001) a une température d'équilibre proche de 968°C et une pression de 1.03 GPa. Ces conditions sont très similaires de celles estimées par Berger (1978) et Avé Lallemant *et al.* (1980) et plus récemment, par Xu *et al.* (1998). Cette lherzolite appartiendrait à la catégorie des péridotites de type G (texture granoblastique) où les températures d'équilibre (en zones hors cratons) sont comprises principalement entre 900 et 1000°C. Ce xénolite se serait équilibré à une profondeur de 36 km environ, mais dans une zone à croûte/lithosphère vraisemblablement localement très amincie (Mercier, 1977). Les 5 échantillons de Barges présentent des températures d'équilibre comprises entre 910 et 955°C et des pressions comprises entre 0.85 et 1.31 GPa correspondant à des profondeurs de 38-45 km.

Les conditions d'équilibre P-T sont plus variées pour la série de Mont Briançon. Les températures sont comprises entre 644 et 1053°C et les pressions varient entre 1.27 et 2.15 GPa (Figure 2.6 6). Ces xénolites se seraient alors ré-équilibrés plus profondément que ceux de Barges et de Borée, vers 48-70 km (Hirn, 1980). Cependant quelques données de MTB apparaissent nettement à l'écart de la tendance générale (Figure 2.6 6).

Les échantillons de San Carlos (SNC1001, SNC8335 et SNC8341) ont des températures d'équilibre de 1043, 1032 et 1025°C pour des pressions respectives de 1.75, 1.62 et 1.29 GPa correspondant à des profondeurs comprises entre 44 et 57 km.

L'échantillon de Salt Lake Crater (SLC1001) correspond à une température de 937°C pour une pression de 1.38 GPa. Ces conditions hors-géotherme suggèrent logiquement que la lithosphère conserve une signature thermique héritée du magmatisme hawaïen sous-jacent, voici plus d'un million d'années.

Pour les échantillons étudiés par spectroscopie IRTF de Black Rock Summit, il s'agit de pyroxénites. On ne dispose que d'une seule phase et non pas du couple cpx/opx pour estimer les conditions d'équilibre. Cependant nous avons testé notre géothermobaromètre sur des lherzolites à spinelle de ce même gisement provenant de Glücklich-Herbas (1992). Les résultats donnent des pressions proches de 2-3 GPa pour des températures comprises entre 1250-1280°C. Ces pressions correspondent à des profondeurs de l'ordre de 80-90 km. Ces valeurs sont légèrement surestimées (déséquilibre ?) car ce gisement correspond à un point d'amincissement extrême de la croûte et ces xénolites devraient représenter des profondeurs de l'ordre de 20 km.

Pour Letseng-la-Terae l'estimation *via* notre thermobaromètre est impossible du fait que notre outil a été calibré pour les conditions du faciès des lherzolites à spinelle et non des lherzolites et/ou des harzburgites à grenat. De manière générale, pour Letseng-la-Terae les P-T estimées à partir des géothermobaromètres opx/grenat (Nimis et Taylor, 2000) donnent des conditions d'équilibre très élevées ($T^{\circ}\text{C}=1300^{\circ}\text{C}$ et une pression entre 5 et 6 GPa).

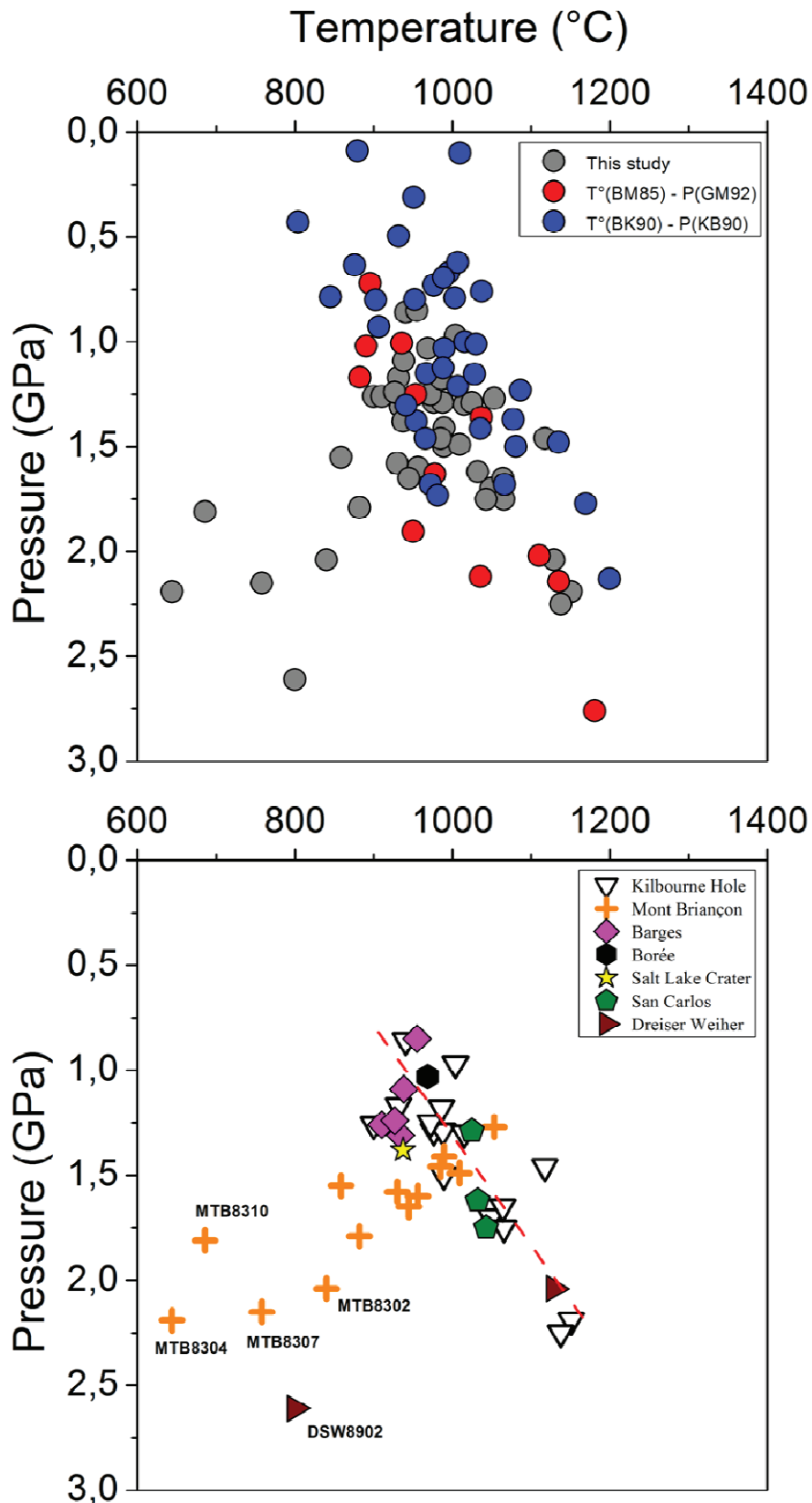


Figure 2.6 6: Diagrammes P-T. Les valeurs des pressions et températures d'équilibre de nos xénolithes sont comparées à celles estimées par les géothermobaromètres de Bertrand et Mercier (1985) et Brey et Köhler (1990) – Köhler et Brey (1990).

Relations OH et conditions P-T

Les précédentes études menées sur des pyroxènes naturels ont montré en général une distribution en eau constante entre l'opx et le cpx matérialisée par des coefficients de partage stables (Yang *et al.*, 2008; Grant *et al.*, 2007; Peslier *et al.*, 2002). Ceci suggère que les facteurs contrôlant la solubilité en eau dans les cpx sont probablement similaires à ceux des opx et qu'aucune relation significative n'existe avec $f\text{H}_2\text{O}$, $f\text{O}_2$, pression (P) et température (T) (Bell et Rossman, 1992; Peslier *et al.*, 2002; Bell *et al.*, 2004).

Les teneurs en eau mesurées dans nos pyroxènes sont corrélées aux températures et pressions d'équilibre des xénolites de Kilbourne Hole (Figure 2.6 7 et Figure 2.6 8). En effet, les concentrations en eau mesurées dans les cpx de nos xénolites diminuent à pression constante de 0 à 3 GPa en accord avec Peslier *et al.* (2009), ce qui contraste avec les travaux précédents où la solubilité de l'hydrogène augmente avec la pression croissante ($> 3\text{GPa}$; Keppler et Bolfan-Casanova, 2006; Stlader, 2004; Mierdel *et al.*, 2007). Cette diminution quasi-exponentielle est par contre plus difficile de déterminer pour les autres localités, notamment par insuffisance de l'échantillonnage (sauf Mont Briançon), hormis pour les teneurs en eau dans les cpx des xénolites de Barges qui semblent également être corrélées à la pression (Figure 2.6 7). Les teneurs en eau mesurées dans les opx de Kilbourne Hole, Mont Briançon, Barges sont également corrélées à la pression. En revanche pour les opx de San Carlos, la tendance semble inverse (Figure 2.6 7). La Figure 2.6 8 montre que l'observation de corrélation entre les teneurs en OH et la température est difficile à observer dans les pyroxènes, toutes données confondues (Peslier *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2008.). Cependant les teneurs en eau dans les cpx semblent diminuer avec l'augmentation des températures surtout pour les séries de Barges, Kilbourne Hole et San Carlos. Pour les autres localités, l'observation de tendances est plus difficile. Pour les opx, la teneur en eau semble également diminuer avec la température. En outre, les opx de Mont Briançon et de San Carlos montrent une tendance inverse qui est en accord avec les mesures expérimentales réalisées sur des opx alumineux (Rauch et Keppler, 2002) pour lesquels la solubilité en eau augmente avec la température, ce qui suggère qu'une importante quantité d'eau se dissout dans les minéraux essentiels du manteau supérieur (ol, opx). L'explication donnée par ces auteurs consistait à considérer qu'une diffusion rapide H à partir de cristaux pouvait se produire lorsque les xénolites sont transportés vers la surface dans leur magma-hôte, en raison de la diminution de la pression. Or, ici, il a été démontré par les profils hydrogène, qu'il n'existait pas de diffusion au sein des grains et que les pyroxènes étaient dans un état d'équilibre thermodynamique.

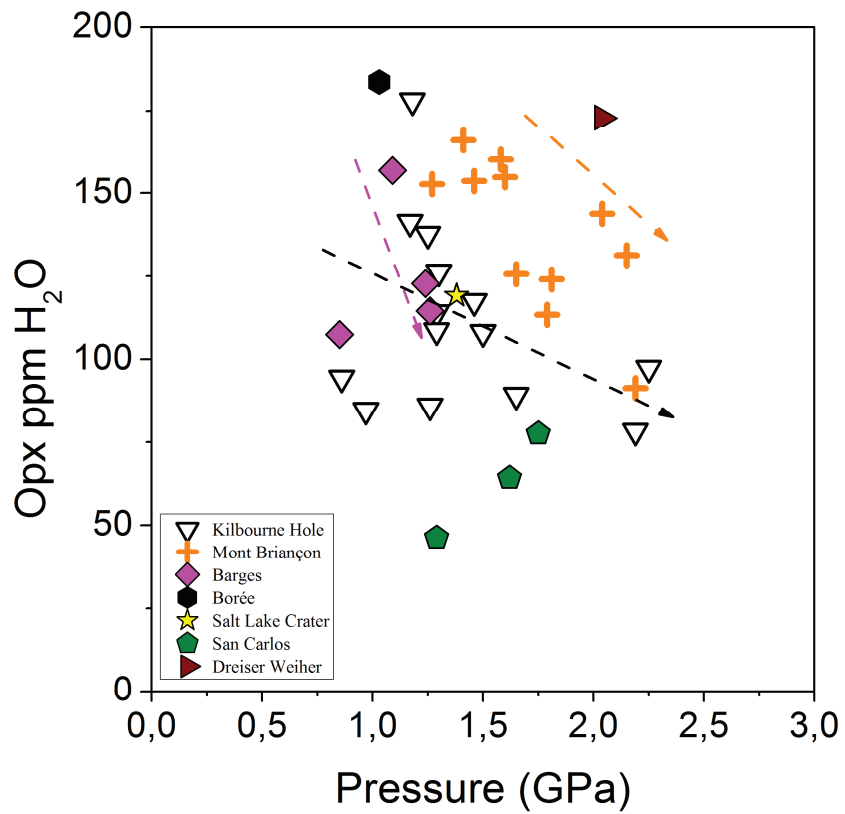
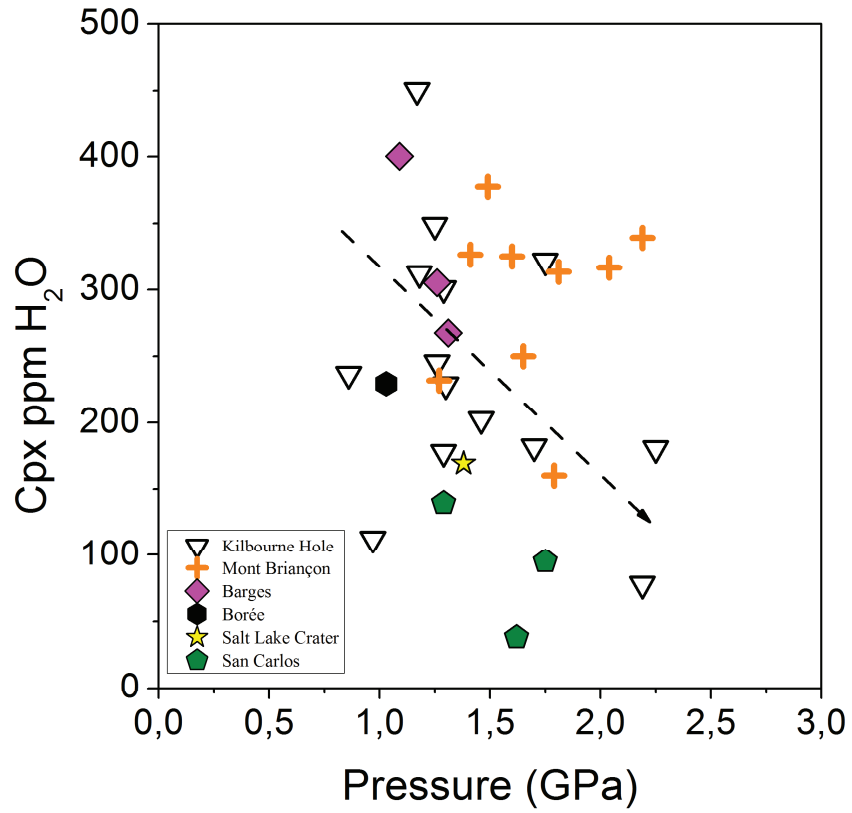


Figure 2.6 7: Teneurs en eau dans les cpx et opx suivant la pression d'équilibre des xénolites.

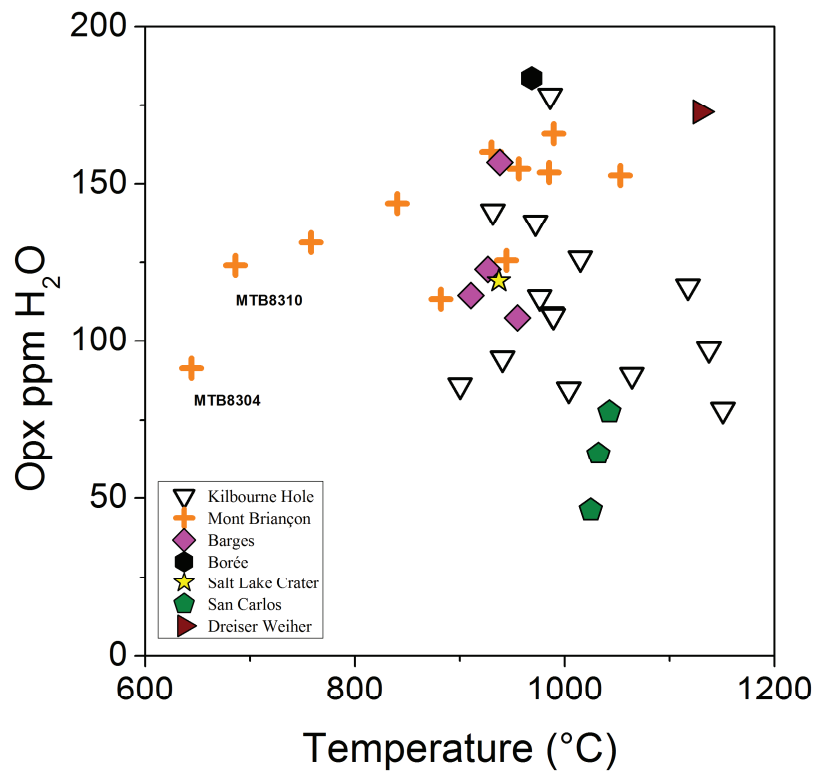
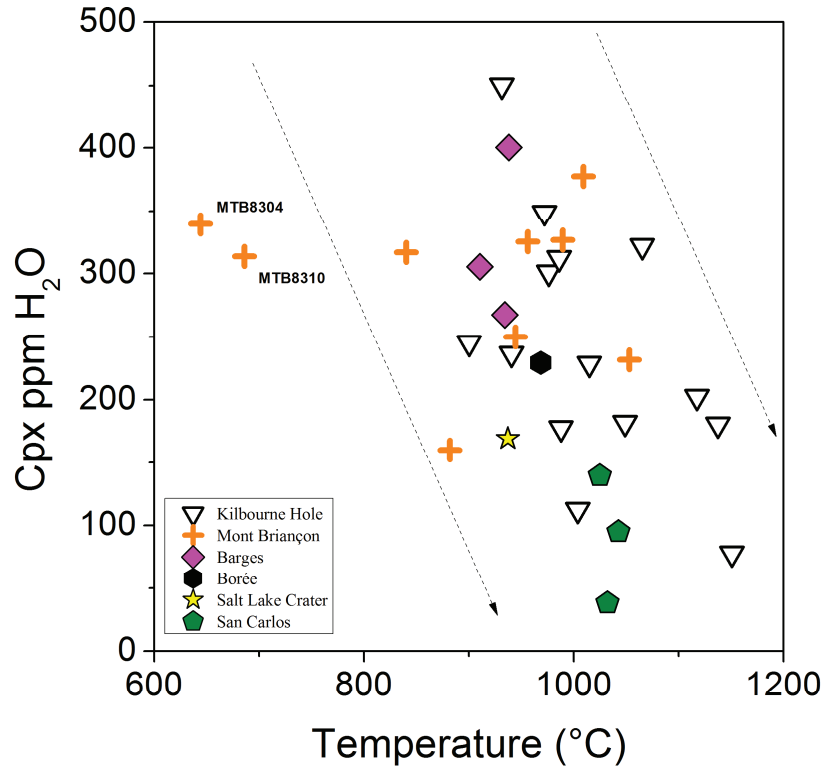
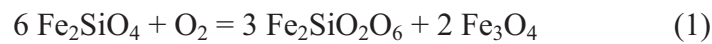


Figure 2.6 8: Teneurs en eau dans les cpx et opx suivant la température d'équilibre des xénolites.

2.6.4-Fugacité de l'oxygène fO_2

La pression d'oxygène est un paramètre important qui permet de caractériser les conditions dans le manteau. La fugacité d'oxygène est liée à l'état d'oxydation du Fer (la teneur en Fer ferrique) dans les spinelles, équilibrée par des échanges d'oxygène entre ol, opx, sp.

Les fugacités d'oxygène des lherzolites à spinelle peuvent être représentées par le ratio $Fe^{3+}/\Sigma Fe^{Total}$ du spinelle mais peuvent être également calculées à l'aide d'un géobaromètre d'oxygène spinelle-olivine-opx développé par Ballhaus *et al.* (1991), calibré sur la réaction dominante du faciès à spinelle (pour des profondeurs < 60 km environ 2 GPa) suivante :



Les fugacités de l'oxygène sont présentées comme relative au tampon FMQ (Fayalite, Magnétite, Quartz) : $\Delta \log (fO_2)_{FMQ}$ à une température et pression spécifiques déterminées par la géothermobarométrie et exprimées par la relation ci-dessous. Les températures et pressions d'équilibre utilisées proviennent du géothermobaromètre développé au cours de cette étude.

$$\begin{aligned} \Delta \log(fO_2)_{FMQ} = & 0.27 + \frac{2505}{T} - \frac{400P}{T} - 6 \log(X_{Fe}^{ol}) - 3200 \frac{(1 - X_{Fe}^{ol})^2}{T} + 2 \log(X_{Fe^{2+}}^{sp}) \\ & + 4 \log(X_{Fe^{3+}}^{sp}) + 2630 \frac{(X_{Al}^{sp})^2}{T} \end{aligned} \quad (2)$$

P en GPa, T en Kelvin, $X_{Fe^{3+}}^{sp}$ (sp): rapport $Fe^{3+} / \Sigma Fe^{Total}$ du spinelle, X_{Al}^{sp} (sp) : rapport $Al / \Sigma R^{3+}$ avec $R^{3+} : Cr^{3+} + Al^{3+} + Fe^{3+}$ du spinelle. X_{Fe}^{ol} (ol) et $X_{Fe^{2+}}^{sp}$ (sp) : rapports $Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Mg)$ de l'olivine et du spinelle

Un des inconvénients de cet outil est qu'il doit reposer sur une analyse précise de la teneur en ions ferriques dans le spinelle (Wood et Virgo, 1989). La teneur en Fe^{3+} du spinelle est estimée à partir de calculs stœchiométriques, car les teneurs mesurées par les analyses EMPA ne sont pas assez précises en routine pour les calculs de fO_2 (Wood et Virgo, 1989).

Les incertitudes de la pression, la température et de la composition ont un effet significatif sur le $\Delta \log (fO_2)$. Ces variations sont similaires selon le type d'oxybaromètre utilisé (Wood *et al.*, 1990; Ballhaus *et al.*, 1991). Une variation de 200°C correspond à un changement de fO_2 de

0.2 unité-log. Une variation de la pression de 1 GPa, correspond à un changement de fO_2 de 0.3-0.4 unité-log. Une erreur de 0.02 sur le ratio $Fe^{3+} / \Sigma Fe^{Total}$ du spinelle correspond à une variation de 0.2 unité-log (Wood *et al.*, 1990).

Cependant, l'application à des assemblages naturels du même type que ceux que l'on a choisi a montré que cet outil donnait des résultats très convenables à des températures comprises entre 800-1200°C (Ballhaus *et al.*, 1991).

Les valeurs de $\Delta \log (fO_2)$ FMQ sont reportées dans le Tableau 2.6 3.

Les lherzolites à spinelle ont une fugacité d'oxygène comprise entre -3.49 et 0.13 $\Delta \log (fO_2)$ FMQ. Les échantillons de Kilbourne Hole ont des valeurs de fO_2 comprises entre -2.4 et -0.08 $\Delta \log (fO_2)$ FMQ. Les valeurs de fugacité de l'oxygène pour les xénolites de Mont Briançon sont situées également en dessous du tampon FMQ avec des valeurs comprises entre -3.49 et -0.19 $\Delta \log (fO_2)$ FMQ. Barges a des fO_2 plus réduites en gamme avec des valeurs comprises entre -0.75 et 0.06 $\Delta \log (fO_2)$ FMQ. Les xénolites de Dreiser Weiher ont des valeurs de fO_2 de 0.13 $\Delta \log (fO_2)$ FMQ pour DSW8902 et de -0.18 $\Delta \log (fO_2)$ FMQ pour DSW8904. L'ensemble des xénolites se situe principalement en dessous du tampon FMQ témoignant d'un manteau continental relativement réduit pour KLB, quelques échantillons de MTB et BAR ou très réduit (MTB). Cependant certains xénolites ont des $fO_2 > 0$ et sont légèrement oxydées.

Le métasomatisme pourrait être couplé à une certaine oxydation expliquant ces signatures positives par rapport au tampon FMQ (Ballhaus *et al.*, 1991). Le Cr# est un bon indicateur du degré de fusion des péridotites. Une augmentation de Cr# indique que la péridotite a connu un plus haut degré de fusion partielle (Dick et Bullen, 1984) et a subi un métasomatisme que l'on peut observer par un graphique représentant le Na du cpx suivant ce ratio (Figure 2.6 9).

Tableau 2.6 3: Fugacités de l'oxygène des xénolites

Samples	KLB 7701	KLB 8301	KLB 8302	KLB 8303	KLB 8304	KLB 8307	KLB 8309	KLB 8312	KLB 8313	KLB 8314	KLB 8315	KLB 8316	KLB 8317	KLB 8320	KLB 8321	KLB 8322	DSW 8902	DSW 8904
Fe ²⁺ opx	0,1998	0,1882	0,1758	0,1525	0,1927	0,1856	0,1615	0,1672	0,1684	0,1760	0,1857	0,1561	0,1793	0,2073	0,1723	0,1790	0,1552	0,1781
Fe ²⁺ (M1)opx	0,0285	0,0180	0,0187	0,0219	0,0198	0,0205	0,0276	0,0286	0,0246	0,0192	0,0208	0,0217	0,0184	0,0218	0,0192	0,0176	0,0259	0,0288
Fe ²⁺ (M2)opx	0,1713	0,1702	0,1571	0,1306	0,1729	0,1651	0,1339	0,1386	0,1438	0,1569	0,1649	0,1344	0,1609	0,1855	0,1532	0,1614	0,1294	0,1492
Fe ²⁺ ol	0,2308	0,2066	0,2001	0,1698	0,2092	0,2067	0,1754	0,1901	0,1917	0,2090	0,2082	0,1731	0,2038	0,2271	0,1911	0,2030	0,1774	0,1979
Mg ²⁺ ol	1,7527	1,7765	1,7825	1,8114	1,7660	1,7731	1,7948	1,7800	1,7821	1,7716	1,7734	1,8001	1,7991	1,7535	1,7989	1,7821	1,8438	1,8040
Fe ³⁺ sp	0,0613	0,0460	0,0282	0,0890	0,0482	0,0350	0,0620	0,0570	0,0552	0,0125	0,0149	0,0778	0,0190	0,0376	0,0211	0,0444	0,0848	0,0806
Fe ³⁺ sp	0,2156	0,1992	0,1923	0,1923	0,2081	0,1963	0,1765	0,1945	0,2173	0,2154	0,2069	0,2543	0,2121	0,2077	0,1979	0,1812	0,2226	0,2005
Al ³⁺ sp	1,7334	1,7383	1,7752	1,1513	1,6839	1,7770	1,5549	1,6036	1,5055	1,7879	1,8034	1,1662	1,7650	1,7465	1,7555	1,7304	1,5168	1,5379
Mg ²⁺ sp	0,7860	0,7989	0,8011	0,7657	0,7874	0,8001	0,8200	0,8072	0,7769	0,7827	0,7920	0,7500	0,7875	0,7858	0,7993	0,8105	0,7731	0,8036
Cr ³⁺ sp	0,1888	0,2066	0,1905	0,7511	0,2614	0,1768	0,3716	0,3219	0,4327	0,1915	0,1712	0,7340	0,2060	0,2100	0,2143	0,2189	0,3906	0,3603
T°C ¹	844	668	703	776	658	715	878	864	792	699	742	791	713	731	716	627	800	1129
P(GPa) ¹	1,46	0,86	1,29	1,70	1,17	1,29	2,19	2,25	1,75	1,25	1,30	1,65	1,18	0,97	1,50	1,26	2,61	2,04
Δlog(f _{O₂})/FMQ*	-0,22	-0,08	-1,05	-0,09	-0,25	-0,73	-0,45	-0,60	-0,55	-2,40	-2,17	-0,11	-1,66	-0,72	-1,58	-0,31	0,13	-0,18

¹Géothermobaromètre cpx/opx de Bégaudeau *et al.* (in press) développé lors de cette étude, *Oxybaromètre de Ballhaus *et al.*, 1991

Tableau 2.6 3 : (Suite) Fugacités de l'oxygène des xénolites

Samples	MBR 8301	MBR 8302	MBR 8303	MBR 8304	MBR 8305	MBR 8307	MBR 8308	MBR 8309	MBR 8310	MBR 8312	MBR 8313	MBR 8314	MBR 8301	MBR 8304	MBR 8307	MBR 8312	MBR 8309	MBR 8312
Fe ²⁺ opx	0,2565	0,1925	0,1902	0,1815	0,1785	0,1646	0,1783	0,1734	0,1763	0,1774	0,1920	0,1938	0,1804	0,1834	0,1814	0,1814	0,1756	0,1826
Fe ²⁺ (M1)opx	0,0360	0,0224	0,0240	0,0177	0,0220	0,0188	0,0226	0,0200	0,0150	0,0187	0,0240	0,0243	0,0188	0,0164	0,0176	0,0176	0,0182	0,0193
Fe ²⁺ (M2)opx	0,2205	0,1700	0,1662	0,1638	0,1565	0,1458	0,1557	0,1534	0,1613	0,1587	0,1681	0,1695	0,1616	0,1670	0,1638	0,1638	0,1574	0,1633
Fe ²⁺ ol	0,2935	0,2186	0,2158	0,2030	0,1876	0,1887	0,2081	0,1972	0,1912	0,1942	0,2020	0,2068	0,1970	0,1957	0,2089	0,1884	0,1884	0,1921
Mg ²⁺ ol	1,6986	1,7747	1,7803	1,7896	1,7577	1,8054	1,7834	1,8009	1,8078	1,8015	1,7891	1,7885	1,7869	1,7793	1,7758	1,7781	1,7781	1,7780
Fe ³⁺ sp	0,0715	0,0216	0,0134	0,0000	0,0082	0,0249	0,0242	0,0363	0,0653	0,0302	0,0414	0,0173	0,0472	0,0593	0,0523	0,0413	0,0424	0,0424
Fe ²⁺ sp	0,3136	0,2343	0,2237	0,2257	0,2384	0,2429	0,2245	0,2312	0,2842	0,2291	0,2446	0,2229	0,1944	0,1907	0,1951	0,2081	0,1930	0,1930
Al ³⁺ sp	1,5988	1,7714	1,8374	1,8042	1,6799	1,5604	1,7190	1,6964	1,3650	1,6763	1,5802	1,7905	1,7575	1,7538	1,7722	1,6491	1,7698	1,7698
Mg ²⁺ sp	0,6964	0,7753	0,7841	0,7792	0,7732	0,7664	0,7825	0,7765	0,7199	0,7804	0,7630	0,7856	0,7997	0,7997	0,8012	0,7860	0,7997	0,7997
Cr ³⁺ sp	0,2926	0,1878	0,1302	0,1871	0,2912	0,3962	0,2380	0,2447	0,5439	0,2736	0,3536	0,1776	0,1873	0,1799	0,1674	0,3027	0,1811	0,1811
T ^{°C} ¹	1009	840	990	644	882	758	956	930	686	859	945	985	910	955	938	934	927	927
P(GPa) ¹	1,49	2,04	1,41	2,19	1,79	2,15	1,60	1,58	1,81	1,55	1,65	1,46	1,26	0,85	1,09	1,31	1,24	1,24
$\Delta \log(f_{O_2})_{FMQ}^*$	-0,47	-1,96	-2,61	-	-3,49	-1,79	-1,76	-0,91	-0,19	-1,19	-0,94	-2,19	-0,40	0,06	-0,29	-0,75	-0,55	-0,55

¹Géothermobaromètre cpx/opx de Bégaudeau *et al.* (in press) développé lors de cette étude, *Oxybaromètre de Ballhaus *et al.*, 1991

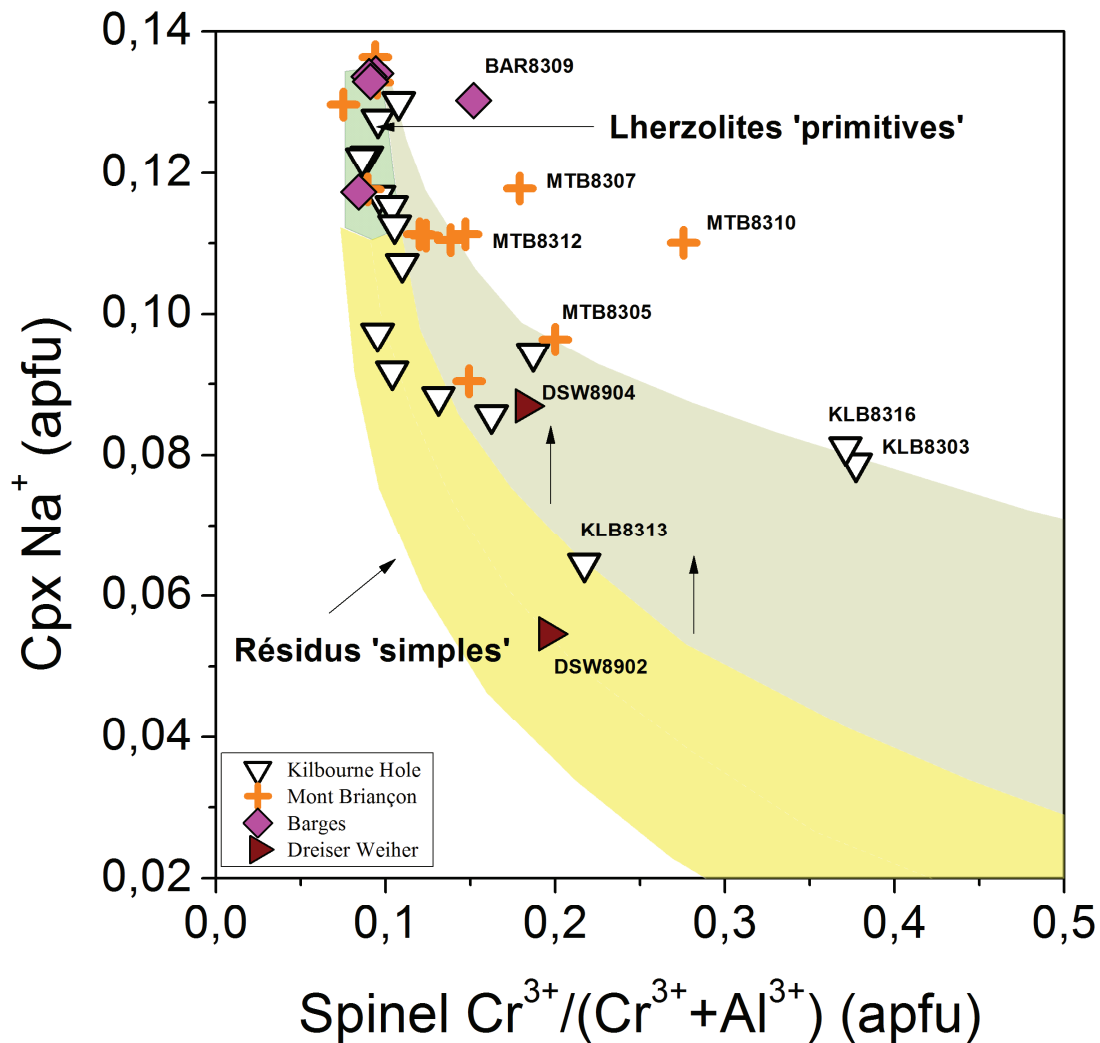


Figure 2.6 9: Teneur en Na⁺ des cpx suivant le Cr# des spinelles pour les xénolites étudiés.

Quelques xénolites appartiennent au domaine des lherzolites primitives ou en sont proches. Ce sont les xénolites de KLB8321, KLB8302, KLB8315, KLB8307, KLB8314, KLB8317, MTB8304, MBR8303, MBR8302, MBR8314, BAR8312, BAR8301, BAR8307. Les autres appartiennent aux lherzolites ayant subi un métasomatisme significatif. Quelques xénolites se situent hors de ces domaines. Ce sont BAR8309, MTB8307, MTB8312, MTB8305, MTB8310.

Nous pouvons également regarder ce phénomène par une autre représentation où l'on caractérise la répartition du $\Delta \log fO_2$ (FMQ) par rapport au Cr# dans les spinelles de nos

xénolites (Figure 2.6 10). Les xénolites étudiés de type lherzolites à spinelle montrent une augmentation progressive de l'état d'oxydation avec un degré croissant de métasomatisme.

Il existe une relation entre les valeurs de fO_2 et le degré de fertilité des lherzolites à spinelle. Les domaines des péridotites primitives, légèrement métasomatisées et métasomatisées sont dessinées sur le graphique par rapport aux valeurs de Ballhaus *et al.* (1991). L'ensemble des données ayant un $fO_2 < 0$ et un $Cr\# < 0.2$ recouvre parfaitement le domaine des péridotites primitives. Dans ce domaine, nous trouvons des échantillons du manteau fertile et non métasomaté dont les valeurs de fO_2 montrent que les xénolites sont légèrement réduits. Quelques échantillons pour ayant un fO_2 proche de 0 ou > 0 ont un $Cr\#$ plus élevé, compris entre 0.1 et 0.2 apfu. Ce sont des lherzolites riches en cpx où les spinelles sont généralement interstitiels en contact étroit avec les pyroxènes. Dans ce groupe, nous trouvons des lherzolites ou harzburgites qui ont été légèrement métasomatisées par un épisode tardif. Elles sont donc plus oxydées et définissent un domaine proche de FMQ

Enfin, aucun de nos échantillons n'appartient au groupe des lherzolites largement métasomatisées où l'état d'oxydation est bien au-delà du tampon FMQ. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux obtenus à la Figure 2.6 9.

Les fugacités d'oxygène ont un lien avec la texture des roches. Pour les xénolites de Dreiser Weiher, la texture de ces xénolites avaient montré que l'on avait 2 types de lherzolites : DSW8902 présentait des phases hydratées au contraire de DSW8904. Ceci se traduit ici : les lherzolites hydratées sont relativement plus oxydées avec une $fO_2 > 0$. DSW8902 a subi un léger métasomatisme par rapport à DSW8904. On note également que les xénolites dont la texture est protogranulaire, seraient plus oxydés mais ils sont de plus haute température et plus enclins à s'oxyder à l'éruption permettant leur mise en place en surface.

De manière générale, la majorité des échantillons étudiés ne contient pas d'amphibole (sauf pour DSW8902). Il ne s'est donc pas produit de fort métasomatisme dans le manteau supérieur échantillonné à l'aplomb des affleurements.

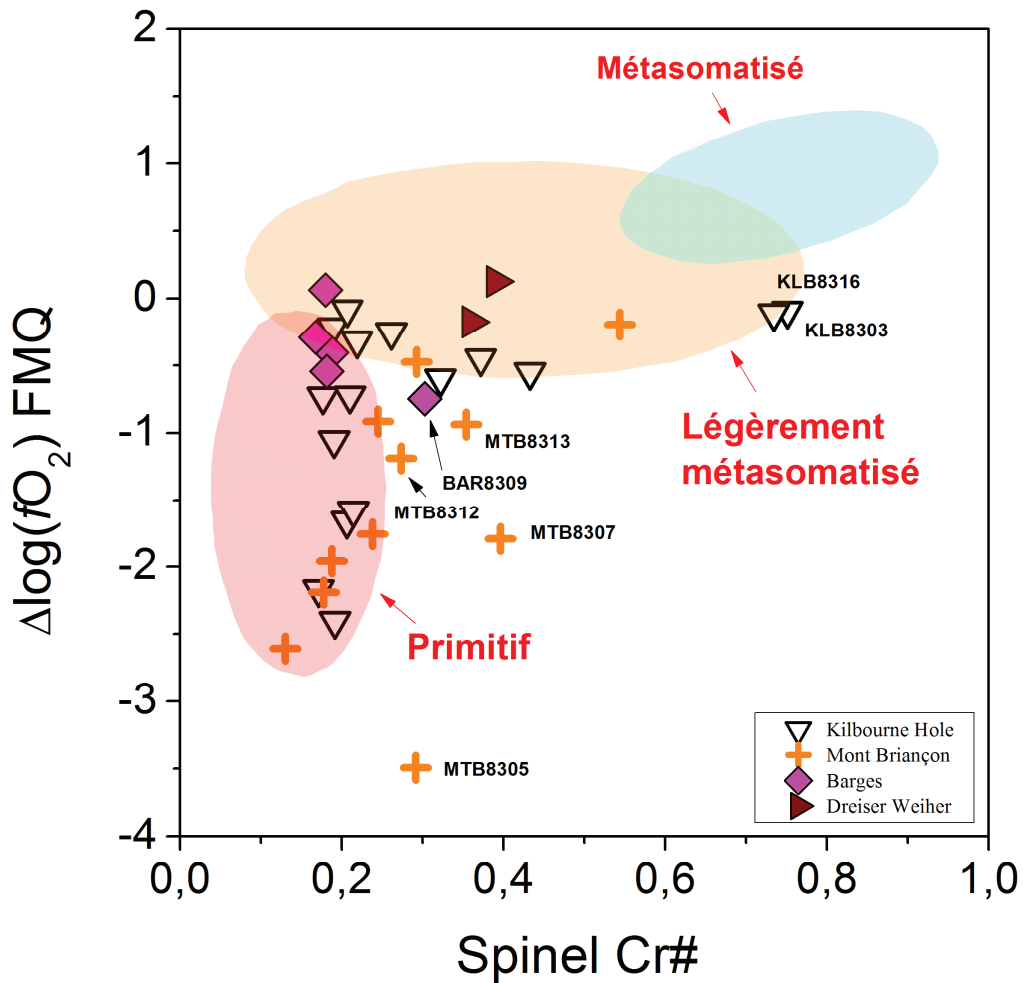


Figure 2.6 10: Fugacité de l'oxygène ($\Delta \log (fO_2)$ FMQ) suivant Cr# des spinelles

La Figure 2.6 11 ne montre pas de corrélation significative entre les pressions d'équilibres des xénolites et les fugacités de l'oxygène pour l'ensemble des données. En outre, les xénolites de Barges présentent des valeurs de fO_2 qui apparaissent corrélées négativement avec la pression d'équilibre. La Figure 2.6 12 montre également un comportement similaire. Aucune corrélation significative ne peut être observée.

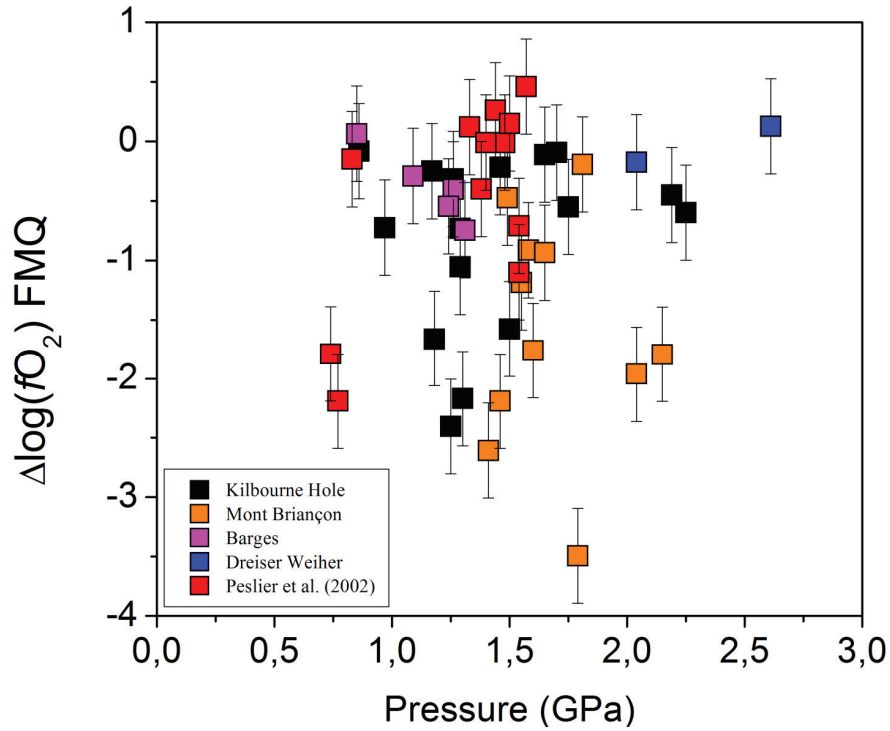


Figure 2.6 11: Pressions d'équilibre suivant la fugacité de l'oxygène. Les incertitudes sur les fugacités d'oxygènes est de 0.4 unité-log.

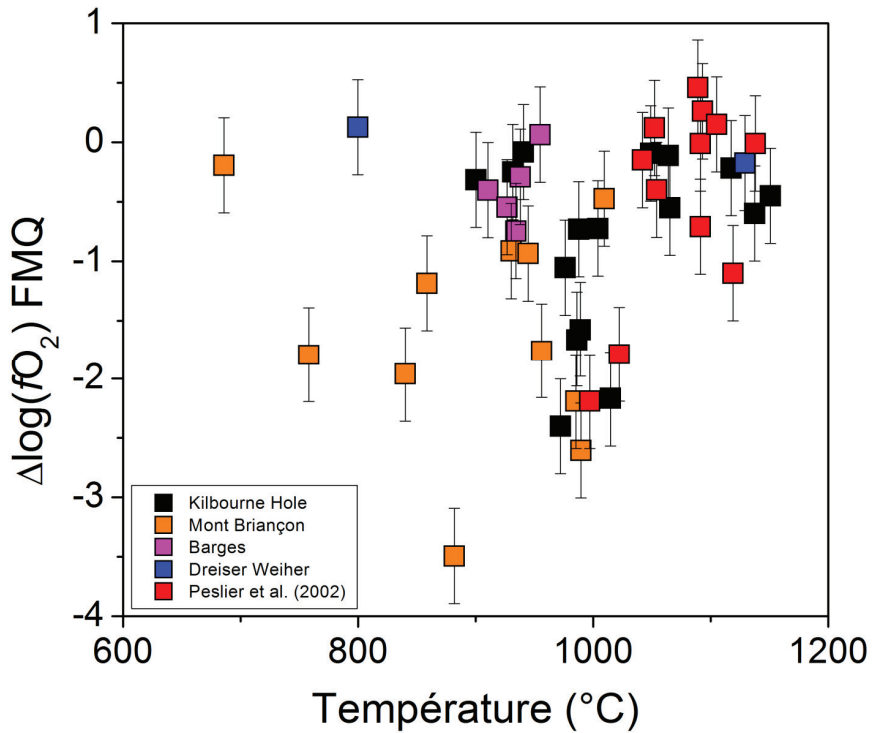


Figure 2.6 12: Températures d'équilibre suivant la fugacité de l'oxygène. Les incertitudes sur les fugacités d'oxygènes est de 0.4 unité-log.

Nous avons également comparé les teneurs en eau des cpx (Figure 2.6 13) et celles des opx (Figure 2.6 14) avec les valeurs calculées $\Delta \log (fO_2)$ FMQ.

Peslier *et al.* (2002) ont suggéré que les teneurs en eau dans les pyroxènes étaient corrélées négativement à la fugacité de l'oxygène caractérisée par le paramètre $\Delta \log (fO_2)$ FMQ. La majorité de nos xénolites soulignent la même tendance négative avec une pente différente pour les cpx et opx. La corrélation apparaît plus significative pour les opx que dans les cpx. Les péridotites les plus réduites, représentatives du manteau primitif ont des concentrations plus importantes en eau que celles oxydées par un métasomatisme tardif. Les échantillons MTB8305 et KLB8304 sortent des tendances. Les erreurs sur la concentration en eau ou sur les conditions P-T sont très fortes, laissant supposer à une mesure anormale des teneurs en eau dans ces échantillons ou une détermination erronée des conditions P-T due à un état de déséquilibre.

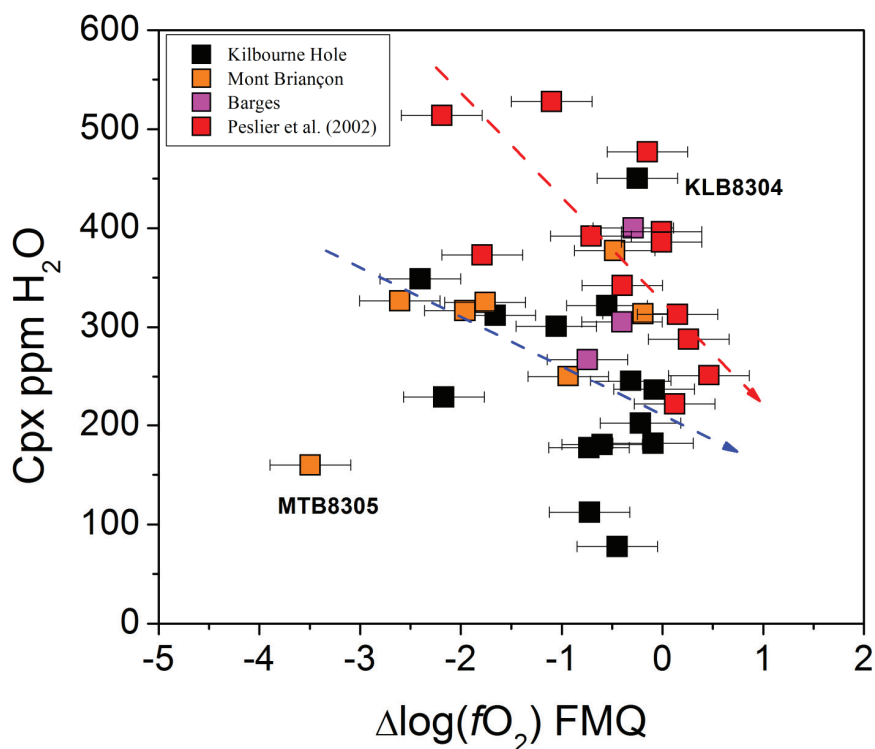


Figure 2.6 13: Teneurs en eau dans les cpx suivant la fugacité de l'oxygène. La flèche rouge matérialise la tendance des données de Peslier *et al.* (2002). La flèche bleue décrit la tendance pour les péridotites étudiées.

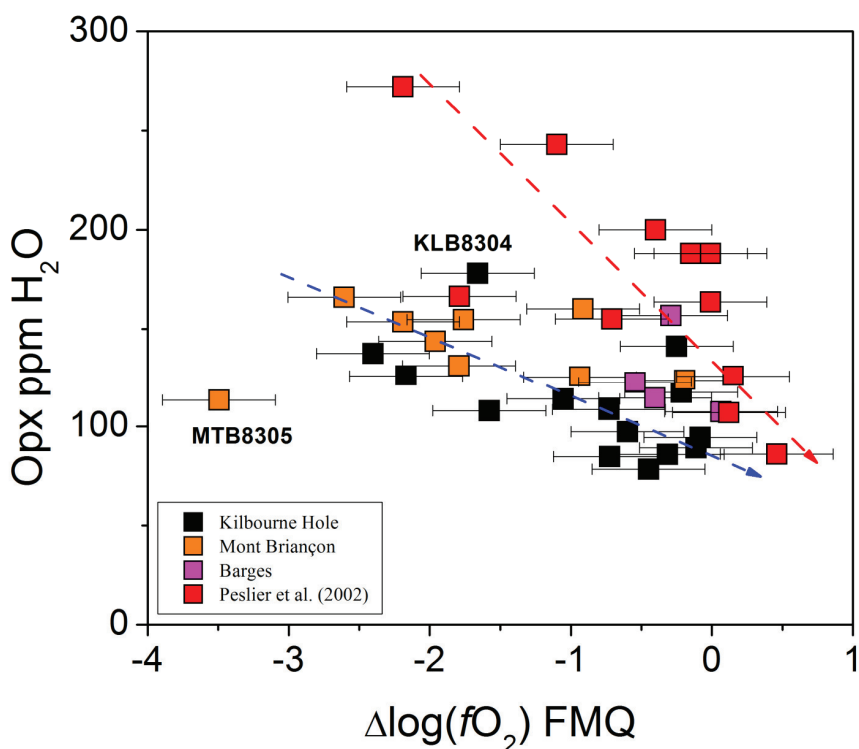


Figure 2.6 14: Teneurs en eau dans les opx suivant la fugacité de l'oxygène. La flèche rouge matérialise la tendance des données de Peslier *et al.* (2002). La flèche bleue décrit la tendance pour les péridotites étudiées.

Les teneurs en eau des pyroxènes sont donc fortes pour des valeurs faiblement négatives de $\Delta \log (fO_2) \text{ FMQ}$, ce qui est également observé pour les ratios $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{\text{Total}}$ dans le spinelle. En effet, le rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{\text{Total}}$ dans les spinelles est bon indicateur. Bell et Rossman (1992) ont montré que le spinelle ne contenait pas des concentrations en OH comme les pyroxènes. De ce fait, la teneur en Fe^{3+} ne peut pas être affectée par l'ascension du xénolite vers la surface par la réaction suivant : $\text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-} + 1/2\text{H}_2 \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-$. De plus les pyroxènes ne sont pas affectés par les vitesses de remontée des xénolites et gardent leur teneur en eau initiale, contrairement aux olivines (Peslier et Luhr, 2006).

Pour de faibles teneurs en eau, les ratios $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{\text{Total}}$ dans le spinelle, sont élevés et montrent une tendance négative dans les cpx (Figure 2.6 15) mais dans les opx aussi (Figure 2.6 16). Ces tendances négatives décrites ici entre la solubilité de l'eau dans les pyroxènes, en particulier plus nette pour opx, et la fugacité d'oxygène appuie le fait que l'incorporation de H dans les pyroxènes est principalement contrôlée par les conditions redox des péridotites à

l'intérieur du manteau terrestre (Peslier *et al.*, 2002). Le métasomatisme pervasif dû à la présence de fluides à l'intérieur du manteau peut en effet provoquer une fusion des péridotites primitives. Ce métasomatisme provoquerait un dégazage de l'hydrogène contenu dans les pyroxènes, c'est à dire une diminution significative de la solubilité en eau dans ceux-ci (Peslier *et al.*, 2002).

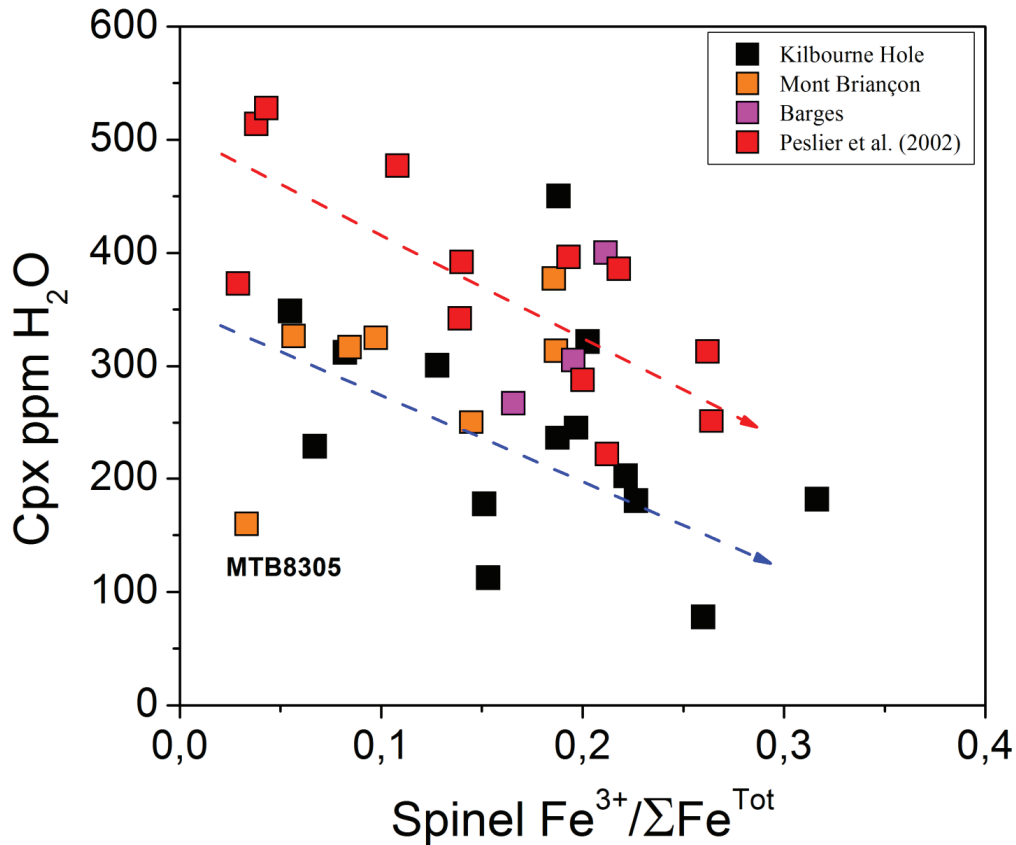


Figure 2.6 15: Teneurs en eau dans les cpx suivant le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe^{Tot}$ dans les spinelles. La flèche rouge matérialise la tendance des données de Peslier *et al.* (2002). La flèche bleue décrit la tendance pour les péridotites étudiées.

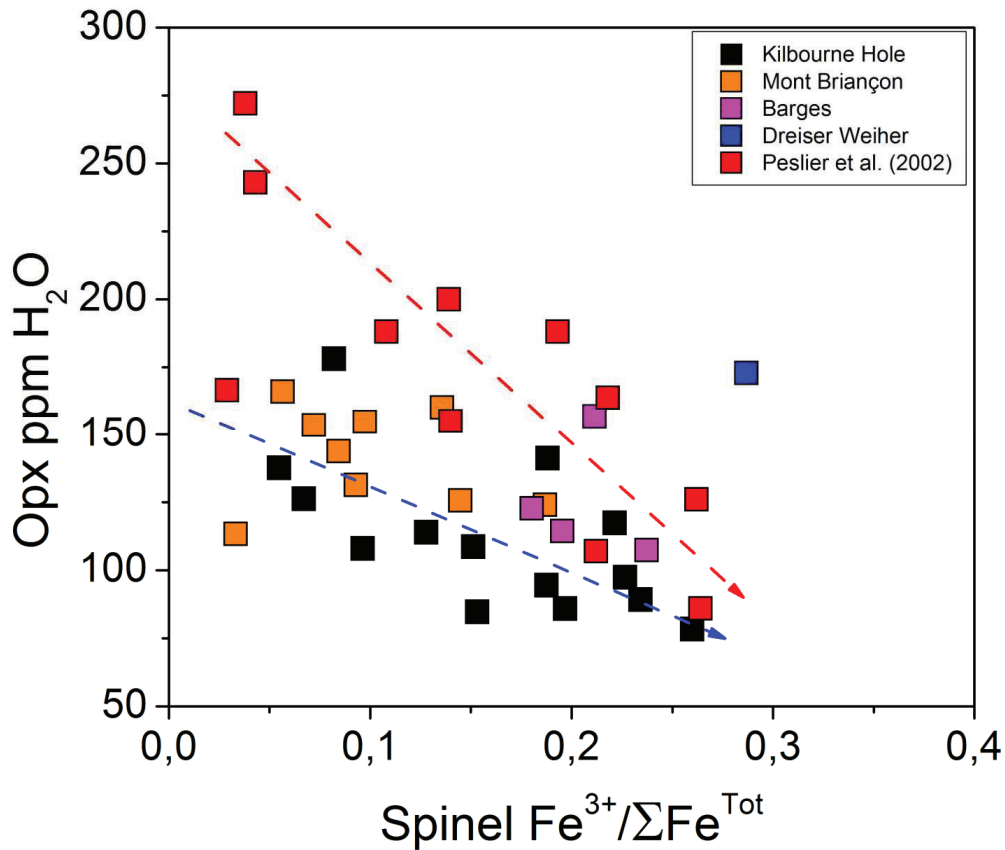


Figure 2.6 16: Teneurs en eau dans les opx suivant le rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}^{\text{Total}}$ dans les spinelles. La flèche rouge matérialise la tendance des données de Peslier *et al.* (2002). La flèche bleue décrit la tendance pour les péridotites étudiées.

2.6.5-Développement de géohygromètres expérimentaux

Nous avons vu précédemment que les pyroxènes étaient d'importants réservoirs en eau dans le manteau supérieur. L'association des facteurs internes tels que la composition chimique des minéraux, mais également des facteurs externes comme la température, pression et la fugacité de l'oxygène jouent un rôle très important dans l'incorporation de l'hydrogène au sein de la structure cristallographique des pyroxènes.

J'ai donc essayé ici, de développer des géohygromètres expérimentaux calibrés à partir des cpx et opx des xénolites considérés comme primitifs et provenant des gisements de Kilbourne Hole, Mont Briançon et Barges. Ces modèles se basent sur les interactions mises en évidence entre les teneurs en eau calculées dans les cpx et opx et les conditions physico-chimiques enregistrées par ces xénolites mantelliques.

Les simulations utilisées partent des modèles de régression linéaire dans lesquels tous les paramètres pouvant avoir une possible influence sur l'incorporation de l'hydrogène dans les pyroxènes sont introduits, tels que la température et pression d'équilibre des enclaves, la fugacité d'oxygène et la chimie de pyroxène. Les paramètres sont libres d'évoluer dans ces simulations, mais ils sont limités dans la gamme des données disponibles.

Les résultats montrent que l'on obtient des équations décrivant une relation statistique entre la pression (P), la température (T), le rapport $Fe^{3+} / \Sigma Fe^{Total}$ pour chaque phase, la teneur en Al et Na pour le cpx et la teneur en Cr et Na pour les opx. Les valeurs des paramètres associés aux variables et les erreurs estimées sont reportées dans le Tableau 2.6 4 et Tableau 2.6 5. Les cpx et opx utilisés dans la régression contiennent évidemment d'autres éléments chimiques que le Cr, Na et Al tels que Ca, Mg, Fe. Cependant, les tests réalisés en prenant ces éléments en compte ne se sont pas révélés significatifs. Ces autres cations n'affectant en rien les paramètres obtenus, soit ils n'ont pas d'influence significative sur la teneur en eau calculée, soit leur(s) effets(s) sont indirectement pris en compte au travers d'autres paramètres.

Tableau 2.6 4: Constantes du géohygromètre pour les cpx avec leurs erreurs respectives.

Paramètre	Valeur	Ecart-type
Constante	400	109
T°C	0,112	0,105
P(GPa)	-24	13
$Fe^{3+} / \Sigma Fe^{Tot}$	-812	114
Al ³⁺	-532	201
Na ⁺	597	495
r ²	0,96	
<i>n</i>	13	

Tableau 2.6 5: Constantes du géohygromètre pour les opx avec leurs erreurs respectives.

Paramètre	Valeur	Ecart-type
Constante	153	73
T(°C)	0.009	0.003
P(GPa)	-87	47
Fe ³⁺ /ΣFe ^{Tot}	-493	94
Cr ³⁺	6793	3895
Na ⁺	11540	5269
r ²	0,88	
<i>n</i>	11	

Les solubilités en eau des cpx et opx peuvent donc être reproduites par les équations suivantes.

$$ppmH_2O^{cpx} = 400 + 0,112.T(^{\circ}C) - 24.P(GPa) - 812.\left(\frac{Fe^{3+}}{Fe^{Total}}\right)_{sp} - 532.X_{Al^{3+}}^{cpx} + 597.X_{Na^{+}}^{cpx} \quad (1)$$

$$ppmH_2O^{opx} = 153 + 0,009.T(^{\circ}C) - 87.P(GPa) - 493.\left(\frac{Fe^{3+}}{Fe^{Total}}\right)_{sp} + 6793.X_{Cr^{3+}}^{opx} + 11540.X_{Na^{+}}^{opx} \quad (2)$$

La calibration du géohygromètre des cpx repose sur un jeu de 13 couples de données naturelles qui couvrent une gamme importante de données de pressions (0.86-2.26 GPa), de températures (840-1137 T°C), de rapports Fe³⁺ /ΣFe^{Total} dans le spinelle (0.055-0.316 apfu), mais une gamme moindre pour les teneurs en Al variant de 0.165 à 0.335 apfu et en Na de 0.079 à 0.133 apfu. Les données naturelles utilisées pour la calibration du géohygromètre de l'opx couvrent une gamme importante de pressions (0.86-2.25 GPa), de températures (840-1137°C), de rapports Fe³⁺ /ΣFe^{Total} dans le spinelle (0.055-0.227 apfu), mais une gamme moindre pour les compositions avec une teneur en Cr variant de 0.004 à 0.021 apfu et une teneur en Na de 0.004 à 0.013 apfu.

Les résultats des calibrations sont présentés dans la Figure 2.6 17. La teneur en eau mesurée dans ces enclaves par spectroscopie IRTF est parfaitement reproduite par les régressions linéaires obtenues. Nous obtenons des coefficients de détermination (r²) de 0.96 pour les cpx

et de 0.88 pour les opx. La gamme des concentrations en OH calculée pour les cpx et opx des péridotites primitives est donc proche de celle déterminée expérimentalement par les analyses IRTF.

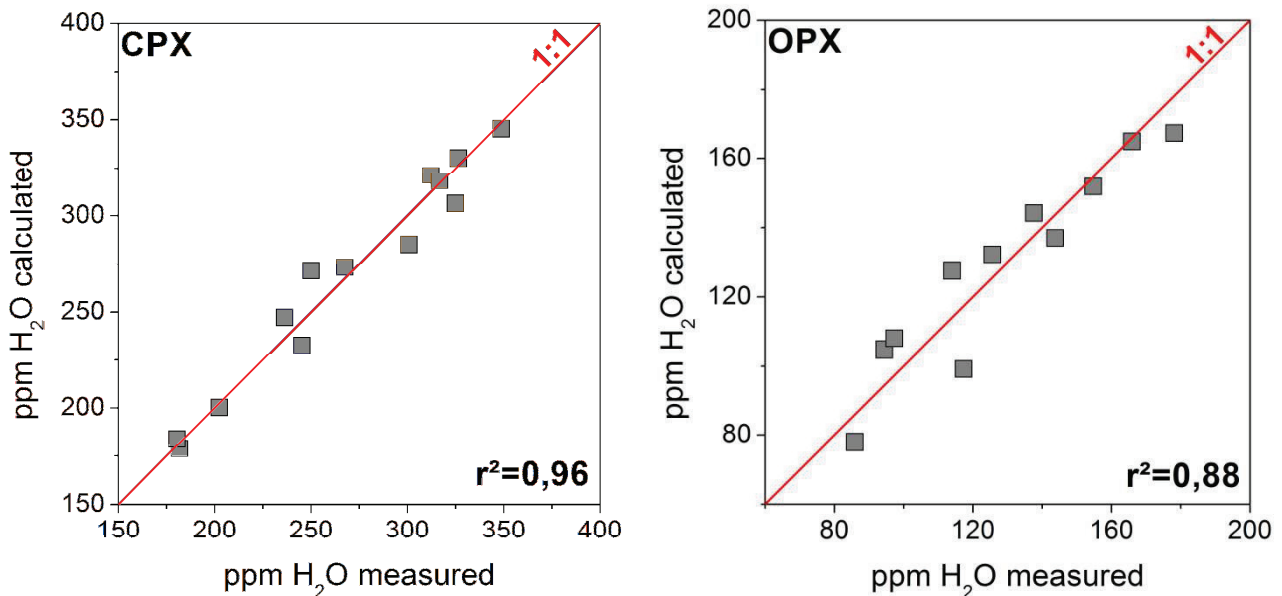


Figure 2.6 17: Comparaison des teneurs en eau mesurées par les analyses IRTF pour les cpx et opx et des solubilités en eau prédites par les équations des modèles de régression linéaire représentant de potentiels géohygromètres pour chaque phase.

Un écart type est également calculé entre les teneurs en eau calculées par les analyses IRTF et celles recalculées par l'équation obtenue par la régression linéaire. Ce paramètre permet de juger de la qualité de la prédiction. Il est calculé comme la moyenne quadratique des résidus (RMS).

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{1,i} - x_{2,i})^2}{n}}$$

Le géohygromètre des cpx reproduit toutes les teneurs en eau IRTF à moins de 10.76 ppm et le géohygromètre développé pour les opx donne une précision de ± 9.78 ppm.

Nous pouvons évaluer la contribution en % de chaque variable définie dans les géohygromètres obtenus pour les cpx et opx (Figure 2.6 18) en les pondérant entre elles afin de tenir compte des ordres de grandeurs réels de ces variables.

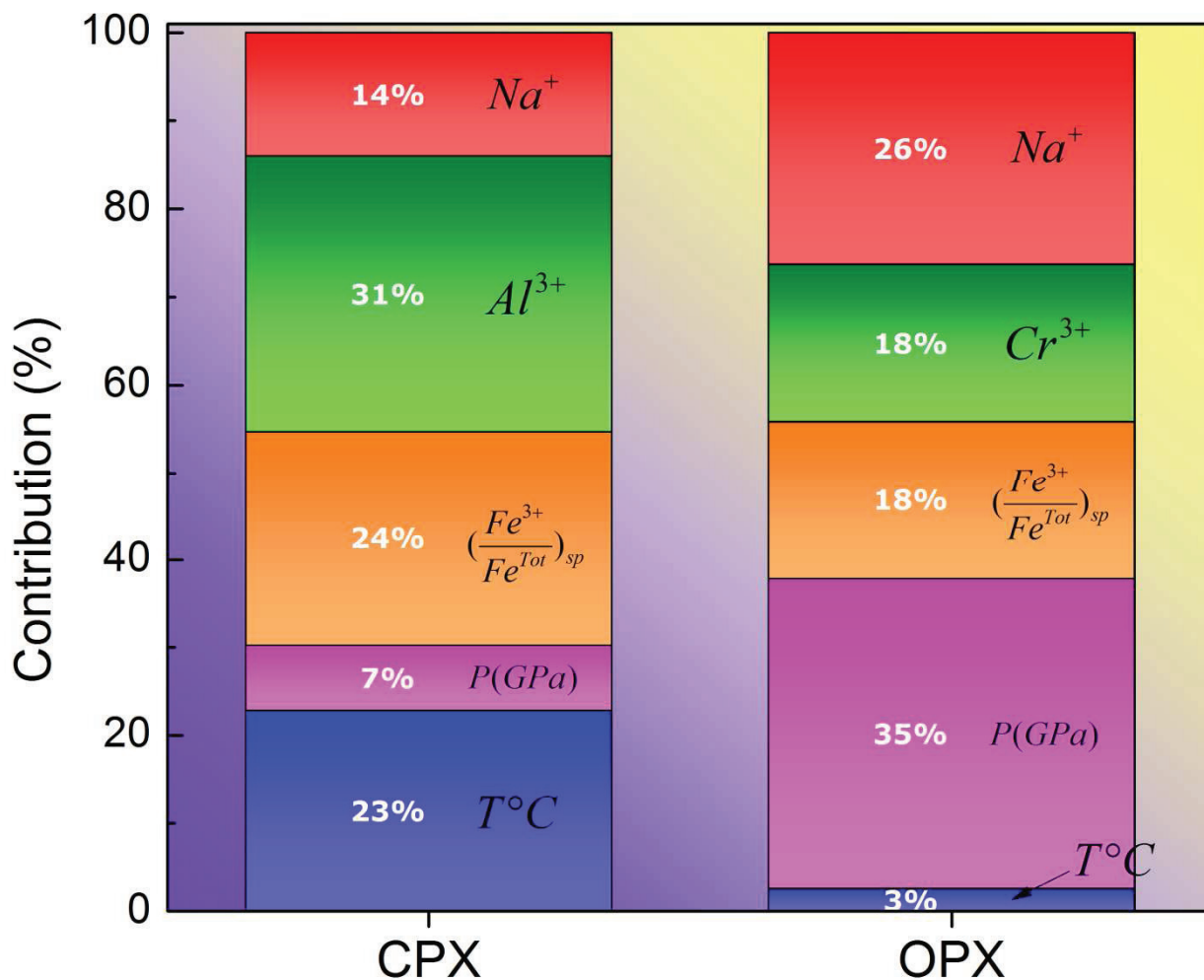


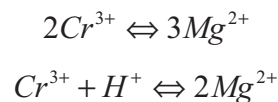
Figure 2.6 18: Contributions en % de chaque paramètre significatif définissant les géothermomètres des cpx et opx.

La Figure 2.6 18 montre que le géothermomètre du cpx dépend essentiellement de la température, de la teneur en Al et du rapport $Fe^{3+} / \Sigma Fe^{Total}$ dans le spinelle avec des contributions respectives de 23, 31 et 24%. La teneur en Na a une influence non négligeable avec une contribution estimée à 14%. En outre, la pression ont un effet moindre avec seulement 7%.

Pour l'opx, la situation est fondamentalement différente et la pression joue un rôle majeur pour la solubilité de l'eau avec 35% de contribution. La teneur en Na est également un paramètre essentiel dans le géothermomètre de l'opx avec 26% de contribution. La teneur en Cr et le rapport $Fe^{3+} / \Sigma Fe^{Total}$ dans le spinelle ont un rôle moindre, mais certes important avec 18% chacun. Par contre, la température a une influence mineure de 3%.

L'introduction des teneurs en Al Cr et Na dans ces modèles montre que de nombreux cations ont une forte influence sur l'incorporation de H dans la structure des pyroxènes, ce qui avait été démontré dans les opx synthétiques (Stalder, 2004).

En effet, pour les opx, il existe une contribution importante (26%) de la teneur en Na dans ce qui démontre une teneur excessive de Na dans le site M2 des opx et donc que les cations de type 3+ dans le site M1 peuvent jouer un rôle important sur les teneurs en eau des opx. En effet, l'introduction en Na engendre un déficit de charge dans le site M2 et de ce fait pour compenser ce déficit de charge, des cations Al^{3+} ou Cr^{3+} sont introduits dans le site M1. Les résultats présentés ici montrent que le Cr^{3+} semble davantage jouer que l'Al sur la solubilité de l'eau dans les opx car il présente une plus grande contribution (18%) alors que l'influence de l'Al n'est pas déterminée comme significatif. Compte tenu du rayon atomique plus important du Cr par rapport à l'Al (Shannon, 1976), statistiquement, dans le site M1, deux substitutions internes au site peuvent intervenir :



Dans chaque cas, il existe une lacune, mais dans le second, le déficit de charge créée est compensé par un atome d'hydrogène. Cet effet de taille expliquerait pourquoi Al joue un rôle mineur pour l'interprétation de nos données. Stalder (2004) a d'ailleurs déterminé que seulement un neuvième des Al^{3+} incorporés étaient couplés à H^+ et que les substitutions intervenaient essentiellement à de plus fortes pressions (>2.5 GPa), non atteintes ici. De plus, ces résultats confirment également ceux obtenus par analyses IRTF, pour lesquelles les corrélations entre OH et Al_2O_3 ne s'étaient pas révélés significatives, mais soulignaient une fine tendance positive. De même, nos spectres IRTF pour les opx montrent une bande d'absorption OH majeure à 3420 cm^{-1} , liée d'après Stalder (2004) à la présence de Cr^{3+} et Fe^{3+} dans la structure cristalline. Cependant, comme nous avons déterminé que de la teneur en Fe^{3+} était négligeable dans ces échantillons, cette bande ne peut alors qu'être rattachée à la teneur en Cr^{3+} .

Pour les cpx, la teneur en Na dans le site M2 contribue aussi la solubilité des OH. L'introduction de Na dans le site M2 provoque une diminution des teneurs en Ca dans ce même site, mais provoque également un déficit de charge qui peut être compensé par un apport de cations Al^{3+} et Cr^{3+} dans le site M1. Les cations Na^+ et Al^{3+} sont donc les piliers essentiels dans la structure cristallographiques des cpx. Ils seront au contrôle des substitutions

de charge dont dépend la solubilité de l'eau et il apparaît donc normal qu'ils représentent les plus fortes contributions dans le modèle développé.

Outre la chimie des phases considérées, les facteurs externes ont une influence non négligeable dans les modèles développés pour la dissolution de l'eau. Nous notons en particulier la forte influence du rapport $Fe^{3+} / \Sigma Fe^{Total}$ du spinelle (18% pour l'opx et 24% pour le cpx), paramètre caractérisant la fugacité d'oxygène. A ces teneurs relatives en fer ferrique et fer ferreux, s'ajoutent aussi les conditions P-T auxquelles les roches formant les xénolites étaient initialement soumises. Combinées, ces conditions correspondent à une contribution importante, de 38% pour les opx et de 30% pour les cpx. Ces conditions jouent en parallèle sur la composition chimique des xénolites (répartition des éléments), mais contrôlent aussi la fugacité de l'eau fH_2O , même si c'est un effet direct qui est la plus sensible (effets indirects de Ca et de ^{IV}Al non détectés). Ces résultats démontrent donc une corrélation forte et complexe entre les facteurs internes et externes sur la solubilité de l'eau dans les pyroxènes.

Afin de valider les deux nouveaux géohygromètres, nous les avons appliqués à d'autres analyses de lherzolites à spinelle dont la composition chimique reste proche des compositions chimiques utilisées pour calibrer les modèles (Mg# proche de 0.9). Pour cela, nous avons choisi les données de Peslier *et al.* (2002). Comme la calibration proposée ci-dessus porte plus spécifiquement sur des lherzolites à spinelle primitives, nous avons donc essayé de déterminer si les échantillons de Peslier *et al.* (2002) correspondaient à ce critère et pouvaient être classés soit en péridotites primitives ou métasomatisées. L'inspection de la Figure 2.6 nous montre que trois lherzolites à spinelle SLP114, SLP 405 et DGO 160 de la base de données de Peslier *et al.* (2002) décrivent une tendance proche de celles des lherzolites primitives de Kilbourne Hole, Mont Briançon et Barges utilisées, et auraient un caractère primitif. Les autres ont subi un métasomatisme (Peslier *et al.*, 2002).

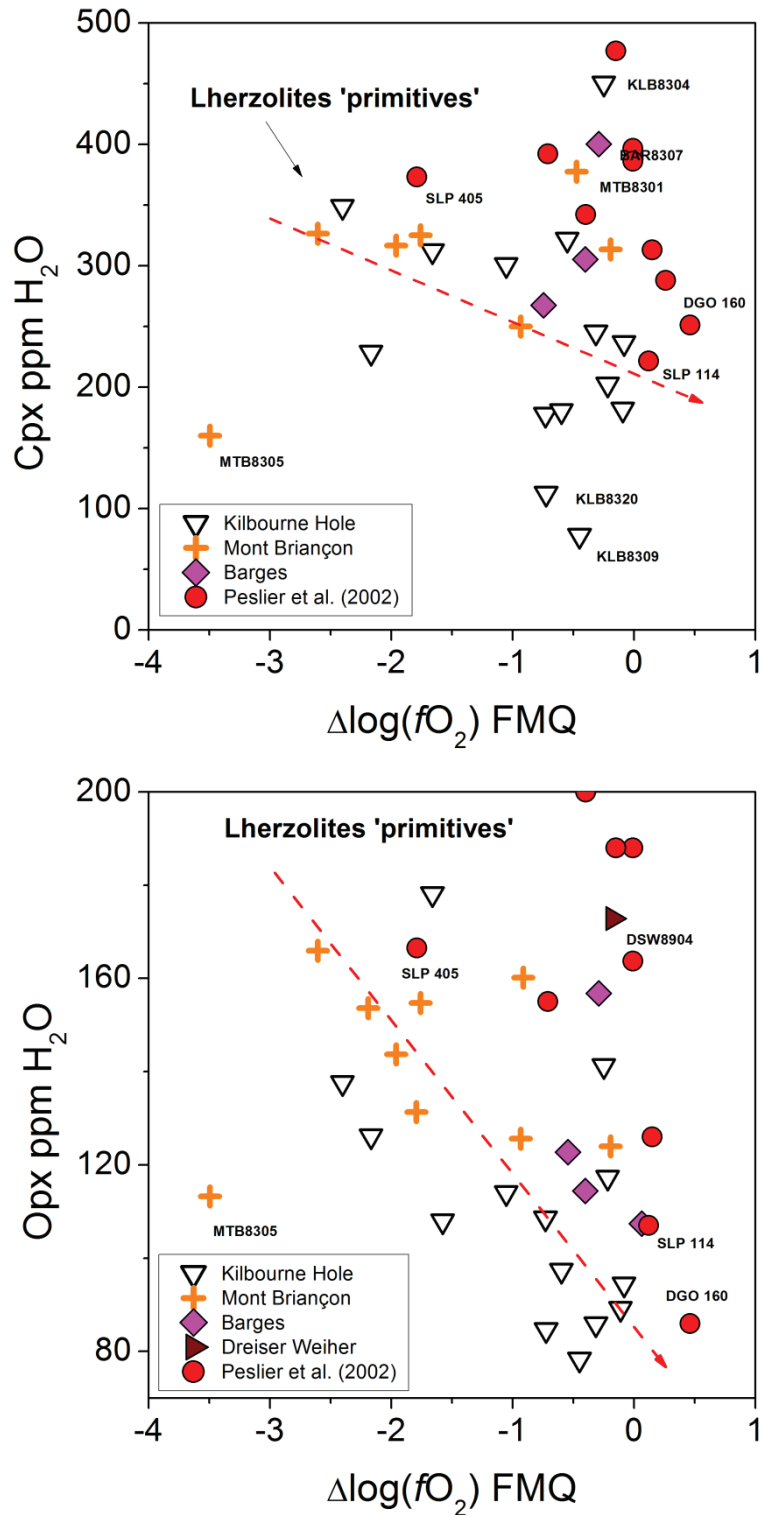


Figure 2.6 19: Teneurs en eau dans les cpx suivant la fugacité de l'oxygène

Les résultats obtenus à partir de nos géohygromètres sont présentés dans la Figure 2.6 20. La reproduction des teneurs expérimentales en eau par nos modèles de régression linéaire est relativement bonne ($r^2=0.45$ cpx ; $r^2=0.38$ opx), que ce soit pour les cpx ou opx, mais elle

n'est pas excellente. Certains échantillons montrent des différences très significatives entre les teneurs en eau calculées par ces régressions et les valeurs expérimentales.

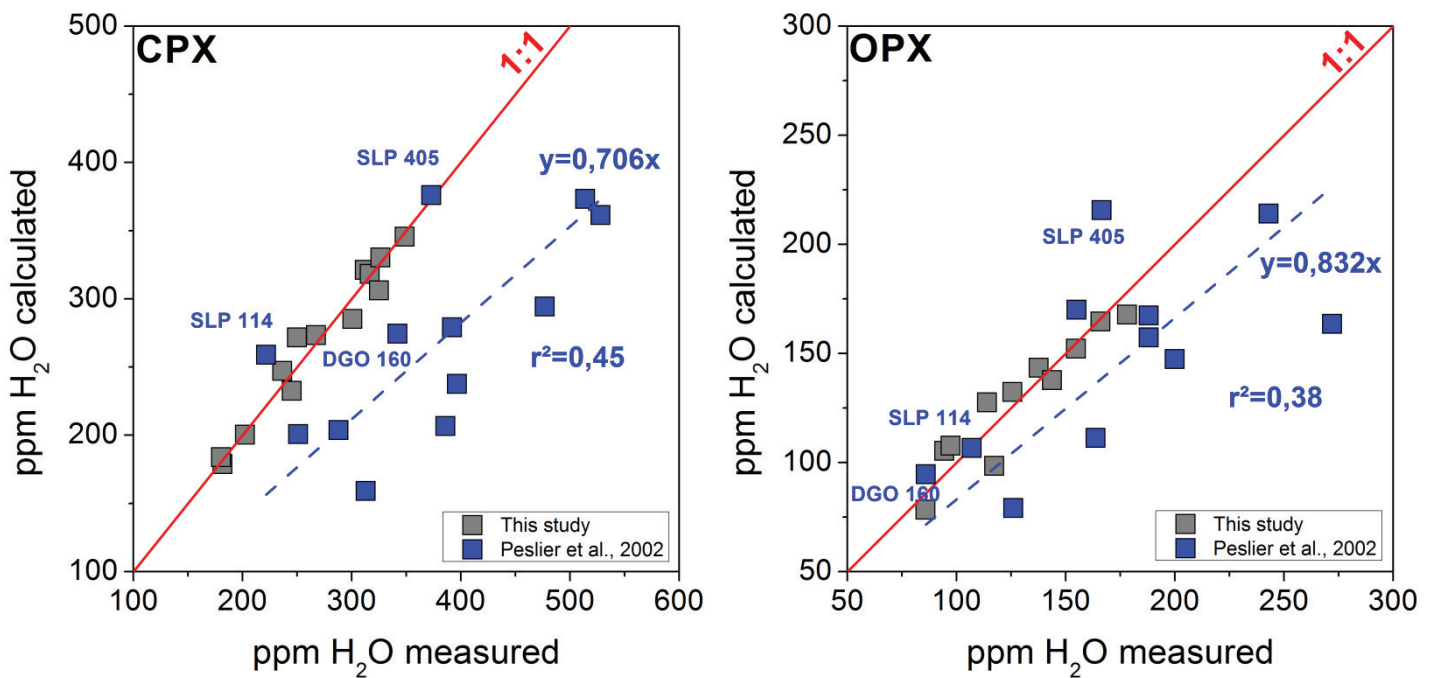


Figure 2.6 20: Tests des géohygromètres cpx et opx sur les données de Peslier *et al.* (2002)

Quelques données sont pourtant bien reproduites par nos équations. Il s'agit dans les deux cas des lherzolites SLP114, DGO160 et SLP405. Ces résultats montrent donc que les géohygromètres calibrés sur des données naturelles de lherzolites primitives reproduisent parfaitement les xénolites présentant les mêmes caractéristiques, mais ce caractère contraignant de la corrélation reste à démontrer, surtout en termes bijectifs. Les autres données décrivent une tendance linéaire parallèle et correspondent aux lherzolites métasomatisées.

La différence entre les valeurs de concentrations en eau dans les pyroxènes obtenues par ces modèles et les teneurs mesurées expérimentales sont reportées en fonction des teneurs cationiques dans la Figure 2.6 21 et la Figure 2.6 22 pour les phases cpx et opx.

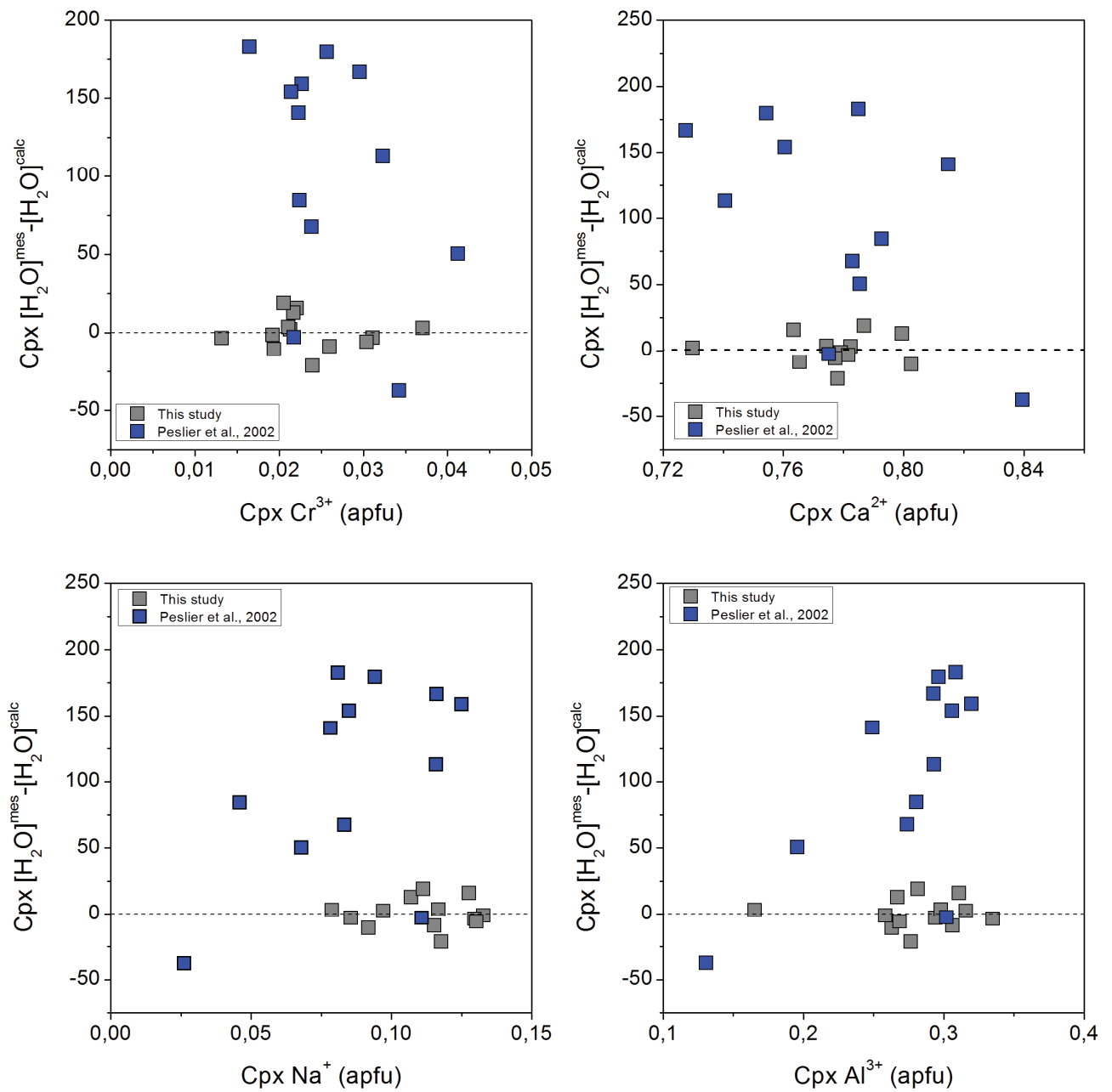


Figure 2.6 21: Différences entre teneurs en eau mesurées et calculées par le géohyromètre des cpx pour les données utilisées dans la calibration et celles de Peslier *et al.* (2002).

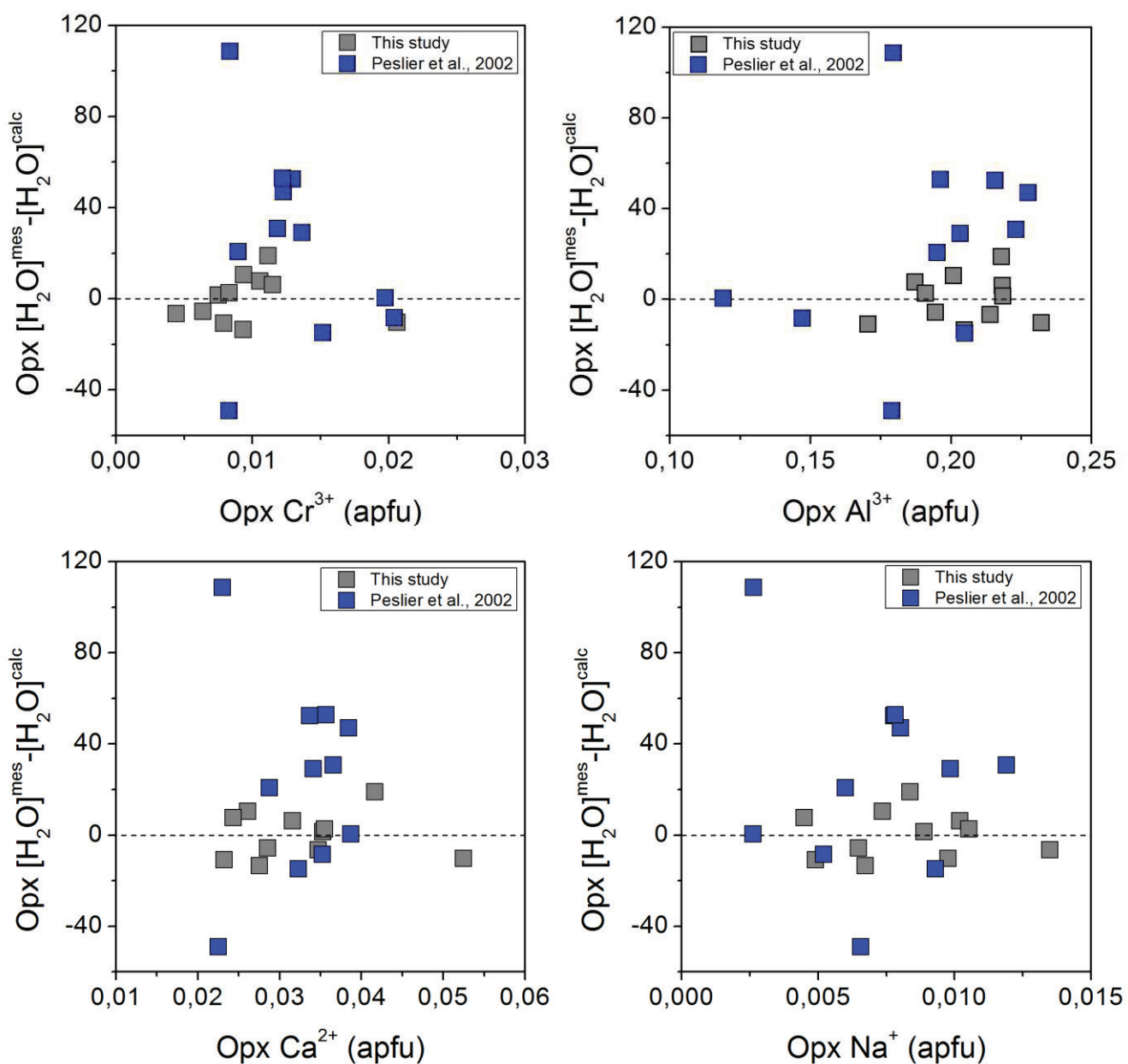


Figure 2.6 22: Différences entre teneurs en eau mesurées et calculées par le géohyromètre des opx pour les données utilisées dans la calibration et celles de Peslier *et al.* (2002).

Ces représentations font apparaître des écarts systématiques entre les données expérimentales de Peslier *et al.* (2002) et celles utilisées pour l'étalonnage actuel. L'effet des cations des échantillons utilisés est parfaitement corrigé par les modèles développés, mais les tendances observées pour l'Al, Cr, Na pour les données de Peslier *et al.* (2002) montrent un comportement distinct. La solubilité en eau dans les cpx des lherzolites de spinelles de Peslier *et al.* (2002) est nettement plus élevée à teneurs comparables en Al et Cr, ce qui correspond aux plus fortes corrélations observées entre les absorbances des bandes d'absorption et la composition chimique. Pour l'opx, en revanche, les écarts entre les concentrations modélisées et expérimentales montrent une déviation plus faible (Figure 2.6 20) ; que les valeurs de nos paramètres corrigent quasiment les effets des cations, est cohérent avec les observations IRTF de Peslier *et al.* (2002), alors que la corrélation entre les bandes d'absorption et les teneurs cationiques est plus difficile à effectuer. Pour chaque phase, les échantillons ayant les plus faibles résidus dans la base de données de Peslier *et al.* (2002) correspondent aux trois lherzolites supposées primitives.

Un modèle global regroupant l'ensemble de nos données et celles de Peslier *et al.* (2002) n'est pas envisageable car la caractérisation chimique détaillée de chacune des phases, spinelle inclus, est un préalable nécessaire. De plus, les teneurs en eau expérimentales ont été étalonnées différemment. Nous avons basé nos modèles sur l'étalonnage des teneurs en eau de Libowitzky et Rossman (1997) alors que les teneurs en eau des enclaves hors craton estimées par Peslier *et al.* (2002) ont été étalonnées sur la base des coefficients de Bell *et al.* (1995). Les deux approches montrent des différences significatives rendant de ce fait les données de concentration OH pas toujours directement comparables entre les étalonnages choisis (Skogby *et al.*, 2006). Cette limitation pourrait être surmontée à l'avenir par l'acquisition de nouveaux spectres IRTF et une quantification des OH basée par une seule et unique calibration. Enfin, pour accroître encore la fiabilité et la qualité de ces outils, il serait nécessaire d'ouvrir l'échantillonnage sur une collection à la fois plus large, mais aussi en établissant comme pré-requis à toute sélection, une étude préalable fine de la chimie des phases. Cette base de données enrichie permettrait alors d'évaluer spécifiquement l'effet de variations des compositions chimiques par site (donc par géotherme, sauf perturbation tardive de l'équilibre mantellique), d'estimer à chaque fois les ratios $Fe^{3+}/\Sigma Fe^{Total}$ par microscopie Mössbauer ou bien d'expérimenter en systèmes naturels dans les gammes de pression, température et compositions reconnues à partir des xénolites. Cette première étude montre néanmoins que la

modélisation de géohygromètres est désormais accessible, et que leur application, bien qu'encore limitée ouvre déjà de nombreuses perspectives pour la compréhension de la solubilité de l'eau dans les pyroxènes naturels des péridotites mantelliques et notamment sur l'état du manteau primitif.

2.6.6-Révision du géothermobaromètre pour l'équilibre opx-cpx

Nous avons vu précédemment que de grandes quantités d'eau significatives pouvaient être dissoutes au sein de la structure cristallographique des pyroxènes en accord avec les études précédentes (Bell et Rossman, 1992; Bell *et al.*, 1995; Skogby *et al.*, 1990; Peslier *et al.*, 2002). Nous avons démontré que le degré de cette incorporation est lié à la composition chimique des phases cpx et opx mais aussi à la température, pression et fugacité de l'oxygène des xénolites mantelliques. L'introduction d'eau dans la solution solide opx-cpx peut donc en retour fortement affecter les paramètres des équations thermodynamiques comme, par exemple, ceux destinés à corriger les effets de Al sur le partage Ca/Mg dans le site M2 compte tenu du fait que l'eau influence fortement la solubilité de l'Al octaédrique, sans oublier sa répercussion sur Cr et Na. Cet effet sera également critique pour les baromètres utilisant l'Al tétraédrique, notamment aux plus hautes pressions, où il se comporte quasiment en traces et où sa présence implique par stœchiométrie, une teneur minimale en Fe^{3+} dans les pyroxènes.

De par ses proportions relatives, l'eau peut être considérée comme un élément mineur qui peut s'introduire par substitution à un autre élément chimique dans les sites cristallographiques des pyroxènes (T, M1, M2). Nous introduisons donc de nouveaux paramètres d'excès au géothermobaromètre pour corriger les effets éventuels de l'eau.

Cette modélisation thermodynamique a d'abord été tentée en se basant sur les paramètres définis auparavant à partir de la base de données naturelles de lherzolites à spinelle, auxquels leurs propres erreurs respectives sont prises en compte afin de ne pas libérer totalement le modèle, ce qui pourrait avoir des conséquences désastreuses compte tenu de la complexité des équations. Mais cela s'est soldé par un échec. Bien que l'inversion nous ait donné des paramètres d'excès significatifs liés à la température pour l'eau, l'introduction de ce nouveau constituant dans le système n'a pas modifié les valeurs des autres paramètres (influences relatives de l'Al, Cr, Fe, Ca...). A partir de ce constat et grâce à l'expérience acquise, nous

avons alors corrigé les effets des cations Al, Cr, Fe lorsque de l'eau est introduite dans les phases cpx et opx. Par ce biais, nous pouvons considérer et modéliser correctement les substitutions éventuelles se produisant au sein des sites et améliorer les paramètres apportés précédemment pour corriger leur influence sur le partage Ca/Mg dans les pyroxènes.

La modélisation thermodynamique se base donc sur les équations thermodynamiques définies dans le système CMS auxquels les paramètres thermodynamiques liés à la température corrigeant les effets de l'Al, Cr, Na et Fe sont ajoutés dans les formulations.

Nous considérons également des corrections pour les éléments en présence d'eau. Cependant, l'eau peut s'introduire dans n'importe quel site pour compenser un déficit de charge (Stalder, 2004). Nous avons fait l'approximation que la concentration totale en eau se distribuait à 50% entre les sites M1 et M2.

Une correction est apportée aux termes d'énergie d'excès liés à Al, Cr, Fe, Na au travers de nouveaux termes qui sont fonction à la fois de ces éléments et l'eau suivant le type de site.

Les premiers résultats confirment que seuls les paramètres d'excès liés à la température sont significatifs. Les résultats et les variances des paramètres thermodynamiques obtenus sont reportés dans le Tableau 2.6 6.

Tableau 2.6 6: Paramètres correctifs pour l'OH dans la structure des pyroxènes. Les unités : ΔU : J ; ΔV : J/GPa ; ΔS : J/K ; $W_S = J/K$

	ΔU_{En}	ΔV_{En}	ΔS_{En}	$W_S^{MgCa,cpx}$	$W_S^{CaMg,cpx}$	W_S^{opx}	ΔU_{Di}	ΔV_{Di}	ΔS_{Di}
Paramètre	59224	-672	39,589	-13,682	-48,522	-20,868	12353	-8884	-11,489
Variance	109583	420	0,057	0,022	0,118	0,153	18905	972	0,083

	Site M1 cpx			Site M2 cpx		Site M1 opx			Site M2 opx	
	ΔS_{xsAlOH}^{cpx}	ΔS_{xsCrOH}^{cpx}	ΔS_{xsFeOH}^{cpx}	ΔS_{xsFeOH}^{cpx}	ΔS_{xsNaOH}^{cpx}	ΔS_{xsAlOH}^{opx}	ΔS_{xsCrOH}^{opx}	ΔS_{xsFeOH}^{opx}	ΔS_{xsFeOH}^{opx}	ΔS_{xsNaOH}^{opx}
Paramètre	4044	800	632	1166	3099	-1191	-146	-222	-1799	-103
Variance	744	988	990	969	881	984	1000	999	958	1000

L'introduction d'eau dans le système modifie les valeurs des paramètres thermodynamiques ajoutés pour corriger l'influence des cations interagissant avec les réactions de transfert CMS. Ainsi, les paramètres obtenus pour corriger les interactions de Al, Cr, Fe et Na sur le partage Ca et Mg dans le site M2 avec des modèles de solution réciproque pour les éléments en site M1 et des modèles de solution ternaire dans le site M2 ne sont plus significatifs, les laisser provoquer une instabilité du système. L'introduction d'eau joue donc bien un rôle sur l'ensemble de ces éléments. De plus, l'eau affecte également la modélisation de l'asymétrie du cpx et la symétrie de l'opx. Contrairement au précédent modèle de solution, les paramètres d'excès correspondant deviennent négatifs en accord avec le modèle développé sur des expériences synthétiques rééquilibrées dans le système naturel. Enfin, les termes de la réaction Diopside sont fortement affectés, ΔS_{Di} et ΔV_{Di} devenant négatifs et avec une valeur absolue relativement importante (-8884J/GPa) pour ce dernier, en témoignage d'une forte dépendance de la pression en présence d'eau. Cette sensibilité ainsi reconnue dans la réaction Diopside donne bon espoir de pouvoir à terme estimer les pressions d'équilibre directement (thermobaromètre vrai), ce qui justifie encore l'utilisation simultanée des deux réactions de transfert lors de l'inversion des données.

Les paramètres caractérisant les énergies d'excès liées à Al, Cr, Fe, Na en présence d'eau se révèlent significatifs et tous sont liés à la température. Cette observation montre bien l'importance de la teneur en eau dans les pyroxènes pour toute modélisation.

Ce nouveau géothermomètre décrit parfaitement les données naturelles comme le montre le diagramme P-T (Figure 2.6 23). Les erreurs sur les mesures sont les incertitudes *a priori* correspondant aux erreurs analytiques liées aux analyses à la microsonde, à l'estimation de la teneur en eau et celles introduites pour les températures et de pressions utilisées comme paramètres *a priori* pour le calcul d'inversion (2%). Ce modèle de solution recouvre parfaitement le domaine des lherzolites à spinelle. Il est à noter que l'introduction de l'eau abaisse la température par rapport aux estimations de Bertrand et Mercier (1985) et de Köhler et Brey (1990), alors que les estimations de la pression sont rehaussées, tout en restant parfaitement raisonnables en terme de gradient résultant. Les données de Mont Briançon qui, initialement, ne suivaient pas la tendance globale (Figure 2.6 6) sont maintenant corrigées hormis pour l'échantillon MTB8304 qui présente toujours une température d'équilibre totalement aberrante et pour lequel il faut admettre que le couple opx-cpx (au travers des grains échantillonnés) ne peut être à l'équilibre.

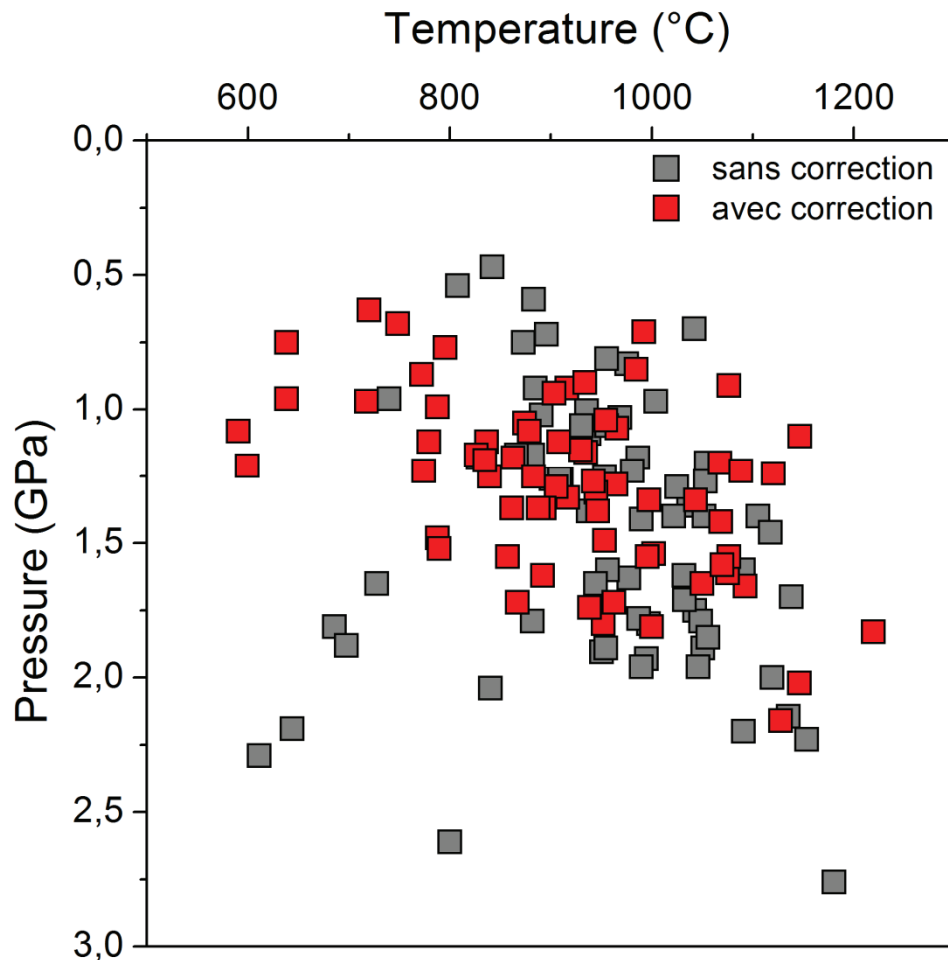


Figure 2.6 23: Diagramme P-T illustrant l'effet de la prise en compte de l'eau dans le calcul des conditions d'équilibre de xénolites (péridotites à spinelle). En gris, les valeurs estimées à partir du géothermobaromètre calibré sur des données naturelles de lherzolites à spinelle ; en rouge celles basées sur le nouveau modèle prenant en compte la teneur en eau dans l'inversion.

Le temps imparti pour cette thèse n'aura pas été suffisant pour appliquer de nouvelles corrections, tester d'autres pourcentages de répartition de l'eau dans les sites M1 et M2, mais nous proposons un géothermobaromètre basé sur la solubilité mutuelle des pyroxènes pour des lherzolites à spinelle avec une prise en compte des teneurs non négligeables en eau présente dans les cpx et opx. La fiabilité de ce nouvel outil a été testée sur d'autres lherzolites de localités différentes. Une réflexion approfondie est nécessaire sur la solution solide En-Di en présence d'eau et sur la portée des simplifications des équations thermodynamiques devenues très complexes.

En effet, l'introduction d'un grand nombre de paramètres peut augmenter l'erreur du système pour un gain relatif. Mais j'espère que cette étude aura permis une avancée significative dans la modélisation thermodynamique de la solubilité mutuelle des pyroxènes en ouvrant des perspectives tant au point de l'expérimentation que du développement numérique. De plus, l'évaluation des teneurs en eau est aussi, à elle seule, un apport considérable puisque la rhéologie dépend fondamentalement de ce paramètre.

Conclusion du chapitre

Le thème développé dans ce chapitre était l'étude de la teneur en eau de cpx et opx naturels provenant de xénolites mantelliques pour comprendre les mécanismes de dissolution des OH au sein de la structure de ces phases. Pour cela, 42 échantillons ont été sélectionnés au travers de quatre grandes provinces : le Basin and Range américain (KLB, SNC, BRS), le Massif Central en France (MTB, BAR, BOR), l'Eifel en Allemagne (DSW), province mantellique NE-européenne « à amphibole », le craton du Kaapvaal d'Afrique australe (LTS).

Les analyses effectuées incluent la détermination de la composition en éléments majeurs par microsonde électronique, complétée par des analyses spectroscopiques RAMAN. La teneur en eau des cpx et opx a été déterminée en parallèle par spectroscopie IRTF.

Les pyroxènes ont des Mg# élevés (~0.9) caractéristiques du manteau. Les compositions sont proches des pôles purs Enstatite (opx) et Diopside (cpx). Les conditions d'équilibre des xénolites ont été déterminées par les thermomètres et baromètres classiquement utilisés dans la littérature, tels que les thermomètres basés sur la solubilité mutuelle des cpx et opx de Bertrand et Mercier (1985) et de Brey et Köhler (1990). Les échantillons étant tous, à une exception près, des péridotites équilibrées dans le faciès à spinelle, la pression a été estimée à l'aide des modèles cpx-ol développés par Glücklich-Herbas (1992) et Köhler et Brey (1990). Ces conditions d'équilibre ont également été déterminées à partir de notre propre géothermobaromètre, lequel donne des résultats globalement similaires pour ces échantillons.

La fugacité de l'oxygène est matérialisée par le rapport $Fe^{3+} / \Sigma Fe^{Total}$ du spinelle, mais a été également estimée par application de l'oxybaromètre de Ballhaus *et al.* (1991). Les valeurs obtenues montrent que certains échantillons des gisements KLB, MTB et BAR peuvent être

effectivement représentatifs du manteau primitif, préalablement suggéré comme tel à partir des compositions en éléments majeurs (Glücklich-Herbas, 1992).

Les teneurs en eau mesurées par spectrométrie IRTF sous rayonnement non polarisé varient de 38 à 450 ppm pour le cpx et de 19 à 184 ppm pour les opx, suivant la calibration de Libowitzky et Rossman (1997). Nos résultats montrent alors que le manteau primitif (en fait, des lherzolites à signature DM ; Glücklich-Herbas, 1992) est plus hydraté que les roches plus ou moins résiduelles et/ou métasomatisées des mêmes séries. La distribution de l'eau entre les deux pyroxènes de chaque échantillon montre une bonne corrélation. Cette observation, confortée par l'équilibre thermodynamique suggéré pour chaque grain par l'homogénéité des caractéristiques spectrométriques IRTF, prouve que les pyroxènes sont représentatifs de la source initiale, avec de petites variations en OH d'un échantillon à l'autre.

La comparaison des teneurs en eau avec les principaux paramètres décrivant l'état du système, tels que la composition, la température, la pression et la fugacité de l'oxygène des xénolites, montrent des corrélations significatives, mais il n'y a pas de corrélation entre les teneurs en eau et la composition chimique des xénolites selon leurs localités.

Des géohygromètres ont été élaborés en tenant compte de paramètres cités ci-dessus pour calibration sur les pyroxènes de Kilbourne Hole (KLB), Mont Briançon (MTB) et Barges (BAR). Les résultats fournis par ces géohygromètres montrent que les teneurs en eau sont principalement contrôlées par l'état d'oxydation du manteau. Le manteau primitif serait à la fois plus réducteur et plus hydraté.

Les quantités faibles en eau déterminées dans les échantillons de San Carlos ou les autres xénolites décrits comme appartenant au domaine de résidus de fusion légèrement métasomatisés, confirment cette interprétation. Des volumes significatifs du manteau auraient d'abord subi un apport important en eau exogène liée soit à la proximité d'une zone de subduction dans le cas de San Carlos, soit à la présence d'un manteau zoné (DSW) ou hétérogène (MTB, KLB) propice à des phénomènes interactifs de fusion partielle et de métasomatisme à l'occasion de perturbations du géotherme, comme cela est le cas pour les provinces volcaniques à basaltes. Même si des amphiboles peuvent être occasionnellement trouvées dans tous ces gisements, confirmant l'existence de fluides à l'intérieur du manteau, seul le xénolite DSW8902 contient des traces d'amphibole, de plus, ancienne car en équilibre textural. Par conséquent, dans le cas général, c'est une simple percolation de fluides qui a

provoqué la fusion très fractionnée des péridotites, et donc des pyroxènes. L'hydrogène contenu dans ces derniers est libéré à cette occasion par oxydation ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), confirmant les observations de Peslier *et al.* (2002).

Grâce à l'ensemble des résultats présentés, nous avons enfin pu développer un géothermobaromètre au travers d'une modélisation thermodynamique basée sur la solubilité mutuelle des pyroxènes désormais capable de prendre en compte les teneurs en eau dans la structure cristallographique des pyroxènes et de donner des estimations simultanées correctes des conditions de P-T des xénolites mantelliques. Ces résultats prometteurs offrent de nouvelles perspectives pour la minéralogie et géochimie sur la compréhension du rôle des NAMs dans les processus géologiques et en particulier sur le dégazage.

En complément de ces résultats sur les teneurs en OH obtenus en spectroscopie IRTF, la résonance magnétique nucléaire à l'état solide peut maintenant permettre d'approfondir nos connaissances sur les mécanismes de dissolution de l'eau dans les pyroxènes par la détermination de l'environnement atomique des hydrogènes et de leurs affinités avec les atomes constitutifs de ces minéraux. Une fois identifiées, les interactions possibles entre les ions tels que Al, Cr, Na, etc., avec ces OH, pourront alors être pris en compte dans les modèles thermodynamiques pour encore améliorer les conditions d'équilibre des xénolites. Les résultats de ces travaux en RMN à l'état solide forment ainsi le troisième volet de ce mémoire.

Chapitre 3

Caractérisation des environnements OH dans les pyroxènes de péridotites naturelles mantelliques par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide.

3-Characterisation des environnements OH dans les pyroxènes de péridotites naturelles mantelliques par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide.

3.1-Introduction

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide est un outil de caractérisation qui est de plus en plus utilisé dans des domaines variés tels qu'en Biologie, Chimie des matériaux, Médecine et Géologie (Johnson, 2003; Kohn, 2006). Cette technique est particulièrement intéressante car elle permet de fournir des informations précieuses et fines sur la caractérisation structurale des composés inorganiques tels que les minéraux, objets de notre étude.

Ces dernières décennies, l'utilisation de cette technique a subi un grand nombre de progrès technologiques, notamment grâce au développement de la rotation à l'angle magique (MAS) (Oldfield *et al.*, 1987; Forbes *et al.*, 1988). Cette technique est très souvent utilisée en RMN du solide pour l'analyse de poudres polycristallines ou de cristaux. Elle a pour but d'éliminer, par une rotation très rapide de l'échantillon autour d'un axe de rotation à un angle de 54.74° par rapport au champ magnétique, les contributions anisotropes intervenant dans différentes interactions mesurées par RMN (déplacement chimique, couplage dipolaire et quadripolaire), lesquelles contributions provoquent des élargissements importants des raies de résonance. Ceci permet d'obtenir une meilleure résolution par diminution considérable ou annulation des interactions anisotropes, ce qui élimine en grande partie ces problèmes d'élargissement de raies de résonance. Cependant, pour les analyses du proton (^1H), il est très difficile d'éliminer la totalité des interactions dipolaires à cause de sa sensibilité en RMN et de son abondance. De plus, les progrès technologiques ont permis une augmentation constante de l'intensité des champs magnétiques appliqués, mais également une amélioration des séquences d'impulsions. Toutes ces améliorations permettent d'acquérir une meilleure résolution des spectres RMN solide, ainsi que d'étudier des problèmes structuraux.

La RMN des solides est une méthode multinucléaire, ce qui signifie que des environnements pour les différents noyaux actifs au sein de l'échantillon peuvent être sondés par cette technique. Les études RMN sur les noyaux ^1H , ^{23}Na , ^{27}Al et ^{29}Si ont grandement contribué à la compréhension de la structure minérale (Smith et Blackwell, 1983; Kirkpatrick *et al.*, 1985; Phillips *et al.*, 1997; Fechtelkord *et al.*, 2001; Flemming et Luth, 2002; Fechtelkord, 2004) et également des verres d'aluminosilicates (Lippmaa *et al.*, 1980; Dupree *et al.*, 1984; Fiske et Stebbins, 1994; Glock *et al.*, 1998; Florian *et al.*, 2007; Malfait *et al.*, 2007; Wu et Stebbins, 2009).

La RMN, de par sa sensibilité, nous renseigne également sur la répartition spatiale de l'hydrogène dissous et de ses relations avec les autres cations au sein de la structure des minéraux silicatés (Yesinowski *et al.*, 1988; Kohn, 1996; Johnson et Rossman, 2003; Kohn, 2006). Un grand intérêt scientifique est actuellement porté à l'étude des hydrogènes structuraux dans les minéraux nominaleme nt anhydres (NAMS) comme les olivines et les pyroxènes, lesquels constituent de grands réservoirs d'eau potentiels à l'intérieur du manteau terrestre. Les analyses RMN sont donc en général réalisées en parallèle et en complément d'analyses obtenues à partir des autres méthodes spectroscopiques vibrationnelles telles que la spectroscopie IRTF et / ou RAMAN.

Cette technique RMN est très intéressante et primordiale dans la détermination des mécanismes de dissolution des hydrogènes au sein de la structure des pyroxènes puisqu'elle permet de sonder l'environnement moléculaire local d'un noyau donné. Les résultats s'avèrent être très importants pour répondre à diverses questions en Sciences de la Terre notamment pour la compréhension de la dynamique du manteau terrestre.

Cependant, la spectroscopie RMN a souvent été utilisée pour obtenir des informations structurales et chimiques sur des minéraux synthétiques (Phillips *et al.*, 1997, Keppler et Rauch, 2000; Kohn, 1996, 2006) ou sur des minéraux naturels (Johnson, 2003) ayant comme caractéristiques communes de ne pas contenir de Fer. Jusqu'à présent, l'utilisation de cette technique sur des minéraux naturels en contenant était très difficile, voire même impossible en raison des teneurs importantes en cations paramagnétiques et/ou ferromagnétiques au sein de structures cristallines concernant les composés avec du Fe^{2+} , du Fe^{3+} , des métaux de transition tels que Ti^{4+} , Cr^{3+} , Ni^{+} ... et les Terres Rares (Grey *et al.*, 1990; Harazano *et al.*, 1998, 1999). Ces éléments perturbent fortement le système de spin et induisent des élargissements de pics ou l'apparition de pics anormaux sur les spectres RMN résultant du

couplage dipolaire entre les spins des électrons non appariés de ces éléments magnétiques et des spins nucléaires (Watanabe *et al.*, 1983; Sherriff et Hartman, 1985; Geiger *et al.*, 1992; Raleigh *et al.*, 1992; Stebbins et Kelsey, 2009; Morizet *et al.*, 2010). Ceci représentait donc un problème majeur pour cette méthode et remettait en question la pertinence des résultats des expériences RMN car la plupart des matériaux géologiques naturels contiennent beaucoup de fer.

La teneur en Fe du manteau de la Terre est estimé entre 6 et 8 wt.% de FeO (McDonough et Sun, 1995; Javoy *et al.*, 2010). Les minéraux constitutifs du manteau supérieur terrestre (olivines 'ol', spinelles 'sp', clinopyroxènes 'cpx' et orthopyroxènes 'opx') contiennent par conséquent des teneurs en fer non négligeables. Les analyses EMPA des pyroxènes étudiés au cours de cette étude ont montré que les teneurs en FeO variaient entre 2 et 4 wt.% pour les cpx et 4 et 9 wt.% pour les opx. Un autre exemple que l'on peut citer également concerne Mars où la teneur en Fe du manteau peut atteindre quelque 18 wt.% (Gaillard et Scaillet, 2009; Kadik *et al.*, 2004).

Par conséquent, l'utilisation de la technique RMN exclusivement sur des constituants synthétiques sans fer est difficile à interpréter et à extrapoler aux processus terrestres où le fer est connu pour jouer un rôle majeur. Ainsi, par exemple, les analyses IRTF ont montré que l'incorporation de H dans les pyroxènes est principalement contrôlée par les conditions redox des péridotites (Peslier *et al.*, 2002) à l'intérieur du manteau terrestre.

Objectifs

Dans cette partie, nous allons étudier la signature spectrale de divers éléments (^1H , ^{27}Al et ^{29}Si) des pyroxènes naturels de péridotites. Le but est de caractériser la structure chimique de ces pyroxènes naturels et de définir les possibles corrélations entre les environnements Al^{3+} et les groupes OH, afin de compléter les informations déduites de la spectroscopie IRTF. Pour cela, nous avons testé différentes conditions d'analyse et utilisé plusieurs spectromètres permettant des acquisitions à différents champs magnétiques.

3.2-Echantillons : Pyroxènes de Kilbourne Hole (Nouveau Mexique)

Dans ces expériences RMN, j'ai considéré une série de pyroxènes naturels (solutions solides) de xénolites les plus représentatifs du log mantellique. Il s'agit d'une sélection d'orthopyroxènes (opx) et de clinopyroxènes (cpx) de lherzolites à spinelle de Kilbourne Hole (Nouveau-Mexique). Nous avons sélectionné un des échantillons de péridotites de Kilbourne Hole : KLB8312. La chimie de ses minéraux de pyroxènes a précédemment été étudiée et décrite dans le Chapitre 2.

La structure des pyroxènes a été discutée dans le Chapitre 1. Les opx et cpx appartiennent à la famille des inosilicates et consistent en un assemblage de chaînes simples de tétraèdres SiO_4 (Prewitt et Peacor, 1964; Zussman, 1968). D'un point de vue structural, les tétraèdres sont occupés par Si^{4+} et une petite quantité d' Al^{4+} (Papike et Cameron, 1976). Le lien entre les chaînes est assuré par deux sites octaédriques (notés M1 et M2) qui contiennent essentiellement les ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ ou Al^{3+} . Les pyroxènes choisis pour les analyses RMN ont été caractérisés en éléments majeurs par microscopie électronique à balayage et microsonde (Tableau 3.2 1). Les cpx sont enrichis en Ca et Mg avec une composition globale proche du pôle pur diopside. La teneur en Al_2O_3 est à peu près constante, entre 6 et 7 wt.%. Les teneurs en FeO et Cr_2O_3 sont relativement faibles, jusqu'à 3,0 wt.% pour FeO et <1,0 wt.% pour Cr_2O_3 . Les opx quant à eux sont proches de la composition du pôle pur enstatite, c'est-à-dire riches en Mg. La teneur en Al_2O_3 est plus faible que pour les cpx avec seulement 4,8 wt.%. La teneur en FeO est plus élevée dans les opx par contre, par rapport à cpx avec 6,2 wt.%. L'homogénéité chimique des grains et l'étude par imagerie MEB (cf. Chapitre 2) montrent que ces pyroxènes sont dans un état d'équilibre thermodynamique et sont donc de bons candidats aux mesures RMN.

Les opx et cpx font partis également des minéraux nominalement anhydres (Bell et Rossman, 1992; Stalder, 2004). Toutefois, les analyses IRTF réalisées sur les pyroxènes du manteau terrestre montrent que ces minéraux contiennent une quantité non négligeable et importante d'eau qui est largement supérieure à 60 ppm (Grant *et al.*, 2007). Cette eau ' H_2O ' se dissout dans les pyroxènes sous forme d'espèces hydroxyles OH (Skogby *et al.*, 1990, Rauch et Keppler, 2002; Stalder *et al.*, 2005; Skogby, 2006). Les pyroxènes intègrent ces groupes OH dans leur structure comme des défauts ponctuels (Demouchy et Mackwell, 2006).

L'étude par spectroscopie vibrationnelle IRTF effectuée dans le Chapitre 2 a permis de déterminer la teneur en eau dans ces pyroxènes (Tableau 3.2 1). La quantité totale d'eau a été estimée par l'application de la loi de Beer-Lambert (Bell *et al.*, 1995). Nous avons choisi d'utiliser la calibration de Libowitzky et Rossman (1997) sous lumière non polarisée qui permet de faire le lien entre l'absorption des pics OH et la concentration des groupes OH. La quantité en eau calculée est significativement plus faible dans les opx (~60 ppm) comparée à celles mesurées dans les cpx (~300 ppm). Ces résultats sont cohérents avec les abondances connues de ces minéraux (Grant *et al.*, 2007). La teneur en eau de l'échantillon utilisé pour les mesures RMN est considérée comme homogène car nous avons montré que les profils de diffusion de l'hydrogène ne montrent pas de variations significatives de la concentration en eau dans les grains et de plus le coefficient de diffusion OH dans les pyroxènes est connu pour être très faible (Peslier *et al.*, 2002; Peslier and Luhr, 2006). L'étude par spectroscopie IRTF menée dans le Chapitre 2 montre que les cations métalliques (Fe^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+}) jouent un rôle majeur dans les mécanismes de dissolution OH au sein des pyroxènes en accord avec les précédentes études effectuées sur des pyroxènes synthétiques (Stalder, 2004; Stalder *et al.*, 2005; Stalder et Skogby, 2007) ou naturels (Peslier *et al.*, 2002).

Tableau 3.2 1 : Analyses chimiques en éléments majeurs des cpx et opx de Kilbourne Hole. Les erreurs sur les concentrations en éléments majeurs sont négligeables. Les teneurs en eau (ppm) sont déterminés à partir des analyses IRTF et les erreurs relatives n'excèdent pas 10%.

Oxides (wt.%)	Clinopyroxene cpx	Orthopyroxene opx
SiO ₂	50.99	53.67
TiO ₂	0.30	0.14
Al ₂ O ₃	7.02	5.68
Cr ₂ O ₃	1.11	0.75
FeO ^{tot}	3.43	5.76
MnO	0.11	0.15
MgO	16.83	31.54
NiO	0.00	0.13
CaO	18.67	1.41
Na ₂ O	1.24	0.15
K ₂ O	0.01	0.00
Total	99.73	99.38

Atom per structural formulae		
Si	1.8454	1.8692
^{IV} Al	0.1300	0.1255
^{IV} Al	0.1696	0.1075
Ti	0.0082	0.0036
Fe ²⁺	0.1039	0.1678
Mn	0.0035	0.0043
Mg	0.9081	1.6377
Cr	0.0317	0.0207
Ca	0.7241	0.0527
Na	0.0872	0.0098
Ni	0.0001	0.0036
K	0.0005	0.0001
Sum	4.0123	4.0025
H ₂ O*	180	97

FeO^{tot}: Total Fe calculated

*Water content was estimated with calibration curve from Libowitzky and Rossman (1997)

3.3- La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide

La spectroscopie NMR a souvent été utilisée pour obtenir des informations structurales et chimiques sur des minéraux synthétisés à cause de la présence non négligeable de fer dans les échantillons naturels (Kohn, 2006; Phillips *et al.*, 1997). La technique ^1H NMR est potentiellement une méthode plus sensible que la spectroscopie infrarouge pour la spéciation de l'eau dans une structure cristalline. Cependant, les études précédentes ^1H NMR dans les NAMs ont montré qu'il était très difficile de faire ressortir les signaux du proton (H), mais les résultats prometteurs sur des feldspaths naturels (Johnson, 2003) poussent actuellement à essayer cette technique sur des pyroxènes naturels contenant très peu de fer. Dans le cadre de cette étude, nous utiliserons les méthodes ^1H - ^{27}Al - ^{29}Si MAS RMN afin de déterminer la structure chimique des pyroxènes, la spéciation des groupements hydroxyles et de définir les corrélations possibles entre les éléments chimiques de la structure cristallographique. Afin de mieux cerner et faciliter la compréhension de la technique RMN, je présente une synthèse du principe de la RMN en m'appuyant sur la bibliographie disponible (cours de G.Dupuis, <http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/rmn2.htm> et références à l'intérieur).

3.3.1-Principe

3.3.1.1-Etats énergétiques

Le noyau atomique d'un atome est composé de protons (en nombres appelés Z, le numéro atomique) et de neutrons (N). La somme Z+N constitue le nombre de masse A d'un atome.

Tous les noyaux atomiques possèdent un moment cinétique ou angulaire appelé plus couramment spin nucléaire noté I. L'existence de ce moment cinétique est semblable à une charge électrique en rotation qui génère un champ magnétique et donc, lui donne la propriété de ressembler à un petit aimant. Il en résulte pour le noyau un moment magnétique proportionnel à $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$ où γ , le rapport gyromagnétique, est une constante caractéristique du noyau considéré. Plus γ est important, plus le noyau est sensible.

On distingue différents types de spins : Les noyaux composés d'un nombre pair de protons et neutrons ont un spin nul et ne donnent pas de signal en RMN. C'est le cas du C^{12} et O^{16} . Seuls

les noyaux de spin non nuls possèdent un moment magnétique et peuvent être étudiés en RMN. Les plus courants sont les spins 1/2 comme ^1H , ^{13}C , ^{31}P . Leurs spectres RMN sont plus faciles à interpréter car les noyaux ont une distribution de charge sphérique et l'interaction avec le champ magnétique fort B_0 se fait de façon uniforme. Il en résulte des raies fines sur le spectre RMN. Les noyaux de spin supérieur à 1/2 sont caractérisés par un moment quadripolaire à cause de la distribution de charges électriques nucléaires qui n'est pas de symétrie sphérique.

Tous les noyaux, en l'absence de champ magnétique, quel que soit leur moment magnétique, ont la même énergie. Si l'on applique un champ magnétique extérieur B_0 pour des spins non nuls, le noyau de moment magnétique m va interagir avec ce champ (Figure 3.3 1).

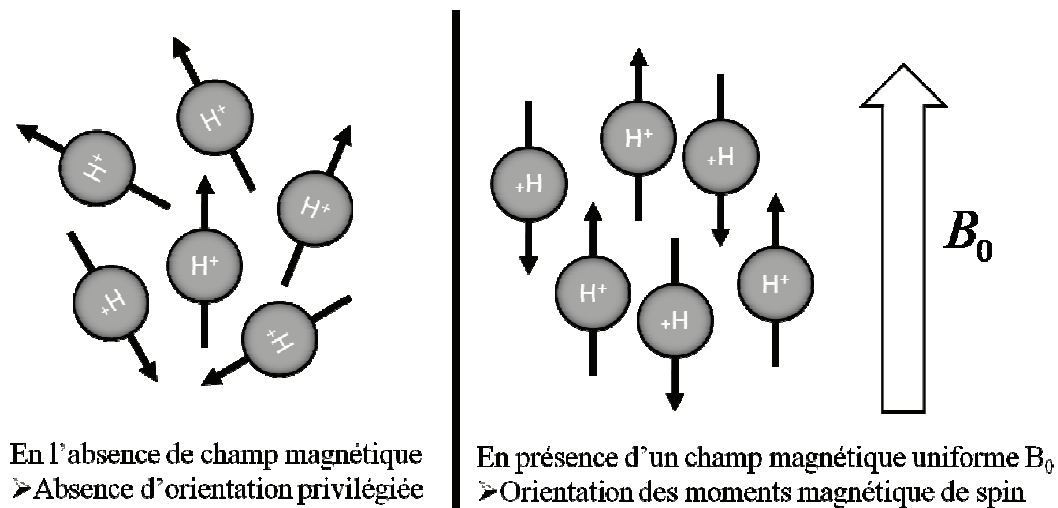


Figure 3.3 1 Représentation des noyaux ^1H (spin 1/2) soumis à un champ Magnétique B_0

Or les noyaux interagissent différemment suivant l'état de leur moment magnétique. Les noyaux ont alors des énergies différentes. Ce phénomène s'appelle « la levée de dégénérescence du niveau d'énergie ».

L'énergie d'un dipôle magnétique μ placé dans un champ magnétique B_0 correspondant à l'énergie d'interaction est donnée par l'expression de mécanique quantique suivante :

$$E = -\vec{\mu} \vec{B}_0 \quad (1)$$

La relation entre un spin nucléaire et un moment magnétique nucléaire qui sont tous deux quantifiés, permet de réécrire l'équation (1) sous les formes suivantes :

$$E = -\gamma \cdot I \cdot B_0 \quad E = -\gamma \cdot I_z \cdot B_0 \quad (2)$$

Si I_z n'était pas quantifiée, l'énergie E pourrait prendre une infinité de valeurs différentes, mais la quantification de I_z entraîne la relation :

$$I_z = \frac{m_l h}{2\pi} \quad E = -\frac{\gamma B_0 m_l h}{2\pi} \quad (3)$$

La présence du champ magnétique implique la dégénérescence des niveaux d'énergie. Il s'agit d'un effet Zeeman nucléaire. Dans le cas du proton (spin $I = 1/2$), il existe deux possibilités d'orientation du moment magnétique correspondant aux deux valeurs du nombre quantique magnétique m_l :

$$m_l = +\frac{1}{2} \quad m_l = -\frac{1}{2} \quad (4)$$

Il peut y en avoir davantage pour d'autres noyaux. A ces deux valeurs de m_l correspondent deux valeurs possibles pour l'énergie en présence d'un champ magnétique. L'énergie d'interaction la plus basse correspond à un alignement entre B_0 et le moment magnétique m .

$$E_\beta = \frac{\gamma B_0 h}{4\pi} \quad (5)$$

(État énergétiquement favorable β)

Pour l'autre, B_0 et m sont antiparallèles.

$$E_\alpha = -\frac{\gamma B_0 h}{4\pi} \quad (6)$$

(État énergétiquement défavorable α)

L'écart entre les deux énergies vaut :

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha \quad \text{ou} \quad \Delta E = \frac{\gamma B_0 h}{2\pi} \quad (7)$$

Le principe est présenté dans la Figure 3.3 2. Pour un champ de 1.4T, on constate que cet écart est extrêmes faible : $\Delta E = 3,95.10^{-26} J$.

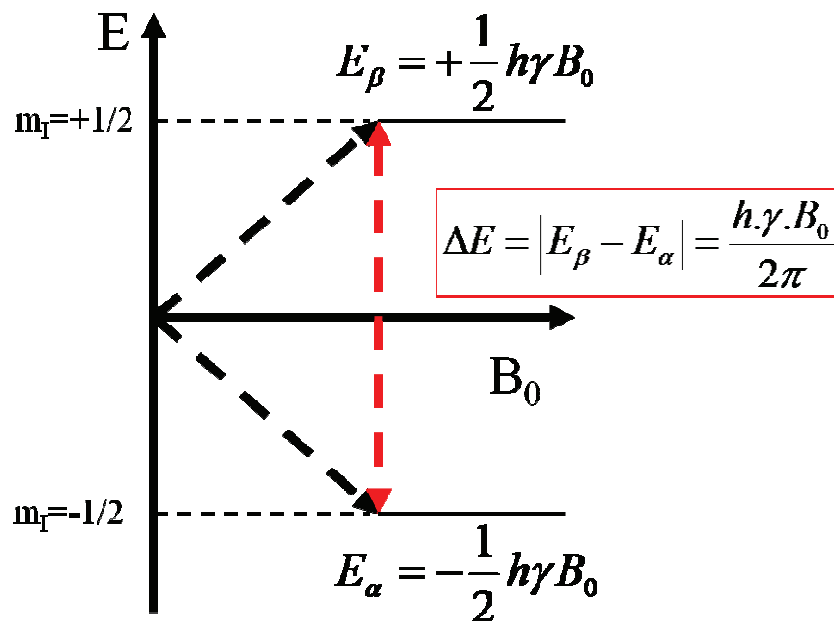


Figure 3.3 2 : Séparation des niveaux d'énergie (pour le cas d'un spin $S = 1/2$) en présence d'un champ magnétique externe B_0

La spectroscopie en RMN se base sur l'énergie permettant de créer cette transition entre deux niveaux (passage d'un état β à un état α). L'écart énergétique augmente donc proportionnellement en fonction du champ magnétique appliqué. Plus le champ sera élevé, plus l'écart sera important.

L'énergie nécessaire est donc une fréquence électromagnétique, appelée radiofréquence (de résonance), que l'on définit selon l'équation de Bohr (8) :

$$\Delta E = h\nu = \frac{\gamma \cdot B_0 \cdot \Delta m \cdot h}{2\pi} \text{ d'où : } \nu = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi} \text{ (MHz)} \quad (8)$$

h est la constante de Planck, γ le rapport gyromagnétique du noyau excité et B_0 l'intensité du champ magnétique. Ex : pour le proton, $\gamma = 2,67522.108 \text{ rad.T}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Dans un champ magnétique de 1 T, on obtient : $\nu = 42.57\text{MHz}$. En RMN, seules les transitions $\Delta m = \pm 1$ sont sélectionnées. Cette fréquence de résonance est donc dépendante du noyau étudié et chaque noyau aura sa propre fréquence. De plus, elle est dépendante du champ magnétique B_0 .

3.3.1.2-Fréquence de précession

Lorsque le noyau de moment magnétique μ est soumis à l'application d'un champ magnétique externe B_0 , le moment magnétique tourne afin de s'orienter dans la direction du champ. Cependant l'axe de rotation propre du noyau ne peut pas s'aligner parfaitement suivant la direction du champ magnétique B_0 (parallèlement ou antiparallèlement). Le moment magnétique m décrit un mouvement de précession autour du champ comme un gyroscope, avec un certain angle et avec une vitesse angulaire par rapport à ce dernier (Figure 3.3 3).

Ce mouvement s'appelle précession de Larmor. La vitesse angulaire est définie par l'expression suivante (9):

$$\omega_0 = \gamma \cdot B_0 \quad (9)$$

C'est la fréquence de Larmor. Cette vitesse angulaire de précession est proportionnelle au champ appliqué.

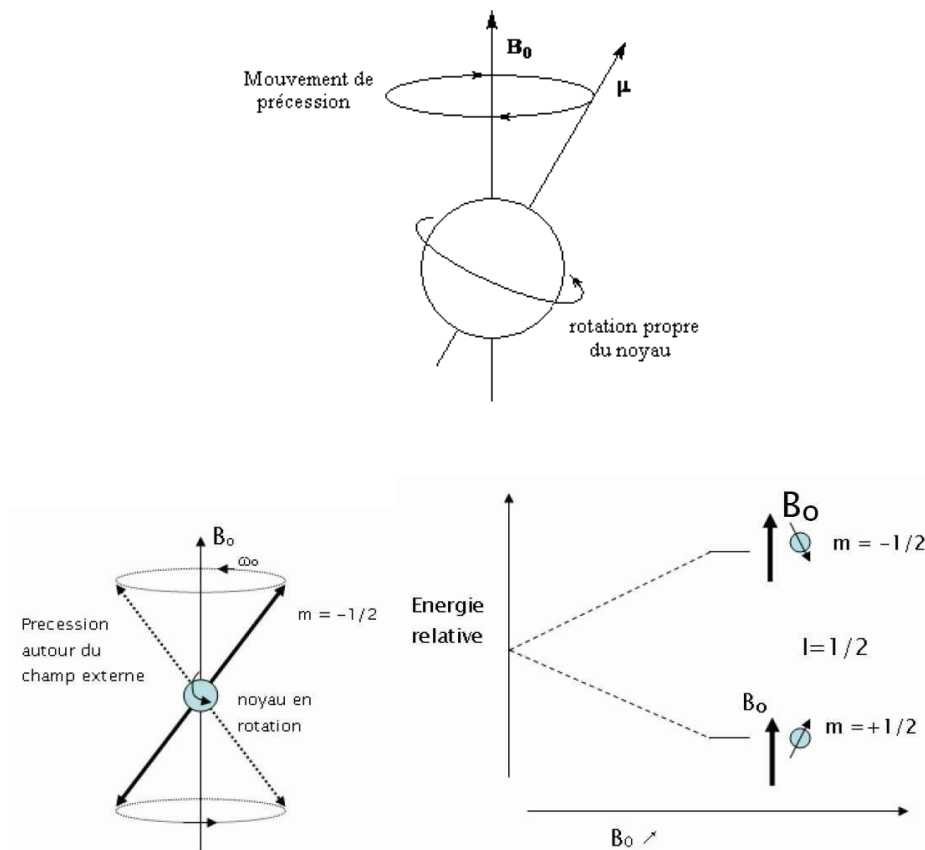


Figure 3.3 3 : Principe de la fréquence de précession (extraites du livre de E. Maes, 2009)

En outre, l'environnement du noyau étudié peut faire varier cette fréquence. Autour de l'atome, le nuage électronique constitue ce que l'on appelle un écran magnétique, lequel produit un champ local et s'oppose ou s'ajoute à B_0 . La mesure de la constante d'écran σ permet de prendre en compte cet effet et nous renseigne sur les voisins de l'atome étudié.

$$\omega = 2\pi\nu = \gamma B_0(1 - \sigma) \quad (10)$$

Cependant, suivant l'environnement de l'atome considéré, il ne se comportera pas exactement pareil. En effet, si l'on prend comme exemple un carbone lié à un oxygène, il résonnera à une fréquence plus élevée qu'un carbone lié à un silicium. La différence sera alors de quelques centaines d'hertz, sur une valeur de quelques centaines de MHz. Cette différence peut être donc caractérisée par la formule suivante (éq.11) développée pour caractériser l'environnement des noyaux étudiés. Elle décrit alors l'écart en ppm de la fréquence de résonance observée par rapport à celle d'un composé de référence en tenant compte du champ magnétique appliqué donc du type d'appareil utilisé.

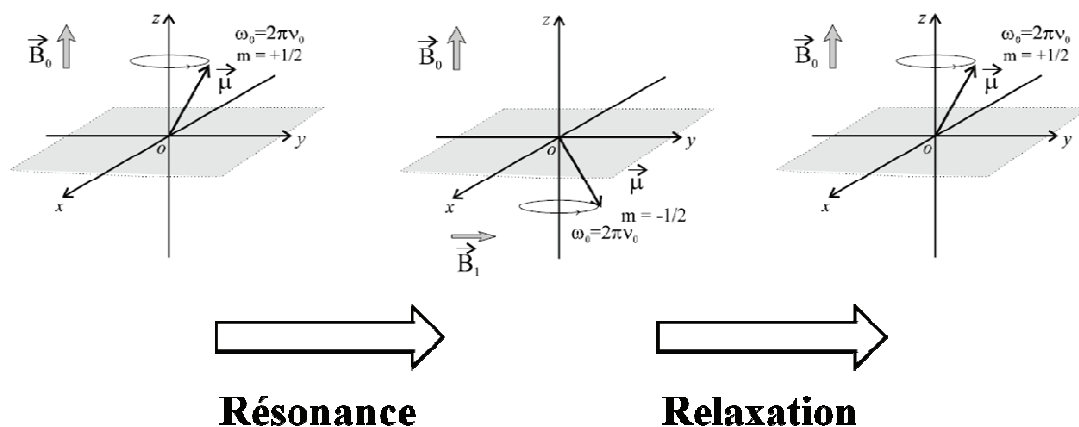
$$\delta = \frac{(\nu_{ech} - \nu_{ref})}{\nu_{ref} \cdot 10^6} \quad (11)$$

Avec ν : fréquence d'émission en Hz et δ : déplacement chimique en ppm

3.3.1.3-Résonance

En RMN, l'étude des temps de relaxation nous donne des informations supplémentaires sur la structure, notamment la mobilité des espèces étudiées.

Pour créer un phénomène de relaxation, il faut d'abord engendrer une résonance. Le noyau doit passer de l'état énergétique favorable (suivant la direction B_0) à l'état énergétique défavorable (antiparallèle à B_0) sous l'application ponctuelle d'un champ magnétique B_1 perpendiculaire à B_0 et de radiofréquence choisie νB_1 . Lorsque la radiofréquence appliquée devient égale à la fréquence de précession du noyau c'est à dire $\nu B_1 = \nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$, la résonance se crée. Pour obtenir le phénomène de relaxation, il suffit d'arrêter l'application de cette radiofréquence. Les noyaux vont donc retrouver leur équilibre en se relaxant (Figure 3.3 4).



Condition de résonance

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} = \nu_1$$

Figure 3.3 4 : Représentation vectorielle de l'application d'une radiofréquence B_1 sur un vecteur moment magnétique μ représentant un spin nucléaire de proton. La résonance est obtenue quand la radiofréquence appliquée ν_1 est égale à la fréquence de précession du noyau ν_0 (d'après E. Maes, 2009).

La transition du spin vers son retour à l'équilibre (la relaxation) entraîne l'émission d'une onde électromagnétique qui peut être détectée par un capteur.

3.3.1.4-Population des niveaux d'énergie

Cependant dans un échantillon de matière, il y a un très grand nombre de noyaux. En présence d'un champ magnétique, les moments magnétiques vont s'orienter de façon parallèle (β) ou bien antiparallèle (α) au champ (Figure 3.3 5).

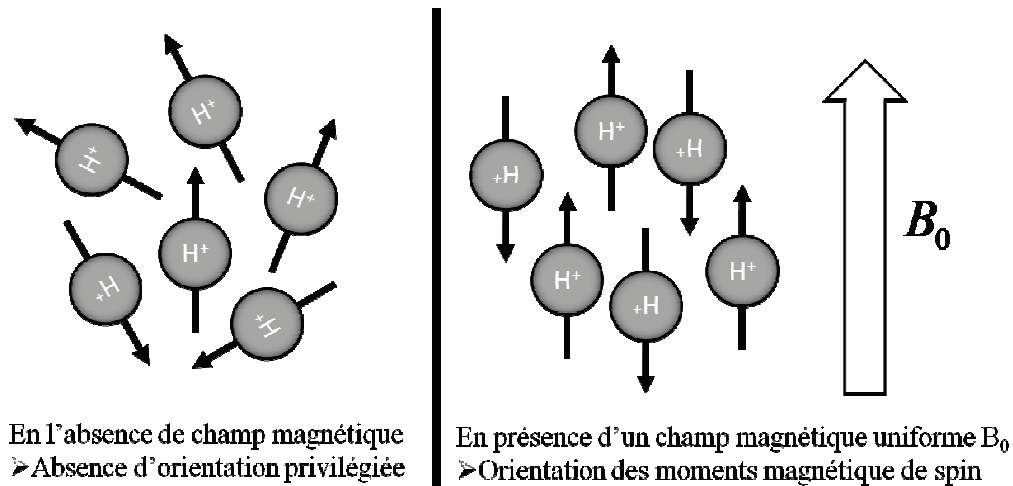


Figure 3.3 5 : Schéma résumant la situation en l'absence de champ magnétique (à gauche) et en présence d'un champ (à droite).

Le rapport des populations des moments magnétiques appartenant à chaque catégorie est donné par la formule de Boltzmann.

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k.T}\right) \text{ avec } \Delta E = \frac{\gamma \cdot h \cdot B_0}{2\pi} \quad (12)$$

Compte tenu de la très faible valeur de la différence d'énergie entre les deux niveaux, on peut faire l'approximation suivante :

$$\Delta E \ll k.T \quad (13)$$

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} \approx 0.9999911$$

Cet écart entre les deux populations est extrêmement faible. On comprend, l'intérêt qu'il y a à utiliser le champ magnétique le plus élevé possible afin d'accroître l'écart des populations.

3.3.1.5-Temps de relaxation

Le moment magnétique macroscopique M est la somme de tous les moments magnétique des noyaux parallèles et antiparallèles composant l'échantillon. La population des noyaux étant plus grande dans l'état énergétiquement favorable (β) par rapport à l'état énergétiquement

défavorable (α), le moment magnétique macroscopique M sera donc orienté suivant la direction du champ B_0 .

Quand le moment magnétique macroscopique M est dans un champ magnétique intense B_0 , parallèle à B_0 , on parle de composante longitudinale ou M_z (Figure 3.3 6).

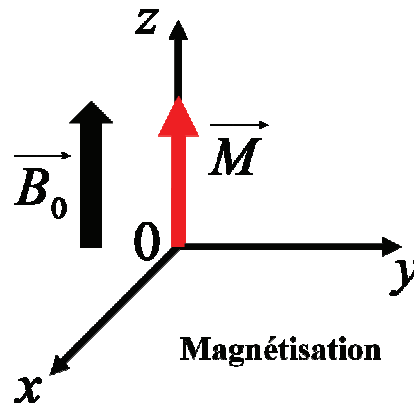


Figure 3.3 6 : Principe de la Magnétisation d'après E. Maes, 2009

Lorsque l'on applique une onde radio fréquentée dont la composante magnétique externe B_1 est perpendiculaire à B_0 , le moment magnétique M va s'incliner suivant un angle. On parle de composante transversale ou M_{xy} . L'angle de basculement dépend donc de l'intensité de l'onde radio fréquentée et de la durée de son émission. Les intensités utilisées en RMN sont très intenses et ne permettent qu'une émission très brève (microsecondes). C'est le principe de l'impulsion RMN ou pulse. Lors des analyses, on parlera d'impulsions ou de pulses à 90° , ou 180° ce qui voudra signifier que l'aimantation a été basculée de 90° ou 180° (Figure 3.3 7).

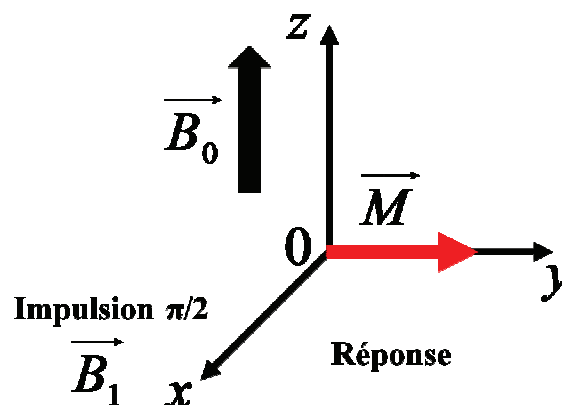


Figure 3.3 7 : Application d'une radiofréquence B_1 sur la magnétisation macroscopique M (d'après E. Maes, 2009).

Lors de l'arrêt de l'application de l'impulsion, le système revient à son état initial, par perte d'énergie. Ceci se traduit par un retour du moment magnétique M vers sa position initiale (parallèle à B_0). En effet Les noyaux sont avant l'arrêt dans une position énergétique défavorable. Leur but, après cette coupure, est de retrouver leur équilibre en regagnant leur position initiale. Nous avons vu que la composante verticale (Figure 3.3 6), elle est nulle à la position initiale (équilibre), est nulle. Cette dernière, après l'arrêt de B_1 , va donc osciller autour de l'axe à la fréquence de précession des noyaux pour retrouver sa position initiale le long de l'axe z pendant un certain temps T et finir par disparaître. Pour la composante longitudinale, elle retrouve sa position le long de l'axe z (Figure 3.3 8).

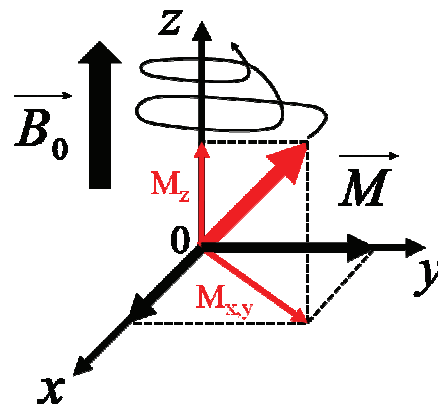


Figure 3.3 8 : Retour à l'équilibre après arrêt de l'impulsion de la magnétisation macroscopique M (d'après E. Maes, 2009).

Ce retour à l'équilibre des 2 composantes fait intervenir la notion de temps. En effet, M_{xy} redevient nul suivant une loi exponentielle qui décroît en fonction du temps. Cette décroissance peut être mesurée et correspond au temps de relaxation transversal T_2 , ou « temps de relaxation spin-spin ». Il correspond au retour progressif à l'état initial où les moments magnétiques μ des spins sont déphasés dans leur mouvement de précession. Il est lié aux interactions intramoléculaires (environnement moléculaire et mobilité). M_z revient, elle aussi, à sa valeur initiale suivant une loi exponentielle en fonction du temps qui peut être également mesurée. Le temps de relaxation T_1 ou « temps de relaxation spin-réseau » correspond au retour au niveau de l'état énergétique favorable des spins excités, mais également au transfert d'énergie absorbée de spins vers le réseau. Il dépend de la valeur de B_0 (M_z est parallèle à B_0). La relaxation transversale est d'autre part beaucoup plus rapide que la relaxation longitudinale : T_2 est toujours plus court ou égal à T_1 .

Le mouvement de précession des noyaux autour du champ magnétique B_0 , lors du retour à l'équilibre de la composante transversale M_{xy} , provoque un champ électromagnétique capté par un détecteur situé suivant l'axe y. Cette relaxation suit une loi exponentielle qui décroît en fonction du temps. Ceci se caractérise par un signal matérialisé par une courbe d'apparence exponentielle. Ce signal est appelé FID ('Free induction Decay'). Cependant cette courbe n'est pas exploitable sans effectuer une transformée de Fourier (Figure 3.3 9) qui permet de passer mathématiquement de données en fonction du temps (le signal FID) aux données en fonction de la fréquence (le spectre RMN).

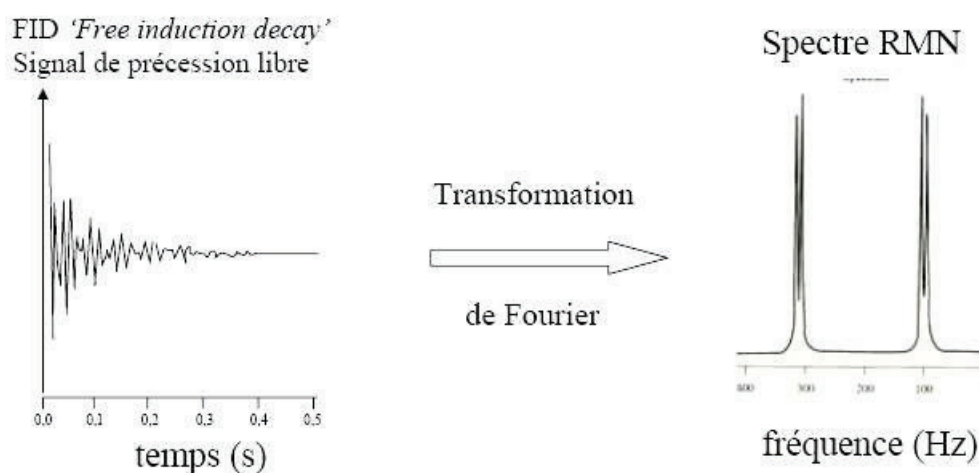


Figure 3.3 9 : Acquisition du spectre RMN grâce au traitement de la FID par Transformée de Fourier.

3.3.2-RMN solide

La spectroscopie RMN est très bien adaptée à l'étude des liquides homogènes mais pas à celle des milieux solides dans lesquels les interactions magnétiques sont anisotropes. Dans les solides, les interactions anisotropes sont dépendantes de l'orientation du motif structural et ont pour conséquence de créer un élargissement des raies RMN. Ces interactions sont :

- *Couplage dipolaire* : il se produit lorsqu'un spin nucléaire crée un champ magnétique local qui peut être ressenti par les spins voisins dans l'espace.
- *Anisotropie de déplacement chimique* (Chemical shift anisotropy) : il s'agit du déplacement d'un atome selon l'orientation du motif structural par rapport au champ

magnétique. Sa contribution est plus importante lorsque l'échantillon analysé est sous forme de poudre. Toutes les orientations du motif structural sont additionnées créant ainsi de larges raies.

- *Interaction quadripolaire* : elle dépend du moment quadripolaire du noyau considéré et du gradient de champ électrique présent dans la molécule (et donc de sa symétrie). On la trouve dans les noyaux dont les spins sont supérieurs à 1/2.

3.3.2.1-Rotation à l'angle magique

Pour remédier à ces problèmes d'élargissement de raies et acquérir des spectres RMN fins et analysables, nous sommes obligés d'appliquer une technique spécifique permettant de s'affranchir des effets liés à l'anisotropie, qui est de plus en plus utilisée lors des analyses RMN. Il s'agit de la rotation à l'angle magique ou Magic Angle Spinning (MAS) (Oldfield *et al.*, 1987; Forbes *et al.*, 1988). Cela consiste à faire tourner à une vitesse rapide, l'échantillon autour d'un axe de rotation orienté à un angle θ du champ magnétique B_0 (Figure 3.3 10), ce qui a pour conséquence d'affiner les raies de résonance et donc de fournir une meilleure résolution.

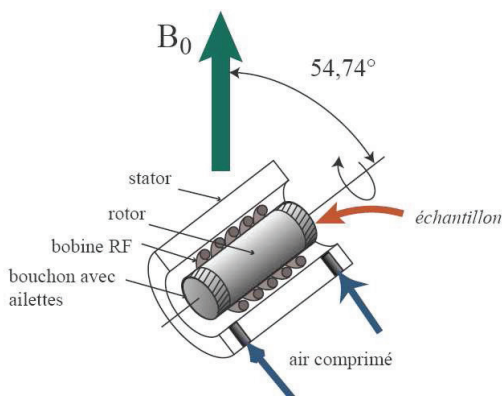


Figure 3.3 10: Schéma du dispositif expérimental de la rotation à l'angle magique.

En effet, la formulation mathématique de l'anisotropie met en évidence un facteur $(1-3\cos^2\theta)$, avec θ , l'angle que fait la direction du champ magnétique avec l'axe principal de l'échantillon. Cette partie anisotrope s'annule quand θ prend la valeur de $54,7^\circ$. Cet angle est « l'angle magique ». La rotation à l'angle magique permet donc de moyenniser ou d'annuler

mécaniquement tous les interactions anisotropes impliquées (l'interaction dipolaire, l'anisotropie de déplacement chimique, et l'interaction quadripolaire électrique au premier ordre), à condition que la vitesse de rotation soit plus grande que la largeur de raie qu'elles induisent sur le spectre statique (Figure 3.3 11- haute vitesse).

En revanche, dans le cas contraire, les effets anisotropes résiduels se manifesteront par l'apparition de bandes de rotation (en anglais « spinning side bands »), espacées les unes des autres de la fréquence de rotation de l'échantillon, dont l'intensité décroît avec les vitesses de rotations croissantes (Figure 3.3 11- basse vitesse). Pour la contribution isotrope δ_{iso} du tenseur de déplacement chimique, elle est non nulle et peut être mesurée directement. Sa valeur détermine la position de la raie isotrope. Celle-ci est invariante, quelle que soit la vitesse de rotation.

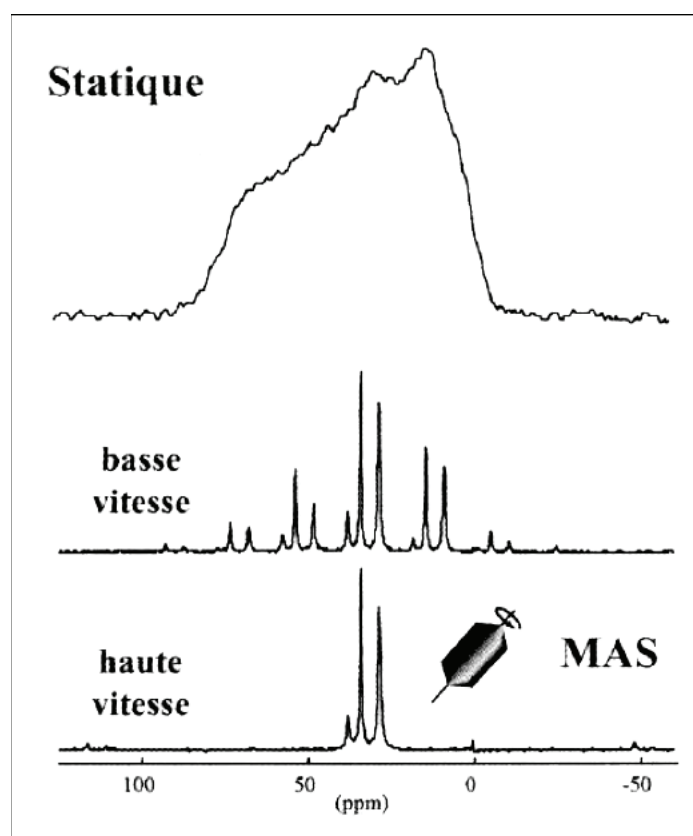


Figure 3.3 11 : D'après Massiot *et al.* (2002). Exemple de spectres ^{31}P statique et MAS d'un phosphonate de Zn. statique et MAS. A basse vitesse (au centre), le spectre statique est modulé par la rotation (bandes fines séparées par la vitesse de rotation) et le spectre résolu est obtenu à haute vitesse (en bas).

Pour les noyaux à spin supérieur à 1/2, dit noyaux quadripolaires (^{27}Al) et constituant la majorité des noyaux observables en RMN, il existe encore l'interaction quadripolaire. Nous avons vu précédemment que la technique MAS élimine l'interaction quadripolaire de 1^{er} ordre mais pas celle du 2^{ème} ordre. L'interaction de 2^{ème} ordre a donc une forte influence et provoque l'élargissement des raies qui peuvent parfois même atteindre plusieurs MHz, ce qui masque totalement le spectre. Cet élargissement est donc fonction de la constante de couplage quadripolaire (C_q). D'autres techniques comme MQMAS, STMAS, DOR, DAS peuvent être appliquées pour s'affranchir de cette contribution et peuvent même permettre l'évaluation de paramètres liés à la géométrie (angles de liaison...). On peut aussi envisager des analyses où B_0 serait tellement grand qu'il atténuerait l'effet de cette interaction quadripolaire. En expériences RMN, il existe donc beaucoup de séquences impulsionnelles permettant de supprimer ces interactions.

3.3.2.2-Séquences

Des séquences ont été utilisées pour caractériser les matériaux au cours de ce travail de thèse.

3.3.2.2.1-La Séquence simple

Cette séquence est la plus simple et la plus utilisée lors des expériences RMN. Son principe consiste à envoyer un pulse d'intensité B_1 de quelques microsecondes et à enregistrer la réponse (FID) sur le détecteur. La durée du pulse fixe l'angle de basculement de l'aimantation : par exemple, pulse à 90° (mais pas forcément) (Figure 3.3 12). Le problème majeur de cette séquence réside dans le fait que la réponse n'est pas instantanée dû à l'électronique (bobine émettrice-réceptrice). En effet, durant ce laps de temps de quelques microsecondes appelé temps mort ou « dead time », il nous est impossible d'enregistrer correctement les premiers points de la FID. La transformée de Fourier est réalisée sur un signal tronqué affectant par conséquent la forme du spectre RMN. Par exemple, cette séquence n'est pas adaptée aux temps de relaxation T2 très courts.

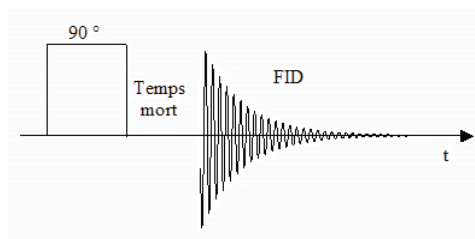


Figure 3.3 12 : Schéma de la séquence simple

3.3.2.2.2-La Séquence Echo

La plupart des mesures RMN ont en fait été acquises par des séquences de type écho qu'il convient d'expliquer. Nous venons de voir précédemment, dans le cas d'une séquence simple, qu'il existe un temps mort inutile entre l'envoi du pulse et le début de l'acquisition du signal. Le but de cette séquence consiste donc à éliminer ce temps afin d'acquérir le signal complet de la FID car les signaux des solides sont très courts. Ainsi une partie du signal utile peut disparaître, ce qui peut poser des problèmes lors du traitement des spectres. Le principe consiste donc à envoyer deux pulses de 90° déphasés (une selon x l'autre suivant y), séparées par un temps τ . L'acquisition du signal commencera à la fin du deuxième pulse (Figure 3.3 13). Au bout d'un certain temps (temps d'écho), tous les spins du noyau étudié seront en phase. Cette séquence permet également de supprimer le signal de sonde.

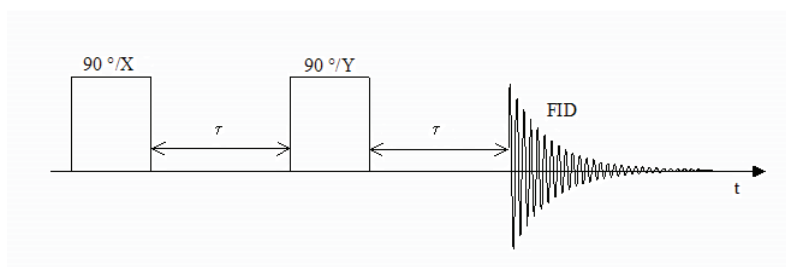


Figure 3.3 13 : Schéma de la séquence Echo

3.3.2.2.3-La Séquence CPMAS

Cette technique impulsionnelle par polarisation croisée et rotation à l'angle magique (CPMAS) consiste à exciter un noyau A dans le but de transférer sa polarisation par couplage dipolaire, vers un autre noyau B. Deux cas peuvent être envisagés.

Cas 1 : le noyau A est abondant - le noyau B est peu abondant.

La polarisation des noyaux abondants A (^1H , ^{27}Al) est alors transférée vers les noyaux peu abondants B (^{29}Si). Ce procédé permet donc d'augmenter la sensibilité du noyau plus rare.

Cas 2 : le noyau A est abondant - le noyau B est abondant aussi

Le transfert de polarisation permet de détecter si des interactions existent entre le noyau A (^{27}Al) avec le noyau B (^1H).

Cette méthode est très efficace lorsque les distances entre les noyaux sont courtes ou lorsque qu'ils sont liés chimiquement mais elle ne permet pas d'effectuer des analyses quantitatives. De plus pour que le transfert d'énergie entre les deux noyaux puisse avoir lieu, la condition de Hartmann-Hahn doit être réalisée c'est-à-dire : $\omega = \gamma_A B_{1A} = \gamma_B B_{1B}$ (par ex : A= ^{27}Al et B= ^1H) (Yannoni, 1982; Xue et Kanzaki, 2006). Enfin le temps durant lequel ce transfert d'énergie est autorisé (temps de contact) est un inconvénient pour cette technique. En effet, plus les temps de contact seront courts, plus nous observerons des sites proches. C'est donc ainsi que peuvent être distingués les différents sites des atomes.

La polarisation croisée est obtenue après application d'un pulse à 90° sur le noyau abondant et aucun sur le noyau peu abondant, mais ayant tous les deux le même temps de contact avant que la condition de Hartmann-Hahn se réalise (Figure 3.3 14). La polarisation croisée est couplée à la rotation à l'angle magique (MAS). Cette technique précédemment décrite permet de supprimer les interactions anisotropes telles que l'interaction dipolaire et l'anisotropie de déplacement chimique du tenseur. En théorie, sur le spectre, une seule et unique raie fine correspondant au déplacement chimique isotropique (δ_{iso}) doit apparaître. Or en réalité, il existe aussi des bandes de rotations dues au fait que la suppression des contributions anisotropes n'est pas totale. Ces dernières sont écartées d'une distance (en Hz) correspondant à la vitesse de rotation utilisée. Pour « repousser » ces bandes de rotations parasites, il suffit d'augmenter la vitesse de rotation lors de l'acquisition.

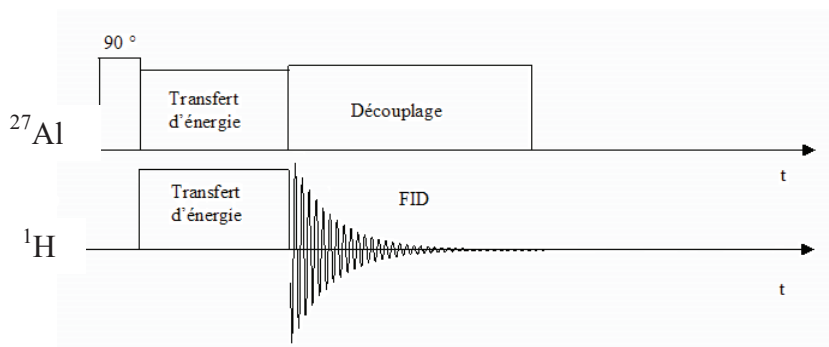


Figure 3.3 14 : Schéma de la séquence CPMAS

3.3.3-Matériel

La RMN est une technique lourde. Le dispositif expérimental du spectromètre RMN se compose des éléments suivants.

- Un aimant supraconducteur (Figure 3.3 15)

L'aimant est constitué d'une bobine émettrice-réceptrice plongée dans un compartiment contenant de l'hélium liquide ($T=-269^\circ\text{C}$). Ce dernier permet de générer un champ magnétique d'intensité B_0 . Ensuite, nous retrouvons autour, un compartiment contenant de l'azote liquide ($T=-196^\circ\text{C}$) et un compartiment mis sous vide dans le but de limiter les pertes en hélium liquide. Cet assemblage crée des conditions optimales de température en termes de résistance, ampérage et perte d'énergie, pour assurer la supraconductivité. Cependant, il est nécessaire de vérifier que la quantité d'hélium reste suffisante, sinon une détérioration de l'aimant peut intervenir. Enfin, afin d'obtenir un champ magnétique parfaitement homogène, de petites bobines supraconductrices sont disposées autour de la bobine principale. Les échantillons sont donc placés dans une sonde au centre de dispositif.

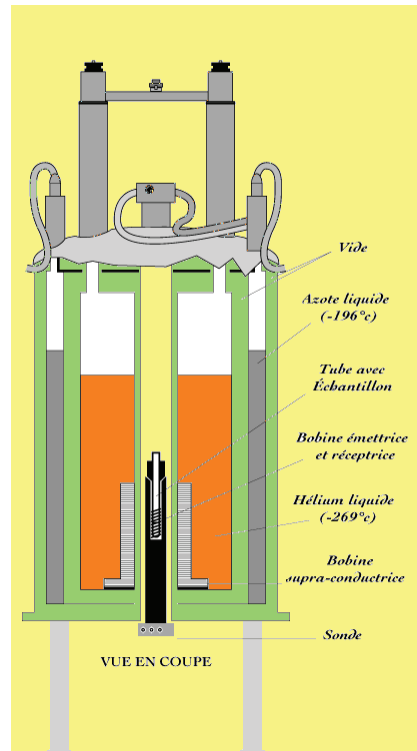


Figure 3.3 15 : Dispositif de la RMN

- Une sonde et un rotor

Le rotor est un petit tube (de 1 à 4 mm de diamètre) en zircone dans lequel la poudre finement broyée est introduite (Figure 3.3 16). Si la poudre ne remplit pas tout le tube, un constituant neutre est ajouté afin que l'ensemble soit bien compact. Enfin, nous refermons le rotor par un bouchon à ailettes en téflon. L'ensemble est ensuite nettoyé à l'éthanol afin de s'affranchir de toute pollution extérieure (traces de doigts, etc.)



Figure 3.3 16: Rotors d'après IRCELYON

Les analyses effectuées par rotation à l'angle magique, nécessitent l'utilisation de sondes spécifiques, CP/MAS (Figure 3.3 17). Elles sont équipées d'une enceinte fixe appelée « stator » dans laquelle vient se loger la bobine émettrice-réceptrice. L'ensemble stator-bobine

est incliné de manière à pouvoir placer en son centre le rotor incliné à l'angle magique. Enfin, ce rotor va être soumis à un système d'air comprimé indépendant. Le premier, va placer le rotor en sustentation au cœur de la bobine et le second va venir frapper les ailettes du bouchon, lui permettant de se mettre en rotation.



Figure 3.3 17 : Tête de sonde MAS (à gauche) - Bobine de radiofréquence et stator MAS (à droite) (d'après IRCELYON)

- Une chaîne d'émission

Elle permet de générer les impulsions courtes (μs) d'une fréquence de l'ordre du MHz qui sont par la suite amplifiées.

- Une tête de mesure :

Cette partie transmet les impulsions amplifiées et renvoie la réponse des spins nucléaires.

- Une chaîne de réception :

Elle permet de détecter la réponse de l'échantillon à la perturbation en procédant à une démodulation.

- Un poste informatique.

Un ordinateur permet l'application des pulses, la mesure de la FID et le traitement des données (transformée de Fourier...).

3.3.4-Spectromètres et conditions d'analyse

Les spectres ^1H , ^{27}Al , ^{29}Si MAS RMN ont été acquis sur des pyroxènes naturels. Les spectromètres utilisés pour réaliser ces analyses sont :

- un Bruker AVANCE 750MHz (Figure 3.3 18). Son champ statique a une valeur de 17.6T. Ce matériel a été utilisé au CEMHTI d'Orléans, laboratoire appartenant à la Fédération TGIR RMN Très Hauts Champs.
- un Bruker AVANCE 500MHz (Figure 3.3 19). Son champ statique a une valeur de 11.4T. Ce matériel a été utilisé à l'IMN JEAN ROUXEL de l'Université de Nantes
- un Bruker AVANCE 300MHz. Son champ statique a une valeur de 7T. Ce matériel a été utilisé au CEMHTI d'Orléans.



Figure 3.3 18 : Spectromètre 750MHz (CEMHTI-Orléans)



Figure 3.3 19 : Spectromètre 500MHz (IMN- Nantes)

L'ensemble des expériences ont été réalisées avec des sondes CPMAS doubles canaux ($^1\text{H-X}$) de 1.3 mm, 2.5 mm et 4 mm. Les échantillons broyés de pyroxènes sont placés dans des rotors de tailles différentes (1.3, 2.5 et 4 mm) pour l'acquisition à différentes fréquences de rotation 60 kHz, 40 kHz, 30 kHz et 14 kHz.

Toutes les conditions d'acquisition sont décrites dans le Tableau 3.3 1 pour les différents noyaux et avec les différents équipements utilisés. Toutes les puissances utilisées pour l'excitation ont été optimisées de manière à obtenir le meilleur rapport signal / bruit. Habituellement, une séquence de pulse Saturation Recovery (SATREC) permet d'optimiser le temps de relaxation (D1). Les simulations des spectres et les calculs ont été effectués avec le logiciel DMFit (Massiot *et al.*, 2002).

➤ ^{29}Si

Les environnements Si des pyroxènes (opx, cpx) ont été étudiés par ^{29}Si MAS RMN sur les spectromètres 300 et 500 MHz à la fréquence de Larmor de 59.616 et 99.362 MHz, respectivement. Une référence a été établie sur la solution Tétraméthylsilane (TMS). Le délai de relaxation de 0.2s a été utilisé avec le spectromètre 500 MHz et de 0.25s pour le spectromètre 300 MHz. Différents temps de relaxation ont été testés en utilisant l'expérience Saturation Recovery, mais aucune amélioration signal/bruit du spectre n'a été observée. Dans les deux cas, les spectres ^{29}Si MAS RMN ont été acquis en utilisant un rotor synchronisé spin-séquence d'écho ($\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{acq}$) avec un pulse $\pi / 2$ de 4 μs et τ égal à différentes périodes de rotors (entre 1 et 44, Tableau 3.3 1). Le second pulse re-phase le système de spin (Hahn, 1950) du signal déphasé par l'hétérogénéité externe du champ magnétique et les interactions dipolaires (Taylor, 2004; Xue et Kanzaki, 2007).

Ainsi, la perte de signal recueilli due au temps mort instrumental est réduite. Le rotor synchronisé à la séquence Echo a aussi l'avantage de supprimer le signal de fond de la sonde (Zeng *et al.*, 1999). Toutefois, ce signal ne perturbe pas l'acquisition du signal ^{29}Si en raison de la concentration relativement faible en atomes ^{29}Si dans la sonde (rotor ZrO_2 , stator BN).

➤ ^{27}Al

Les environnements Al dans les pyroxènes ont été analysés avec les spectromètres 500 et 750 MHz afin d'étudier l'effet du champ magnétique sur les signatures spectrales ^{27}Al . Les

expériences ^{27}Al ont été acquises à la fréquence de Larmor de 195.760 MHz pour le spectromètre 750 MHz et de 130.318 MHz pour le spectromètre 500 Mhz.

Le système de spin est très sensible à la vitesse de rotation pour ^{27}Al en raison de ses spins 5/2 impliquant un fort et constant couplage quadripolaire. Nous avons donc testé l'effet de différentes vitesses de rotation sur les signatures spectrales ^{27}Al . Les acquisitions ont été effectuées à des fréquences de rotation de 14, 30 et 60 kHz. Les spectres ^{27}Al MAS RMN ont été acquis en utilisant un rotor synchronisé spin-séquence Echo ($\pi / 2 - \tau - \pi - \tau$ -.acq) avec un pulse $\pi/2$ de 4 μs et τ égal à différentes périodes de rotor (jusqu'à 10, Tableau 3.3 1) et à une séquence unique de pulse. Le temps de relaxation a été optimisé, et est égal à 0.5 ou 1 s. Les spectres de référence ont été obtenus sur une solution $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

➤ ^1H

L'acquisition pour ^1H a été principalement réalisée avec un rotor synchronisé spin-séquence Echo. Les échantillons ont été analysés sur plusieurs spectromètres, 300, 500 et 750 MHz pour différentes fréquences de rotation, 14, 30 et 60 kHz. Le temps de relaxation lors de l'acquisition a été fixé à 1 s. Nous avons utilisé un délai Echo court (Tableau 3.3 1) et aucune acquisition avec différents temps d'Echo n'a été réalisée. Le signal du rotor a été systématiquement acquis et est représenté sur les spectres ^1H RMN. La soustraction du signal du rotor n'est qu'une correction approximative car la différence d'échelle entre les spectres de l'échantillon et ceux du rotor n'est pas proportionnelle à cause de la différence du nombre d'acquisition (scan). La référence pour le déplacement chimique (en ppm) a été obtenue à partir du spectre d'une solution Tétraméthylsilane (TMS). Les spectres $\{^{27}\text{Al}\}$ - ^1H CPMAS RMN ont été acquis avec des temps de contact différents, variant entre 150 et 500 μs . L'acquisition a été faite à 30 kHz et une faible puissance d'exploitation a été utilisée pour le temps de contact.

Tableau 3.3 1: Conditions d'analyse ^1H , ^{27}Al et ^{29}Si RMN pour les pyroxènes (opx, cpx). Les spectres ont été acquis avec les spectromètres 300, 500 et 750 MHz à différentes vitesses de rotations : 14 à 60 kHz. Le délai de relaxation est généralement court et a été optimisé utilisant une séquence Saturation Recovery. Le délai du temps Echo est aussi court à part pour deux expériences conduites sur le ^{29}Si pour l'opx où τ a varié entre 68 et 3139 μs . Dans la séquence $\{^{27}\text{Al}\}\text{-}^1\text{H}$ CPMAS NMR, le temps de contact (ct) pour le transfert de magnétisation des atomes ^{27}Al vers les atomes ^1H a été fixé à 500 μs .

Echantillon	Noyau	Spectromètre (MHz)	Vitesse de rotation (kHz)	Séquence d'acquisition	Nombre de scans	Temps de relaxation (s)	Delai Echo τ (ms)		
Cpx	^1H	750	60	Echo MAS	1024	1.0	297		
		750	30	Echo MAS	16	1.0	350		
		500	14	Echo MAS	2048	1	351		
	^{27}Al	750	30	$\{^{27}\text{Al}\}\text{-}^1\text{H}$ CPMAS	512	1.0	159		
		500	14	Echo MAS	237568	0.2	856		
		750	40	Echo MAS	2048	1.0	90		
		500	14	Echo MAS	65536	0.2	3565		
		300	14	Echo MAS	4096	1.0	210		
		500	14	Echo MAS	1024	1.0	351		
		750	14	Echo MAS	1024	1.0	297		
Opx	^{27}Al	750	14	$\{^{27}\text{Al}\}\text{-}^1\text{H}$ CPMAS	2048	1.0	159		
		500	14	Echo MAS	262144	0.2	856		
		750	60	Echo MAS	4096	1.0	157		
	^{29}Si	300	14	Echo MAS	32768	0.25	68		
		300	14	Echo MAS	65536	0.25	3139		
		500	14	Echo MAS	1024	0.2	65		
		750	30	Echo MAS	256	1.0	295		
		750	60	Echo MAS	1024	1.0	164		
		Rotor 2.5 mm	^1H	750	30	Echo MAS	256	1.0	295
		Rotor 1.3 mm	^1H	750	60	Echo MAS	1024	1.0	164

3.3.5-Préparation des échantillons

Les pyroxènes utilisés pour les expériences RMN ont été sélectionnés pour ne pas présenter d'inclusions. Ces grains sont ensuite cassés et broyés dans un mortier en agate. Plus de 200 mg de matière pure sont nécessaires pour les études en RMN. Ces poudres d'échantillons ont été placées dans les rotors, chaque rotor est pesé pour chaque expérience, avant et après le remplissage d'échantillons. Les poids des échantillons varient de 20 à 200 mg selon la quantité de pyroxènes sélectionnés. Les rotors doivent être propres et secs avant l'utilisation. La sensibilité, notamment en ^1H RMN, est telle que toute impureté sera détectée et nuirait à la qualité et/ou à l'interprétation de l'analyse.

3.4-Résultats de la spectroscopie RMN solide

3.4.1-Résultats pour ^{29}Si , des environnements des siliciums

Les spectres pour ^{29}Si acquis pour les échantillons de pyroxènes sous différentes conditions, sont représentés dans la Figure 3.4 1.

La Figure 3.4 1 montre les spectres ^{29}Si pour les cpx, opx, acquis avec les spectromètres 300 et 500 MHz pour une courte période Echo (1 période de rotor). Le rapport signal/bruit est excellent pour l'acquisition effectuée avec le spectromètre 300 MHz par rapport à celle faite avec celui à 500 MHz. Sur les spectres obtenus avec ce dernier, les bandes de rotation sont très intenses par rapport à l'intensité de la ligne centrale. L'augmentation d'intensité de ces bandes a déjà été étudiée par Rothwell *et al.* (1980) et par Oldfield *et al.* (1983). Ces auteurs ont montré que l'augmentation d'intensité est liée à la présence de centres paramagnétiques dans la structure cristalline. En effet, il existe des interactions non homogènes (Nayeem et Yesinowski, 1988; MacKenzie et Smith, 2002) résultant du couplage entre les noyaux ^{29}Si et les électrons non appariés des éléments paramagnétiques.

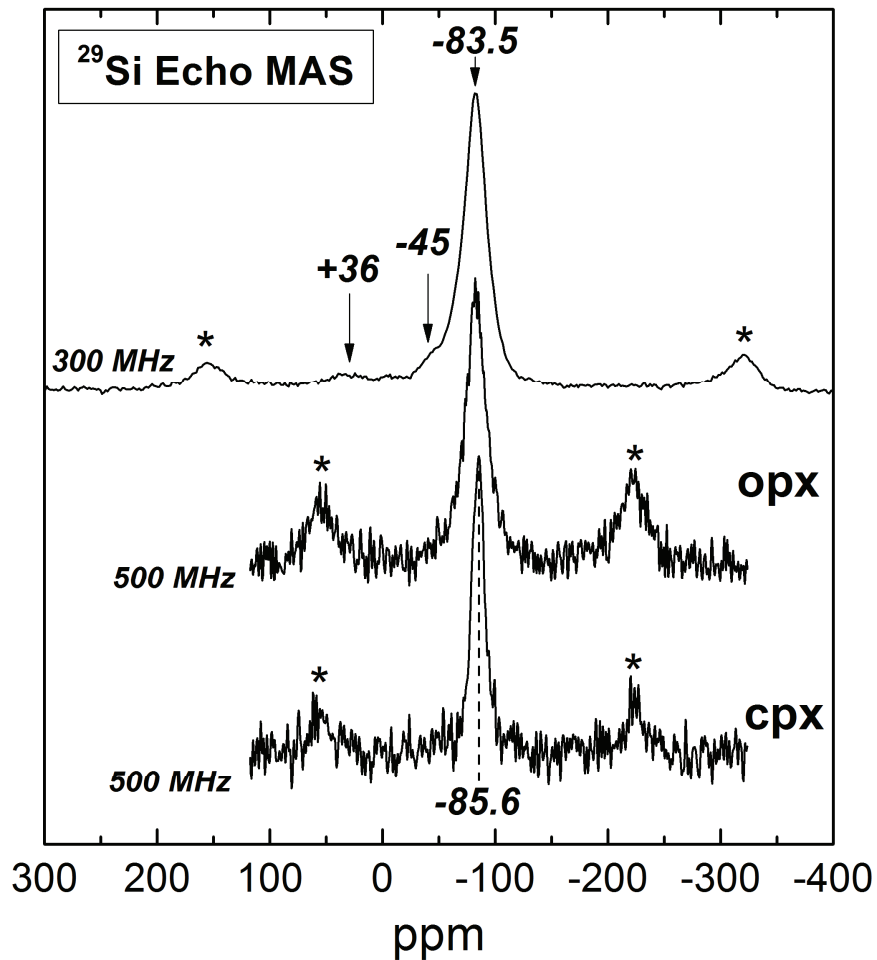


Figure 3.4 1 : Spectres ^{29}Si Echo MAS RMN pour les orthopyroxènes (opx) et clinopyroxènes (cpx) obtenus avec les spectromètres 300 et 500 MHz. Les bandes de rotation sont indiquées par une étoile. Les acquisitions ont été faites avec une séquence d'impulsion Echo à l'angle magique (MAS).

Les simulations numériques réalisées par des pics lorentziens nous donnent un signal caractéristique des opx avec des pics situés à -83.5 ppm pour le spectromètre 300 MHz et à -82 ppm pour celui à 500 MHz. Ces résultats sont conformes aux études antérieures sur les orthoenstatites naturelles (Magi *et al.*, 1984; Stebbins, 1995). Ces pics correspondent à la distribution du silicium en site Q^2 en accord avec l'arrangement cristallographique dans les inosilicates (Magi *et al.*, 1984). L'orthoenstatite pure montre également sur le spectre ^{29}Si une position de pic à -82 ppm (Magi *et al.*, 1984). La position observée à -83.5 ppm pourrait être attribuée à une faible proportion de clinoenstatite ou de cpx diopsidique. Cette dernière hypothèse est compatible avec la composition de l'opx étudié, lequel contient environ 9% de diopside (Tableau 3.2 1) mais la clinoenstatite (maclage mécanique) s'expliquerait aussi par

les processus naturels tardifs auxquels l'échantillon a été soumis : déformation de choc pour arrachement au manteau, remontée très rapide (de l'ordre de l'heure), température d'équilibre relativement basse (faible profondeur d'origine) et trempe à l'éruption (maar volcanique). La possibilité de rémanence de telles macles mécaniques dans le cpx est d'ailleurs bien documentée (Mercier, 1977; photo p. 659).

Les spectres ^{29}Si pour les cpx sont similaires à ceux des opx. A 500 MHz, un seul pic est observé à -85.6 ppm. Ce pic est situé à -84 ppm par Magi *et al.* (1984) pour des diopsides, à -84.8 ppm par Bruno *et al.* (1982), et Sherriff *et al.* (1991) a calculé une position théorique à -84.6 ppm. Le mauvais rapport signal/bruit du spectre des cpx pourrait être une explication possible à la valeur élevée observée. La présence d'impuretés magnétiques au sein de la structure pourrait également être une raison de ce décalage de position.

Enfin, le changement d'intensité du champ magnétique (de 300 à 500 MHz soit de 7T à 11.7T) n'introduit pas de changement majeur dans la forme du pic principal ^{29}Si que ce soit pour les cpx ou pour les opx.

Le pic principal des opx est relativement large avec un paramètre FWHM (largeur à mi-hauteur) ~20 ppm mais ce dernier est plus net pour les cpx avec une FWHM ~10 ppm.

L'élargissement du pic est généralement dû à une large distribution des sites structuraux ; cependant, dans les silicates, la structure est relativement rigide et l'élargissement pourrait aussi être la conséquence de la présence d'impuretés magnétiques dans la structure opx (Stebbins et Kelsey, 2009).

Des pics supplémentaires nouveaux sur les spectres ^{29}Si des opx ont été identifiés avec le spectromètre 300 MHz. Ces pics sont invisibles sur les acquisitions faites avec le 500 MHz, probablement à cause de la faible qualité des spectres. Un premier pic supplémentaire est visible vers 36 ppm. Ce pic est interprété comme un pic anormal car il est situé en dehors de la fourchette des fréquences connues pour ^{29}Si dans les silicates (MacKenzie et Smith, 2002). Un autre pic supplémentaire est situé à la base du pic principal mais à une position élevée de l'ordre de -45 ppm. Ce pic occupe également une position en dehors de la plage normale pour les silicates. Stebbins et Kelsey (2009) ont également observé des pics anormaux dans les spectres ^{29}Si de pyropes naturels et la position de ces pics supplémentaires était également en

dehors de la plage de déplacement connu (ppm) pour ^{29}Si avec une valeur voisine de 150 ppm.

Les spectres obtenus pour les opx contrastent avec les spectres ^{29}Si RMN acquis par Kohn *et al.* (2005). La raison principale en est sûrement la différence de nature des échantillons analysés. Ici nous présentons des spectres ^{29}Si RMN pour des opx naturels, alors que Kohn *et al.* (2005) a étudié des orthoenstatites synthétiques dopées avec de l'Al. Dans leur travail, ils ont identifié plusieurs signatures pour les environnements de silicium dans l'enstatite. L'orthoenstatite pure est caractérisée par 2 pics étroits situés à -81 et -83.5 ppm. La position du pic principal sur le spectre ^{29}Si pour notre échantillon naturel est conforme à leurs observations, mais une seule signature large est présente (Figure 3.4 1). Ces auteurs ont identifié d'autres signatures ^{29}Si corrélées à la concentration en Al dans les opx, pour lesquels les cations Al^{3+} viennent remplacer les cations Si^{4+} dans les sites tétraédriques et les cations Mg^{2+} dans les sites octaédriques. En raison de l'élargissement visible des pics sur notre spectre, des observations similaires sont impossibles.

Le pic situé à -45 ppm ne peut pas être le résultat du déplacement chimique du Si à partir de sa position initiale provoquée par une substitution cationique dans sa première couche électronique. Ce pic serait alors susceptible d'être le résultat d'une perturbation magnétique.

La Figure 3.4 2 montre aussi le changement de la forme des pics du spectre ^{29}Si en fonction du temps de rotation Echo. Nous pouvons voir que de changer le temps d'évolution (τ) entre 0,06 à 3,07 ms modifie la forme des pics des spectres. En particulier, le pic supplémentaire situé à -45 ppm diminue en intensité lorsque que τ augmente. La séquence de pulse Echo est sélective et donc seulement les espèces avec un long temps de relaxation spin-spin (T_2) sont sélectionnées lorsque τ est augmentée. Par conséquent, les espèces correspondant au pic à -45 ppm ont un T_2 relativement court.

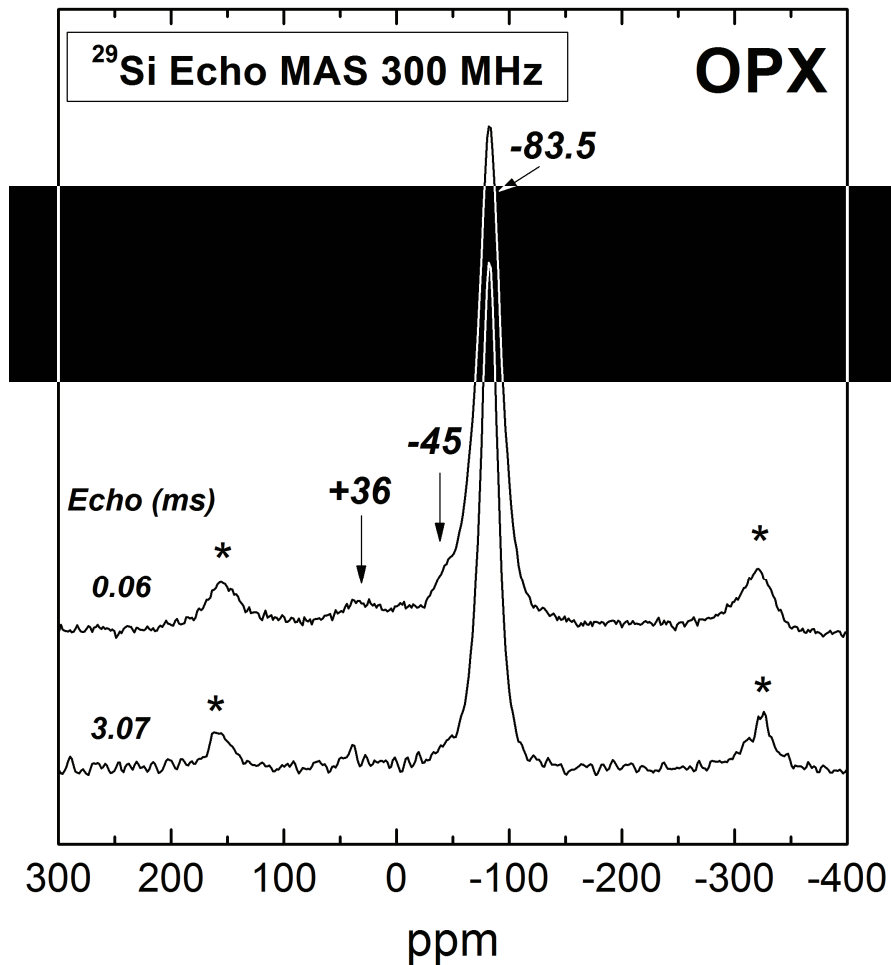


Figure 3.4 2 : Spectres ^{29}Si Echo MAS RMN pour opx obtenus avec le spectromètre de 300 MHz avec différents temps d'écho (entre 0,06 et 3,07 ms) pour une analyse sélective T2. Les bandes de rotation sont matérialisées par des étoiles.

Un des effets identifiés traduisant la présence d'éléments magnétiques est une diminution du temps de relaxation spin - réseau cristallin (T1) et spin-spin (T2) pour les noyaux ^{29}Si (Bakmutov, 2008, 2009; Bakmutov *et al.*, 2009). Dans les échantillons contenant des éléments magnétiques, la diminution de l'intensité (liée au raccourcissement de T2) est dépendante des conditions d'analyse. Ceci joue donc sur le temps d'écho imposé lors de l'acquisition, sur la vitesse de rotation (Bakmutov, 2008), mais aussi sur les caractéristiques de l'échantillon comme la distance entre le noyau ^{29}Si et les éléments magnétiques, et la susceptibilité magnétique globale de l'échantillon (Bakmutov, 2008). Ceci est donc compatible avec la disparition du pic à -45 ppm lors de l'augmentation du temps d'écho. La présence du pic à 36 ppm demeure par contre inexplicée car il ne diminue pas en intensité avec l'augmentation du temps d'écho. Nous ne considérons pas la possibilité pour ce pic d'être

le résultat de la présence réelle d'une espèce ^{29}Si , et ce pic pourrait être le résultat d'un artefact analytique, ce qui reste à confirmer.

3.4.2-Résultats pour ^{27}Al , des environnements d'aluminium.

Les spectres obtenus pour tous les échantillons de cpx et opx sont présentés dans les Figure 3.4 3 (500 MHz) et la Figure 3.4 4 (750 MHz). Les résultats obtenus avec le spectromètre 500 MHz (Figure 3.4.3) montrent pour chaque pyroxène un pic intense aux environ de 0 ppm.

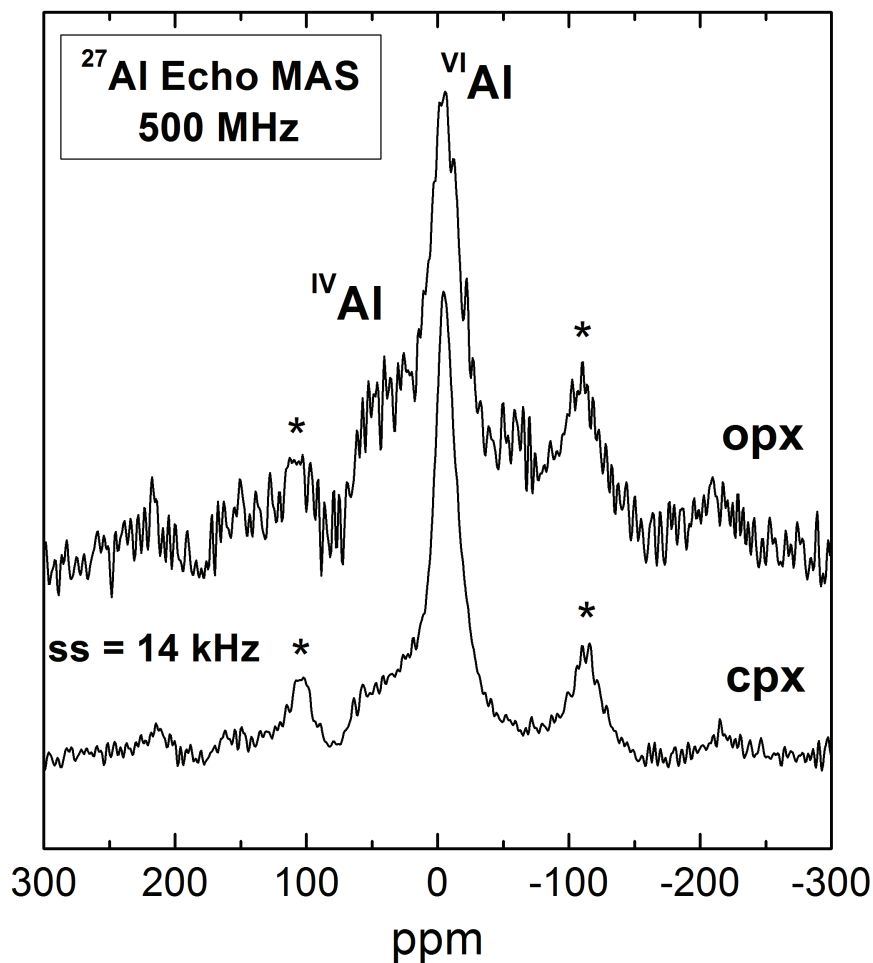


Figure 3.4 3 : Spectres ^{27}Al Echo MAS RMN des cpx et opx obtenus avec le spectromètre 500 MHz pour une vitesse de rotation de 14 kHz. Les environnements ^{27}Al sont matérialisés par un pic proche de 0 ppm et un signal large bombé entre -70 et -20 ppm à partir desquels nous pouvons déduire plusieurs environnements ^{27}Al présents: $^{\text{IV}}\text{Al}$ et $^{\text{VI}}\text{Al}$.

Nous remarquons aussi la présence d'une autre signature large s'étendant de -70 ppm à -20 ppm environ pour le spectre des opx, mais sur les spectres cpx, l'observation de cette signature est moins évidente. Toutefois, l'intensité de ce pic, malgré sa forme bombée et large, suggère la présence d'un autre environnement au sein de la structure cristalline de ces pyroxènes. Bien que plusieurs environnements puissent être déduits au travers de ces spectres ^{27}Al pour les pyroxènes, ils ne peuvent pas être distingués avec les conditions d'acquisition utilisées ici.

Les échantillons de pyroxènes ont également été étudiés avec le spectromètre 750 MHz et les résultats sont présentés dans la Figure 3.4 4. Contrairement aux spectres acquis avec le 500 MHz, ici, pour les cpx et opx, les spectres montrent clairement 2 pics identifiés avec un maximum à ~ 0 ppm et ~ 50 ppm.

Dans les deux pyroxènes, le pic autour de 0 ppm semble être le plus intense, mais il est moins large que le pic à 50 ppm. Les pics sont relativement symétriques laissant supposer que les environnements Al sont relativement symétriques et faiblement perturbés (Kohn *et al.*, 2005; Stebbins *et al.*, 2009).

Les deux environnements correspondent à Al en coordinance 4 (Al en site tétraédrique) pour le pic à 50 ppm et tandis que pour le pic à 3.5 ppm, il s'agit d'Al en coordinance 6 (Al en site octaédrique). Cette observation est très cohérente avec l'étude précédente réalisée par Kohn *et al.* (2005) où il trouva des environnements Al similaires aux nôtres, mais pour des orthopyroxènes synthétisés à haute pression. En ce qui concerne les cpx, il n'existe pas dans la littérature de données disponibles sur les environnements Al dans ces minéraux, mais nous suggérons qu'il ne devrait pas y avoir de différence significative entre les deux familles de pyroxènes concernant les environnements Al.

Nous remarquons également qu'aucun pic supplémentaire n'a été observé sur nos spectres, alors que des pics anormaux témoignent de la présence d'éléments magnétiques potentiels dans la structure cristalline des échantillons. Ce résultat contraste fortement ceux de Stebbins et co-auteurs (Stebbins et Kelsey, 2009; Palke et Stebbins, 2011, soum.) dont le grenat naturel (pyrope) présente des spectres ^{27}Al avec des pics additionnels anormaux.

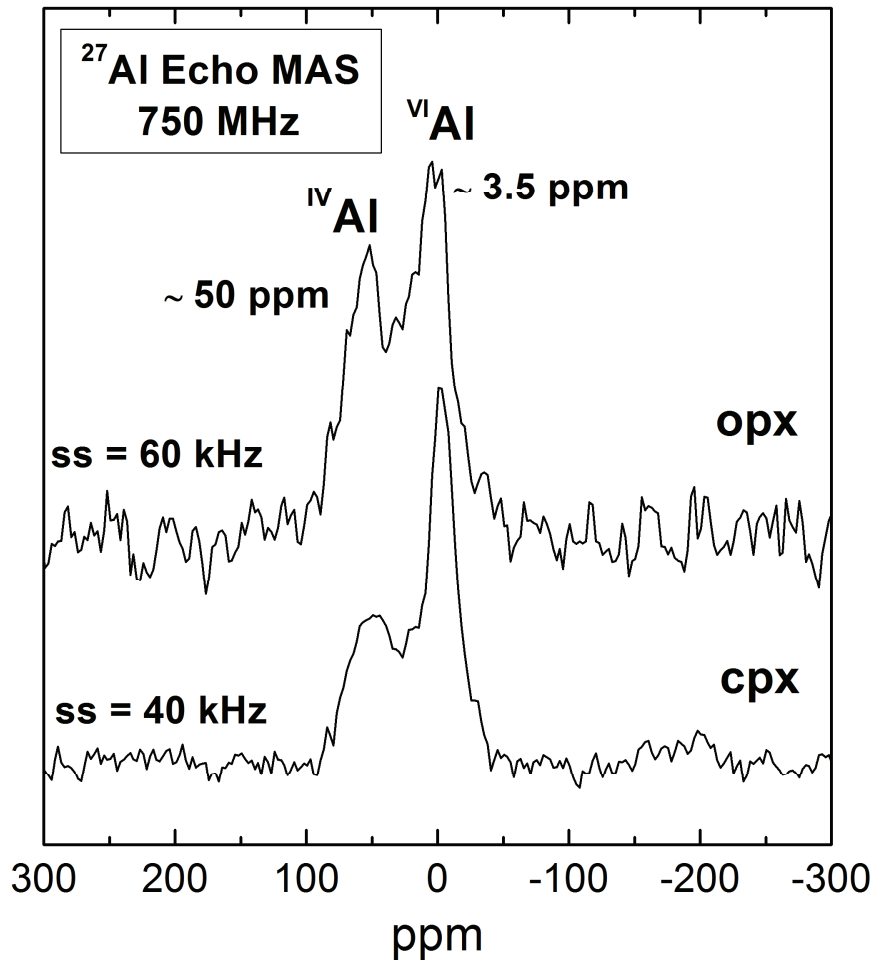


Figure 3.4 4 : Spectres ^{27}Al Echo MAS RMN pour les cpx et opx à partir du spectromètre 750 MHz et avec des vitesses de rotation de 40 et 60 kHz. Les deux environnements Al sont clairement identifiés et sont centrées autour de 3.5 ppm pour $^{\text{VI}}\text{Al}$ et 50 ppm pour $^{\text{IV}}\text{Al}$.

3.4.3-Résultats pour ^1H : les environnements des hydrogènes.

Les spectres ont été acquis sur les opx et cpx, à différents champs magnétiques : 7T (300 MHz), 11.7T (500 MHz) et 17.6T (750 MHz) et à différentes vitesses de rotation du rotor : 14, 30, 40 et 60 kHz. Ces spectres sont présentés dans la Figure 3.4 5 et dans la Figure 3.4 6.

Dans la Figure 3.4 5, les spectres ^1H Echo MAS des opx et cpx acquis avec le spectromètre 750 MHz montrent un changement de forme des pics suivant les différentes vitesses de rotation.

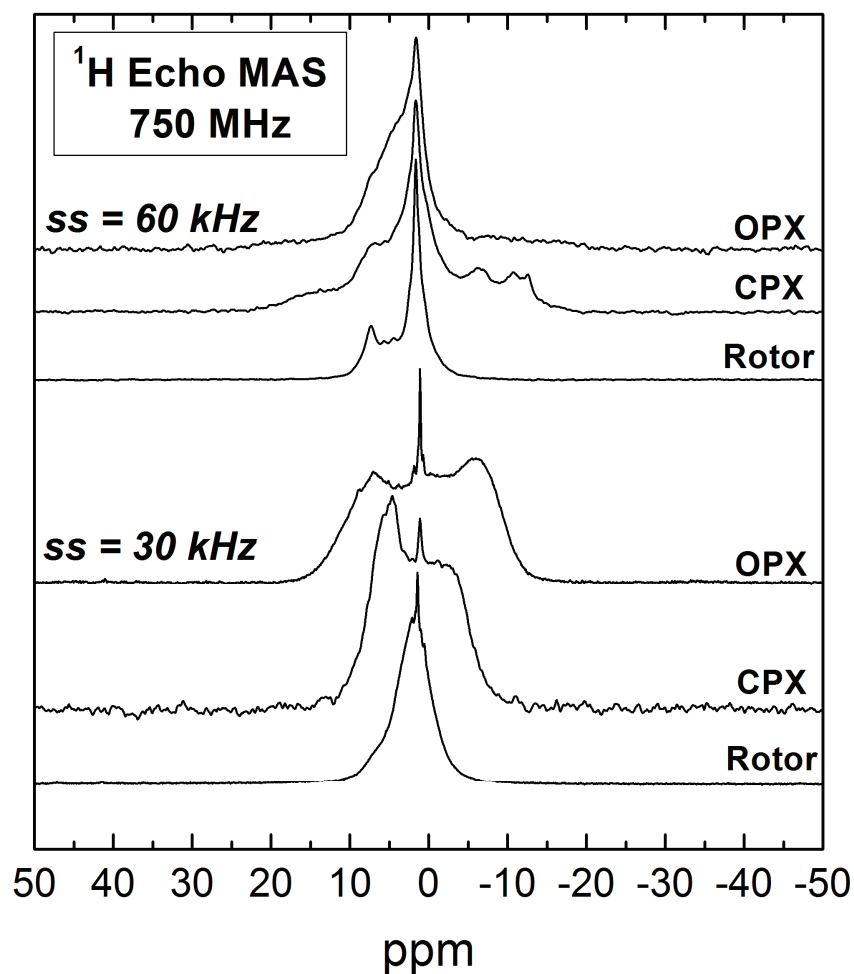


Figure 3.4 5 : Spectres ^1H Echo MAS RMN pour les opx et cpx obtenus avec le spectromètre 750 MHz suivant différentes vitesses de rotation : 30 et 60 kHz. Le spectre des rotors est rajouté aux spectres de pyroxènes pour comparaison mais n'est pas soustrais.

La Figure 3.4 6 représente les spectres ^1H Echo MAS avec un changement de forme des pics ^1H suivant la variation du champ magnétique, les acquisitions réalisées avec les spectromètres 300 et 500 MHz pour les opx correspondant à des valeurs de champs magnétiques de 7 et 11.6T et celles avec les spectromètres 500 et 750 MHz pour les cpx, à des valeurs de champs magnétiques de 11.6T et 17.6T. Dans la Figure 3.4 5 du spectre ^1H , nous avons également porté le spectre des rotors afin de visualiser les signatures spectrales des impuretés protonnées contenues dans ces rotors.

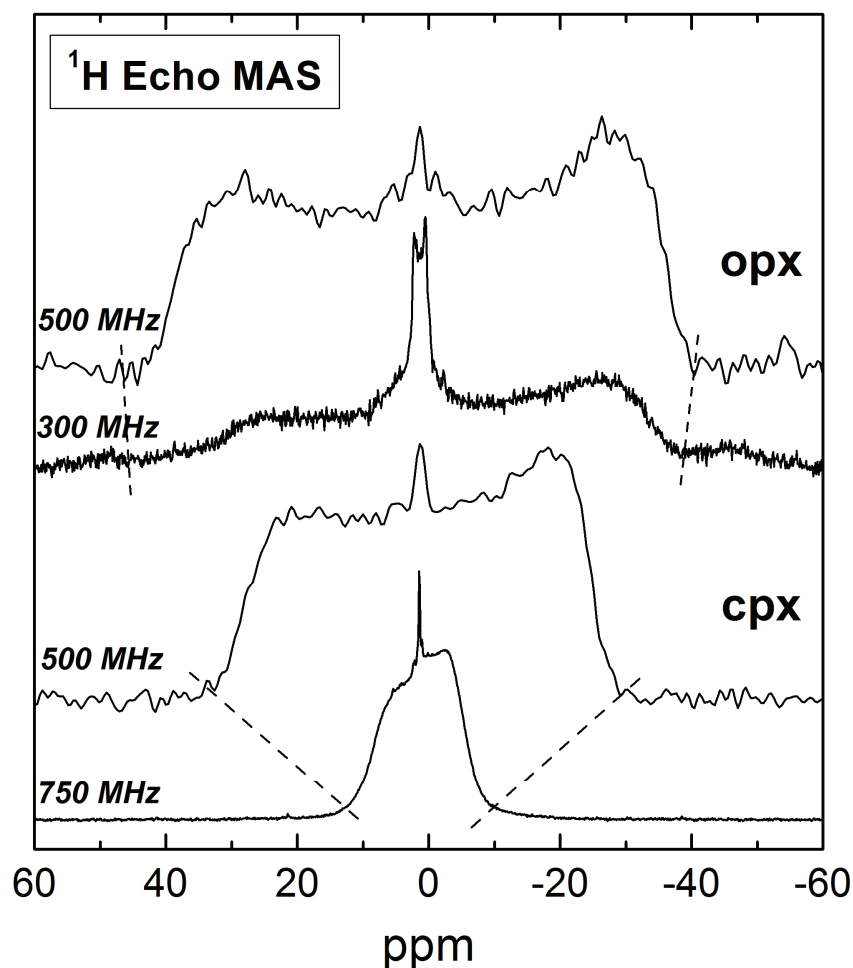


Figure 3.4 6 : Spectres ^1H Echo MAS RMN pour les cpx et opx obtenus à différents champs magnétiques : 7T (300 MHz), 11.7T (500 MHz) et 17.6T (750 MHz) pour une vitesse de rotation de 30 kHz. La ligne en pointillée matérialise la variation de largeur de la forme en M en fonction de l'augmentation du champ magnétique.

A partir des deux graphiques ci-dessus, nous pouvons suggérer que le spectre ^1H est considérablement affecté par une forte concentration d'éléments magnétiques existant au sein de nos échantillons. L'évidence en est que tous les spectres ^1H , indépendamment des conditions expérimentales, présentent des déplacements chimiques dont les valeurs sont largement en dehors de la gamme connue des ^1H pour les matériaux cristallins (références dans : MacKenzie et Smith, 2002). En effet, aucune valeur négative de déplacement chimique pour ^1H n'a jamais été observée dans les matériaux silicatés. Cependant les environnements des ^1H dans les pyroxènes n'ont été étudiés que dans des cristaux synthétiques et donc, de ce fait, sans aucune trace d'impuretés magnétiques. Les signaux ^1H représentés dans la Figure

3.4 5 et la Figure 3.4 6 pour les opx et les cpx ne ressemblent pas vraiment au type de signal obtenu par Kohn (1996, 2006) pour des enstatites et clinopyroxènes synthétiques : il ne constate aucune preuve de signal ^1H en dessous de 0 ppm, donc l'existence d'un déplacement chimique qui contraste fortement avec nos résultats.

La Figure 3.4 5 montre, de plus, une modification des spectres ^1H RMN suivant le changement de la vitesse de rotation (de 15 à 60 kHz). Les deux spectres pour les opx et cpx sont caractérisés par un pic très pointu situé à 1.5 ppm et qui pourrait correspondre à de l'hydrogène contenu dans le rotor ou lié à la présence d'impuretés organiques (Yesinowski *et al.*, 1988; Johnson et Rossman, 2003). Pour les opx, le spectre obtenu à 30 kHz présente une forme très étrange en « M », avec des maxima à -6 et 9 ppm. Pour les cpx, cette forme est moins visible : les 2 maxima ont une différence de déplacement chimique inférieure, avec des valeurs maximales à -2 et +5 ppm. En outre, nous pouvons voir que les deux maxima n'ont pas les mêmes intensités contrairement à ceux du spectre ^1H pour les opx.

La présence de ces pics cache la vraie signature de l'OH dans les pyroxènes. Cependant, nous pouvons voir que l'augmentation de la vitesse de rotation introduit des changements significatifs dans la forme des pics des spectres de la Figure 3.4 5. Pour les opx, augmenter la vitesse de rotation de 30 à 60 kHz réduit l'enveloppe ^1H montrant alors seulement une signature positive pour les environnements ^1H des opx. Ainsi, il est probable que l'application d'une rotation très rapide (> 100 kHz) produirait des spectres qui seraient proches de la vraie signature ^1H . Ceci est cohérent avec le fait que l'interaction du changement de pseudocontact est une forte fonction de la rotation à l'angle magique appliqué (MAS) (Palke et Stebbins, 2011 soum.). Comme le déplacement du contact de Fermi est indépendant de la rotation à l'angle magique, nous suggérons que cette perturbation ne s'établira pas à proximité de 60 kHz. A cette vitesse, le spectre est caractérisé par plusieurs signatures montrant les épaules sur l'enveloppe globale du spectre ^1H : +1.4 ppm (matières organiques), ~4 ppm et ~6.7 ppm. Ce résultat semble relativement différent des observations faites par Kohn (2006), ce qui pourrait s'expliquer par la grande différence de composition chimique entre les opx étudiés ici et ceux utilisés par Kohn (2006), mais aussi parce que des impuretés magnétiques sont présentes.

Des affirmations similaires peuvent être formulées pour les cpx. Les formes des pics sur les spectres cpx (Figure 3.4 5) sont affectées lorsque la vitesse de rotation augmente, mais l'effet

semble moins prononcé. De 30 à 60 kHz, les déplacements chimiques négatifs sont encore visibles.

Un pic à 6 ppm semble s'individualiser, mais nous ne savons pas si cette signature appartient réellement à la structure cpx ou s'il s'agit du résultat d'une perturbation par des centres magnétiques.

L'augmentation de la vitesse de rotation des opx est plus efficace que pour les cpx car, pour ceux-ci, on observe toujours des pics dont le déplacement chimique est négatif à 60 kHz et qui apparaissent anormaux par rapport au spectre ^1H des opx acquis à la même vitesse. Cette vitesse de rotation n'a donc pas pu supprimer totalement le pseudocontact induit par les atomes de Fe.

La Figure 3.4 6 nous montre l'évolution des spectres ^1H des pyroxènes en fonction du champ magnétique appliqué. Nous pouvons voir que pour les opx et cpx, l'évolution du champ magnétique produit des changements majeurs dans la forme des pics du spectre ^1H . La forme en M observée dans le spectre acquis avec le spectromètre 750 MHz montre un écart de l'ordre de 20 ppm au maximum par rapport à celui pour l'opx acquis à une fréquence de rotation de 30 kHz. Dans les spectres réalisés avec le 500 MHz, la forme M montre un écart beaucoup plus grand de l'ordre de 60 ppm s'étendant de -30 à +30 ppm. Cependant, une observation similaire peut être faite en tenant compte du spectre acquis avec le 300 MHz où l'écart est quasi identique avec une répartition allant de -25 à +25 ppm.

3.4.4-Séquence $\{^{27}\text{Al}\}$ - ^1H Echo Hahn CPMAS

Nous avons également procédé à une séquence Echo Hahn synchronisée $\{^{27}\text{Al}\}$ - ^1H CPMAS afin d'étudier la possible relation spatiale entre les atomes d'aluminium et ceux d'hydrogène. Nous allons aussi vérifier par cette séquence si des résultats plus intéressants pourraient être obtenus pour l'environnement des hydrogènes comparés à ceux qui ont été obtenus dans la Figure 3.4 5 et la Figure 3.4 6. Les résultats sont présentés dans la Figure 3.4 7 pour les opx et cpx avec les spectres ^1H obtenus dans des conditions similaires pour une séquence simple Echo. Les deux spectres CPMAS ont été acquis avec 5 périodes de rotor pour la période Echo. Le temps de contact utilisé (ct) est de 250 μs pour les opx et de 500 μs pour cpx. Ce temps relativement court permet d'envisager que la séquence CPMAS analysera uniquement les environnements ^1H avec un ^{27}Al à proximité.

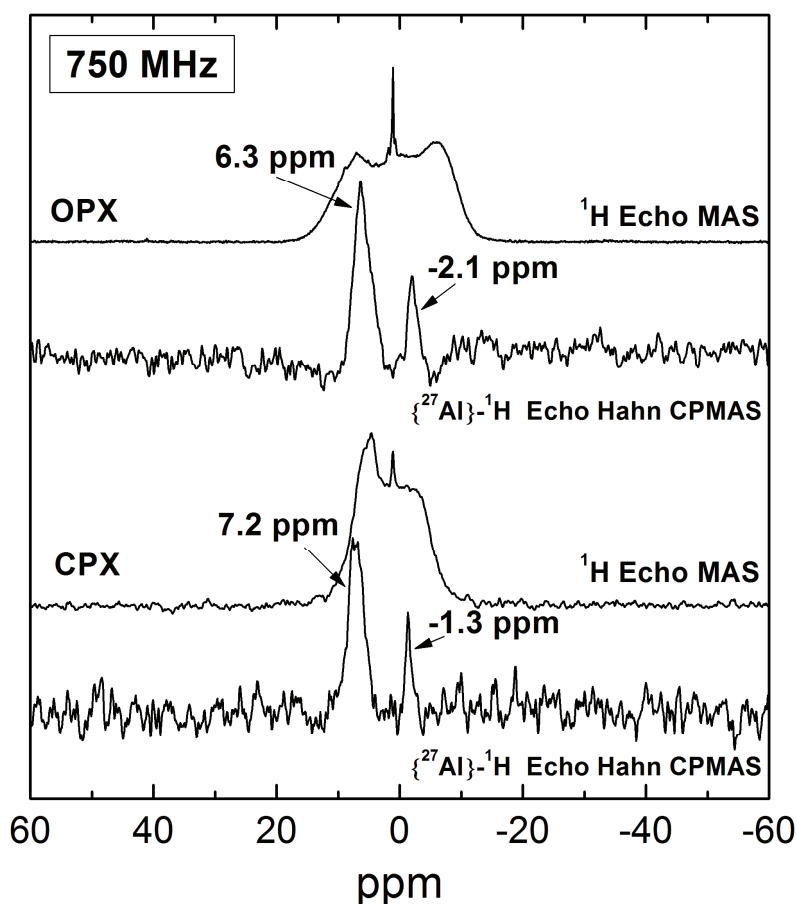


Figure 3.4 7 : Spectres $\{^{27}\text{Al}\}$ - ^1H Echo Hahn CPMAS RMN des cpx et opx obtenus avec le spectromètre 750 MHz pour une vitesse de rotation de 30 kHz. Le temps de contact (ct) appliqué durant la séquence est relativement court (250 μs). Les spectres ^1H Echo MAS RMN acquis dans les mêmes conditions sont reportés pour chaque espèce à titre de comparaison.

Nous pouvons voir que les spectres contrastent largement avec ceux obtenus pour une séquence simple Echo MAS. Que ce soit pour les opx ou pour les cpx, la forme en M a disparu, et les spectres ressemblent à une signature ^1H pour ces minéraux. En fait, nous pensons, mais ce n'est pas démontré, que ces spectres sont exploitables et sont sans interactions dues à la présence d'éléments magnétiques contenus dans la structure cristalline. Plusieurs arguments sont en faveur de cette affirmation: 1) la position des pics est comparable au décalage ppm connu pour les groupes hydroxyles lié à Al (Xue et Kanzaki, 2007; 2008; Xue, 2009) et 2) les environnements Al sont divisés en $^{\text{IV}}\text{Al}$ et $^{\text{VI}}\text{Al}$ et les deux pourraient être proches des groupes OH conduisant à deux signatures individuelles. Xue et Kanzaki (2007) ont étudié le déplacement chimique ^1H pour des composés aluminium avec des OH, et ont

reporté un δ_{iso} à 6.7 ppm pour le $Al(OH)_3$, ce qui est proche des valeurs observées dans nos spectres avec des pics à 6.3 et 7.2 ppm.

Dans ce cas, notre hypothèse est juste et chaque pic 1H correspond à des groupes OH qui sont proches de Al, soit en coordinance 4 soit en coordinance 6, mais il est toutefois difficile d'attribuer le pic à un environnement donné, car il n'existe actuellement aucun témoin d'une affinité particulière pour un site ou pour un autre (Kohn *et al.*, 2005). Bien que, l'expérience CPMAS ne soit pas quantitative, l'intensité des pics est dépendante de 1) la proportion des groupes OH, mais aussi de 2) l'abondance de Al dans le voisinage proche du groupe OH. Nous savons que les groupes OH dans les opx montrent une affinité forte pour l'Al (Kohn *et al.*, 2005). Cependant, établir une théorie pour les cpx est plus difficile ; mais du fait que les spectres $\{^{27}Al\}$ - 1H Echo Hahn CPMAS sont quasiment identiques, il est probable que l'hypothèse émise pour les opx soit également valable pour les cpx.

D'autres cations peuvent être en relation étroite avec les environnements OH. Les spectres CPMAS pour les deux pyroxènes ne reproduisent qu'une partie des spectres connus 1H reportés par Kohn (1996). Il existe d'autres affinités cationiques que l'on a démontré lors des analyses effectuées par spectroscopie IRTF. Des éléments tels que Cr^{3+} , Na^+ ou Fe^{2+} ont été montrés comme jouant un rôle majeur dans la solubilité de H_2O et sont donc liés à des groupes OH dans les pyroxènes (Stalder *et al.*, 2005; Purwin *et al.*, 2009; Bégaudeau *et al.*, 2010).

3.5-Discussion

3.5.1-Des analyses qualitatives et quantitatives: distribution structurale.

Nous avons tenté de quantifier la proportion de chaque environnement ^{27}Al dans les pyroxènes. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel DMFit (Massiot *et al.*, 2002) pour simuler les spectres des opx et cpx. Les spectres montrés dans la Figure 3.4 4 obtenus avec le spectromètre 750 MHz, ont été modélisés avec deux pics de la distribution *Czsimple* fréquemment utilisée pour modéliser les spectres des noyaux quadripolaires comme ^{27}Al (Neuville *et al.*, 2004). Ces simulations sont exécutées dans le logiciel DMFit (Massiot *et al.*, 2002) et tous les paramètres ont été laissés libres d'évoluer ; ils ne sont pas contraints. Les

résultats des simulations sont donnés dans le Tableau 3.5 1 ci-dessous et sont présentés sous forme de spectres dans la Figure 3.5 1 et Figure 3.5 2.

Tableau 3.5 1 : Résultats des simulations pour les spectres ^{27}Al des opx et cpx. L'erreur pour chaque paramètre est donnée par le logiciel DMFit.

Parameters	Opx		Cpx	
	$^{\text{IV}}\text{Al}$	$^{\text{VI}}\text{Al}$	$^{\text{IV}}\text{Al}$	$^{\text{VI}}\text{Al}$
δ_{iso} (ppm)	63.7	8.7	63.0	1.7
FWHM (ppm)	27.5	24.7	30.5	16.9
C_q (MHz)	8.7	5.6	11.5	5.6
% species	55.7	44.3	55.2	44.8

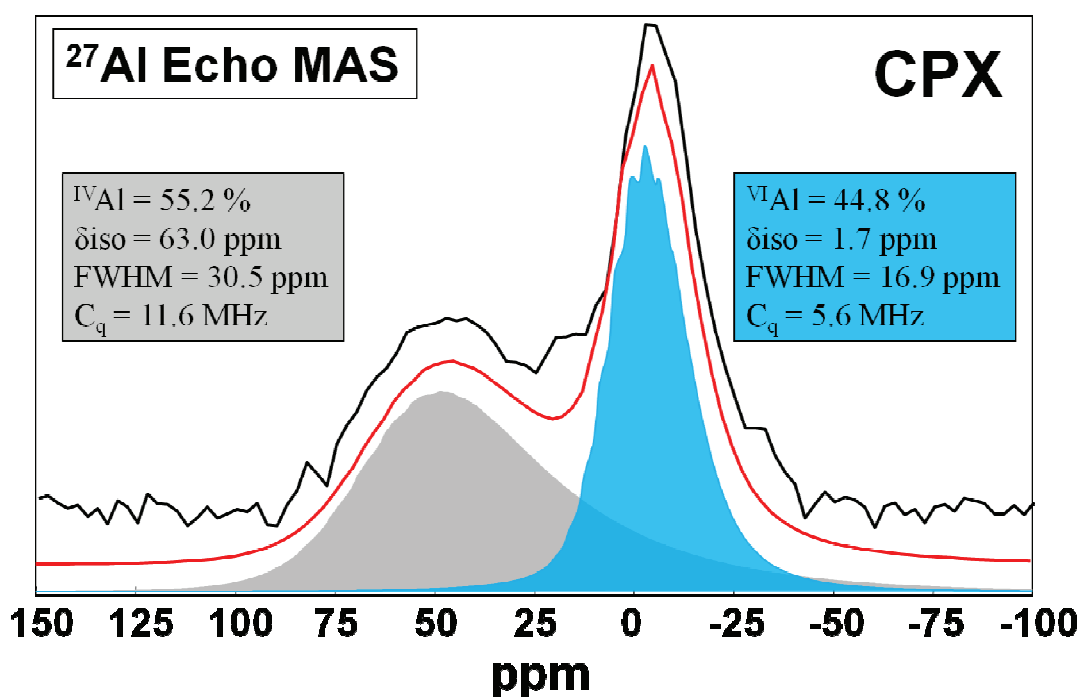


Figure 3.5 1 : Spectre ^{27}Al Echo MAS des cpx (décrit dans la Figure 3.4 4) simulé par une distribution *Czsimple* à l'aide du logiciel DMFit (Massiot *et al.*, 2002.) Pour les cpx les 2 environnements Al montrés sont: $^{\text{IV}}\text{Al}$ à 63.0 ppm, $C_q = 11.5$ MHz et $^{\text{VI}}\text{Al}$ à 1.7 ppm, $C_q = 5.6$ MHz.

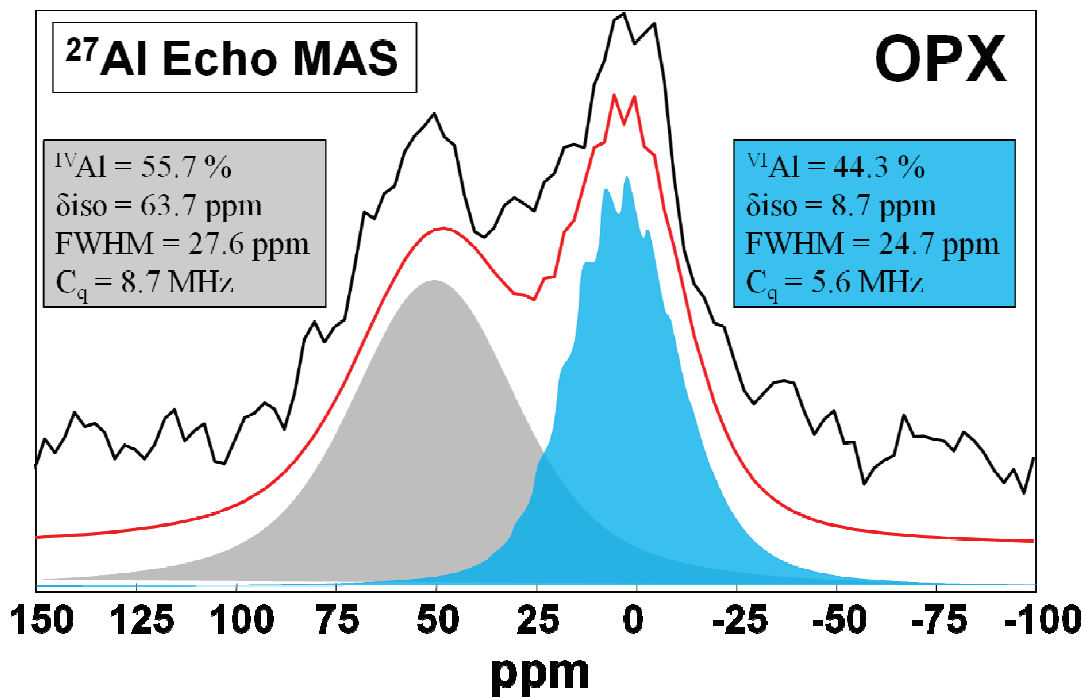


Figure 3.5 2 : Spectre ^{27}Al Echo MAS des opx (décrit dans la Figure 3.4 4) simulé par une distribution *Czsimple* à l'aide du logiciel DMFit (Massiot *et al.*, 2002.) Pour les opx les 2 environnements Al montrés sont: ^{IV}Al à 63.7 ppm, $C_q = 8.7$ MHz et ^{VI}Al à 8.7 ppm, $C_q = 5.6$ MHz.

Pour les cpx, nous observons des δ_{iso} positionnés à +63 et +1.7 ppm pour les environnements ^{IV}Al et ^{VI}Al , et pour les opx, des δ_{iso} à 63.7 et +8.7 ppm pour ces mêmes environnements. Ces positions sont cohérentes avec celles rapportées par Kohn *et al.* (2005) pour des opx synthétiques. Le paramètre FWHM a également été modélisé : ^{IV}Al montre un pic plus large à mi-hauteur (~30 ppm) que ^{VI}Al (~20 ppm).

Les constantes de couplage quadripolaire (C_q) ont également été obtenues: 5.6 et 11.5 MHz pour ^{VI}Al et ^{IV}Al des cpx, et 5.6 et 8.7 MHz pour ^{VI}Al et ^{IV}Al des opx. Le C_q est systématiquement plus faible pour ^{VI}Al que pour ^{IV}Al , ce qui suggère que l'environnement octaédrique de Al est probablement moins déformé que celui des Al tétraédriques. Toutefois, en raison du mauvais rapport signal/bruit, les résultats de ces simulations pourraient présenter des erreurs importantes, en particulier pour les paramètres dérivés des environnements ^{IV}Al .

Les abondances obtenues pour les différents environnements dans les opx sont pour ^{IV}Al de 56% et pour ^{VI}Al de 44%. Cette quantification de ^{IV}Al et ^{VI}Al est en parfait accord avec les

estimations stœchiométriques (Papike et Cameron, 1976) effectuées à partir des analyses chimiques EMPA (Tableau 3.2 1) qui donnent un pourcentage de 54% pour ^{IV}Al et de 46% pour ^{VI}Al . Nos résultats sont légèrement différents de ceux rapportés par Kohn *et al.* (2005) qui a estimé un ratio de 45/55 pour $^{IV}Al / ^{VI}Al$, une différence qui est attribuée au fait qu'il utilise des opx synthétiques, contrairement à notre étude.

Les abondances des environnements Al pour les cpx ne sont actuellement pas disponibles dans la littérature. Les abondances obtenues à partir des simulations nous donnent des valeurs de 55% pour ^{IV}Al et 45% pour ^{VI}Al . Toutefois, les estimations stœchiométriques individuelles faites sur les cpx nous donnent des valeurs de 43% pour ^{IV}Al et de 57% pour ^{VI}Al (Tableau 3.2 1). Cette différence avec les estimations RMN est peut-être à relier au C_q trouvé pour l'environnement ^{IV}Al , lequel est anormalement très élevé pour les cpx (11.5 Mhz). L'environnement des ^{IV}Al est donc plus déformé que celui des ^{VI}Al . L'explication de cette perturbation pourrait être l'existence d'éléments magnétiques dans la structure cristalline, lesquels perturberaient les signatures spectrales acquises. Cependant pour valider cette hypothèse, des mesures supplémentaires sur des cpx synthétiques doivent être acquises. Le ratio estimé ici permet tout de même une bonne quantification des différents environnements Al dans les cpx.

3.5.2-Perturbation du signal RMN

Pour tous les spectres ^{29}Si , 1H et ^{27}Al , il existe une perturbation plus ou moins importante du signal RMN qui se matérialise par l'apparition de pics supplémentaires anormaux ou un rapport signal/bruit important.

Palke et Stebbins (2011, soum.) ont montré également la présence de pics supplémentaires anormaux sur les spectres ^{27}Al pour des pyropes de grenats naturels contenant du Fe. Les cations de Fe présents dans la structure du minéral ont une propriété magnétique intrinsèque que l'on nomme paramagnétisme. Selon leurs travaux, l'intensité de ces pics supplémentaires est directement liée à la distribution de ces atomes de fer considérés comme impuretés paramagnétiques dans la structure.

Ils ont montré que ces changements de signatures spectrales en RMN causés par la présence de ces particules paramagnétiques, étaient le résultat de deux mécanismes éventuels, d'une

part, un changement du contact de Fermi par l'intermédiaire des interactions de liaison et, d'autre part, un pseudocontact par effet dipolaire dans l'espace. Dans les deux cas, l'intensité des interactions est une fonction du rapport gyromagnétique des noyaux analysés et aussi de celui de l'électron. Le changement causé par ces interactions est à son tour une fonction de la distance entre les atomes paramagnétiques et les noyaux analysés.

Nos spectres ^{27}Al semblent les moins perturbés par la présence de ces cations de Fe. En outre, la constante quadripolaire C_q élevée déterminée lors des simulations des spectres cpx, montre qu'une influence existe mais la position des pics observés n'est pas affectée. Ceci voudrait donc dire que ces atomes de Fer ne sont pas suffisamment proches des Al et ne viennent pas trop perturber le gradient du champ électrique quadripolaire de l'Al. Ainsi, ces cations ne provoquent pas de pseudocontact ou un changement de contact de Fermi. Toutefois, d'autres études doivent être envisagées pour confirmer ces résultats (par exemple, des expériences sur des mélanges synthétiques de kaolinite+magnétite).

Pour nos spectres ^{29}Si , les spectres des pyroxènes semblent être affectés différemment. Contrairement aux spectres ^{27}Al , nous avons mis en évidence des pics supplémentaires à des positions anormales (Figure 3.4 1). Ces observations sont en accord avec les résultats de Palke et Stebbins (2011, soum.). De plus, l'augmentation du champ magnétique (de 7T à 11.7T) n'améliore pas significativement les spectres ^{29}Si RMN (Figure 3.4 1). Cependant, certains pics anormaux des spectres ^{29}Si sont diminués (Figure 3.4 2) et apparaissent alors comme le résultat des interactions avec les cations paramagnétiques car la présence de ces éléments est connue pour provoquer une diminution des temps de relaxation (spin-spin et spin-réseau) pour les noyaux ^{29}Si (Sherriff et Hartman, 1985; Grey *et al.*, 1990). Ainsi une acquisition avec un temps d'écho long permet une légère amélioration du signal.

Les spectres ^1H RMN pour nos pyroxènes, avec leur forme caractéristique en M, sont très différents de ceux décrits dans la littérature et apparaissent très perturbés par rapport aux ^{29}Si et ^{27}Al , rendant impossible une quelconque quantification des hydrogènes dans la structure des pyroxènes analysés. L'augmentation de la vitesse de rotation de 30 à 60 kHz (Figure 3.4 5) et l'augmentation du champ magnétique de 11.7T à 17.6T (Figure 3.4 6) améliorent nettement la qualité des spectres de nos pyroxènes, mais de façon encore insuffisante. Ainsi ce changement de signatures spectrales montre bien que la présence de particules magnétiques perturbe nos atomes ^1H , mais aucune condition analytique RMN appropriée ne fut trouvée

pour acquérir des spectres ^1H propres de toute interaction. Une solution possible pour obtenir des spectres ^1H RMN fiable serait d'augmenter encore la vitesse de rotation, au-delà de 100 kHz. Cependant, ceci impose de fortes contraintes sur l'échantillonnage et notamment sur la quantité d'échantillon à analyser (actuellement seulement que quelques mg) et impose également une acquisition du signal beaucoup plus longue. L'amélioration pourrait être également obtenue en augmentant le champ magnétique avec un spectromètre 1 GHz. Toutefois, ces conditions ne remplaceraient pas un bon échantillon exempt de toutes particules magnétiques.

3.6-Conclusion

Tous nos spectres montrent l'effet dramatique des impuretés magnétiques qui introduisent des pseudocontacts, des élargissements et/ou apparitions de nouveaux pics RMN qui en compliquent l'interprétation. Il convient alors de rechercher une solution à ce problème majeur, puisque nous nous intéressons ici à l'étude d'objets naturels terrestres ferrifères en spectroscopie RMN. Pour cela, nous appliquons une séparation et extraction magnétique sur nos pyroxènes afin d'éliminer ces impuretés magnétiques. Il devrait alors être possible d'acquérir des spectres exempts de toutes interactions parasites liées à ces éléments.

Chapitre 4

Influence des éléments paramagnétiques
et/ou ferromagnétiques dans les pyroxènes
sur le signal RMN

4-Influence des éléments paramagnétiques et/ou ferromagnétiques dans les pyroxènes sur le signal RMN

4.1- Introduction

Lorsque les éléments paramagnétiques sont en faible concentration dans les échantillons analysés par RMN (<1.0 wt.%), ceux-ci peuvent être un avantage lors des acquisitions de spectres. En effet, ces éléments ont tendance à diminuer la durée du temps de relaxation des spins (Sherriff et Hartman, 1985; Grey *et al.*, 1990), lequel peut être assez long selon les noyaux. Des retards de relaxation de l'ordre de plusieurs minutes ont été mis en évidence pour le ^{13}C dissous dans les magmas silicatés (Kohn *et al.*, 1991).

Cette diminution importante du temps de relaxation due à l'ajout de petite proportion d'impuretés paramagnétiques fut également détectée pour les spins du noyau ^{29}Si (Maekawa *et al.*, 1991). Cette réduction du temps de relaxation semble très efficace pour les métaux de transition. En revanche l'effet de réduction du temps de relaxation est limité pour les Terres Rares (Grey *et al.*, 1989).

Par contre, lorsque les concentrations en éléments paramagnétiques deviennent supérieures à 1 wt.%, leur effet est difficile à interpréter. L'introduction du fer sous forme d'impuretés paramagnétiques perturbe fortement le système de spin. On assiste alors à des élargissements de pics sur les spectres RMN (Watanabe *et al.*, 1983; Sherriff *et al.*, 1985; Geiger *et al.*, 1992; Raleigh *et al.*, 1992; Stebbins et Kelsey, 2009; Morizet *et al.*, 2010), mais ces particules peuvent également tuer le signal (Oldfield *et al.*, 1983) ou encore, favoriser l'apparition de pics supplémentaires anormaux dans les spectres RMN. Les spectres RMN deviennent alors sélectifs ce qui ne pose pas de problèmes majeurs pour cette étude car les analyses RMN ne détecteront pas les noyaux ^{29}Si , ^{27}Al et ^1H qui sont proches de ceux du fer.

Ce dernier phénomène a été observé par Stebbins *et al.* (2009), lesquels ont identifié plusieurs pics supplémentaires anormaux dans le spectre ^{29}Si de forstérites synthétiques, situés en dehors de la plage connue de déplacement chimique ^{29}Si pour les silicates ($-110 < \delta_{\text{iso}} < -60$ ppm; Stebbins, 1995). Ces pics ne sont pas attribués aux bandes de rotation. Le déplacement est provoqué par la présence de particules paramagnétiques. Sous l'effet du champ

magnétique appliqué lors des analyses, les électrons non appariés *via* leurs spins acquièrent un moment magnétique important.

L'effet des cations paramagnétiques sur le spectre RMN a également été identifié pour d'autres éléments que le ^{29}Si . Le lithium noté Li, possède 2 spins RMN actifs : ^6Li de spin = 1 et ^7Li de spin = 1/2) et de nombreuses études ont été réalisées sur l'effet des éléments paramagnétiques sur ce noyau. En effet, Carlier *et al.* (2003) a récemment étudié la variation des spectres $^{6,7}\text{Li}$ en fonction des métaux de transition incorporés dans les composés de Li. Il semble que les spectres de Li sont affectés différemment suivant les métaux de transition contaminants. Cr^{3+} va produire un effet différent par rapport à Ni^{3+} sur le transfert de spin négatif ou positif au noyau Li. La géométrie des orbitales de spin pour les transferts de métaux induit le spin à un déplacement RMN différent suivant l'environnement structural accueillant le métal de transition et donc la symétrie générale des matériaux.

Les minéraux naturels avec une petite quantité de fer ont été étudiés par spectroscopie RMN. Geiger *et al.* (1992) ont étudié les environnements structuraux dans les grenats naturels proches du pôle pur pyrope avec ^{29}Si et ^{27}Al MAS RMN.

L'effet de la faible quantité de Fe (en raison du composé almandin) a été d'élargir la signature ^{29}Si par rapport aux pyropes synthétiques. Plus récemment, Stebbins et Kelsey (2009) ont étudié l'effet de la quantité importante de fer dans le grenat naturel. Ils ont montré des résultats comparables sur les spectres ^{29}Si pour des pyropes synthétiques sans fer et des pyropes naturels ferrifères (jusqu'à 3.5 wt.% FeO). Ceci montre clairement que le spectre ^{29}Si a été sensiblement perturbé par la présence d'impuretés magnétiques.

En plus de l'élargissement des pics et la perte de signal observés, des pics supplémentaires ^{29}Si apparaissent. Ils ont été considérés comme le résultat d'un changement de pseudo-contact induit par des éléments paramagnétiques (Grey *et al.*, 1990; Stebbins *et al.*, 2009; Stebbins et Kelsey, 2009) : ces pics additionnels ne matérialisent pas un autre type environnemental de Si (pic à ~300 ppm). Ils ont observé des élargissements similaires pour les spectres ^{27}Al ainsi que des pics supplémentaires non identifiés résultant de l'interaction entre les noyaux Al et les centres paramagnétiques.

Le phénomène de changement de pseudo-contact a été déterminé comme le résultat d'un couplage dipolaire entre les spins nucléaires réellement observés et le spin des électrons non

appariés de l'élément paramagnétique. Comme pour le couplage dipolaire, le changement de pseudo-contact est une fonction inverse de la distance au cube, entre le noyau et le centre paramagnétique ($1/r_i-j^3$). Le changement de pseudo-contact est associé à un couplage à travers l'espace dipolaire et peut être accompagné par un couplage de liaison hyperfin (déplacement de contact de Fermi) dépendant de la densité de spin électronique au niveau du noyau (Carlier *et al.*, 2003) et présentant un très grand déplacement (Stebbins et Kelsey, 2009).

Objectifs

Dans cette partie, des pyroxènes naturels des péridotites ont été soumis à une extraction et une séparation magnétique afin d'optimiser les résultats des analyses spectroscopiques RMN. La poudre exempte des particules magnétiques extraites sera utilisée pour des analyses complémentaires par spectroscopie RMN (^1H , ^{27}Al et ^{29}Si). Ainsi, en nous appuyant sur les résultats acquis sur des pyroxènes 'bruts' (cf. résultats 3.4), nous étudierons les effets de ces composés magnétiques sur les caractéristiques spectrales RMN.

Nous testerons également la validité de la quantification Al effectuée sur nos échantillons naturels (cf. discussion 3.5) en testant les modifications du signal RMN pour des mélanges synthétiques kaolinite + magnétite. Ainsi de par ces nouvelles acquisitions, nous nous intéresserons ici aux limitations techniques de la spectroscopie RMN dans le but d'ouvrir de nouvelles perspectives d'investigation sur des objets naturels ferrifères, et notamment de déterminer les applications possibles pour les matériaux dans le domaine des Sciences de la Terre.

4.2-Echantillon

Dans cette étude, nous avons soumis les orthopyroxènes des lherzolites à spinelle (KLB8312) de Kilbourne Hole à une nouvelle étude RMN. La composition chimique de ces pyroxènes a été déterminée au Chapitre 2. Les éléments paramagnétiques sont représentés par Fe, Mn et Cr.

Dans ces cristaux d'opx, nous avons pu identifier, par microscopie électronique à balayage et par analyse des propriétés magnétiques (non présentées dans ce mémoire), la présence de phases ferromagnétiques. Ces inclusions cristallines sont souvent exposées en bordure de grains sous forme de petits agrégats cristallins, mais ces derniers sont très dispersés dans les résidus des grains de pyroxènes broyés (Figure 4.2 1). La taille de ces inclusions est très petite, de l'ordre de quelques micromètres. Certaines n'ont pas de formes caractéristiques, mais d'autres présentent des bordures bien nettes ayant une forme plus ou moins rectangulaire voire losangique. Les analyses effectuées en éléments majeurs montrent que ces inclusions ferromagnétiques dans les pyroxènes sélectionnés, ont des compositions chimiques très variées. La population des inclusions est donc très hétérogène, avec au moins 4 grands groupes de composition. Nous avons pu distinguer un groupe de particules dont les teneurs en Fe sont très élevées (proportion > 70%) avec du Cr (10%), soit une composition compatible avec celle de magnétites chromifères (82% Magnétite). Un autre groupe où le rapport Fe/Cr est voisin de l'unité laisse supposer l'association d'un spinelle proche d'une chromite (75% Chromite). L'équilibre entre de telles phases serait de l'ordre de 350 à 530°C à pression ambiante (Sack et Ghiorso, 1991) (Figure 4.2 2), mais représente sans doute ici l'effet des contraintes ayant conduit à la rupture aux conditions mantelliques de température. Il existe aussi un groupe où les compositions en Fe et Ti sont très élevées. Il s'agit peut être de titanomagnétites. Enfin un dernier groupe où nous pouvons trouver des oxydes de fer avec des traces importantes de S, Cr et Ni. Cette composition rappelle en proportion moindre la composition des pyrrhotites. D'autres oxydes de fer sont aussi reconnus avec des quantités importantes de Mn. Cette grande hétérogénéité d'oxydes de fer détectés constitue les particules magnétiques présentant les propriétés ferromagnétiques au sein de nos pyroxènes. Toutefois, la proportion de ces particules reste infime et leur taille est extrêmement réduite. Il y a donc une dispersion aléatoire de ces fines particules magnétique au sein de nos grains de pyroxènes (Figure 4.2 1).

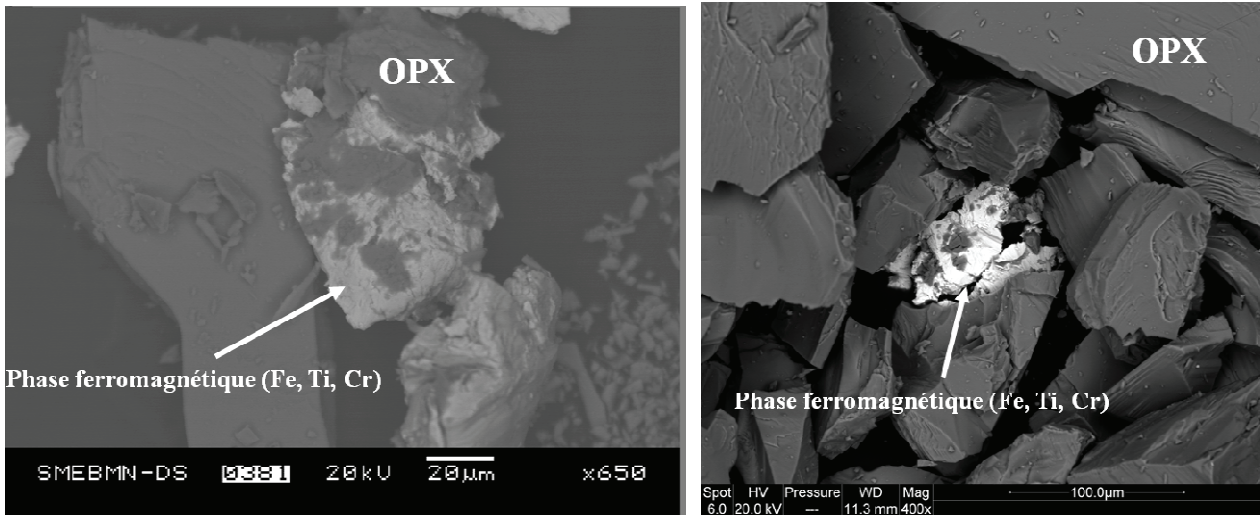


Figure 4.2 1: Images MEB en électrons rétrodiffusés d'une poudre d'opx montrant des compositions hétérogènes dues aux inclusions ferromagnétiques. La couleur blanche brillante montre que les inclusions sont enrichies en éléments lourds tels que Fe, Ti et Cr, entre autres.

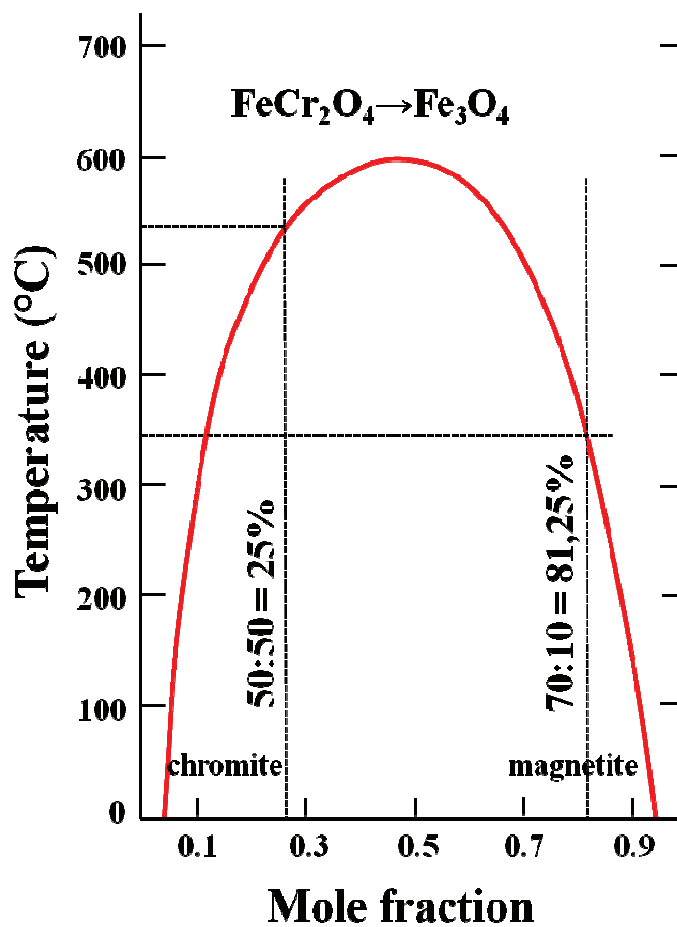


Figure 4.2 2: Diagramme binaire chromite (FeCr₂O₄) – magnétite (Fe₃O₄)

Nous avons donc tenté de séparer ces inclusions de la poudre d'opx broyée en utilisant un barreau aimanté (Figure 4.2 3).



Figure 4.2 3: Barreau aimanté (~ 15 cm)

Cependant malgré cette technique reconnue, il est peu probable que toutes les particules magnétiques aient été retirées en raison du non-contrôle de la taille du broyage des opx, mais nous nous attendons toutefois à ce qu'une grande proportion de ces phases minérales ait été extraites ; la fraction résiduelle est appelée opxFF.

Afin de tester l'effet d'un mélange mécanique d'un échantillon minéral avec des éléments ferromagnétiques par rapport à un mélange chimique où il y a des éléments paramagnétiques comme ce que l'on peut observer dans une solution solide de pyroxènes, nous avons préparé plusieurs mélanges de kaolinite (« K », $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) à laquelle de la magnétite (« M », $(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$) est ajoutée en des teneurs allant de 0 à 3.5 wt.%. Ces concentrations de magnétite une fois mélangées avec la kaolinite correspondent à une teneur en Fe pouvant atteindre 6.6 wt.% (Tableau 4.2 1) et de ce fait, ces mélanges sont directement comparables à la teneur en Fe mesurée dans les pyroxènes. Pour chaque mélange, 200 mg a été préparé. Nous choisissons la kaolinite pour ce test parce que sa structure est bien connue (Weaver et Pollard, 1973) et les signatures de RMN pour tous les cations sont bien caractérisés (Fitzgerald *et al.*, 1989). Ainsi, il sera possible de quantifier l'effet de particules ferromagnétiques dans un mélange mécanique sur le signal ^1H - ^{27}Al et ^{29}Si RMN de la kaolinite.

Tableau 4.2 1: Mélanges mécaniques synthétiques de kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et de magnétite ($(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$) notés KM.

Sample	Wt.% magnetite	Wt.% Fe
KM-0 mag.	0	0
KM-0.5 mag	0.5	0.94
KM-1.5 mag.	1.5	2.81
KM-3.5 mag.	3.5	6.56

4.3-Conditions d'analyse

Les spectres ^1H , ^{27}Al et ^{29}Si RMN de l'échantillon opxFF et ceux des mélanges de kaolinite + magnétite (KM-0, -0.5, -1.5, -3.5) ont été acquis avec les spectromètres 300, 500 et 750 MHz à différentes vitesses de rotations : 14 à 60 kHz. L'échantillon opxFF est analysé pour les environnements ^{29}Si avec les spectromètres 300 et 500 Mhz tandis que pour les environnements ^{27}Al , nous avons utilisés le spectromètre 750 Mhz. Nous reprenons les mêmes conditions d'analyse utilisées pour les échantillons de pyroxènes bruts qui sont reportées dans le Tableau 4.3 1. Nous avons utilisé un délai du temps d'écho variable avec τ de 67 à 3139 μs .

Tableau 4.3 1 : Conditions d'analyse ^1H , ^{27}Al et ^{29}Si RMN pour l'échantillon opxFF et les mélanges de kaolinite + magnétite. Les spectres ont été acquis avec les spectromètres 300, 500 et 750 MHz à différentes vitesses de rotations : 14, 30 et 60 kHz. Le temps de relaxation est généralement court et a été optimisé utilisant une séquence Saturation Recovery. Le délai du temps Echo est variable pour l'opxFF où τ a varié entre 68 et 3139 μs alors que ce dernier est court pour les expériences de mélanges avec $\tau = 349 \mu\text{s}$.

Echantillon	Noyau	Spectromètre (MHz)	Vitesse de rotation (kHz)	Séquence d'acquisition	Nombre de scans	Temps de relaxation (s)	Délai Echo τ (μs)
opxFF	^1H	300	14	Echo MAS	4096	1.0	210
	^{27}Al	500	30	Echo MAS	229376	0.5	356
	^{29}Si	300	14	Echo MAS	65536	0.25	68
		300	14	Echo MAS	65536	0.25	3139
		500	14	Echo MAS	1024	0.2	67
KM-0	^1H	750	30	Echo MAS	16	1.0	349
	^{27}Al	750	30	1-pulse	1024	0.5	
KM-0.5	^1H	750	30	Echo MAS	16	1.0	349
	^{27}Al	750	30	1-pulse	1024	0.5	
KM-1.5	^1H	750	30	Echo MAS	16	1.0	349
	^{27}Al	750	30	1-pulse	1024	0.5	
KM-3.5	^1H	750	30	Echo MAS	16	1.0	349
	^{27}Al	750	30	1-pulse	1024	0.5	

4.4-Résultats

4.4.1-Résultats pour ^{29}Si , des environnements des siliciums

Lors de l'étude effectuée sur les pyroxènes contenant des inclusions magnétiques, nous avons vu que la variation de position du pic central ^{29}Si à -83.5 ppm pour le 300 MHz et -82 ppm pour le 500 MHz était sûrement liée à la présence d'impuretés paramagnétiques comme cela avait été déjà évoqué lors de précédentes études (Stebbins et Kelsey, 2009). De plus, l'ensemble des spectres ^{29}Si acquis sur les opx bruts montrent un élargissement général des pics ^{29}Si . Malgré la structure relativement rigide de ces silicates, ce phénomène est une autre conséquence de la présence d'impuretés paramagnétiques dans la structure opx (Stebbins et

Kelsey, 2009). Dans la Figure 4.4 1, nous présentons les spectres ^{29}Si RMN obtenus avec les spectromètres 300 et 500 MHz de l'échantillon opxFF ainsi que, à titre de comparaison, ceux de l'opx obtenus précédemment dans les mêmes conditions d'analyse. La forme et la position (-83.5 ppm) du pic principal sont identiques à celles déterminées pour les spectres des échantillons opx. Les pics supplémentaires sont toujours présents et situés à -45 et +36 ppm. Ces pics ne sont donc pas affectés par la séparation magnétique des inclusions ferromagnétiques suggérant deux possibilités, soit ces pics correspondent à de vraies signatures ^{29}Si soit ils correspondent à des signatures anormales liées aux éléments paramagnétiques de la structure opx. Nous savons que la première hypothèse est fautive au moins pour le pic à 36 ppm qui se situe en dehors de la gamme de déplacement chimique connue pour ^{29}Si . Il est donc probable que les cations paramagnétiques de la structure des opx sont réellement responsables de l'apparition de ces pics anormaux.

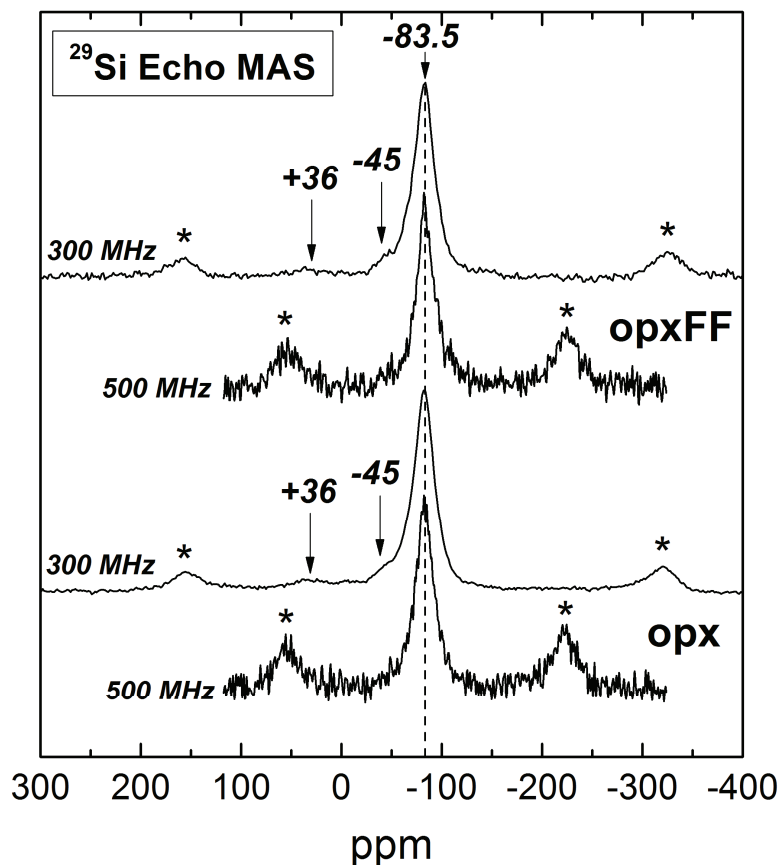


Figure 4.4 1: Spectres ^{29}Si Echo MAS RMN pour les opx (opx bruts) et les opxFF (opx sans inclusions ferromagnétiques) obtenus avec les spectromètres 300 et 500 MHz. Les bandes de rotation sont représentées par une étoile. Les acquisitions ont été faites avec une séquence d'impulsion Echo à l'angle magique (MAS).

Dans la Figure 4.4 2, nous présentons les spectres opx FF et opx en fonction du temps de rotation écho. Nous avons précédemment vu sur les spectres opx que certaines signatures spectrales, notamment celle à -45ppm des spectres ^{29}Si diminuait en intensité lorsque que τ augmentait. Nous avons alors proposé que cet effet était lié aux centres paramagnétiques en accord avec les études de Bakhmutov (2008, 2009) et Bakhmutov *et al.* (2009). Sur les spectres opxFF, nous remarquons exactement le même phénomène, l'intensité du pic à -45 ppm diminue lorsque le temps de rotation écho passe de 0.06 à 3.07 ms. Ceci confirme donc les observations faites pour les opx. Les centres paramagnétiques contenus dans la structure provoquent une diminution du temps de relaxation spin-réseau (T1) et spin-spin (T2) pour les noyaux ^{29}Si . La séquence de pulse Echo est sélective et donc seulement les espèces avec un long temps de relaxation spin-spin (T2) sont sélectionnés lorsque τ est augmentée. La diminution en intensité du pic à -45 ppm montre bien que les espèces mises en évidence ont un T2 très court.

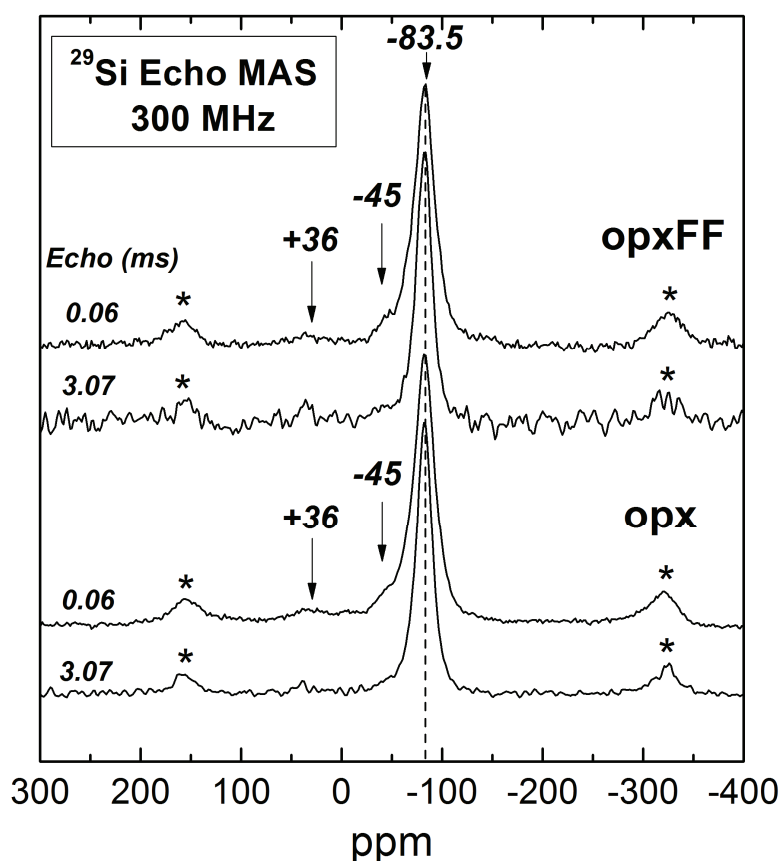


Figure 4.4 2: Spectres ^{29}Si Echo MAS RMN des opx et opxFF obtenus avec le spectromètre 300 MHz suivant différents temps de rotation écho : 0.06 et 3.07 ms. Les bandes de rotation sont indiquées par des étoiles.

Toutefois, l'origine du pic à 36 ppm est plus obscure car il est toujours présent malgré la séparation magnétique et ne semble pas affecté par l'augmentation du temps de rotation écho, ce qui suggère que ce pic puisse être caractéristique d'une espèce réelle et/ou d'une configuration particulière des ^{29}Si .

4.4.2-Résultats pour ^{27}Al , des environnements des aluminiums

Les spectres obtenus pour opxFF à 500 MHz sont représentés à la Figure 4.4 3 et sont comparés aux spectres de pyroxènes bruts.

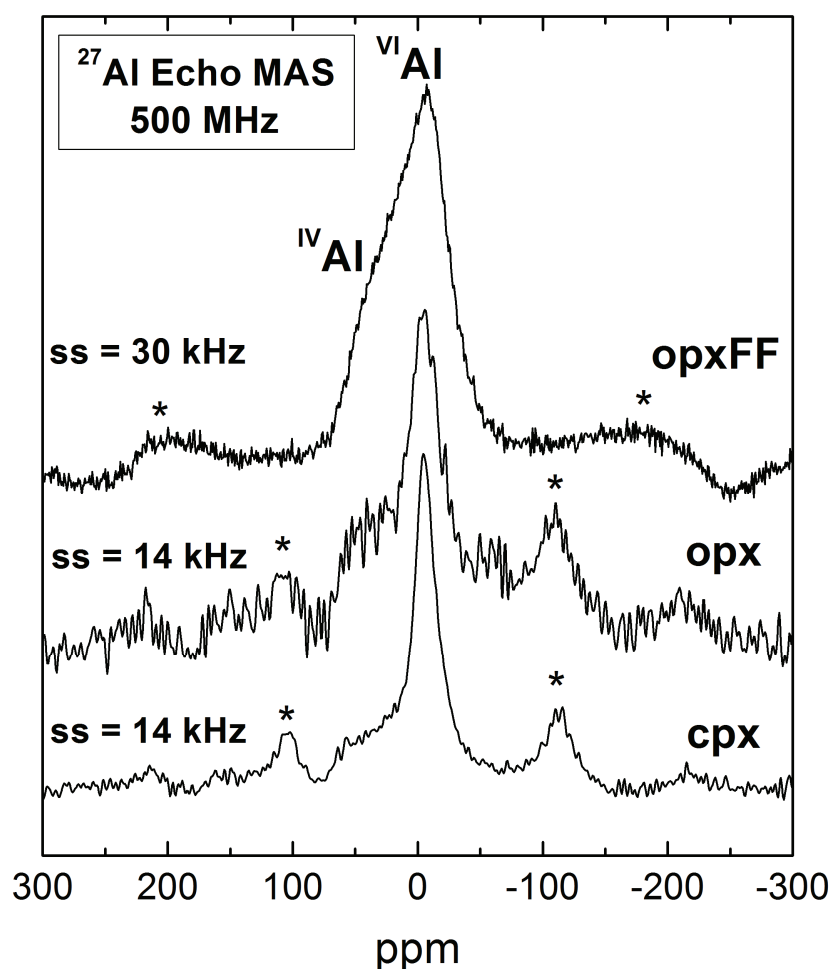


Figure 4.4 3: Spectres ^{27}Al Echo MAS RMN pour opxFF, opx et cpx obtenus avec le spectromètre 500 MHz et des vitesses de rotation de 14 et 30 kHz. Les environnements ^{27}Al pour opxFF sont représentés par un large signal qui induit plusieurs environnements ^{27}Al : $^{\text{IV}}\text{Al}$ et $^{\text{VI}}\text{Al}$.

Les résultats montrent pour opxFF une large signature clairement asymétrique avec une forme d'épaulement s'étendant de -72 à 82 ppm pour une vitesse de rotation élevée de 30 kHz. Cette asymétrie est semblable à celle qui a déjà été détectée sur les spectres des cpx et des opx. Les simulations des spectres ^{27}Al Echo MAS RMN obtenues à partir du spectromètre 700 MHz par une distribution *Czsimple* avaient révélé que plusieurs pics étaient masqués sous cette asymétrie (Figure 3.5 1 et Figure 3.5 2). La position des pics établie lors de ces simulations atteste de la présence, au sein de la structure cristalline, de plusieurs espèces Al : $^{\text{IV}}\text{Al}$ et $^{\text{VI}}\text{Al}$. Ainsi comparée aux spectres des cpx et des opx bruts, la forme du spectre ^{27}Al pour opxFF ne présente pas de changement majeur : cette asymétrie très marquée suggère que le spectre ^{27}Al RMN est également composé de plusieurs pics et donc conforte la réalité de l'existence des deux espèces Al détectées auparavant sur les spectres bruts. Ceci implique donc que l'influence des particules ferromagnétiques est peut-être négligeable. Cependant, bien que plusieurs environnements puissent être déduits, ils ne peuvent pas être identifiés avec les conditions d'acquisition utilisées ici. D'après les résultats obtenus pour des spectres ^{27}Al de pyroxènes bruts à 700 MHz, une nouvelle acquisition avec le même spectromètre donnerait à coups sûrs certainement de bien meilleurs résultats.

Spectre Kaolinite + Magnétite

Les résultats pour les échantillons KM obtenus avec le spectromètre à 750 MHz sont présentés dans la Figure 4.4 4.

La kaolinite montre de manière distincte quatre signatures majeures pour Al. La présence de Al en coordinance 6 est caractérisée par un pic principal situé à environ 6 ppm et un petit épaulement supplémentaire à 13 ppm. Quant à Al en coordinance 4, il a une plus faible contribution avec deux petits pics bien distincts à 58 ppm et 72 ppm.

Les spectres KM reportés dans la Figure 4.4 4 sont disposés en fonction de la concentration de magnétite ajoutée, ce qui correspond à une teneur en Fe croissante allant de 0 à 6.6 wt.%, valeur semblable à celle des pyroxènes et donc directement comparable. De plus, la magnétite a comme caractéristique d'avoir un comportement ferromagnétique *s.l* sous l'effet de l'application d'un champ magnétique et constitue donc un bon échantillon test.

La principale différence par rapport aux pyroxènes est que le mélange KM est un mélange mécanique alors que les pyroxènes sont un mélange chimique, c'est-à-dire une solution solide. En effet, nous avons vu que les particules ferromagnétiques des pyroxènes ont de fortes chances d'avoir été exsolvées soit dans les tous premiers instants de l'arrachement des xénolites où l'état des contraintes est énorme, soit au cours de la croissance des pyroxènes, ou au cours du refroidissement de ces derniers.

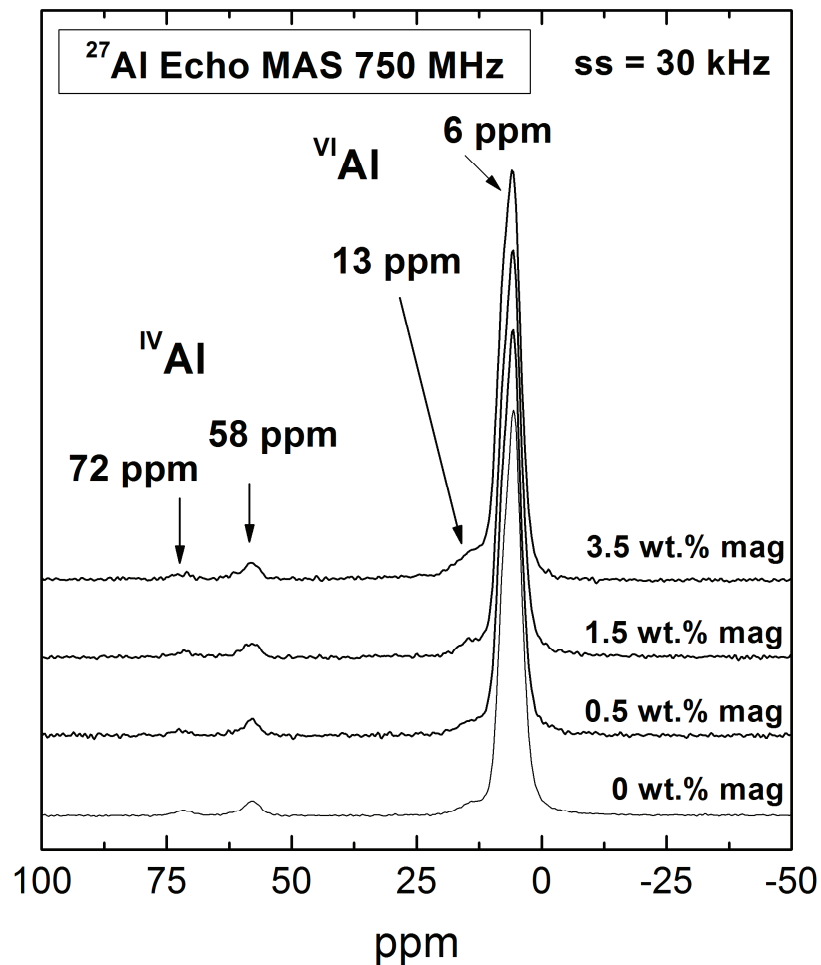


Figure 4.4 4: Spectres ^{27}Al Echo MAS RMN obtenus à 750 MHz pour les mélanges synthétiques kaolinite + magnétite (KM). La teneur en wt.% de magnétite ajoutée à la kaolinite est indiquée à côté de chaque spectre (de 0 à 3.5 wt.% mag). Les environnements ^{27}Al se caractérisent par 4 signatures majeures.

Deux résonances Al sont comparables avec la signature ^{27}Al RMN connue pour les spectres des minéraux argileux. La position du pic à 6 ppm est compatible avec celle du pic pour Al en

coordinance 6 observée pour des spectres de kaolinite (Kinsey *et al.*, 1985; Stebbins, 1995). D'autres spectres réalisés sur des échantillons de kaolin principalement constitué de kaolinite, ont montré également des positions de pics similaires localisés à 3 ppm et également attribués à de Al en site octaédrique (Benharrats *et al.*, 2003).

Le pic à 72 ppm n'a quasiment pas ou peu été observé pour de la kaolinite pure. En revanche, Benharrats *et al.* (2003) ont observé sur les spectres de kaolin, un pic situé à 70 ppm attribué par eux à une fraction de Al en coordinance 4. Ceci a également été signalé dans des minéraux tels que des illites pour lesquelles divers auteurs avait aussi attribué ce pic à des environnements de Al tétraédriques (Kinsey *et al.*, 1985; Stebbins, 1995, Zhou *et al.*, 2009).

Cependant il reste encore quelques mystères sur l'origine des deux autres résonances à 58 ppm et 13 ppm. Actuellement, elles ne sont pas attribuées à la phase minérale kaolinite et les affectations possibles sont hypothétiques. Une hypothèse serait la présence en petite quantité de feldspath-K, lequel pourrait être responsable de la signature à 58 ppm (Kirkpatrick *et al.*, 1985). Cette résonance pourrait également correspondre à une fraction de Al en coordinance 5 qui a été montrée récemment dans les spectres de kaolin où de la zéolite riche en Na est apparue au cours des expériences de Benharrats *et al.* (2003) avec une position de pic à 60 ppm. Ce constat avait également été validé pour les spectres de zéolites de Lippmaa *et al.* (1986) pour une position similaire à 60 ppm.

Pour le pic situé à ~13 ppm, il est plus difficile de trouver des explications dans la littérature, mais, très récemment, Zhou *et al.* (2009) ont montré que ce pic appartiendrait bien à la kaolinite et proviendrait d'une transition des orbitales du 1^{er} ordre ($1/2 \rightarrow 3/2$). Ainsi, quatre environnements différents Al dans la structure kaolinite peuvent être déterminés à partir des mélanges KM réalisés.

Ces résultats sont importants puisque les spectres KM montrent que tous les pics situés à 6, 13, 58 et 72 ppm sont présents pour chaque acquisition effectuée sur les mélanges avec ou sans magnétite. Ceci suggère donc que ces signatures RMN sont réelles ; elles sont même appuyées par la littérature. Elles ne sont donc pas le résultat d'un changement de pseudocontact provoqué par la présence de la magnétite, donc de centres ferromagnétiques.

Si l'on regarde une autre conséquence liée à la présence d'éléments magnétiques au sein de la structure telle que l'élargissement de pics, ces derniers ne sont presque pas affectés par la

présence de ces impuretés para- et ferromagnétiques. En effet, avec l'augmentation de la teneur en magnétite dans le mélange, il n'y a pas d'élargissement visible du pic de la résonance principale centrale ^{27}Al à 6 ppm.

De plus, contrairement à de précédentes études sur ^{27}Al (Stebbins et Kelsey, 2009; Palke et Stebbins, 2011 soum), nous ne voyons aucun pic supplémentaire induit par le déplacement de pseudocontact. Les quatre résonances identifiées sont présentes dans le mélange avec ou sans magnétite, ce qui suggère que ces pics sont provoqués par l'échantillon lui-même. Cette absence d'élargissement de pics lié à l'augmentation de la teneur en Fer dans les échantillons semble en très bon accord avec les résultats obtenus sur des pyroxènes qui ne montraient pas, non plus, de pics supplémentaires qui auraient pu être interprétés comme une perturbation liée à des centres para- et/ou ferromagnétiques dans la structure (Figure 4.4 3).

Les mélanges de kaolinite et de magnétite dont le comportement est qualifiée de ferromagnétique *s.l* ne produit pas d'effet visible sur les spectres ^{27}Al RMN de la kaolinite peut-être parce que la distance entre les centres ferromagnétiques et les atomes de Al dans la kaolinite est trop longue et induit alors un couplage négligeable de déplacement de pseudocontact, et donc aucun contact de Fermi. Cette observation est cohérente avec les résultats obtenus pour opx et opxFF (Figure 4.4 3), c'est-à-dire l'absence de changements majeurs de forme des pics, même lorsque les particules ferromagnétiques ont été extraites des pyroxènes.

4.4.3-Résultats pour ^1H , des environnements des hydrogènes

Le spectre opxFF obtenu avec le spectromètre 300 MHz est donné en Figure 4.4 5. Il y est comparé aux spectres opx bruts acquis avec les spectromètres 300 et 500 MHz.

Contrairement aux spectres des opx bruts, il apparaît que la séparation magnétique réalisée pour supprimer la contribution ferromagnétique liée aux phases Fe, Ti, Cr... en inclusions dans les pyroxènes est un traitement efficace qui améliore quelque peu la qualité des spectres ^1H RMN. Ceci suggère donc que le mélange mécanique des minéraux avec des composants ferromagnétiques joue un rôle important sur la forme des spectres ^1H RMN.

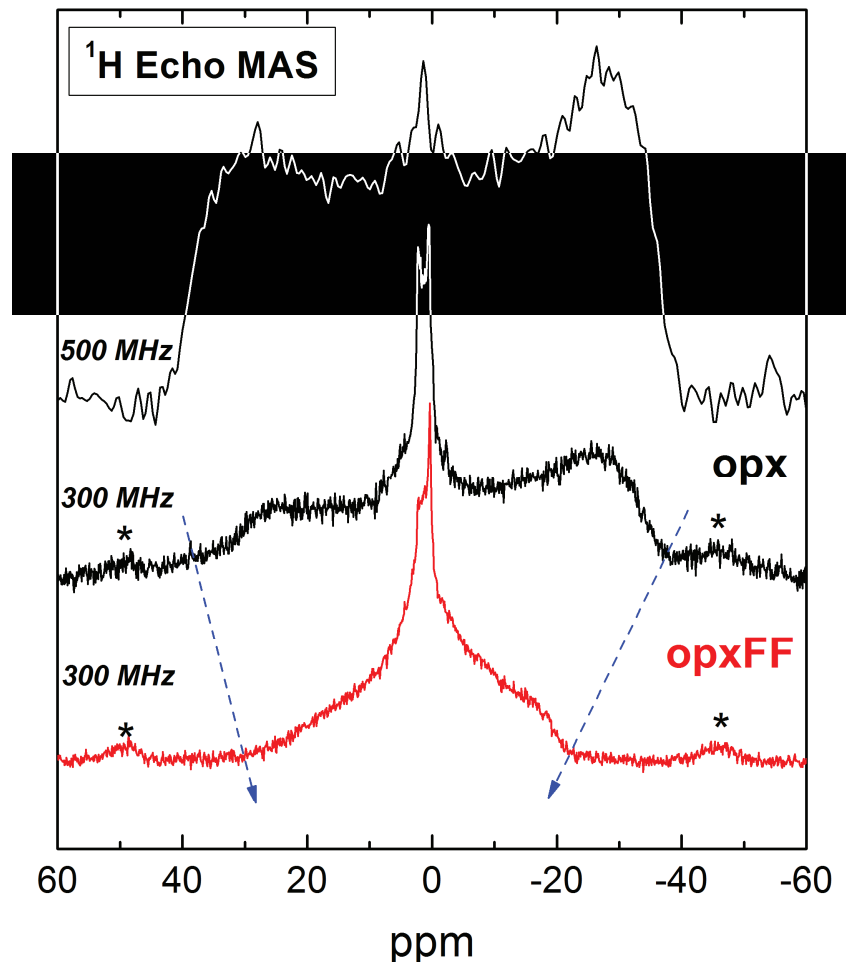


Figure 4.4 5 : Spectres¹H Echo MAS RMN des opx et opx FF (rouge) obtenus à partir des spectromètres 300 et 500 MHz pour une vitesse de rotation de 30 kHz. La ligne en pointillé bleue montre le changement de la forme en M définie comme une fonction : 1) des conditions d'analyse: l'augmentation des champs magnétiques appliqués réduit la large de cette forme en M; et 2) des échantillons: la séparation des phases ferromagnétiques des pyroxènes réduit également la largeur et intensité de la forme en M.

Cependant, il semble difficile de différencier l'effet des particules ferromagnétiques en inclusion de l'effet des centres paramagnétiques présents dans la structure-même des pyroxènes. Quoiqu'il en soit, la séparation des particules ferromagnétiques induit un effet fort qui est matérialisé par la ligne pointillée sur les spectres. La séparation des phases ferromagnétiques des pyroxènes a réduit considérablement la largeur et l'intensité de la forme décrite en M. Le petit bombement restant vers -20 ppm pourrait caractériser soit des résidus de particules ferromagnétiques, ou encore la contribution paramagnétique. Cependant, l'introduction de particules ferromagnétiques induit clairement une modification majeure de

forme des spectres ^1H RMN, alors que peu de changements ont été observés sur les spectres ^{29}Si et ^{27}Al RMN.

Les résultats présentés dans la Figure 4.4 6 argumentent l'hypothèse émise de cette forte influence des particules ferromagnétiques sur le spectre ^1H RMN.

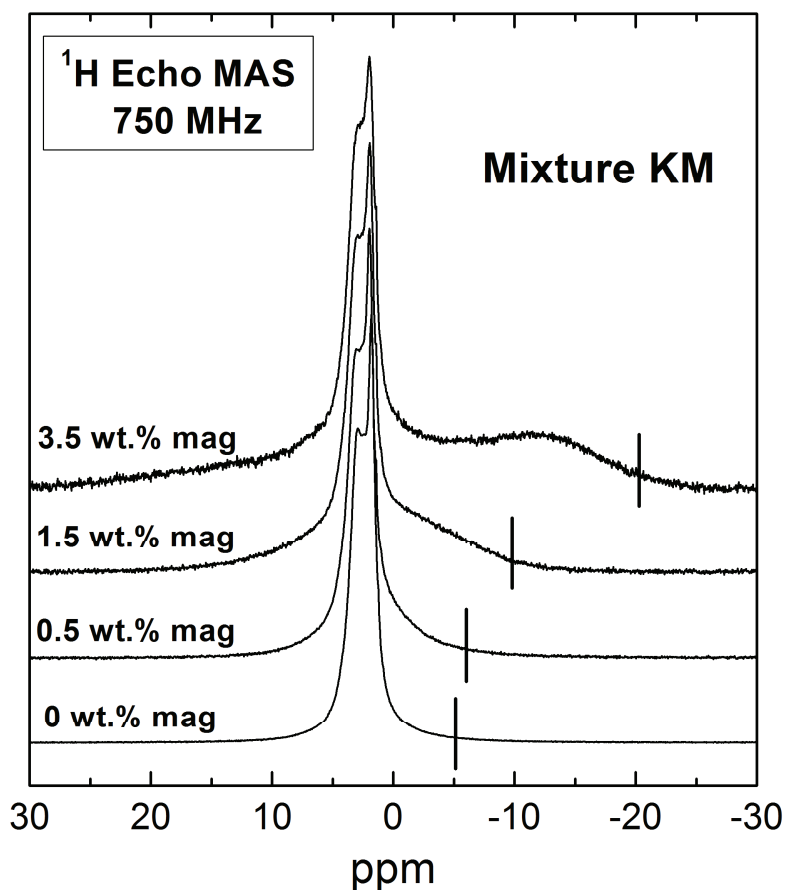


Figure 4.4 6: Spectres ^1H Echo MAS RMN MAS des mélanges KM (de 0 à 3.5 wt.% mag) obtenus avec le spectromètre 750 MHz pour une vitesse de rotation 30 kHz. La ligne noire indique l'amplitude de la forme en M qui augmente avec la teneur en magnétite ajoutée.

Nous présentons le changement des spectres ^1H RMN pour les mélanges KM obtenus avec le spectromètre 750 MHz et un rotor synchronisé en séquence Echo MAS. Nous pouvons voir qu'il existe une nette modification des spectres ^1H qui se caractérise par un changement dans la forme des pics lié à l'augmentation progressive de la teneur en magnétite dans ces mélanges. Ceci se caractérise donc par la perte du signal et par une augmentation du rapport signal/bruit lorsque la teneur en magnétite augmente. L'augmentation de la teneur en magnétite fait apparaître une signature additionnelle large située à environ -15 ppm. Ce pic est

similaire à la forme en M déterminée dans la Figure 4.4 5 pour les pyroxènes, mais l'intensité de la perturbation est plus faible que pour les pyroxènes. Dans le cas des mélanges KM, le changement induit est le résultat de l'interaction ferromagnétique provoquée par l'ajout de magnétite. Malgré la teneur élevée en Fe, les spectres sont toujours interprétables contrairement à ceux des pyroxènes probablement à cause du fait que la concentration en hydrogène dans la kaolinite (> 10 wt.% H₂O) est largement supérieure à celle contenue dans les pyroxènes (> 200 ppm H₂O). De plus, la mécanique de mélange est une approche particulière. En effet, les groupes OH dans la structure de la kaolinite ne sont peut être pas totalement affectés dans ces conditions analytiques.

4.5- Influence réelle des particules ferro- et paramagnétiques sur les signaux RMN

Les interactions observées entre les électrons non appariés des centres paramagnétiques ou ferromagnétiques et les noyaux analysés, sont bien visibles et dépendent de la structure minérale. En outre, nous devons prendre en compte l'effet des deux composantes, paramagnétique et ferromagnétique. Nous avons vu que la séparation des particules ferromagnétiques dans les opx changeait significativement les spectres ¹H, mais il existe toujours un effet important de la composante paramagnétique. D'un point de vue général, la perturbation observée est plus importante pour les spectres ¹H que pour les spectres ²⁷Al et ²⁹Si qui semblent être moins touchés. Ce constat est également visible pour le mélange kaolinite + magnétite : seuls les spectres ¹H montrent des changements spectaculaires liés à l'augmentation de la concentration des éléments ferromagnétiques. Il est donc possible que les cations de Fe dans ces échantillons, pour les pyroxènes ou pour les mélanges, ne soient pas assez proches des noyaux quadripolaire ²⁷Al et des noyaux ²⁹Si pour les perturber. Ainsi ils ne provoquent pas de changement de pseudocontact ou de contact de Fermi.

Dans la structure des pyroxènes (Figure 4.5 1), les groupes OH sont présents comme des défauts ponctuels. Les groupes OH peuvent être associés à des sites octaédriques (Bromiley et Keppler, 2004; Stalder *et al.*, 2005; Purwin *et al.*, 2009). Dans le pyroxène jadéite, Bromiley et Keppler (2004) a suggéré que les atomes H sont situés le long des bords des sites M1 et M2. D'autres mécanismes d'incorporation sont possibles, tels que des lacunes dans les sites octaédriques M.

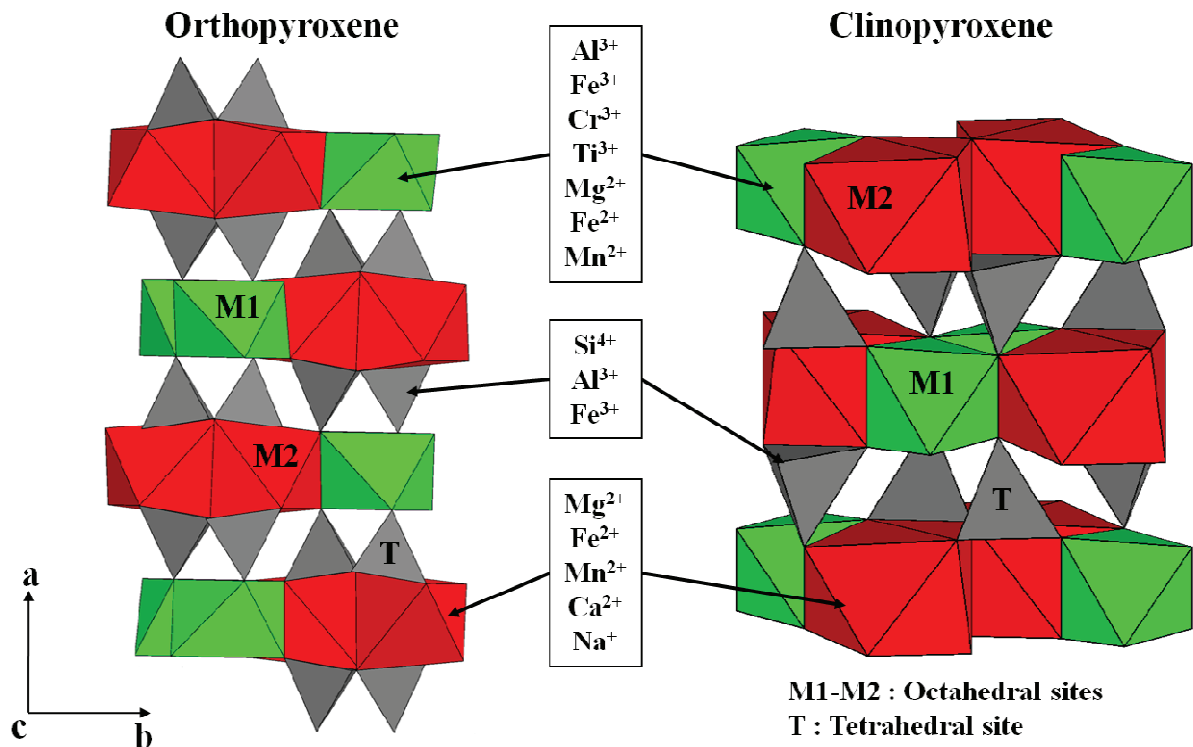


Figure 4.5 1 : Structures cristallographiques des cpx et opx. Les sites M1 et M2 correspondent aux sites octaédriques, le site T correspond au site tétraédrique.

Cameron et Papike (1980) ont mesuré les distances atomiques dans les pyroxènes: la distance M1-O est d'environ 2 Å selon le cation en cause tandis que la distance M2-O est de 2.2 Å pour les opx et de 2.5 Å pour les cpx. La distance Si-O est plus petite et est ~1.6 Å pour les opx et cpx. Si l'on considère que : 1) H^{+} est intégré sur le bord des sites M, 2) Si^{4+} occupe seulement les sites tétraédriques et 3) Al^{3+} se divise à la fois dans les sites tétraédriques et octaédriques M1, nous pouvons alors faire une estimation des distances entre les centres paramagnétiques (Fe^{2+} , Fe^{3+}) et les noyaux RMN analysés (^1H , ^{27}Al et ^{29}Si).

Les calculs géométriques simples suggèrent que la distance entre un centre paramagnétique et le noyau ^1H est ~1.4 Å en site M1 et 1.6 Å en site M2. Dans les cpx, la distance entre un atome de Fe dans le site M1 et un atome Al^{3+} dans un autre site M1 est au moins deux fois cette valeur (~2.8 Å). Dans les opx, la plus courte distance entre un élément paramagnétique (en M2) et un Al^{3+} (en M1) est d'environ 3 Å. Enfin, la plus courte distance entre les éléments paramagnétiques et Si^{4+} en site tétraédrique est de l'ordre de 3 Å. Dans tous les cas, la plus courte distance entre le centre paramagnétique et les noyaux RMN est observée pour la

distance Fe-H. Ainsi, ces estimations montrent que l'effet majeur du transfert de pseudocontact sera observé principalement pour le spectre ^1H RMN. Compte tenu du fait que les interactions paramagnétiques sont liées à la distance inverse au cube ($1/r_{ij}^3$, Bertini *et al.*, 2002), nous avons calculé que l'effet d'interaction paramagnétique était 10 fois plus importante pour le spectre ^1H RMN que pour les spectres ^{27}Al et ^{29}Si RMN.

Toutefois, cette différence n'explique pas les changements remarquables observés dans spectre ^1H RMN. Le déplacement de contact de Fermi dépend du produit du rapport gyromagnétique des noyaux et des électrons. Les rapports gyromagnétiques de ^1H , ^{29}Si et ^{27}Al sont de 26.7510, -5.3141 et $6.9706 \cdot 10^7 \text{ rad}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Par conséquent, le principal changement induit par le déplacement du contact de Fermi devrait être maximal pour les noyaux ^1H comparés aux autres noyaux.

Le décryptage de l'effet de particules ferromagnétiques vis-à-vis des particules paramagnétiques est actuellement difficile à effectuer. Cependant, nous avons mis en évidence dans cette étude que les particules ferromagnétiques produisaient un effet énorme sur les spectres ^1H RMN pour les pyroxènes et la kaolinite. Nous supposons que cet effet n'est pas lié à la distance entre les atomes ^1H et des électrons non appariés, mais est susceptible d'être le résultat d'un couplage entre la susceptibilité magnétique énorme de ces particules ferromagnétiques avec les spins ^1H .

Les spectres ^1H RMN pour les pyroxènes et la kaolinite sont considérablement affectés par la présence des particules ferromagnétiques mais également par les centres paramagnétiques présents à l'intérieur de la structure cristallographique.

De plus, nous avons également simulé les spectres ^{27}Al RMN obtenus pour les mélanges KM. Nous montrons les résultats des simulations pour 2 mélanges (0 et 3.5 wt.% mag). Ils sont représentés dans la Figure 4.5 2. Les paramètres de simulation sont donnés dans le Tableau 4.5 1.

Tableau 4.5 1: Résultats des simulations pour les spectres ^{27}Al des mélanges mécaniques KM représentés à la Figure 4.4 4. Les 4 environnements Al ont été simulés avec des pics gaussiens. Au cours de la simulation, tous les paramètres ont été laissés libres. L'erreur pour chaque paramètre est donnée par le programme de simulation DMFit. Les résultats de simulation sont similaires pour KM-0 et KM-3.5.

Parameters	KM-0 mag.				KM-3.5 mag.			
	Al-1	Al-2	Al-3	Al-4	Al-1	Al-2	Al-3	Al-4
δ_{iso} (ppm)	5.9	13.7	58	71.5	6.3	13.4	58.2	n.a.
FWHM (ppm)	4.6	6.7	4.8	5.7	4.8	8.6	3.9	n.a.
% species	90.4	4.8	3.3	1.5	86.8	10.8	2.6	n.a.

Nous pouvons voir que l'addition de particules ferromagnétiques ne modifie pas significativement les spectres ^{27}Al RMN. Les spectres ont été modélisés avec quatre pics gaussiens (effet de 2^{ème} ordre quadripolaire négligeable) dans l'échantillon qui ne contient pas de magnétite (KM-0 mag.), et de trois pics gaussiens pour celui riche en magnétite (KM-3.5 mag.).

Le pic avec l'intensité la plus faible est difficile à simuler pour KM-3.5 mag en raison du rapport signal/bruit plus élevé par rapport à KM-0 mag. Néanmoins, pour les autres, les positions (± 0.5 ppm), largeur (variation <2.0 ppm) et les espèces en % ($\pm 5\%$) sont presque identiques pour KM-0 mag et KM-3.5 mag suggérant qu'une quantification fiable est possible même si des particules ferromagnétiques sont présentes dans l'échantillon. Nos quantifications de Al effectuées sur les pyroxènes bruts sont donc tout à fait justifiées par ce test.

Ceci rend les analyses $\{^{27}\text{Al}\}$ - ^1H Echo Hahn CPMAS pertinentes (Figure 3.4 7). Les signaux ^1H obtenus sont relativement importants et directement compatibles avec notre connaissance des mécanismes de dissolution des OH dans les pyroxènes. Nous avons pu déterminer des affinités OH avec les atomes Al, la présence de 2 sites Al et de 2 sites OH, et des déplacements chimiques ^1H conformes aux hydroxydes d'aluminium.

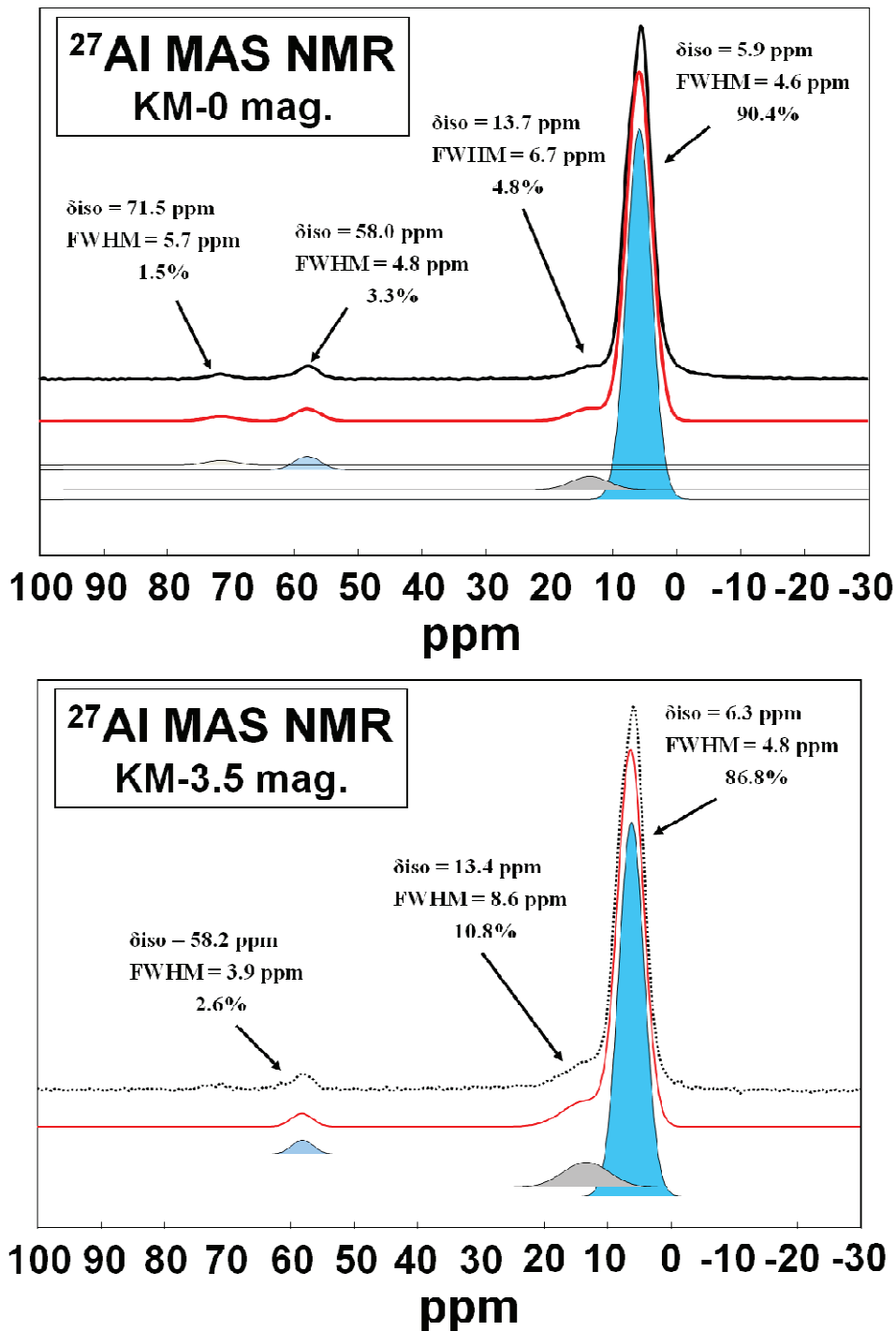


Figure 4.5 2 : Spectres ^{27}Al MAS RMN simulés par une distribution *Czsimple* à l'aide de DMFit (Massiot *et al.*, 2002) pour les mélanges KM 0 et 3.5 wt.% de magnétite. A 0 wt.% mag, le spectre peut être simulé par 4 pics gaussiens individuels (suggérant l'effet du 2^{ème} ordre quadripolaire est négligeable), alors que pour 3.5 wt.% mag seulement 3 pics peuvent être simulés. Les particules ferromagnétiques n'ont aucune influence sur les spectres et les résultats des simulations sont similaires (avec et sans ajout de magnétite).

Nous pourrions envisager grâce à la séparation magnétique réalisée, d'autres expériences « inverses » telles que l'utilisation des séquences {X}-¹H CPMAS pour contourner le signal des spectres ¹H RMN observés pour les pyroxènes bruts.

De plus, dans la Figure 3.4 7, nous n'identifions seulement qu'une partie des environnements OH car les expériences {²⁷Al}-¹H CPMAS analysent seulement la relation spatiale entre les noyaux ²⁷Al et ¹H, mais d'autres associations que les Al-OH sont à prévoir, tels que Na-OH. Par conséquent, des expériences {²³Na}-¹H CPMAS seraient intéressantes pour des minéraux ferrifères.

Une amélioration pourrait être apportée sur les spectres RMN en augmentant le champ magnétique au-delà de 18T, avec utilisation de spectromètres à 1 GHz. Ces conditions ne remplaceraient cependant pas un bon échantillon exempt de toute particule ferromagnétique et ayant de plus, de fortes concentrations de protons. Il faut garder à l'esprit que les pyroxènes n'en contiennent qu'environ 300-400 ppm, tandis que la kaolinite a 300 fois plus de H₂O. Par conséquent, d'après cette étude, les analyses ¹H RMN peuvent convenir pour des minéraux contenant une importante quantité ¹H.

4.6- Conclusion et perspectives

Nous avons déterminé ici la présence d'inclusions ferromagnétiques au sein des pyroxènes mantelliques riches en Fe, Ti, Cr, S, Ni que nous avons attribué à un mélange de phases magnétiques titano-chromo-magnétite avec des résidus d'autres phases magnétiques dures telles que pyrrhotite, hématite ou goethite, que l'on a pu extraire grâce à un barreau aimanté de fort gradient de champ. La poudre exempte de ces phases magnétiques a été récupérée pour être analysée par spectroscopie RMN. Nous présentons ici les nouveaux résultats obtenus par la RMN du solide. Nous avons enquêté sur les environnements structuraux pour différents éléments (Si, Al et H) au sein des pyroxènes mantelliques ayant une teneur Fe pouvant atteindre 6 wt.%. De plus parallèlement, nous avons étudié les mêmes environnements structuraux pour la kaolinite à laquelle ont été mélangées différentes quantités connues de magnétite. Nous avons choisi cet élément à cause de son comportement ferromagnétique *s.l.*, la teneur en magnétite ajoutée ayant été choisie pour représenter une teneur en Fe pouvant

atteindre 7 wt.%, ce qui rend ce mélange directement comparable à nos échantillons naturels de pyroxènes.

L'objectif principal de ce travail fut de décrypter les contributions respectives des composantes ferromagnétiques et paramagnétiques sur les spectres RMN et donc comprendre l'effet du fer lorsque la concentration est significative (> 1 wt.%). Le but était ainsi de tester la capacité technique de la spectroscopie RMN pour étudier la structure de phases solides ferrifères.

La perturbation provoquée par la présence de ces centres paramagnétiques ou ferromagnétiques est due à deux interactions différentes, soit à un changement de pseudocontact (interaction spatiale), soit un déplacement du contact de Fermi (interaction de liaisons).

L'effet des interactions ne sont pas les mêmes pour les différents éléments. Nous avons montré que les spectres ^{27}Al RMN des solutions solides de pyroxènes et des mélanges mécaniques kaolinite + magnétite, sont faiblement affectés par la présence d'impuretés para- et ferromagnétiques, ce qui a permis de réaliser une quantification robuste des différentes espèces de Al au sein de nos échantillons. En outre, les spectres ^{29}Si RMN pour les pyroxènes montrent des pics anormaux en dehors de la plage connue de déplacement chimique ^{29}Si des silicates, ce qui a été observé en parallèle par Stebbins *et al.* (2009).

Les spectres ^1H RMN des pyroxènes et de kaolinite sont considérablement affectés par la présence d'impuretés ferromagnétiques en inclusions dans la structure cristalline des pyroxènes (solution solides paramagnétique) ou présentes comme phase minérale ajoutée dans le mélange mécanique de kaolinite et magnétite.

Bien que les mesures directes ^1H RMN ne puissent pas être exploitées sur des échantillons bruts (avec phases magnétiques), nous suggérons cependant que des séquences RMN particulières pourraient être utilisées pour étudier les environnements ^1H tels que des séquences CPMAS qui permettent d'étudier la relation entre deux éléments différents dont la proximité est proche.

Des études supplémentaires seraient encore nécessaires pour accroître notre connaissance sur l'effet des éléments para- et ferromagnétiques sur la signature RMN pour différents noyaux.

Cependant les résultats présentés ici sont encourageants et ont soulevé une question très importante concernant la faisabilité technique d'utilisation de la RMN lorsque nous nous intéressons à une étude qualitative et quantitative des matériaux terrestres contenant du fer. Ce travail que nous présentons ici suggère que de nombreux matériaux terrestres ferrifères peuvent être analysés par la RMN solide, et avec des méthodes d'acquisition différentes. Les phases minérales naturelles autres que les grenats et pyroxènes pourraient aussi être analysées, tout comme les olivines ou amphiboles, en appliquant également une extraction magnétique de très grande qualité. La taille granulométrique des olivines étant plus grande que celle des pyroxènes et l'abondance dans les xénolites mantelliques étant également largement supérieure, il serait envisageable d'appliquer une grande séparation magnétique qui permettrait peut être une meilleure compréhension du comportement de la composante paramagnétique sur le signal RMN, à condition toutefois de sélectionner les échantillons avec beaucoup de prudence en raison de la forte capacité de l'olivine à s'oxyder en affleurements.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les résultats de cette étude suggèrent les conclusions suivantes.

Un protocole d'inversion robuste a été développé pour des données d'expériences à l'équilibre afin de décrire la solubilité mutuelle du couple opx-cpx. Cette solubilité est décrite par les réactions de transfert des constituants Enstatite (En) et Diopside (Di). La modélisation est effectuée en utilisant la méthode d'inversion généralisée de Tarantola et Valette (1982) afin de résoudre simultanément le couple d'équations thermodynamiques définissant l'équilibre et d'identifier les paramètres significatifs de ces équations. L'inversion permet une minimisation simultanée de toutes les données et paramètres *a priori* dans le cadre d'un protocole développé pour établir rationnellement les variances *a priori*. Pour chaque modèle et/ou système, le résultat consiste en une solution unique et robuste, indépendante de toute hypothèse. L'approche théorique utilisée est celle de la thermodynamique statistique qui permet de modéliser les non-idéalités et interactions entre éléments partageant les sites et entre sites, et strictement formalisée au travers de paramètres de Margules.

Pour le système CMS, les résultats obtenus montrent que seuls les paramètres d'excès strictement liés à la température sont significatifs, ce qui est en accord avec les résultats antérieurs de Bertrand et Mercier (1985) et de Coussaert (2005). Le meilleur modèle de solution permettant de décrire les données expérimentales pour le système CMS à l'équilibre est le modèle opx (symétrique) - cpx (asymétrique). Nous montrons le rôle majeur du cpx dans l'inversion, par une détermination très rigoureuse de ces paramètres d'excès ; la qualité du résultat a permis, pour la première fois à partir d'expériences d'équilibre, d'identifier ceux de l'opx. Nous confirmons ainsi la nécessité d'introduire un paramètre d'excès pour la modélisation de ce dernier et l'insuffisance d'un modèle idéal fictif par quantification précise de l'asymétrie du cpx.

L'augmentation progressive de la complexité des systèmes synthétiques (CMS, CMAS, NaCMAS, CrCMAS, CFMS, CFMAS) permettant de s'approcher du système naturel par étapes, ne permet plus d'estimer simultanément avec précision la pression et température d'équilibre pour les pyroxènes, contrairement aux évaluations antérieures. Nous avons pourtant mis en évidence, au travers des inversions, les effets de Al en site M1 sur le Ca en site M2 ou bien de la substitution entre Ca et Na dans le site M2, ou encore des effets du

partage du Fe en site M1 et M2 sur le partage du Ca-Mg. Toutefois, les interactions entre termes d'excès imposent d'utiliser les expériences en système naturel pour la calibration elle-même et non plus comme simple outil de contrôle *a posteriori* (Bertrand et Mercier, 1985). La procédure d'inversion montre une claire dépendance des paramètres d'excès à la température, mais non à la pression. Nous fournissons alors de solides géothermomètres pour chaque réaction de transfert, géothermomètres dont la validité a été testée par application à des expériences de rééquilibration en système naturel et qui sont donc applicables aux péridotites mantelliques, sans encore exclure à ce stade, la possibilité d'accroître encore leur performance au travers d'approches complémentaires.

Pour ce faire, les teneurs en eau ont été mesurées en spectrométrie IRTF sur 42 xénolites remontés par des magmas alcalins, soit basaltiques: Mont Briançon, Borée et Barges (France), Dreiser Weiher (Allemagne), San Carlos (Arizona), Black Rock Summit (Nevada), Kilbourne Hole (New Mexico), Salt Lake Crater (Hawaii), soit kimberlitiques : Letseng-la-Terae (Lesotho, Afrique australe). Les concentrations en eau déterminées sous un rayonnement non polarisé varient de 38 à 450 ppm pour le cpx et de 19 à 184 ppm pour les opx, en utilisant la calibration de Libowitzky et Rossman (1997). Les échantillons ont été choisis comme étant représentatifs du manteau supérieur à différentes profondeurs avec des textures à l'état stationnaire, ce qui contraste fortement avec les études précédentes en IRTF. Enfin, la bonne corrélation de distribution en eau entre les cpx et les opx, l'homogénéité des grains en microscopie électronique et les profils de diffusion homogènes réalisés à la surface de ces grains, prouvent que les pyroxènes ont gardé l'essentiel de leur contenu mantellique initial en eau.

Les conditions P-T d'équilibre des xénolites ont été déterminées par un nouveau géothermobaromètre basé sur la solubilité mutuelle des pyroxènes au travers d'une inversion de données naturelles de lherzolites à spinelle, mais prenant en compte les résultats des inversions réalisées à partir des systèmes synthétiques, tout en fixant leurs paramètres *a priori*, mais avec un degré de liberté suffisant pour ajustement optimum aux données naturelles. Les conditions P-T ont alors pu être estimées simultanément et conduisent à des températures comprises entre 644 et 1151°C et des pressions de 0.85 à 2.7 GPa, conditions similaires à celles estimées par les géothermobaromètres de Bertrand et Mercier (1985) et Brey et Köhler (1990), sauf pour 7 « outliers ». A partir des résultats précédents, nous avons alors de nouveau révisé le géothermobaromètre pour l'effet de l'eau sur le partage Ca-Mg

dans le site M2 mais également sur les autres éléments majeurs de la composition chimique des pyroxènes (Al, Cr, Na, Fe) en considérant que cette eau peut venir perturber à la fois la répartition de ces atomes dans les sites M1 et M2. La détermination de paramètres d'excès liés à la température témoigne d'un effet significatif. Le modèle final permet alors de ré-évaluer les conditions P-T d'équilibre des xénolites en intégrant les teneurs en eau calculées à partir des données de spectroscopie IRTF pour les cpx et opx. La totalité des échantillons décrit alors une tendance homogène en parfait accord avec un géotherme continental type.

La fugacité de l'oxygène montre que certains échantillons de Kilbourne Hole, Mont Briançon et Barges sont effectivement des représentants du manteau lherzolitique primitif tel que défini par Glücklich-Herbas (1992) et leurs teneurs en eau élevées indiquent une hydratation plus importante de celui-ci. Au sein d'une même série, les variations de teneurs en OH sont peu liées à la chimie, sinon au travers des conditions de P-T et de la fugacité d'oxygène. Nous avons ainsi pu élaborer des géohygromètres à partir de ces paramètres et les calibrer sur les pyroxènes naturels de Kilbourne Hole, Mont Briançon et Barges. Les résultats fournis par ces géohygromètres montrent effectivement que les teneurs en eau sont principalement contrôlées par l'état d'oxydation du manteau. Le manteau primitif serait alors à la fois plus réducteur et plus hydraté au travers des seuls NAMs.

Les faibles quantités d'eau déterminées pour les pyroxènes des autres xénolites confirment également l'interprétation qui en a été précédemment faite à partir des éléments majeurs, c'est-à-dire qu'ils représenteraient des résidus de fusion légèrement métasomatisés. Des volumes significatifs du manteau auraient ainsi d'abord subi un apport important en eau exogène liée soit à la proximité d'une zone de subduction (SNC), soit à la présence d'un manteau zoné (DSW) ou hétérogène (MTB, KLB). De tels environnements (donc, hors cratons) favorisent des phénomènes interactifs de fusion partielle et de métasomatisme à l'occasion de perturbations du géotherme liés aux phénomènes magmatiques profonds à l'origine du volcanisme basaltique régional. Une simple percolation de fluides provoque alors une fusion précoce très fractionnée du manteau, et donc des pyroxènes. L'hydrogène contenu dans ces derniers est libéré à cette occasion par oxydation ménagée, confirmant les observations de Peslier *et al.* (2002).

Des analyses ^1H - ^{27}Al - ^{29}Si -MAS RMN ont pu aussi être réalisées sous différents champs magnétiques (7.0, 11.4 and 17.6T) sur ces pyroxènes naturels, puisqu'ils contiennent du Fe en

tant qu'élément majeur. Ces nouvelles analyses ont eu pour but de déterminer l'environnement atomique local et la spéciation des OH au sein de la structure des pyroxènes. Un protocole de séparation et d'extraction magnétique utilisé en magnétisme environnemental a été appliqué ici aux pyroxènes afin de supprimer toutes particules ou inclusions ferromagnétiques dans la structure cristallographique. Nous avons pu décrypter les contributions respectives des composantes ferromagnétiques et paramagnétiques sur les spectres RMN et donc comprendre l'effet du fer lorsque la concentration devient significative (> 1 wt.%) en comparant les résultats obtenus sur des échantillons naturels à des résultats obtenus sur des mélanges synthétiques de kaolinite et de magnétite. En ce qui concerne les analyses ^1H - ^{27}Al - ^{29}Si -MAS RMN proprement dites, les résultats obtenus pour ^1H ne sont pas exploitables à cause de la rémanence d'impuretés magnétiques qui introduisent des pseudocontacts, des élargissements et/ou apparitions de nouveaux pics RMN qui compliquent l'interprétation des spectres RMN. Les spectres ^{29}Si et ^{27}Al ne sont par contre que légèrement affectés. De ce fait, il est alors possible de distinguer et de quantifier différentes espèces de Al dans les pyroxènes, lesquelles donnent des ratios $^{\text{IV}}\text{Al}/^{\text{VI}}\text{Al}$ en accord avec les estimations stœchiométriques de Cameron et Papike (1976). Toutefois, en parallèle, les analyses supplémentaires obtenues à partir de la séquence $\{^{27}\text{Al}\}$ - ^1H CPMAS RMN permettant de caractériser la proximité Al-H, révèlent deux importantes signatures H à -2 et 6 ppm confirmant l'existence d'une forte relation entre la solubilité de l'eau et des espèces Al décrite par spectroscopie IRTF.

Perspectives

Perspectives

Cette thèse a contribué à développer de nouveaux outils thermodynamiques grâce à un protocole d'inversion robuste de la solution solide opx-cpx et à la détermination précise des teneurs en eau de NAMs extraits de lherzolites à spinelle et péridotites à grenat. Ce travail soulève toutefois encore plusieurs questions fondamentales pour répondre à l'objectif final dans le cadre duquel s'inscrit ce travail.

Ainsi, bien que nous ayons corrigé l'effet de l'eau sur la solubilité mutuelle de Ca et Mg dans le site M2, l'approche thermodynamique globale devrait être repensée en prenant en compte le rôle de l'eau sur les cations tels que Al et Fe dans les sites cristallographiques et leurs influences respectives sur la solubilité de Ca. Les éventuelles interactions des substitutions impliquant H-Al et H-Cr notamment, sont en effet de multiple nature. La présence d'OH va déséquilibrer la relation de stœchiométrie ${}^{\text{VI}}\text{Al}-\text{Na}+\text{Cr}+2\text{Ti}={}^{\text{IV}}\text{Al}$ suivant la quantité relative associée à ${}^{\text{IV}}\text{Al}$. Cet effet pourrait même remettre en question l'existence du Fe^{3+} jusqu'ici estimé stœchiométriquement nécessaire dans le cas des péridotites à grenat mantelliques profondes. Ce sont donc les teneurs introduites dans les équations pour le calcul direct qui sont affectées. D'autre part, la présence de groupes OH crée des défauts ponctuels susceptibles de modifier localement les environnements structuraux et les propriétés des sites et donc, notamment de faciliter l'accueil de cations surdimensionnés (Na^+ , ${}^{\text{IV}}\text{Al}^{3+}$) par suppression de l'effet des pontages du réseau. C'est alors le modèle thermodynamique lui-même qui est affecté ; la forme générale des équations peut devenir très complexes vu le nombre de paramètres à ajouter, et ainsi limiter la capacité d'inversion d'éventuelles nouvelles données en systèmes NaCMAS-H₂O ou CFMAS-H₂O.

D'autre part, une application des équations finales du système naturel devrait en particulier concerner un ensemble de péridotites à spinelle et/ou grenat de Letseng-la-Terae et Thaba Putsoa, gisements de kimberlites réputés pour le record de profondeur d'origine de certains de leurs xénolites, et d'autres localités représentatives de profondeurs variées, l'abondance de harzburgites à spinelle+/-grenat représentatives du manteau lithosphérique archéen, voire des lherzolites à spinelle granuloblastique spécifiques au contact de ce Moho. Ainsi pourrait être vérifié que l'hypothèse d'équilibre opx-cpx-gt sous-jacente à l'ensemble des modèles thermodynamiques est réellement valable. Le doute émis ici est particulièrement justifié depuis la description de harzburgites subcalciques, c'est-à-dire dont la composition des opx et

des grenats exclut de fait tout équilibre avec les traces de cpx présent ; cette phase serait alors métasomatique et « tardive ». La conséquence serait considérable puisque, depuis le début de la thermobarométrie mantellique (Boyd, 1973), tous les modèles reposent sur le principe de cet équilibre. A ce problème fondamental, s'ajoute celui discuté auparavant au sujet de l'effet des OH, d'autant plus important aux hautes pressions en raison des teneurs quasiment en traces des cations classiquement utilisés en thermobarométrie, tels que ^{IV}Al . Il apparaît alors que l'analyse très détaillée de l'équilibre ol-opx devient critique, alors qu'il avait jusqu'à présent été relégué au second rang pour raisons analytiques (cations Ca, Al, Cr, Na, Ti à l'état de traces) et parce que l'exploitation des réactions d'échange nécessaires impose des constantes d'équilibre de formes plus complexes. Les recherches déjà menées dans cette direction sont en dehors du sujet de cette thèse, mais, d'ores-et-déjà, il est possible de constater une insuffisance des données expérimentales, limitées aux systèmes CMS (Adams et Bishop, 1982) et naturel (Köhler et Brey, 1990), d'autant que la qualité analytique des premières est remise en cause par Köhler et Brey (1990) pour raison de fluorescence et que celles de cet auteur n'incluent pas d'analyses des éléments mineurs autres que Ca.

Enfin, des études supplémentaires RMN sur des minéraux ou sur les mélanges silicatés ferri-fères seraient également d'un grand intérêt pour améliorer notre connaissance de l'effet des éléments para- et ferromagnétiques sur la signature RMN pour différents noyaux. Pour cela, une extraction magnétique sur des olivines, à la fois en quantité et en qualité, est préalablement nécessaire sur des échantillons sélectionnés à partir des résultats du présent travail.

En conclusion, l'approche méthodologique très généralement adoptée pour l'étude des xénolites de péridotites naturelles à des fins de description directe des propriétés physiques du manteau supérieur, apparaît ici très discutable tant pour des problèmes de traitement numérique des données par inversion (complexité des modèles thermodynamiques pour des bases de données limitées), que pour l'effet négligé de constituants chimiques fondamentaux à l'égard des solutions solides d'intérêt (OH des NAMs, par exemple). Cette thèse apporte de nouvelles données sur l'un et l'autre de ces points, permet une modélisation plus fiable et contraint un certain nombre de priorités dans le but d'accéder à des modèles encore plus robustes et précis applicables en confiance à la modélisation rhéologique du manteau supérieur.

Bibliographie

Bibliographie

A

- Adams G. E. et Bishop F. C. (1982). Experimental investigation of Ca-Mg exchange between olivine, orthopyroxene, and clinopyroxene: potential for geobarometry. *Earth and Planetary Science Letters* 57(1): 241-250.
- Adams G. E. et Bishop F. C. (1986). The olivine-clinopyroxene geobarometer: experimental results in the CaO-FeO-MgO-SiO₂ system. *Contributions to mineralogy and petrology* 94(2): 230-237.
- Aines R. D. et Rossman G. R. (1984). Water in minerals? a peak in the infrared. *Journal of geophysical research* 89(B6): 4059-4071.
- Akella J. (1976). Garnet-pyroxene equilibria in the system CaSiO₃-MgSiO₃-Al₂O₃ and in a natural mineral mixture. *American Mineralogist* 61: 589-598.
- Akella J. et Boyd F. R. (1973). Partitioning of Ti and Al between coexisting silicates, oxides, and liquids. *Proceedings of the Lunar Science Conference* 4: 1049-1059.
- Allègre C. J. et Turcotte D. L. (1986). Implications of a two-component marble-cake mantle. *nature* 323: 123-127.
- Andrut M., Wildner M., Ingrin J. et Beran A. (2007). Mechanisms of OH defect incorporation in naturally occurring, hydrothermally formed diopside and jadeite. *Physics and Chemistry of Minerals* 34: 543-549.
- Anthony E. Y., Hoffer J. M., Waggoner W. K. et Chen W. (1992). Compositional diversity in late Cenozoic mafic lavas in the Rio Grande rift and Basin and Range province, southern New Mexico. *Geological Society of America Bulletin* 104: 973-979.
- Armstrong J. T. (1988). Quantitative analysis of silicate and oxide minerals: comparison of Monte Carlo, ZAF and phi-rho-z procedures. In: Newbury DE (ed) *Microbeam analysis, 1988*. San Francisco Press, San Francisco: 238-246.
- Armstrong J. T. (1991). Quantitative Elemental Analysis of Individual Microparticles With Electron Beam Instruments In: Heinrich, K.F.J., Newbury, D.E. (Eds.), *Electron Probe Quantification*. Plenum, New York,; 261-315.
- Arndt N. T., Ginibre C., Chauvel C., Albarède F., Cheadle M., Herzberg C., Jenner G. et Lahaye Y. (1998). Were Komatiites wet ? *Geology* 26: 739-742.

- Asimow P. D., Stein L. C., Mosenfelder J. L. et Rossman G. R. (2006). Quantitative polarized infrared analysis of trace OH in populations of randomly oriented mineral grains. *American Mineralogist* 91: 278-284.
- Atlas L. (1952). The polymorphism of $MgSiO_3$ and solid-state equilibria in the system $MgSiO_3$ - $CaMgSi_2O_6$. *The journal of Geology* 60(2): 125-147.
- Aubaud C., Bureau H., Raepsaet C., Khodja H., Withers A. C., Hirschmann M. M. et Bell D. R. (2009). Calibration of the infrared molar absorption coefficients for H in olivine, clinopyroxene and rhyolitic glass by elastic recoil detection analysis *Chemical Geology* 262(1-2): 78-86.
- Aubaud C., Hauri E. et Hirschmann M. M. (2004). Water partition coefficients between nominally anhydrous minerals and basaltic melts. *Journal of geophysical research* 31(L20611).
- Aubaud C., Withers A. C., Hirschmann M. M., Guan Y., Leshin L. A., Mackwell S. J. et Bell D. R. (2007). Intercalibration of FTIR and SIMS for hydrogen measurements in glasses and nominally anhydrous minerals. *American Mineralogist* 92: 811-828.
- Avé Lallemant H. G., Mercier J. C. C., Carter N. L. et Ross J. V. (1980). Rheology of the upper mantle: inferences from peridotite xenoliths. *Tectonophysics* 70: 85-113.

B

- Bai Q. et Kohlstedt D. L. (1992). Substantial hydrogen solubility in olivine and implications for water storage in the mantle. *Nature* 357: 672-674.
- Bai Q. et Kohlstedt D. L. (1993). Effects of chemical environment on the solubility and incorporation mechanism for hydrogen in olivine. *Physics and Chemistry of Minerals* 19: 460-471.
- Bakhmutov V. I. (2008). The ^{29}Si T1 and T2 NMR relaxation in porous paramagnetic material SiO_2 - MnO - Al_2O_3 . *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 34: 197-201.
- Bakhmutov V. I. (2009). On Hahn-echo measurements of short ^{29}Si T2 times in some silica-based materials. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 36: 164-166.
- Bakhmutov V. I., Shpeizer B. G., Prosvirin A. V., Dunbar K. R. et Clearfield A. (2009). On ^{29}Si NMR relaxation as a structural criterion for studying paramagnetic supermicroporous silica-based materials: Silica-based materials incorporating Mn^{2+} ions into the silica matrix of SiO_2 - Al_2O_3 - MnO . *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 36: 129-136.
- Ballhaus C., Ferry R. F. et Green D. H. (1991). High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle *Contributions to mineralogy and petrology* 107(1): 27-40.

- Barth T. F. W. (1951). Sub-solidus diagram of pyroxenes from common mafic magmas. *Norsk Geologisk Tidsskrift*.
- Bartholomé P. (1961). Co-existing pyroxenes in igneous and metamorphic rocks. *Geological Magazine* 98(4): 346-348.
- Bégaudeau K., Morizet Y. et Mercier J. C. C. (2010). Water contents and OH speciation in pyroxenes. paper presented at : American Geophysical Union, Fall Meeting 2010, Presentation Orale, San Francisco, abstract #V23E-04.
- Bégaudeau K., Morizet Y., Paris M., Florian P., Lévêque F. et Mercier J. C. C. (2009). Quantitative analyses of hydroxyls ions environment in pyroxenes from Kilbourne Hole peridotites (New Mexico): An FTIR and NMR study. paper presented at : American Geophysical Union, Fall Meeting 2009, Poster, San Francisco, abstract #MR43A-1868.
- Bell D. R., Ihinger P. D. et Rossman G. R. (1995). Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxenes. *American Mineralogist* 80: 465-474.
- Bell D. R. et Rossman G. R. (1992). Water in Earth's mantle: the role of Nominally Anhydrous Minerals. *Science* 255(5050): 1391-1397.
- Bell D. R., Rossman G. R., Maldener J., Endisch D. et Rauch M. (2003). Hydroxide in olivine: A quantitative determination of the absolute amount and calibration of the IR spectrum. *Journal of geophysical research* 108: 2105.
- Bell D. R., Rossman G. R. et Moore R. O. (2004). Abundance and Partitioning of OH in a High-pressure Magmatic System: Megacrysts from the Monastery Kimberlite, South Africa. *Journal of Petrology* 45(8): 1539-1564.
- Ben Jamaa N. (1988). Etude thématique structurale et pétrochimique de péridotites résiduelles. Exemples de White Hill et Table Mountain (Terre Neuve: orogène calédonien) et de Cabo-Ortégal et de Bohème (Galice, Espagne et Tchecoslovaquie): chaîne varisque d'Europe occidentale, Ph.D. Thesis, Université de Paris7, Institut Physique du Globe de Paris.
- Benharrats N., Belbachir M., Legrand A. P. et D'Espinose de la Caillerie J. B. (2003). ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR study of the zeolitization of kaolin by alkali leaching. *Clay Minerals* 38: 49-61.
- Benoit V. (1987). Etat d'équilibre de péridotites du manteau supérieur: Application du plateau du Colorado, Ph.D. Thesis, Université Paris 7, Institut Physique du Globe de Paris.
- Beran A. (1999). Contribution of IR spectroscopy to the problem of water in the Earth's mantle. In: Wrigt K, Catlow R (eds) *Microscopic properties and processes in minerals*. Kluwer, Holland: 523-538.
- Beran A., Voll D. et Schneider H. (2004). IR spectroscopy as a tool for the characterization of ceramic precursor phases. *EMU Notes in Mineralogy* 6(Chap.5): 189-226.

- Berger E. T. (1978). Origine cumulative des enclaves de péridotites à structure poecilitique et tabulaire à gros grains, comparaison avec les tectonites: conséquences sur l'interprétation de la structure du manteau supérieur, ses relations avec la croûte inférieure et l'origine des basaltes alcalins. *Bulletin de Mineralogie* 101: 506-514.
- Berger E. T. (1981). Enclaves ultramafiques, megacrists et leurs basaltes-hotes en contexte oceanique (Pacifique Sud) et continental (Massif Central Français), Ph.D. Thesis, University of Paris-Sud (Orsay).
- Bergman S. C. (1982). Petrogenetic aspects of the alkali basaltic lavas and included megacrysts and nodules from the Lunar Crater Volcanic Field, Nevada, USA. Ph.D. Thesis, Princeton University.
- Bertini I., Luchinat C. et Parigi G. (2002). Magnetic susceptibility in paramagnetic NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 40: 249-273.
- Bertrand P. (1986). Thermobarométrie minéralogique des systèmes chimiques naturelles., Ph.D. Thesis, Université Paris 7, Institut Physique du Globe de Paris.
- Bertrand P. et Mercier J. C. C. (1985). The mutual solubility of coexisting ortho- and clinopyroxene: toward an absolute geothermometer for the natural system? *Earth and Planetary Science Letters* 76(1-2): 109-122.
- Bertrand P., Sotin C., Mercier J. C. C. et Takahashi E. (1986). From the simplest chemical system to the natural one: garnet peridotite barometry. *Contributions to mineralogy and petrology* 93(2): 168-178.
- Bingham E. C. (1929). geology. II. The nature of plastic flow and its relation to fluid flow. *Journal of Chemical Education* 6(8): 1206.
- Bizimis M., Lassiter J. C., Salters V. J. M., Sen G. et Griselein M. (2004a). Extreme Hf-Os isotope compositions in Hawaiian peridotite xenoliths: Evidence for an ancient recycled lithosphere (abstract V51B-0550). *EOS*: F1919.
- Bizimis M., Sen G. et Salters V. J. M. (2004b). Hf-Nd isotope decoupling in the oceanic lithosphere: Constraints from spinel peridotites from Oahu, Hawaii. *Earth and Planetary Science Letters* 217: 43-58.
- Bizimis M., Sen G., Salters V. J. M., Lassiter J. C. et Keshav S. (2005a). Recycled oceanic mantle lithosphere in Hawaii: the samples and the models. *Transactions of the American Geophysical Union, Spring Meeting Supplement* 86(18): V42A-04.
- Bizimis M., Sen G., Salters V. J. M., Lassiter J. C. et Keshav S. (2005b). The heterogeneous Hawaiian lithosphere: new isotope data from Kauai and Oahu peridotites. *Transactions of the American Geophysical Union, Fall Meeting Supplement* 86(52): V51A-1467.

- Blanchard M. et Ingrin J. (2004). Hydrogen diffusion in Dora Maira pyrope. *Physics and Chemistry of Minerals* 31: 593-605.
- Bloomer A. G. et Nixon P. H. (1973). The geology of Letseng-La-Terae kimberlite pipes. Lesotho National Development Cooperation, Masern, Lesotho: 20-32.
- Bock G. (1991). Long-period S to P converted waves and the onset of partial melting beneath Oahu, Hawaii *Geophysical Research Letters* 18(5): 869-872.
- Bolfan-Casanova N. (2005). Water in the Earth's mantle. *Mineralogical Magazine* 69(3): 229-257.
- Bonadiman C., Hao Y., Coltorti M., Dallai L., Faccini B., Huang Y. et Xia Q. K. (2009). Water contents of pyroxenes in intraplate lithospheric mantle. *European Journal of Mineralogy* 21: 637-647.
- Bouchard M. (2001). Evaluation des Capacités de la Microscopie Raman dans la Caractérisation Minéralogique et physicochimique de Matériaux Archéologiques : Métaux, Vitraux & Pigments., Muséum National d'Histoire Naturelle : USM201 – INSU – Ph.D. Thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Boyd F. R. (1969). Electron-probe study of diopside inclusions from kimberlites. *American Journal of Science* 267(A): 50-69.
- Boyd F. R. (1970). Garnet peridotite and the system $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Mineral. Soc. Am. Spec. Papers* 3: 63-75.
- Boyd F. R. (1973). A pyroxene geotherm. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37: 2533-2546.
- Boyd F. R. et Finger L. W. (1975). Homogeneity of minerals in mantle rocks from Lesotho *Carnegie Institution of Washington Year Book* 74: 519-525.
- Boyd F. R. et Nixon P. H. (1972). Ultramafic nodules from Thaba Putsoa kimberlite pipe. *Carnegie Institution of Washington Year Book* 71: 373-382.
- Boyd F. R. et Schairer J. F. (1964). The system $\text{MgSiO}_3\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6$. *Journal of Petrology* 5: 275-309.
- Brearley M. et Scaree C. M. (1986). Dissolution Rates of Upper Mantle Minerals in an Alkali Basalt Melt at High Pressure: An Experimental Study and Implications for Ultramafic Xenolith Survival *Journal of Petrology* 27(5): 1157-1182.
- Brey G., Bulatov V. K., Gurnis A. V. et Lahaye Y. (2008). Experimental melting of carbonated peridotite at 6-10 GPa. *Journal of Petrology* 49(4): 797-821.
- Brey G. et Huth J. (1984). The enstatite-diopside solvus to 60 kbar. *Developments in Petrology* 11(B): 257-264.

- Brey G. et Kohler T. (1990). Geothermobarometry in Four-phase Lherzolites II. New Thermobarometers, and Practical Assessment of Existing Thermobarometers. *Journal of Petrology* 31(6): 1353-1378.
- Bromiley G. D. et Keppler H. (2004). An experimental investigation of hydroxyl solubility in jadeite and Na-rich clinopyroxenes. *Contributions to mineralogy and petrology* 147: 189-200.
- Brousse R. et Lefèvre C. (1990). Le volcanisme en France et en Europe limitrophe.
- Bruno E., Carbonin S. et Molin G. (1982). Crystal structures of calcium-rich clinopyroxenes on the $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ join. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 29(4): 223-240.
- Burg J. P., Bodinier J. L., Gerya T., Bedini R. M., Boudier F., Dautria J. M., Prikhodko V., Efimov A., Pupier E. et Balanec J. L. (2008). Translithospheric Mantle Diapirism: Geological Evidence and Numerical Modelling of the Kondyor Zoned Ultramafic Complex (Russian Far-East). *Journal of Petrology* 50(2): 289-321.
- Bussod G. Y. A. (1981). Thermal and kinematic history of mantle xenoliths from Kilbourne Hole, New Mexico. Seattle, WA, University of Washington.
- Bussod G. Y. A. (1983). Thermal and Kinematic History of Mantle Xenoliths from Kilbourne Hole, New Mexico. Los Alamos National Laboratory.
- Buzatu A. et Buzgar N. (2010). The RAMAN Study of Single-Chain Silicates. *Geologie* 1(LVI).
- Bystricky M. et Mackwell S. J. (2001). Creep of dry clinopyroxene aggregates. *Journal of geophysical research* 106(B7): 13443-13454.

C

- Cameron K. L. et McMillan N. J. (2004). Mafic Proterozoic basement beneath the Kilbourne Hole xenolith locality, southwestern New Mexico. *Geol Soc Am, Abstr Progr* 26: 7.
- Cameron K. L. et Papike J. J. (1980). Crystal chemistry of silicate pyroxenes. In: *Pyroxenes. Review in mineralogy* (Prewitt C.T., Ed.) Mineral. Soc. Am., Washington, DC 7: 5-92.
- Cameron M. et Papike J. J. (1981). Structural and chemical variations in pyroxenes. *American Mineralogist* 66(1-2): 1-50.
- Carlier D., Ménétrier M., Grey C. P., Delmas C. et Ceder G. (2003). Understanding the NMR shifts in paramagnetic transition metal oxides using density functional theory calculations. *Physical Review* B67(174103): 1-14.
- Carlson W. D. (1988). Subsolidus phase equilibria on the forsterite-saturated join $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ at atmospheric pressure. *American Mineralogist* 73: 232-241.

- Carlson W. D. et Lindsley D. H. (1988). Thermochemistry of pyroxenes on the join $Mg_2Si_2O_6$ - $CaMgSi_2O_6$. *American Mineralogist* 73: 242-252.
- Carpenter-Woods S. et Mackwell S. J. (1999). Hydrogen diffusion in enstatite. Bayrisches Forschungsinstitut für experimentelle Geochemie und Geophysik, annual report 70.
- Carpenter-Woods S., Mackwell S. J. et Dyar D. (2000). Hydrogen in diopside: diffusion profiles. *American Mineralogist* 85: 480-487.
- Carswell D. A. et Gibb F. G. (1987a). Evaluation of mineral thermometers and barometers applicable to garnet lherzolite assemblages. *Contributions to mineralogy and petrology* 95: 499-511.
- Carswell D. A. et Gibb F. G. (1987b). Garnet lherzolite xenoliths in the kimberlites of northern Lesotho; revised P-T equilibration conditions and upper mantle paleogeotherm. *Contributions to mineralogy and petrology* 97: 473-487.
- Cazenave A. (1999). les variations actuelles du niveau moyen de la mer. *C.R. Acad. Sci., Earth and Planetary Science Letters* 329: 457-469.
- Chopelas A. (1999). Estimates of mantle relevant Clapeyron slopes in the $MgSiO_3$ system from high-pressure spectroscopic data. *American Mineralogist* 84: 233-244.
- Chopra P. N. et Paterson M. S. (1984). The role of water in the deformation of dunite. *Journal of geophysical research* 89: 7861-7876.
- Clague D. A. et Frey F. A. (1982). Petrology and Trace Element Geochemistry of the Honolulu Volcanics, Oahu: Implications for the Oceanic Mantle below Hawaii. *Journal of Petrology* 23(3): 447-504.
- Coisy P. et Nicolas A. (1978). Regional structure and geodynamics of the upper mantle beneath the Massif Central. *Nature* 274: 429-432.
- Coussaert N. (2005). Evaluation du degré d'équilibre dans les péridotites mantéliques du Lesotho.

D

- Dalibart M. et Servant L. (2000). Spectroscopie dans l'infrarouge Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation 4: 2845.2841-2845.2826.
- David B. T. C. et Boyd F. R. (1966). The join $Mg_2Si_2O_6$ - $CaMgSi_2O_6$ at 30 kilbars pressure and its application to pyroxenes from kimberlites. *Journal of geophysical research* 71: 3567-3576.
- Davidson L. R. (1968). Variation in ferrous iron-magnesium distribution coefficients of metamorphic pyroxenes from Quairading, Western Australia *Contributions to mineralogy and petrology* 19(3): 239-259.

- Deer W. A., Howie R. A. et Zussman J. (1992). *An Introduction to the Rock-forming Minerals*. second ed. Longman Scientific & Technical, New York: 696pp.
- Dele-Dubois M. L., Dhamelincourt P. et Schulbnel H. J. (1980). Etude par spectroscopie Raman d'inclusions dans les diamants, saphirs et émeraudes/2. *Revue de Gemmologie A.F.G.* 64: 11-14.
- Demouchy S. (2004). *Water in the Earth's interior: Thermodynamics and kinetics of hydrogen incorporation in olivine and wadsleyite*, Bayerisches Geoinstitut, Ph.D Thesis, Universitat Bayreuth: pp 165.
- Demouchy S., Jacobsen S. D., Gaillard F. et Stern C. R. (2006). Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in mantle olivine. *Geology* 34(6): 429-432.
- Demouchy S. et Mackwell S. J. (2006). Mechanisms of hydrogen incorporation and diffusion in iron-bearing olivine. *Physics and Chemistry of Minerals* 33(5): 347-355.
- Dick H. J. B. et Bullen T. (1984). Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas *Contributions to mineralogy and petrology* 86(1): 54-76.
- Dimanov A. et Dresen G. (2005). Rheology of synthetic anorthite-diopside aggregates: Implications for ductile shear zones. *Journal of geophysical research* 110(B07203): 24.
- Dixon J. E., Leist L., Langmuir C. et Schillong J. G. (2002). Recycled dehydrated lithosphere observed in plume-influenced midocean- ridge basalt. *Nature* 420: 385-389.
- Dixon J. R. et Presnall D. C. (1977). Geothermometry and geobarometry of synthetic spinel lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. 2nd International Kimberlite Conference Extended Abstract: 85-87.
- Douglas B. C. (1995). Global sea level change: Determination and interpretation *Reviews of Geophysics* 33: 1425-1432.
- Douglas B. C. et Peltier W. R. (2002). The puzzle of global sea level rise. *Phys. Today* 55: 35-40.
- Downes H. (1987). Relationship between geochemistry and textural type in spinel lherzolites, Massif Central and Languedoc, France. In: Nixon, P. H. (ed.) *Mantle Xenoliths*. New York: John Wiley: 125-133.
- Drury M. R. (1991). Hydration-induced climb dissociation of dislocations in naturally deformed mantle olivine *Physics and Chemistry of Minerals* 18(2): 106-116.
- Dubuisson G. (1988). Etude d'un segment d'orogène ancien et de ses marqueurs ophiolitiques: Approche tectonique, géophysique et pétrologique. *Le limousin (Ouest du Massif Central*

Français) dans la chaîne varisque d'Europe occidentale, Ph.D Thesis, Université de Paris 7, Institut Physique du Globe Paris.

Duda A. et Schmincke H. U. (1978). Quaternary basanites, melilite nephelites and tephites from the Laacher See area (Germany). *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen* 132: 1-33.

Duncan A. R. et Marsh J. S. (2006). The Karoo Igneous Province. Johannesburg / Council for Geoscience, Pretoria.

Dupree R., Holland D., McMillan P. W. et Pettifer R. F. (1984). The structure of soda-silica glasses: A MAS NMR study. *Journal of Non-Crystalline Solids* 68: 399-410.

E

Einarsson T. et Albertsson K. J. (1988). Glaciation of Iceland. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* B318: 227-234.

Etchepare J. (1971). Study by Raman spectroscopy of crystalline and glassy diopside. In: Douglas, R. W., Ellis, B. (Eds.), *Amorphous materials*. Wiley Interscience, London: 337-346.

F

Fabriès J. (1979). Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes *Contributions to mineralogy and petrology* 69(4): 329-336.

Farmer V. C. (1974). The layer silicates. In: *Infrared Spectra of Minerals*. V. C. Farmer, ed. London: Mineralogical Society 15: 331-363.

Fechtelkord M. (2004). Solid state NMR spectroscopy as supporting method in Rietveld structure refinements of rock-forming minerals: New developments and examples. . In: *Spectroscopic methods in mineralogy*. EMU notes in mineralogy (Beran A. and Libowitzky E., Eds) European Mineralogical Union, Budapest 6: 421-463.

Fechtelkord M., Stief F. et Buhl J. C. (2001). Sodium cation dynamics in nitrate cancrinite: A low- and high-temperature ^{23}Na and ^1H MAS NMR study and high-temperature Rietveld powder diffraction refinement. *American Mineralogist* 86: 165-175.

Féménias O., Coussaert N., Berger J., Mercier J. C. C. et Demaiffe D. (2004). Metasomatism and melting history of a Variscan lithospheric mantle domain: evidence from the Puy Beaunit xenoliths (French Massif Central). *Contributions to mineralogy and petrology* 148: 13-28.

Finnerty A. A. et Boyd F. R. (1978). Pressure-dependent solubility of calcium in forsterite coexisting with diopside and enstatite. *Carnegie Institution of Washington Year Book* 77: 713-717.

Finnerty A. A. et Boyd F. R. (1984). Evaluation of thermobarometers for garnet peridotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48(1): 15-27.

- Finnerty A. A. et Boyd F. R. (1987). Thermobarometry for garnet peridotites: Basis for the determination of thermal and compositional structure of the upper mantle. Dans *Mantle Xenoliths*, edited by P.H Nixon, John Wiley, New York(381-402).
- Fiske P. S. et Stebbins J. F. (1994). The structural role of Mg in silicate liquids: A high-temperature ^{25}Mg , ^{23}Na , and ^{29}Si NMR study. *American Mineralogist* 79: 848-861.
- Fitzgerald J. J., Dec S. F. et Hamza A. I. (1989). Observation of five-coordinated Al in pyrophyllite dehydroxylate by solid-state ^{27}Al NMR spectroscopy at 14T. *American Mineralogist* 74: 1405-1408.
- Flemming R. L. et Luth R. W. (2002). ^{29}Si MAS NMR study of diopside-Ca-Tschermak clinopyroxenes: Detecting both tetrahedral and octahedral Al substitution. *American Mineralogist* 87: 25-36.
- Florian P., Sadiki N., Massiot D. et Coutures J. P. (2007). ^{27}Al NMR study of the structure of lanthanum- and yttrium-based aluminosilicate glasses and melts. *Journal of Physical Chemistry B* 111: 9747-9757.
- Forbes J., Husted C. et Oldfield E. (1988). High-field, high-resolution proton "magic-angle" sample-spinning nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of gel and liquid crystalline lipid bilayers and the effects of cholesterol. *Journal of the American Chemical Society* 110(4): 1059-1065.
- Frechen J. (1948). Die Genese der Olivinausscheidungen vom Drieser Weiher (Eifel) und Finkenberg (Siebengebirge). *Mineralogie, Geologie, Palaontologie* 79(A): 317-406.
- French E. C. et McMillan N. J. (1996). A lithologic study of xenoliths from the Kilbourne Hole maar, southern New Mexico. *New Mexico Geological Society Annual Meeting Proceedings Volume*, Socorro, New Mexico.
- Frey F. A. et Prinz M. (1978). Ultramafic inclusions from San Carlos, Arizona: Petrologic and geochemical data bearing on their petrogenesis *Earth and Planetary Science Letters* 38(1): 129-176.
- Fuchs K., von Gehlen K., Malzer H., Murawski H. et Semmel A. (1983). Plateau uplift, the Rhenish Shield - a case history, Springer, Heidelberg.
- Fujii T. (1977). Pyroxene equilibria in spinel lherzolite. *Carnegie Institution of Washington Year Book* 76: 569-572.

G

- Gaetani G. A. et Grove T. L. (1998). The influence of water on melting of mantle peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 131(4): 323-346.

- Gaillard F. et Scaillet B. (2009). The sulfur content of volcanic gases on Mars. *Earth and Planetary Science Letters* 279: 34-43.
- Ganguly J. et Ghose S. (1979). Aluminous orthopyroxene: Order-disorder, thermodynamic properties, and petrologic implications. *Contributions to mineralogy and petrology* 69(4): 375-385.
- Gasparik T. (1984). Two-pyroxene thermobarometry with new experimental data in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Contributions to mineralogy and petrology* 87(1): 87-97.
- Gasparik T. (1990). Phase Relations in the Transition Zone. *Journal of geophysical research* 95(10): 751-769.
- Gatta G. D., Boffa Ballaran T. et Iezzi G. (2005). High-pressure X-ray and Raman study of a ferrian magnesian spodumene. *Physics and Chemistry of Minerals and Rocks* 32: 132-139.
- Gavrilenko P. et Keppler H. (2007). Water solubility in clinopyroxene. *Goldschmidt Conference Abstracts 2007*: A312.
- Geiger C. A., Merwin L. et Sebald A. (1992). Structural investigation of pyrope garnet using temperature-dependent FTIR and ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy. *American Mineralogist* 77(7-8): 713-717.
- Ghose S., Choudhury N., Chaplot S. L., Pal Chowhury C. et Sharma S. K. (1994). Lattice dynamics and Raman spectroscopy of protoenstatite Mg₂Si₂O₆. *Physics of Chemistry and Minerals* 20: 469-477.
- Ginibre C., Kronz A. et Worner G. (2002). High-resolution quantitative imaging of plagioclase composition using accumulated backscattered electron images: new constraints on oscillatory zoning *Contributions to mineralogy and petrology* 142(4): 436-448.
- Glock K., Hirsch O., Rehak P., Thomas B. et Jager C. (1998). Novel opportunities for studying the short and medium range order of glasses by MAS NMR, ²⁹Si double quantum NMR and IR spectroscopies. *Journal of Non-Crystalline Solids* 232-234: 113-118.
- Glücklich-Herbas M. (1992). Caractérisation pétrochimique du manteau Lherzolitique sous-continentale par l'étude de gisements d'enclaves dans les basaltes alcalins, Ph.D Thesis, Université de Paris7.
- Goer D. H., Camus G., Biovin P., Gourgaud A. et Kieffer G. (1991). *Volcanologie de la Chaîne des Puys (Massif Central français)—Carte au 25000*. 3rd edn. Parc Naturel Régional des Volcans d'Auvergne (explanatory notes): 127.
- Goto A. et Yokoyama K. (1987). Lherzolite inclusions in olivine nephelinite tuff from Salt Lake Crater, Hawaii. *Lithos* 21: 67-80.

- Gouriou T., Pouvreau N. et Woppelmann G. (2008). Mesures du niveau de la mer en France : un patrimoine historique à fort potentiel scientifique. L'exemple du littoral charentais. *Géologues* 158: 83-89.
- Granet M., Wilson M. et Achauer U. (1995). Imaging a mantle plume beneath the French Massif Central Earth and Planetary Science Letters 136(3-4): 281-296.
- Grant K., Ingrin J., Lorand J. P. et Dumas P. (2007). Water partitioning between mantle minerals from peridotite xenoliths. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 154: 15-34.
- Green D. H. (1973a). Conditions of melting of basanite magma from garnet peridotite. *Earth and Planetary Science Letters* 17: 456-465.
- Green D. H. (1973b). Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions. *Earth and Planetary Science Letters* 19: 37-45.
- Green E. J. (1970). Predictive thermodynamic models for minerals systems. I. Quasi-chemical analysis of the halite-sylvite subsolidus. *American Mineralogist* 55: 1692-1713.
- Grey C. P., Dobson C. M., Cheetham A. K. et Jakeman R. J. B. (1989). Studies of rare-earth stannates by trin-119 MAS NMR. The use of paramagnetic shift probes in the solid state. *Journal of the american chemical society* 111(2): 505-511.
- Grey C. P., Smith M. E., Cheetham A. K., Dobson C. M. et Dupree R. (1990). Yttrium-89 magic angle spinning NMR study of rare-earth pyrochlores: paramagnetic shifts in the solid state. *Journal of the american chemical society* 112(12): 4670-4675.
- Grover J. E. (1982). Thermodynamics of pyroxenes. Dans: Prewitt CT (Ed.) : *Pyroxenes*. *Rev Mineral* 7: 341-376.
- Gudfinnsson G. H. et Presnall D. C. (2000). Melting Behaviour of Model Lherzolite in the System CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-FeO at 0.7-2.8GPa. *Journal of Petrology* 41(8): 1241-1269.

H

- Hager B. (1984). Subducted Slabs and the Geoid: Constraints on Mantle Rheology and Flow. *Journal of geophysical research* 89(B7): 6003-6015.
- Hahn E. L. (1950). Spin Echoes. *Physical Review Online Archive* 80(4): 580-594.
- Hamblock J. M., Andronicos C. L., Miller K. C., Barnes C. G., Ren M.-H., Averill M. G. et Anthony E. Y. (2007). A composite geologic and seismic profile beneath the southern Rio Grande rift, New Mexico, based on xenolith mineralogy, temperature, and pressure. *Tectonophysics* 442(1-4): 14-48.

- Harazano T., Adachi R., Kijima N. et Watanabe T. (1999). ^{89}Y MAS NMR in red phosphor, Eu-doped $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$. Assignment of peaks shifted by paramagnetic Eu^{3+} , spin lattice relaxation time, and Eu distribution. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 72: 2655-2664.
- Harazano T., Yokota E., Uchida H. et Watanabe T. (1998). ^{89}Y -static and -MAS NMR, and ^{27}Al -MAS NMR in green phosphor, Tb-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and luminous characteristics. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 71: 2797-2805.
- Harvey J., Gannoun A., Burton K. W., Schiano P., Rogers N. W. et Alard O. (2010). Unravelling the effects of melt depletion and secondary infiltration on mantle Re–Os isotopes beneath the French Massif Central. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 293-320.
- Haskell N. A. (1937). The viscosity of the asthenosphere. *American Journal of Science* 33: 22.
- Hawley J. W. et Kottlowki F. E. (1969a). The Sante Fe group in the south-central New Mexico border region., *Border Stratigraphy Symposium*. N.M State Bur. of Mines and Min. Ressources Circular: 52-67.
- Henry D. J. et Medaris L. G. (1976). Application of pyroxene and olivine-spinel geothermometers to the alpine peridotites in southwestern Oregon. *Soc. Am. Abstr. with Program* 8: 913-914.
- Hercule S. et Ingrin J. (1999). Hydrogen in diopside: Diffusion, kinetics of extraction-incorporation, and solubility. *American Mineralogist* 84: 1577-1587.
- Hirn A. (1980). Le cadre structural profond d'après les profils sismiques, évolution structurale de la France. 26^o Congrès Géologique International, Coll C-7, Mém. Bur. Rech. Géol. Min.
- Hirose K. et Kawamoto T. (1995). Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: The effect of H_2O on the genesis of basaltic magmas Earth and Planetary Science Letters 133(3-4): 463-473.
- Hirschmann M. M. (2006). Water, Melting, and the Deep Earth H_2O Cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 34: 629-653.
- Hirth G., Evans R. L. et Chave A. D. (2000). Comparison of continental and oceanic mantle electrical conductivity : Is the Archean lithosphere dry? *Geochemistry Geophysics Geosystems*. 1.
- Hirth G. et Kohlstedt D. L. (1996). Water in the oceanic upper mantle: implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters* 144(1-2): 93-108.
- Hirth G. et Kohlstedt D. L. (2003). Rheology of the Upper Mantle and the Mantle Wedge: A view from the Experimentalists. In: *the Subduction Factory, Geophys. Monogr.* 138: 83-105.
- Hoffer J. M. (1976). The Potrillo basalt field, southcentral New Mexico. New Mexico, In: *New Mexico Geol. Soc. Spec. Publ.*

Hofmeister A. M. (2004). Enhancement of radiative transfer in the upper mantle by OH⁻ in minerals. *Physics of The Earth and Planetary Interiors* 146(3-4): 483-495.

Holland T. J. B., Navrotsky A. et Newton R. C. (1979). Thermodynamic parameters of CaMgSi₂O₆-Mg₂Si₂O₆ pyroxenes based on regular solution and cooperative disordering models *Contributions to mineralogy and petrology* 69(4): 337-344.

Howells S. et O'Hara M. J. (1975). Palaeogeotherms and the diopside-enstatite solvus. *Nature* 254: 406-408.

Huang E., Chen C. H., Huang T., Lin E. H. et Xu J. A. (2000). Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes. *American Mineralogist* 85(473-479).

I

Ihinger P. D. et Bell D. R. (1991). The isotopic composition of hydrogen in nominally anhydrous mantle minerals. *EOS Trans Am Geoph Union* 72: 537.

Ingrin J., Hercule S. et Charton T. (1995). Hydrogen diffusion in diopside: results of dehydration experiments. *Journal of geophysical research* 95: 15489-15499.

Ingrin J. et Skogby H. (2000). Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals. *European Journal of Mineralogy* 12(3): 543-570.

Irving A. J. (1980). Petrology and geochemistry of composite ultramafic xenoliths in alkalic basalts and implications for magmatic processes within the mantle. *American Journal of Science* 280(A): 389-426.

J

Jackson E. D. et Wright T. L. (1970). Xenoliths in the Honolulu Volcanic Series, Hawaii. *Journal of Petrology* 11(2): 405-433.

Jacobsen S. D. (2006). Effect of Water on the Equation of State of Nominally Anhydrous Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 62: 321-342.

Jacobsen S. D. et Smyth J. R. (2006). Effect of water on the sound velocities of ringwoodite in the transition zone. In: *Earth's Deep Water Cycle*. Jacobsen SD, van der Lee S (eds) Am Geophys Union Monogr Ser (in press).

James D. E., Padovani E. R. et Hart S. R. (1980). Preliminary results on the oxygen isotopic composition of the lower crust, Kilbourne Hole Maar, New Mexico. *Geophysical Research Letters* 7(5): 321-324.

- Jamtveit B., Brooker R. A., Brooks K., Larsen L. M. et Pedersen T. (2001). The water content of olivines from the North Atlantic Volcanic Province. *Earth and Planetary Science Letters* 186(3-4): 401-415.
- Jaques A. L. et Green D. H. (1980). Anhydrous melting of peridotite at 0–15 Kb pressure and the genesis of tholeiitic basalts *Contributions to mineralogy and petrology* 73(3): 287-310.
- Javoy M., Kaminski E., Guyot F., Andraut D., Sanloup C., Moreira M., Labrosse S., Jambon A., Agrinier P., Davaille A. et Jaupart C. (2010). The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters* 293: 259-268.
- Jenner G. et Green D. H. (1983). Equilibria in the Mg-rich part of the pyroxene quadrilateral. *Mineralogical Magazine* 47: 153-160.
- Johnson E. A. (2003). Hydrogen in nominally anhydrous crustal minerals. Ph.D Thesis, California Institute of Technology (Pasadena): pp. 305.
- Johnson E. A. (2006). Water in Nominally Anhydrous Crustal Minerals: Speciation, Concentration, and Geologic Significance *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 62(1): 117-154.
- Johnson E. A. et Rossman G. R. (2003). The concentration and speciation of hydrogen in feldspars using FTIR and ¹H MAS NMR spectroscopy. *American Mineralogist* 88: 901-911.
- Jung H. et Karato S. (2001). Water-induced fabric transitions in olivine. *Science* 293: 1460-1463.

K

- Kadik A., Pineau F., Litvin Y., Jendrzewski N., Martinez I. et Javoy M. (2004). Formation of Carbon and Hydrogen species in magmas at low oxygen fugacity. *Journal of Petrology* 45: 1297-1310.
- Karason H. et van der Hilst R. D. (2000). Constraints on mantle convection from seismic tomography. In: *History and Dynamics of Plate Motion, Geophys. Monogr. Ser.* edited by M.A Richards, R.Gordon, and R.D van der Hilst; AGU, Washington 121: 277-288.
- Karato S. (1984). Grain-size distribution and rheology of the upper mantle. *Tectonophysics* 104(1-2): 155-176.
- Karato S. (1986). Does partial melting reduce the creep strength of the upper mantle? *Nature* 319: 309-310.
- Karato S. (1990). The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle. *Nature* 347: 272-273.
- Karato S. (1993). Importance of anelasticity in the interpretation of seismic tomography. *Geophysical Research Letters* 20(15): 1623-1626.

- Karato S., Paterson M. S. et Fitzgerald J. J. (1986). Rheology of Synthetic Olivine Aggregates: Influence of Grain Size and Water. *Journal of geophysical research* 91(B8): 8151-8176.
- Kari (2006). Influence of hydrogen-related defects on the electrical conductivity and plastic deformation of mantle minerals: a critical review. In *Earth's Deep Water Cycle*, ed. SD Jacobsen, S van der Lee; Washington, DC: AGU: 113-129.
- Katayama I., Nakashima S. et Yurimoto H. (2006). Water content in natural eclogite and implication for water transport into the deep upper mantle. *Lithos* 86(3-4): 245-259.
- Katerinopoulou A., Bieniok A., Knop E., Magganas A. et Amthauer G. (2007). Crystal chemistry, structure analyses and phase transition experiment on an omphacite from eclogitic metagabbro from Syros island, Greece *Mineralogy and Petrology* 91(1-2): 117-128.
- Kelley S. P. et Wartho J. A. (2000). Rapid kimberlite ascent and significance of Ar-Ar ages in xenolith phlogopites. *Science* 289: 609-611.
- Keppler H. et Bolfan-Casanova N. (2006). Thermodynamics of Water Solubility and Partitioning. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 62(1): 193-230.
- Keppler H. et Rauch M. (2000). Water solubility in nominally anhydrous minerals measured by FTIR and ¹H MAS NMR : the effect of sample preparation. *Physics and Chemistry of Minerals* 27: 371-376.
- Keppler H. et Smyth J. R. (2006). Water in nominally anhydrous minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 62(1): ii.
- Keshav S. et Sen G. (2001). Majoritic garnets in Hawaiian Xenoliths: Preliminary results. *Geophysical Research Letters* 28(18): 3509-3512.
- Keshav S. et Sen G. (2003). A rare composite xenolith from Salt Lake Crater, Oahu: high-pressure fractionation and implications for kimberlitic melts in the Hawaiian mantle *Contributions to mineralogy and petrology* 144(5): 548-558.
- Keshav S. et Sen G. (2004). The depth of magma fractionation in the oceanic mantle: Insights from garnet-bearing xenoliths from Oahu, Hawaii. *Geophysical Research Letters* 31.
- King G., Banerjee S., Marvin J. et Ozdemir O. (1982). A comparison of different magnetic methods for determining the relative grain size of magnetite in natural materials: Some results from lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 59(2): 404-419.
- Kinsey R. A., Kirkpatrick R. J., Hower J., Smith K. A. et Oldfield E. (1985). High resolution aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of layer silicates, including clay minerals. *American Mineralogist* 70: 537-548.

- Kirkpatrick R. J., Carpenter M. A., Yang W. H. et Montez B. (1987). ^{29}Si magic-angle NMR spectroscopy of low-temperature ordered plagioclase feldspars. *Nature* 325: 236-238.
- Kirkpatrick R. J., Smith K. A., Schramm S., Turner G. et Yang W. H. (1985). Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of minerals. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 13: 29-47.
- Klemme S. et O'Neill H. S. C. (2000). The effect of Cr on the solubility of Al in orthopyroxene: experiments and thermodynamic modelling. *Contributions to mineralogy and petrology* 140: 84-98.
- Koch-Muller M., Matsyuk S. S., Rhede D., Wirth R. et Khisina N. (2006). Hydroxyl in mantle olivine xenocrysts from the Udachnaya kimberlite pipe. *Physics and Chemistry of Minerals* 33(4): 276-287.
- Koch-Muller M., Matsyuk S. S. et Wirth R. (2004). Hydroxyl in omphacites, and omphacitic clinopyroxenes of upper mantle to lower crustal origin beneath the Siberian platform. *American Mineralogist* 89: 921-931.
- Koga K., Hauri E., Hirschmann M. M. et Bell D. R. (2003). Hydrogen concentration analyses using SIMS and FTIR: comparison and calibration for nominally anhydrous minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4: 1019.
- Kohler T. et Brey G. (1990). Calcium exchange between olivine and clinopyroxene calibrated as a geothermobarometer for natural peridotites from 2 to 60 kb with applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54(9): 2375-2388.
- Kohlstedt D. L., Goetze C., Durham W. B. et Vander Sande J. (1976). New Technique for Decorating Dislocations in Olivine. *Science* 191(4231): 1045-1046.
- Kohlstedt D. L., Keppler H. et Rubie D. C. (1996). Solubility of water in the a, b and g phases of $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. *Contributions to mineralogy and petrology* 123: 345-357.
- Kohlstedt D. L. et Mackwell S. J. (1998). Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (International Journal of Research in Physical Chemistry and Chemical Physics)* 2: 147-162.
- Kohlstedt D. L. et Mackwell S. J. (1999). Solubility and diffusion of "water" in silicate minerals. in Wright, K., and Catlow, R., ed., *Microscopic properties and processes in minerals*: Dordrecht, Kluwer Academic Publishers: 539-559.
- Kohn S. C. (1996). Solubility of H_2O in nominally anhydrous mantle minerals using ^1H MAS NMR. *American Mineralogist* 81: 1523-1526.
- Kohn S. C. (2006). Structural studies of OH in Nominally Anhydrous Minerals using NMR. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 62: 53-66.

- Kohn S. C., Brooker R. A. et Dupree R. (1991). ^{13}C MAS NMR: A method for studying CO_2 speciation in glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55(12): 3879-3884.
- Kohn S. C., Roome B. M., Smith M. E. et Howes A. P. (2005). Testing a potential mantle geohygrometer; the effect of dissolved water on the intracrystalline partitioning of Al in orthopyroxene. *Earth and Planetary Science Letters* 238: 342-350.
- Kretz R. (1961). Some applications of thermodynamics to coexisting minerals of variable composition. Examples : orthopyroxene-clinopyroxene and orthopyroxene-garnet. *The journal of Geology* 69(4).
- Kretz R. (1963). Distribution of magnesium and iron between orthopyroxene and calcic pyroxene in natural mineral assemblages. *The journal of Geology* 71(6): 773-785.
- Kretz R. (1982). Transfer and exchange equilibria in a portion of the pyroxene quadrilateral as deduced from natural and experimental data *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46(3): 411-421.
- Kushiro I. (1972). Determinations of liquidus relations in synthetic silicate systems with electron probe analysis: the system forsterite-diopside-silica at 1 atmosphere. *American Mineralogist* 57: 1260-1271.
- Kushiro I., Shimizu H., Nakamura Y. et Akimoto S. (1972). Compositions of coexisting liquid and solid phases formed upon melting of natural garnet and spinel lherzolites at high pressures: a preliminary report. *Earth and Planetary Science Letters* 14(1): 19-25.

L

- Lambeck K. (1998). On the choice of timescale in glacial rebound modelling: mantle viscosity estimates and the radiocarbon timescale. *Geophysical Journal International* 134.
- Lazarev A. N. (1972). *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*. New York: Plenum Press: 123-124.
- Lenoir X., Garrido C. J., Bodinier J. L. et Dautria J. M. (2000). Contrasting lithospheric domains beneath the Massif Central (France) revealed by the geochemistry of peridotite xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters* 181: 359-375.
- Li X., Kind R., Priestley K., Sobolev A. V., Tilmann F., Yuan X. et Weber M. (2000). Mapping the Hawaiian plume conduit with converted seismic waves. *Nature* 405: 938-941.
- Li Z. X. A., Lee C. T. A., Peslier A. H., Lenardic A. et Mackwell S. J. (2008). Water contents in mantle xenoliths from the Colorado Plateau and vicinity: Implications for the mantle rheology

- and hydration-induced thinning of continental lithosphere. *Journal of geophysical research* 113(B09210): 1-22.
- Libowitzky E. et Beran A. (2006). The structure of hydrous species in nominally anhydrous minerals: information from polarized IR spectroscopy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 62: 29-52.
- Libowitzky E. et Rossman G. R. (1996). Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals. *Physics and Chemistry of Minerals* 23: 319-327.
- Libowitzky E. et Rossman G. R. (1997). An IR absorption calibration for water in minerals. *American Mineralogist* 82: 1111-1115.
- Lin C. C. (2003). Pressure-induced metastable phase transition in orthoenstatite (MgSiO_3) at room temperature: a Raman spectroscopic study. *Journal of Solid State Chemistry* 174: 403-411.
- Lin C. C. (2004). Pressure-induced polymorphism in enstatite (MgSiO_3) at room temperature: Clinoenstatite and orthoenstatite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65: 913-921.
- Lindsley D. H. (1962). Investigations in the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. *Carnegie Institution of Washington Year Book* 61: 100-106.
- Lindsley D. H. (1963). Equilibrium relations of coexisting pairs of Fe-Ti oxides. *Carnegie Institution of Washington Year Book* 62: 60-66.
- Lindsley D. H. (1982). A two-pyroxene thermometer. *LUNAR AND PLANETARY SCIENCE XIII Abstract*: 435-436.
- Lindsley D. H. (1983). Pyroxene thermometry. *American Mineralogist* 68(5-6): 477-493.
- Lindsley D. H. et Andersen D. J. (1983). A two-pyroxene thermometer. Proceedings of the thirteenth lunar and planetary science conference, part 2, *Journal of geophysical research* 88(Supplement): A887-A906.
- Lindsley D. H. et Davidson P. M. (1980). Discussion of "Thermodynamic parameters of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ pyroxenes based on regular solution and cooperative disordering models" by Holland, Navrotsky, and Newton. *Contributions to mineralogy and petrology* 75: 301-304.
- Lindsley D. H. et Dixon S. A. (1976). Diopside-enstatite equilibria at 850 to 1400°C, 5 to 35 kbar. *American Journal of Science* 276: 1285-1301.
- Lindsley D. H., Grover J. E. et Davidson P. M. (1981). The thermodynamics of the $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6$ join: a review and an improved model. *Advances in physical geochemistry* 1(149-175).

- Lindsley D. H., King H. E. J., Turnock A. C. et Grover J. E. (1974a). Compositions of synthetic augite and hypersthene co-existing at 810°C: application to pyroxenes from lunar highlands rocks. *Geophysical Research Letters* 1: 134-136.
- Lindsley D. H., King H. E. J., Turnock A. C. et Grover J. E. (1974b). Phase relations in the pyroxene quadrilateral at 980°C and 15 kbar. *Geol Soc Am, Abstr Progr* 6: 846.
- Lindsley D. H. et Munoz J. L. (1969). Subsolidus relations along the join hedenbergite-ferrosilite. *American Journal of Science* 267A: 295-324.
- Lippmaa E., Magi M., Samoson A., Engelhardt A. et Grimmer A. R. (1980). Structural studies of silicates by solid-state high-resolution Si-29 NMR. *Journal of the American Chemical Society* 102: 4889-4893.
- Lippmaa E., Samoson A. et Magi M. (1986). High-resolution ²⁷Al NMR of aluminosilicates. *Journal of the American Chemical Society* 108(8): 1730-1735.
- Litasov K. et Taniguchi H. (2008). Hydrogen Contents of Mantle Minerals from Peridotite Xenoliths of Ichinomegata Volcano, NE Japan.
- Liu X. et O'Neill H. S. C. (2004). The Effect of Cr₂O₃ on the Partial Melting of Spinel Lherzolite in the System CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–Cr₂O₃ at 1.1 GPa *Journal of Petrology* 45(11): 2261-2286.
- Liu X., O'Neill H. S. C. et Berry A. J. (2006). The Effects of Small Amounts of H₂O, CO₂ and Na₂O on the Partial Melting of Spinel Lherzolite in the System CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ ± H₂O ± CO₂ ± Na₂O at 1.1 GPa *Journal of Petrology* 47(2): 409-434.
- Longhi J. et Boudreau A. E. (1980). The orthoenstatite liquidus field in the system forsterite-diopside-silica at one atmosphere. *American Mineralogist* 65: 563-573.
- Lorand J. P., Alard O., Luguet A. et Keays R. R. (2003). Sulfur and selenium systematics of the subcontinental lithospheric mantle: Inferences from the Massif Central xenolith suite (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(1): 4137-4151.
- Lu R. et Keppler H. (1997). Water solubility in pyrope to 100 kbar *Contributions to mineralogy and petrology* 129(1): 35-42.

M

- MacKenzie K. J. D. et Smith M. E. (2002). *Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials*. New York.
- Mackwell S. J. et Kohlstedt D. L. (1990). Diffusion of Hydrogen in Olivine: Implications for Water in the Mantle. *Journal of geophysical research* 95(B4): 5079-5088.

- Mackwell S. J., Kohlstedt D. L. et Paterson M. S. (1985). The Role of Water in the Deformation of Olivine Single Crystals. *Journal of geophysical research* 90(B13): 11319-11333.
- Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K. et Yokokawa T. (1991). The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* 127(1): 53-64.
- Maes E. (2009). La résonance magnétique nucléaire (Apprentissage à l'interprétation des spectres à une et deux dimensions des chaînes O-glycanniques). Unité de Glycobiologie Structurale et Fonctionnelle UMR 8576 du CNRS, Université des Sciences et Technologies de Lille F-59655 Villeneuve d'Ascq.
- Magi M., Lippmaa E., Samoson A., Engelhardt A. et Grimmer R. (1984). Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *The Journal of Physical Chemistry* 88(8): 1518-1522.
- Makreski P., Jovanovski G., Gajovic A., Biljan T., Angelovski D. et Jacimovic R. (2006). Minerals from Macedonia. XVI. Vibrational spectra of some common appearing pyroxenes and pyroxenoids *Journal of Molecular Structure* 788(1-3): 102-114.
- Malfait W. J., Halter W. E., Morizet Y., Meier B. H. et Verel R. (2007). Structural control on bulk melt properties: Single and double quantum ^{29}Si NMR spectroscopy on alkali-silicate glasses. *Geochimica Cosmochimica Acta* 71: 6002-6018.
- Mao H. K., Hemley R. et Chao E. C. T. (1987). The application of micro-Raman spectroscopy to analysis and identification of minerals in thin section. *Scanning Microscopy* 1: 495-501.
- Massiot D., Fayon F., Capron M., King I., Le Calvé S., Alonso B., Durand J. O., Bujoli B., Gan Z. et Hoatson G. (2002). Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry* 40(1): 70-76.
- Matsyuk S. S. et Langer K. (2004). Hydroxyl in olivines from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform *Contributions to mineralogy and petrology* 147(4): 413-437.
- Matsyuk S. S., Langer K. et Hosch A. (1998). Hydroxyl defects in garnets from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform *Contributions to mineralogy and petrology* 132(2): 163-179.
- McCabe C., Jackson M. et Ellwood B. B. (1985). Magnetic anisotropy in the Trenton limestone: results of a new technique, anisotropy of anhysteretic susceptibility. *Geophysical Research Letters* 12: 333-336.
- McDonough W. F. et Sun S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120: 223-253.
- McGetchin T. R. et Ullrich G. W. (1973). Xenoliths in maars and diatremes with inferences for the Moon, Mars, and Venus. *Journal of geophysical research* 78(11): 1833-1853.

- McGetchin T. R., Nikhanj Y. S. et Chodos A. A. (1973). Carbonite-kimberlite relations in the Cane-Valley Diatreme, San Juan Country, Utah. *Journal of geophysical research* 78: 1854-1869.
- McMillan N. J. (2004). Magmatic record of Laramide subduction and the transition to Tertiary extension: Upper Cretaceous through Eocene igneous rocks in New Mexico, in, Mack, G.H., and Giles, K.A., eds.
- McMillan P. (1984). Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist* 69: 622-644.
- McMillan P. F. et Hofmelster A. M. (1988). Infrared and Raman spectroscopy. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy* 18: 99-159.
- Meade C., Reffner J. A. et Ito E. (1994). Synchrotron infrared absorbance measurements of hydrogen in MgSiO₃ perovskite. *Science* 264: 1558-1560.
- Médard E. et Grove T. L. (2008). The effect of H₂O on the olivine liquidus of basaltic melts: experiments and thermodynamic models. *Contributions to mineralogy and petrology* 155: 417-432.
- Mei S. et Kohlstedt D. L. (2000). Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates 1. Diffusion creep regime. *Journal of geophysical research* 105(B9): 457-421.
- Mei S. et Kohlstedt D. L. (2000). Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates 2. Dislocation creep regime. *Journal of Geophysical Research* 105(B9): 471-481.
- Mercier J. C. C. (1972). Structures des péridotites en enclaves dans quelques basaltes d'Europe et d'Hawaii: regard sur la constitution du manteau supérieur. . Thèse Doct. Troisième Cycle, Public. Faculté Sci. Nantes: 1-229.
- Mercier J. C. C. (1976). Single-pyroxene geothermometry and geobarometry. *American Mineralogist* 61: 603-615.
- Mercier J. C. C. (1977). Natural peridotites: chemical and rheological heterogeneity of the upper mantle. Ph.D. Thesis, State Univ. of New York at Stony Brook, 31 août,, Xerox Uniu. Microfilms, Ann Arbor, Michigan, Pub. 77-27.474: 1-689.
- Mercier J. C. C. (1979). Peridotites xenoliths and the dynamics of kimberlite intrusion. In *The mantle sample, 2: Inclusions in kimberlites and other volcanics*, F.R. Boyd & H.O.A. Meyer eds, Amer. Geophys. Union, Washington: 197-212.
- Mercier J. C. C. (1980b). Magnitude of continental lithospheric stresses inferred from rheomorphic petrology. *Journal of geophysical research* 85: 6293-6303.
- Mercier J. C. C., Anderson D. A. et Carter N. L. (1977). Stress in the lithosphere: inferences from steady-state flow of rocks. *Pageoph* 115: 199-226.

- Mercier J. C. C. et Bertrand P. (1984). Thermobarométrie pyroxénique: quelques méthodes basées sur des réactions de transfert. In Thermométrie et barométrie géologiques, Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., Paris 1: 237-280.
- Mercier J. C. C. et Carter N. L. (1975). Pyroxene geotherms. *Journal of geophysical research* 23: 3349-3362.
- Mercier J. C. C. et Nicolas A. (1975). Textures and fabrics of upper-mantle peridotites as illustrated by xenoliths from basalts. *Journal of Petrology* 16: 454-487.
- Mernagh T. P. et Hoatson D. M. (1997). Raman Spectroscopic Study of Pyroxene Structures from the Munni Munni Layered Intrusion, Western Australia. *Journal of Raman Spectroscopy* 28: 647-658.
- Mertes H. (1983). Aufbau und Genese des Westeifeler Vulkanfeldes. *Bochumer geol geotechn Arb* 9: 1-415.
- Mertes H. et Schmincke H. U. (1985). Mafic potassic lavas of the Quaternary West Eifel volcanic field. I. Major and trace elements. *Contributions to mineralogy and petrology* 89: 330-345.
- Michon L. (2000). Dynamique de l'extension continentale -Application au Rift Ouest-Européen par l'étude de la province du Massif Central, Ph.D Thesis, Université Blaise Pascal, U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique: pp. 263.
- Michon L. et Merle O. (2001). The evolution of the Massif Central Rift; spatio-temporal distribution of the volcanism *Bulletin de la Societe Geologique de France* 172(2): 201-211.
- Mierdel K. et Keppler H. (2004). The temperature dependence of water solubility in enstatite *Contributions to mineralogy and petrology* 148(3): 305-311.
- Mierdel K., Keppler H., Smyth J. R. et Langerhorst F. (2007). Water Solubility in Aluminous Orthopyroxene and the Origin of Earth's Asthenosphere. *Science* 315: 364.
- Mills S. J., Frost R. L., Klopogge J. T. et Weier M. L. (2005). Raman spectroscopy of the mineral rhodonite. *Spectrochimica Acta* 62(A): 171-175.
- Morgan W. J. (1971). Convection Plumes in the Lower Mantle. *Nature* 230: 42-43.
- Mori T. (1978). Experimental Study of Pyroxene Equilibria in the System CaO-MgO-FeO-SiO₂. *Journal of Petrology* 19(1): 45-65.
- Mori T. et Green D. H. (1975). Pyroxenes in the system Mg₂Si₂O₆-CaMgSi₂O₆ at high pressure. *Earth and Planetary Science Letters* 26: 277-286.
- Mori T. et Green D. H. (1976). Subsolvus equilibria between pyroxenes in the CaO-MgO-SiO₂ system at high pressure and temperature. *American Mineralogist* 61: 616-625.

- Mori T. et Green D. H. (1978). Laboratory duplication of phase equilibria observed in natural garnet lherzolites. *The Journal of Geology* 86(1): 83-97.
- Morimoto N. (1988). Nomenclature of Pyroxenes. *Mineralogy and Petrology* 39(1): 55-76.
- Morizet Y., Paris M., Gaillard F. et Scaillet B. (2010). C-O-H fluid solubility in haplobasalt under reducing conditions: An experimental study. *Chemical Geology* 279(1-2): 1-16.
- Mosenfelder J. L. (2000). Pressure dependence of hydroxyl solubility in coesite. *Physics and Chemistry of Minerals* 27: 610-617.
- Mosenfelder J. L., Deligne N. I., Asimow P. D. et Rossman G. R. (2006). Hydrogen incorporation in olivine from 2-12 GPa. *American Mineralogist* 91: 285-294.
- Mueller R. F. (1960). Compositional characteristics and equilibrium relations in mineral assemblages of a metamorphosed iron formation. *American Journal of Science* 258: 449-497.
- Muntener O., Kelemen P. B. et Grove T. L. (2001). The role of H₂O during crystallization of primitive arc magmas under uppermost mantle conditions and genesis of igneous pyroxenites : an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 141: 643-658.
- Mysen B. O. et Boettcher A. L. (1975). Melting of a Hydrous Mantle: II. Geochemistry of Crystals and Liquids Formed by Anatexis of Mantle Peridotite at High Pressures and High Temperatures as a Function of Controlled Activities of Water, Hydrogen, and Carbon Dioxide *Journal of Petrology* 16(1): 549-593.

N

- Navrotsky A. et Loucks D. (1977). Calculation of subsolidus phase relations in carbonates and pyroxenes *Physics and Chemistry of Minerals* 1(1): 109-127.
- Nayeem A. et Yesinowski J. P. (1988). Calculation of magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectra of paramagnetic solids. *Journal of Chemical Physics* 89: 4600-4608.
- Nehru C. E. et Wyllie P. J. (1974). Electron microprobe measurement of pyroxenes coexisting with H₂O-undersaturated liquid in the join CaMgSi₂O₆-Mg₂Si₂O₆-H₂O at 30 kilobars, with applications to geothermometry. *Contributions to mineralogy and petrology* 48: 221-228.
- Neuville D. R., Cormier L. et Massiot D. (2004). Al environment in tectosilicate and peraluminous glasses: A ²⁷Al MQ-MAS NMR, Raman, and XANES investigation *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68(24): 5071-5079.
- Nickel K. G. (1983). Petrogenesis of garnet and spinel peridotites. A study with particular reference to the role of chromium in geothermometry and geobarometry, Ph.D Thesis, University of Tasmania.

- Nickel K. G. (1986). Unpublished thesis. In: Brey (1986) unpublished dataset.
- Nickel K. G. et Brey G. (1984). Subsolidus orthopyroxene-clinopyroxene systematics in the system CaO-MgO-SiO₂ to 60 kb: a re-evaluation of the regular solution model. *Contributions to mineralogy and petrology* 87(1): 35-42.
- Nickel K. G., Brey G. et Kogarko L. (1985). Orthopyroxene-clinopyroxene equilibria in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS): new experimental results and implications for two-pyroxene thermometry. *Contributions to mineralogy and petrology* 91(1): 44-53.
- Nimis P. et Taylor W. R. (2000). Single clinopyroxene thermobarometry for garnet peridotites. Part I. Calibration and testing of a Cr-in-Cpx barometer and an enstatite-in-Cpx thermometer *Contributions to mineralogy and petrology* 139(5): 541-554.
- Norddahl H. (1981). A prediction of minimum age for Weichselian maximum glaciation in North Iceland. *Boreas* 10: 471-476.
- Norddahl H. (1990). Late Weichselian and early Holocene deglaciation history of Iceland. *Jokull* 40: 27-50.
- ## O
- O'Hara M. J. (1967). Pyroxene grids, paleogeotherms and a new mineral facies in the upper mantle. Ext. Abstract. *Int. Conf. Geothermometry Geobarometry Pennsylvania*: 123-126.
- O'Neill H. S. C. (1981). The transition between spinel lherzolite and garnet lherzolite, and its use as a Geobarometer *Contributions to mineralogy and petrology* 77(2): 185-194.
- O'Neill H. S. C. et Palme H. (1998). Composition of the silicate earth: implications for accretion and core formation Dans : Jackson, I. (Ed.), *The Earth's Mantle—Composition, Structure and Evolution*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK: 3-126.
- Ohtani E. (2005). Water in the Mantle. *Elements* 1(1): 25-30.
- Okano O. et Tatsumoto M. (1996). Petrogenesis of ultramafic xenoliths from Hawaii inferred from Sr, Nd, and Pb isotopes. In: Basu A, Hart SR (eds) *Earth processes - reading the isotopic code*. Am Geophys Union, Washington, DC: 135-147.
- Oldfield E., Bowers J. L. et Forbes J. (1987). High-resolution proton and carbon-13 NMR of membranes: why sonicate? *Biochemistry* 26: 6919-6923.
- Oldfield E., Kinsey R. A., Smith K. A., Nichols J. A. et Kirkpatrick R. J. (1983). High-resolution NMR of inorganic solids-influence of magnetic centers on Magic-Angle Sample-Spinning lineshapes in some natural aluminosilicates. *Journal of Magnetic Resonance* 51: 325-329.

P

- Padovani E. R. et Carter J. L. (1977). Aspects of the deep crustal evolution beneath south central New Mexico, J. G. Heacock.
- Padovani E. R. et Reid M. R. (1989). Field guide to Kilbourne Hole maar, Doña Ana County, New Mexico. New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources Memoir 46: 174-179.
- Palke A. C. et Stebbins J. F. (2011 (soum)). Variable temperature ^{27}Al and ^{29}Si NMR studies of synthetic forsterite and Fe-bearing Dora Maira pyrope garnet: temperature dependence and mechanisms of paramagnetically-shifted peaks. *American Mineralogist*.
- Papike J. J. et Cameron M. (1976). Crystal chemistry of silicate minerals of geophysical interest. *Reviews of Geophysics* 14(1): 37-80.
- Paterson M. S. (1982). The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. *Bulletin de Mineralogie* 105: 20-29.
- Peltier W. R., Shennan I., Drummond R. et Horton B. (2002). On the postglacial isostatic adjustment of the British Isles and the shallow viscoelastic structure of the Earth. *Geophysical Journal International* 148: 443-475.
- Perkins D. et Newton R. C. (1980). The compositions of coexisting pyroxenes and garnet in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ at $900^\circ\text{-}1100^\circ\text{C}$ and high pressures. *Contributions to mineralogy and petrology* 75(3): 291-300.
- Peslier A. H. (2009). A review of water contents of nominally anhydrous natural minerals in the mantles of Earth, Mars and the Moon *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 197(1-4): 239-258.
- Peslier A. H. et Luhr J. F. (2006). Hydrogen loss from olivines in mantle xenoliths from Simcoe (USA) and Mexico: Mafic alkalic magma ascent rates and water budget of the sub-continental lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters* 242: 302-319.
- Peslier A. H., Luhr J. F. et Post J. (2002). Low water contents in pyroxenes from spinel-peridotites of oxidized, sub-arc mantle wedge. *Earth and Planetary Science Letters* 201: 69-86.
- Peslier A. H., Woodland A. B. et Wolff J. A. (2008). Fast kimberlite ascent rates estimated from hydrogen diffusion profiles in xenolithic mantle olivines from Southern Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(11): 2711-2722.
- Phillips B. L., Burnley P. C., Worminghaus K. et Navrotsky A. (1997). ^{29}Si and ^1H NMR spectroscopy of high-pressure hydrous magnesium silicates *Physics and Chemistry of Minerals* 24(3): 179-190.

- Phillips B. L., Xu H., Heaney J. et Navrotsky A. (2000). ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy of b-eucryptite (LiAlSiO_4): The enthalpy of Si,Al ordering. *American Mineralogist* 85(1): 181-188.
- Pike J. E. N. (1975). Chromium-rich pyroxenes of megacrysts and peridotite xenoliths in basalt, Black Rock Summit, Nevada. *Int. Conf. Geotherm. Geobar. Ext Abstr. Penne State Univ. Pennsylvania*: 137-139.
- Pike J. E. N. (1976). Pressures and temperatures calculated from chromium-rich pyroxene compositions of megacrysts and peridotite xenoliths, Black Rock Summit, Nevada. *American Mineralogist* 61: 725-731.
- Pommier C. J. S., Denton M. B. et Downs R. T. (2003). Raman spectroscopic study of spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) through the pressure-induced phase change from $C2/c$ to $P2_1/c$. *Journal of Raman Spectroscopy* 34: 769-775.
- Pommier C. J. S., Downs R. T., Stimpfl M., Redhammer G. J. et Denton M. B. (2005). Raman and X-ray investigations of $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ pyroxene under pressure. *Journal of Raman Spectroscopy* 36: 864-871.
- Pommier C. J. S., Redhammer G. J., Denton M. B. et Downs R. T. (2008). Raman spectroscopic and visible absorption investigation of $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ pyroxene under pressure. *Applied Spectroscopy* 62: 766-772.
- Pouvreau N. (2008). Trois cents ans de mesures marégraphiques en France : outils, méthodes et tendances des composantes du niveau de la mer au port de Brest. PH.D Thesis, Université de La Rochelle.
- Prewitt C. T. et Peacor D. R. (1964). Crystal chemistry of the pyroxenes and pyroxenoids. *American Mineralogist* 49: 1527-1542.
- Purwin H., Stalder R. et Skogby H. (2009). Hydrogen incorporation in Fe- and Na-doped diopsides. *European Journal of Mineralogy* 21: 691-704.

R

- Raleigh D. P., Grey C. P., Soffe N. et Dobson C. M. (1992). Multiple frequency decoupling in the Magic Angle Spinning NMR of paramagnetic solids. *Journal of Magnetic Resonance* 97: 162-170.
- Rauch M. et Keppler H. (2002). Water solubility in orthopyroxene. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 143: 525-536.
- Reeves C. C. et DeHon R. A. (1965). Geology of Potrillo maar, New Mexico and northern Chihuahua, Mexico *American Journal of Science* 263: 401-409.

- Reid M. R., Hart S. R. et Padovani E. R. (1985). Importance of sedimentary protoliths to the lower crust exemplified by the Kilbourne Hole paragneisses - Sr, Nd, Pb isotope geochemistry EOS (Abstract) 66: 1110.
- Richardson S. H., Gurney J. J., Erlank A. J. et Harris J. W. (1984). Origin of diamonds in old enriched mantle. *Nature* 310: 198-202.
- Richardson S. H., Harris J. W. et Gurney J. J. (1993). Three generations of diamonds from old continental mantle. *Nature* 366: 256-258.
- Richardson S. H., Shirey S. B., Harris J. W. et Carlson R. W. (2001). Archean subduction recorded by Re–Os isotopes in eclogitic sulfide inclusions in Kimberley diamonds. *Earth and Planetary Science Letters* 191: 257-266.
- Ricker R. W. et Osborn E. F. (1954). Additional phase equilibrium data for the system CaO-MgO-SiO₂. *Journal of the American Ceramic Society* 37: 133-139.
- Ross J. V. (1983). The nature and rheology of the cordilleran upper mantle of british columbia: Inferences from peridotite xenoliths *Tectonophysics* 100(1-3): 321-357.
- Ross M. et Huebner J. S. (1975). A pyroxene geothermometer based on composition-temperature relationships of naturally occurring orthopyroxene, pigeonite and augite. *Int. Conf. Geothermometry and Geobarometry, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania (Abstract)*.
- Ross N. L. et Reynard B. (1999). The effect of iron on the P_{21/c} to C_{2/c} transition in (Mg,Fe)SiO₃ clinopyroxenes. *European Journal of Mineralogy* 11(3): 585-589.
- Rossmann G. R. (2006). Analytical Methods for Measuring Water in Nominally Anhydrous Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 62: 1-28.
- Rothwell W. P., Waugh J. S. et Yesinowski J. P. (1980). High-resolution variable-temperature phosphorus-31 NMR of solid calcium phosphates. *Journal of the American Chemical Society* 102: 2637-2643.

S

- Sack R. O. et Ghiorso M. S. (1991). Chromian spinels as petrogenetic indicators: Thermodynamics and petrological applications. *American Mineralogist* 76: 827-847.
- Sack R. O. et Ghiorso M. S. (1994). Thermodynamics of multicomponent pyroxenes: II. Phase relations in the quadrilateral *Contributions to mineralogy and petrology* 116(3): 287-300.
- Salters V. J. M. et Stracke A. (2004). Composition of the depleted mantle. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 5(Q05B07): 27.

- Salters V. J. M. et Zindler A. (1995). Extreme $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ in the sub-oceanic mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 129: 13-30.
- Saxena S. K. (1972). Retrieval of thermodynamic data from a study of inter-crystalline and intra-crystalline ion-exchange equilibrium. *Journal of Geology* 57: 1782-1800.
- Saxena S. K. (1973). Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions. *Minerals and Rocks* 8.
- Saxena S. K. (1976). Two pyroxene geothermometer: a model with an approximate solution. *American Mineralogist* 61: 643-652.
- Saxena S. K. et Ghose S. (1971). $\text{Mg}^{2+}\text{-Fe}^{2+}$ order-disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene crystalline solution. *American Mineralogist* 56: 532-545.
- Saxena S. K. et Nehru C. E. (1975). Enstatite-diopside solvus and geothermometry. *Contributions to mineralogy and petrology* 49: 259-267.
- Schmincke H. U. (2007). *The Quaternary volcanic fields of the East and West Eifel (Germany)*, Springer, Heidelberg.
- Schmincke H. U., Lorenz V. et Seck H. A. (1983). *The Quaternary Eifel volcanic fields*, Springer (Heidelberg).
- Seager W. R. et Mack G. H. (1994). *Geology of East Potrillo Mountains and vicinity, Dona Ana County, New Mexico*. New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources Bulletin 113.
- Seager W. R., Shafiqullah M., Hawley J. W. et Marvin R. F. (1984). New K–Ar dates from basalts and the evolution of the southern Rio Grande rift. *Geological Society of America Bulletin* 95: 87-99.
- Sekita M., Ohashi H. et Terada S. (1988). Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene, and gehlenite in crystalline and glassy states. *American Mineralogist* 68: 1113-1125.
- Sen G. (1983). A petrologic model for the constitution of the upper mantle and crust of the Koolau shield, Oahu, Hawaii, and Hawaiian magmatism *Earth and Planetary Science Letters* 62(2): 215-228.
- Sen G. (1985). Experimental determination of pyroxene compositions in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ at 900-1200 degrees C and 10-15 kbar using PbO and H_2O fluxes *American Mineralogist* 70(7-8): 678-695.
- Sen G. (1987). *Xenoliths associated with the Hawaiian hot spot*. Wiley, New York.
- Sen G. (1988). Petrogenesis of spinel lherzolite and pyroxenite-suite xenoliths from the Koolau shield, Oahu, Hawaii: implications for the petrology of the post eruptive lithosphere beneath Oahu. *Contributions to mineralogy and petrology* 100: 61-91.

- Sen G., Frey F. A., Shimizu H. et Leeman W. (1993). Evolution of the lithosphere beneath Oahu, Hawaii: trace element abundances in mantle xenoliths. *Earth and Planetary Science Letters* 119: 53-69.
- Sen G. et Leeman W. (1991). Iron-rich lherzolite xenoliths from Oahu: origin and implications for Hawaiian magma sources. *Earth and Planetary Science Letters* 102: 45-57.
- Sen G., Yang H. et Ducea M. (2003). Anomalous isotopes and trace element zoning in plagioclase peridotite xenoliths of Oahu (Hawaii); implications for the Hawaiian Plume. *Earth and Planetary Science Letters* 207: 23-38.
- Shannon R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* 32: 751-767.
- Sharma S. K., Simons B. et Yoder H. S. (1983). Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene, and gehlenite in crystalline and glassy states. *American Mineralogist* 68: 1113-1125.
- Sherriff B. L., Grundy H. D. et Hartman J. S. (1991). The relationship between ^{29}Si MAS NMR chemical shift and silicate mineral structure. *European Journal of Mineralogy* 3(5): 751-768.
- Sherriff B. L. et Hartman J. S. (1985). Solid-state high-resolution ^{29}Si NMR of feldspars: Al-Si disorder and the effects of paramagnetic centres. *Canadian Mineralogist* 23: 205-212.
- Shore M. et Flower A. D. (1996). Oscillatory zoning in minerals: a common phenomenon. *Canadian Mineralogist* 34: 1111-1126.
- Skogby H. (1994). OH incorporation in synthetic clinopyroxene. *American Mineralogist* 79: 240-249.
- Skogby H. (2006). Water in natural mantle minerals I: Pyroxenes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 62: 155-167.
- Skogby H., Bell D. R. et Rossman G. R. (1990). Hydroxide in pyroxene: Variations in the natural environment. *American Mineralogist* 75: 764-774.
- Skogby H. et Rossman G. R. (1989). OH in pyroxene: An experimental study of incorporation mechanisms and stability. *American Mineralogist* 74: 1059-1069.
- Small C. et Nicholls R. J. (2003). A global analysis of human settlement in coastal zones. *Journal of Coastal Research* 19: 584-599.
- Smith D. (1972). Stability of iron-rich pyroxenes in the system $\text{CaSiO}_3\text{-FeSiO}_3\text{-MgSiO}_3$. *American Mineralogist* 57: 1413-1428.
- Smith J. V. et Blackwell C. S. (1983). Nuclear magnetic resonance of silica polymorphs. *Nature* 303: 223-225.

- Smyth J. R. (1994). crystallographic model for hydrous wadsleyite (β - Mg_2SiO_4): an ocean in the Earth's interior? *American Mineralogist* 79: 1021-1024.
- Smyth J. R., Bell D. R. et Rossman G. R. (1991). Incorporation of hydroxyl in upper-mantle clinopyroxenes. *Nature* 351: 732-735.
- Sobolev A. V. (1996). Melt Inclusions in Minerals as a Source of Principle Petrological Information. *Petrology* 4(3): 209-220.
- Sobolev S. V., Zeyen H., Stoll G., Werling F., Altherr R. et Fuchs K. (1996). Upper mantle temperatures from teleseismic tomography of French Massif Central including effects of composition, mineral reactions, anharmonicity, anelasticity and partial melt Earth and Planetary Science Letters 139(1-2): 147-163.
- Spada G. (2003). The TABOO post-glacial rebound calculator, Samizdat Press.
- Spada G. et Stocchi P. (2006). SELEN: A Fortran 90 program for solving the "sea-level equation". *Computers & Geosciences* 33: 538-562.
- Stalder R. (2004). Influence of Fe, Cr and Al on hydrogen incorporation in orthopyroxene. *European Journal of Mineralogy* 16: 703-711.
- Stalder R., Klemme S., Ludwig T. et Skogby H. (2005). Hydrogen incorporation in orthopyroxene: interaction of different trivalent cations. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 150(5): 473-485.
- Stalder R. et Ludwig T. (2007). OH incorporation in synthetic diopside. *European Journal of Mineralogy* 19(3): 373-380.
- Stalder R. et Skogby H. (2003). Hydrogen diffusion in natural and synthetic orthopyroxene *Physics and Chemistry of Minerals* 30(1): 12-19.
- Stalder R. et Skogby H. (2007). Dehydration mechanisms in synthetic Fe-bearing enstatite. *European Journal of Mineralogy* 19(2): 201-216.
- Stebbins J. F. (1995). Nuclear magnetic resonance spectroscopy of silicates and oxides in geochemistry and geophysics. *Handbook of Physical Constants*, American Geophysical Union, Washington, D.C: 303-332.
- Stebbins J. F. et Kelsey K. E. (2009). Anomalous resonances in ^{29}Si and ^{27}Al NMR spectra of pyrope ($[\text{Mg,Fe}]_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) garnets: effects of paramagnetic cations. *Physical Chemistry Chemical Physics* 11: 6906-6917.
- Stebbins J. F., Panero W. R., Smyth J. R. et Frost D. J. (2009). Forsterite, wadsleyite, and ringwoodite (Mg_2SiO_4): ^{29}Si NMR constraints on structural disorder and effects of paramagnetic impurity ions. *American Mineralogist* 94(4): 626-629.

Stormer J. C. et Whitney J. A. (1977). Two-feldspar geothermometry in granulite facies metamorphic rocks *Contributions to mineralogy and petrology* 65(2): 123-133.

Stosch H. G. et Lugmair G. W. (1986). Trace element and Sr and Nd isotope geochemistry of peridotite xenoliths from the Eifel (West Germany) and their bearing on the evolution of the subcontinental lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters* 80: 281-298.

Stosch H. G. et Seck H. A. (1980). Geochemistry and mineralogy of two spinel peridotite suites from Dreiser Weiher, West Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44: 457-470.

Swamy V., Dubrovinsky L. S. et Matsui M. (1997). High-temperature Raman spectroscopy and quasi-harmonic lattice dynamic simulation of diopside. *Physics and Chemistry of Minerals* 24: 440-446.

T

Tackley P. J. (2000). Mantle Convection and Plate Tectonics: Toward an Integrated Physical and Chemical Theory. *Science* 288: 2002.

Tarantola A. et Valette B. (1982). Generalized Nonlinear Inverse Problems Solved Using the Least Squares Criterion. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 20(2): 219-232.

Taylor R. E. (2004). Setting up ¹³C CP/MAS experiments. *Concepts in Magnetic Resonance Part A* 22A(1): 37-49.

Ters M. (1986). Variations in Holocene sea level on the French Atlantic coast and their climatic significance. In: *Climate: History, periodicity and predictability*. Van Nostrand Reinhold.

Thompson A. B. (1992). Water in the Earth's Upper Mantle. *Nature* 358: 295-302.

Thompson J. B. (1967). Thermodynamic properties of simple solid solutions. *Res. Geochem* 2: 340-361.

Thompson J. B. et Waldbaum D. R. (1969). Thermodynamic properties of simple solutions, In: *Researches in geochemistry II*.

Turcotte D. L., Schubert G. et Schubert J. (2002). *Geodynamics*, Cambridge University Press, 2nd edition.

Turnock A. C. et Lindsley D. H. (1981). Experimental determination of pyroxene solvi for <=1 kb, 900 and 1000°C. *Canadian Mineralogist* 19: 255-267.

Tushingham A. M. et Peltier W. R. (1993). Relative sea level database.

U

Ulmer P. et Stalder R. (2001). The Mg(Fe)SiO₃ orthoenstatite-clinoenstatite transitions at high pressures and temperatures determined by Raman-spectroscopy on quenched samples. *American Mineralogist* 86: 1267-1274.

V

Virgo D. et Hafner S. S. (1969). Fe²⁺, Mg order-disorder in heated orthopyroxene. *Mineral. Soc. Am. Spec. Papers* 2: 67-81.

Virgo D. et Hafner S. S. (1970). Fe²⁺, Mg order-disorder in natural orthopyroxenes. *American Mineralogist* 55: 201-223.

W

Walter M. J. et Presnall D. C. (1994). Melting Behavior of Simplified Lherzolite in the System CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O from 7 to 35 kbar. *Journal of Petrology* 35: 329-359.

Wang A., Han J., Guo L., Yu J. et Zeng P. (1994). Database of standard Raman spectra of minerals and related inorganic crystals. *Applied Spectroscopy* 48: 959-968.

Wang A., Jolliff B. L. et Haskin A. (1995). Raman spectroscopy as a method for mineral identification on lunar robotic exploration missions. *Journal of geophysical research* 100(E10).

Wang A., Jolliff B. L., Haskin L. A., Kuebler K. E. et Viskupic M. (2001). Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy. *American Mineralogist* 86: 790-806.

Wang D., Mookherjee M., Xu Y. et Karato S. (2006). The effect of water on the electrical conductivity of olivine. *Nature* 443: 977-980.

Wang J. H., Hattori K. H., Li J. et Stern C. R. (2008). Oxidation state of Paleozoic subcontinental lithospheric mantle below the Pali Aike volcanic field in southernmost Patagonia. *Lithos*: 98-110.

Wang J. H. et Wu J. P. (1995). Oscillatory zonation of minerals and self-organization on silicate solid-solution systems: a new nonlinear dynamic model. *European Journal of Mineralogy* 7: 1089-1100.

Wang L., Zhang Y. et Essene E. J. (1996). Diffusion of the hydrous component in pyrope. *American Mineralogist* 81: 706-718.

Wang Z. et Li S. (1999). Hydrogen-enhanced electrical conductivity of diopside crystals. *Geophysical Research Letters* 26: 799-802.

- Warner R. D. et Luth W. C. (1973). Two-phase data for the join monticellite (CaMgSiO_4)-forsterite (Mg_2SiO_4): experimental results and numerical analysis. *American Mineralogist*.
- Warner R. D. et Luth W. C. (1974). The diopside-orthoenstatite two-phase region in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$. *American Mineralogist* 59: 98-109.
- Watanabe T., Shimizu H., Masuda A. et Saito H. (1983). Studies of ^{29}Si spin-lattice relaxation times and paramagnetic impurities in clay minerals by magic-angle spinning ^{29}Si NMR and EPR. *Chemistry Letters*.
- Weaver C. E. et Pollard L. D. (1973). The chemistry of clay minerals. In: *Developments in Sedimentology* 1: pp. 213.
- Wells P. R. A. (1977). Pyroxene Thermometry in Simple and Complex Systems. *Contributions to mineralogy and petrology* 62: 129-139.
- White W. B. (1975). Structural interpretation of lunar and terrestrial minerals by Raman spectroscopy. In C. Karr, Jr., Ed., *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals*, Academic Press, New York: 325-358.
- White W. R. (1966). Ultramafic inclusions in basaltic rocks from Hawaii. *Contributions to mineralogy and petrology* 12: 245-314.
- Williams Q. et Hemley R. (2001). Hydrogen in the deep Earth. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 29: 365-418.
- Williams W. J. W. (1999). Evolution of Quaternary intraplate mafic lavas detailed using ^3He surface exposure and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating, and elemental and He, Sr, Nd, and Pb isotopic signatures: Potrillo Volcanic Field, New Mexico, U.S.A., and San Quintin Volcanic Field, Baja California Norte, Mexico, Ph.D Thesis, University of Texas at El Paso: pp 195.
- Wilson J. T. (1963). A possible origin of the Hawaiian Islands. *Canadian Journal of Physics* 41: 863-870.
- Wilson M. et Downes H. (1991). Tertiary-Quaternary Extension-Related Alkaline Magmatism in Western and Central Europe. *Journal of Petrology* 32(4): 811-849.
- Witt G. et Seck H. A. (1989). Origin of amphibole in recrystallized and porphyroclastic mantle xenoliths from the Rhenish Massif: implications for the nature of mantle metasomatism. *Earth and Planetary Science Letters* 91: 327-340.
- Wohletz K. H. (1978). The eruptive mechanism of the Peridot Mesa vent, San Carlos, Arizona. *Arizona Bur. Geology and Mining Tech. Spec. Paper* 2: 167-176.
- Wood B. J. et Banno S. (1973). Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex systems. *Contributions to mineralogy and petrology* 42: 109-124.

- Wood B. J., Bryndzia L. T. et Johnson K. E. (1990). Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation. *Science* 248: 337-345.
- Wood B. J. et Virgo D. (1989). Upper mantle oxidation state: Ferric iron contents of Iherzolite spinels by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53(6): 1277-1291.
- Wood C. A. et Jurgen K. (1993). *Volcanoes of North America*.
- Woods M. T. et Okal E. (1996). Rayleigh-wave dispersion along the Hawaiian Swell; a test of lithospheric thinning by thermal rejuvenation at a hotspot. *Geophysical Journal International* 125: 325-339.
- Woppelmann G., Martin Miguez B., Bouin M. N. et Altamimi Z. (2007). Geocentric sea-level trend estimates from GPS analyses at relevant tide gauges world-wide. *Global and Planetary Change* 57: 396-406.
- Workman R. K. et Hart S. R. (2005). Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth and Planetary Science Letters* 231: 53-72.
- Wu J. P. et Stebbins J. F. (2009). Effects of cation field strength on the structure of aluminoborosilicate glasses: High-resolution ^{11}B , ^{27}Al and ^{23}Na MAS NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355: 556-562.

X

- Xu X., O'Reilly S., Griffin S. Y. et Zhou X. (1998). The nature of the Cenozoic lithosphere beneath Nushan, East central China.
- Xu Y. G., Menzies M. A., Bodinier J. L., Bedini R. M., Vroon P. et Mercier J. C. C. (1998). Melt percolation and reaction atop a plume: evidence from the poikiloblastic peridotite xenoliths from Borée (Massif Central, France) *Contributions to mineralogy and petrology* 132(1): 65-84.
- Xue X. (2009). Water speciation in hydrous silicate and aluminosilicate glasses: Direct evidence from ^{29}Si - ^1H and ^{27}Al - ^1H double-resonance NMR. *American Mineralogist* 94: 395-398.
- Xue X. et Kanzaki M. (2006). Depolymerization effect of water in aluminosilicate glasses: Direct evidence from ^1H - ^{27}Al heteronuclear correlation NMR. *American Mineralogist* 91(11-12): 1922-1926.
- Xue X. et Kanzaki M. (2007). High-pressure $\delta\text{-Al}(\text{OH})_3$ and $\delta\text{-AlOOH}$ phases and isostructural hydroxydes/oxyhydroxydes: New structural insights from high-resolution ^1H and ^{27}Al NMR. *Journal of Physical Chemistry B* 111: 13156-13166.

Xue X. et Kanzaki M. (2008). Structure of hydrous aluminosilicate glasses along the diopside–anorthite join: A comprehensive one- and two-dimensional ^1H and ^{27}Al NMR study *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(9): 2331-2348.

Y

Yamada H. et Takahashi E. (1984). Subsolidus phase relations between coexisting garnet and two pyroxenes at 50 to 100 kbar in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Proc Third Int Kimb Conf* 2: 247-255.

Yang H., Finger L. W., Conrad P. G., Prewitt C. T. et Hazen R. M. (1999). A new pyroxene structure observed at high pressure: Single-crystal X-ray and Raman study of *Pbcn-P2₁cn* phase transition in protopyroxene. *American Mineralogist* 84: 245-256.

Yang H. et Foster W. R. (1972). Stability of iron-free pigeonite at atmospheric pressure. *American Mineralogist* 57: 1232-1241.

Yang H., Sen G. et Shimizu H. (1998). Mid-Ocean Ridge Melting: Constraints from Lithospheric Xenoliths at Oahu, Hawaii. *Journal of Petrology* 39(2): 277-295.

Yang X. Z., Xia Q. K., Deloule E., Dallai L., Fan Q. C. et Feng M. (2008). Water in minerals of the continental lithospheric mantle and overlying lower crust: A comparative study of peridotite and granulite xenoliths from the North China Craton. *Chemical Geology* 256: 33-45.

Yannoni C. S. (1982). High-resolution NMR in solids: the CPDAS experiment. *Accounts of chemical research* 15(7): 201-208.

Yesinowski J. P., Eckert H. et Rossman G. R. (1988). Characterization of hydrous species in minerals by high-speed proton MAS-NMR. *The Journal of the American Chemical Society* 110(5): 1367-1375.

Yoshino T., matsuzaki T., Yamashita S. et Katsura T. (2006). Hydrous olivine unable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere. *Nature* 443: 974-976.

Z

Zeng Q., Nekvasil H. et Grey C. P. (1999). Proton environments in hydrous aluminosilicate glasses: A ^1H MAS, $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ and $^1\text{H}/^{23}\text{Na}$ TRAPDOR NMR study. *The Journal of Physical Chemistry B* 103(35): 7406-7415.

Zeng Q., Stebbins J. F., Heaney A. D. et Erdogan T. (1999). Hydrogen speciation in hydrogen-loaded, germania-doped silica glass: a combined NMR and FTIR study of the effects of UV irradiation and heat treatment. *Journal of Non-Crystalline Solids* 258(1-3): 78-91.

- Zhang M., Redhammer G. J., Salje E. K. H. et Mookherjee M. (2002). $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ and $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ at low temperature: An infrared spectroscopic study. *Physics and Chemistry of Minerals* 29: 609-616.
- Zhao Y., Ginsberg S. et Kohlstedt D. L. (2004). Solubility of hydrogen in olivine: Dependence on temperature and iron content. *Contributions to mineralogy and petrology* 147: 155-161.
- Zhou B., Sherriff B. L. et Wang T. (2009). ^{27}Al NMR spectroscopy at multiple magnetic fields and ab initio quantum modeling for kaolinite. *American Mineralogist* 94: 865-871.
- Zussman J. (1968). The crystal chemistry of pyroxenes and amphiboles, 1. Pyroxenes. . *Earth-Sciences Reviews* 4: 39-67.

Des xénolites à la rhéologie mantellique :
Modélisation thermodynamique et spectroscopies IRTF, RMN des pyroxènes

Résumé :

Ces dernières décennies, les xénolites de péridotites provenant des kimberlites et des basaltes ont contribué de manière déterminante à la compréhension de l'état physico-chimique du manteau supérieur de la Terre dont dépend la modélisation directe de déformation telle que le rebond post-glaciaire. Une telle approche requiert *a priori* la détermination des conditions physiques P, T et σ dont témoignent la chimie minérale et la texture de ces roches. Un protocole original d'inversion thermodynamique de données expérimentales pour des pyroxènes en équilibre mutuel, a d'abord été développé dans le but d'obtenir un géothermobaromètre fiable. D'autre part, l'étude menée par spectroscopie IRTF de pyroxènes montre que ces minéraux nominaleme nt anhydres (NAMs) contiennent en fait de l'eau sous forme dissoute, de 38 à 450 ppm pour les cpx, et de 19 à 184 ppm pour les opx. Par son rôle perturbateur du réseau cristallin, cette eau affecte directement les propriétés physico-chimiques du manteau terrestre (viscosité, diagrammes de phase, conductivité électrique). La dissolution de cette eau est corrélée à fO_2 , P et T, et seulement indirectement à la chimie des minéraux. Des analyses 1H , ^{27}Al et ^{29}Si MAS RMN sur ces phases contenant des teneurs non négligeables en fer, ainsi que sur des mélanges kaolinite+magnétite, permettent, entre autres, d'authentifier les signatures spectrales de ces pyroxènes naturels mais aussi de quantifier les espèces Al en termes de sites d'occupation. La complémentarité de ces outils, appliqués ici avec succès, ouvre de nouvelles perspectives de compréhension et modélisation des processus profonds.

Mots clés : Pyroxènes, thermobarométrie, eau, spectroscopie IRTF, résonance magnétique nucléaire (RMN)

From xenoliths to mantle rheology :
Thermodynamic modelling and FTIR/NMR spectroscopic studies of pyroxenes

Summary :

Over the last decades, peridotite xenoliths brought up by kimberlites and basalts have largely and critically contributed to the understanding of the physical and chemical state of the Earth's upper-mantle, a prerequisite for direct modelling of deep deformations such as those at work in post-glacial rebound. Such an approach first requires quantification of the physical conditions (P, T, σ) in control of mineral chemistry and rock textures. An original protocol for thermodynamic inversion of experimental data on mutually-equilibrated pyroxenes, was first developed to obtain a reliable geothermobarometer. Moreover, FTIR spectroscopic studies of pyroxenes show that these nominally anhydrous minerals (NAMs) actually contain dissolved water, from 38 to 450 ppm for cpx's and from 19 to 184 ppm for opx's. According to its disruptive action onto the crystalline network, such water directly affects the physical and chemical properties of the Earth's mantle (viscosity, phase diagrams, electrical conductivity). Dissolution of this water component is correlated to fO_2 , P and T, but only indirectly to mineral composition. Last, 1H , ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR analyses on the same pyroxenes (as iron-bearing minerals), as well as on kaolinite+magnetite mixes, have authenticated NMR spectra for natural pyroxenes, but have also yielded constraining data on site occupancies, specially for Al. These complementary tools applied here with some success, open new prospects for the understanding and modelling of deep processes.

Keywords : Pyroxenes, thermobarometry, water, FTIR spectroscopy, Nuclear magnetic resonance (NMR).



Littoral, Environnement et Sociétés (LIENSs)

Institut du Littoral et de l'Environnement

2 rue Olympe de Gouges

UMR 6250 CNRS

17000 La Rochelle Cedex

550