



HAL
open science

Propriétés élastiques des olivines riches en fer

Nicolas Tercé

► **To cite this version:**

Nicolas Tercé. Propriétés élastiques des olivines riches en fer. Géophysique [physics.geo-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30397 . tel-02306986

HAL Id: tel-02306986

<https://theses.hal.science/tel-02306986>

Submitted on 7 Oct 2019

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Nicolas TERCÉ

le 10/11/2016

Titre :

Propriétés élastiques des olivines riches en fer

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDU2E : Sciences de la Terre et des Planètes Solides

Unité de recherche :

Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie (IRAP - UMR 5277)

Directeur/trice(s) de Thèse :

Frédéric BÉJINA et Micha BYSTRICKY

Jury :

Jennifer KUNG, Professeur Associé

Nathalie BOLFAN-CASANOVA, Chargée de Recherche

Jannick INGRIN, Directeur de Recherche

Abstract

Except for the fayalite end-member, elastic properties of iron-rich olivine (Fe,Mg)₂SiO₄ have never been fully studied despite their acknowledged natural existence on Earth and Mars. The purpose of this thesis is to investigate on the evolution of elastic properties with regard to the iron content of olivines. Fine-grained polycrystalline aggregates of four different compositions (Fa₄₄, Fa₆₃, Fa₈₁ and Fa₁₀₀) were sintered by Spark Plasma Sintering (SPS) from nano-powder olivines synthesised under controlled atmosphere. These samples were then studied at pressures up to 6,4 GPa using the DIA press at X17B2 beamline of the late National Synchrotron Light Source at Brookhaven National Laboratory.

Unit cell of the samples and NaCl pressure calibrant were determined using X-ray diffraction and used to calculate the isothermal bulk modulus (K_{T0}) by fitting to a Birch-Murnaghan equation of state. Despite our best efforts to apply a hydrostatic pressure on the sample, a high level of deviatoric stress was observed in every experiment. Correction for the deviatoric stress on the d-spacing data was applied using the 10 detectors setup of the beamline and the calculations from *Singh* (1993) but is not sufficient to calculate a precise pressure derivative K' . These corrected data combined with literature allow us to propose a two level evolution of K_{T0} , with constant values of ~128 GPa for the Mg-rich olivines and ~135 GPa for the Fe-rich olivines, connected by a quick raise between Fa₅₀ and Fa₇₀.

In addition, we conducted ultrasonic interferometric measurements combined with X-ray imaging on the Fa₈₁ and Fa₁₀₀ samples. The adiabatic bulk modulus (K_{S0}) and shear modulus (G) were calculated from compression and shear wave velocities. When converted into K_{T0} , K_{S0} values are significantly lower than the X-ray diffraction ones. On the opposite, G values are in good agreement with the linear evolution with iron content of olivines calculated by *Liu et al.* (2005).

Key-words : Iron-rich olivines, Equation of State, High-pressure, X-ray diffraction, Ultrasonic interferometry, Deviatoric stress, Spark Plasma Sintering

Résumé

Si on excepte le pôle fayalite, les propriétés élastiques des olivines $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$ riches en fer n'ont pratiquement pas été étudiées malgré leur existence avérée sur Terre et sur Mars. Le but de cette thèse est donc d'étudier l'évolution des propriétés élastiques en fonction de la teneur en fer des olivines. Des agrégats polycristallins à grains fins ont été densifiés à l'aide de la technique de frittage flash (SPS) pour quatre compositions différentes (Fa_{44} , Fa_{63} , Fa_{81} and Fa_{100}) à partir de poudre nanométriques d'oxydes synthétisées en atmosphère contrôlée. Les échantillons ont été étudiés jusqu'à des pressions de 6,4 GPa sur la presse DIA de la ligne X17B2 du National Synchrotron Light Source au Brookhaven National Laboratory.

Les volumes de maille des échantillons et du NaCl (pour la calibration en pression) ont été déterminés par diffraction des rayons X afin de calculer le module de compressibilité isotherme (K_{T0}) à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan. Malgré nos efforts pour obtenir une pression hydrostatique, nous observons une importante contrainte déviatorique dans toutes les expériences. Grâce au réseau de 10 détecteurs de la ligne expérimentale et à la méthode de *Singh* (1993), nous avons tenté de corriger les valeurs de distance interréticulaire des effets de la contrainte déviatorique. Les données corrigées ne sont toutefois pas suffisantes pour déterminer une valeur de la dérivée en pression K' . Elle nous permettent cependant de proposer, en lien avec les valeurs de la littérature, un évolution de K_{T0} en deux palier : les compositions proches des pôles purs auraient des valeurs constantes de ~ 128 GPa pour les olivines riches en Mg et de ~ 135 GPa pour les olivines riches en Fe, alors que la valeur augmenterait rapidement d'un palier à l'autre entre Fa_{50} and Fa_{70} .

Pour les échantillons Fa_{81} et Fa_{100} , nous avons également effectué des mesures à l'aide d'interférométrie ultrason combinée à de l'imagerie en rayons X. Les modules de compressibilité adiabatique (K_{S0}) et de cisaillement (G) ont été calculés à partir des vitesse de propagation des ondes P et S. Les valeurs obtenues une fois les valeurs converties en K_{T0} sont significativement plus basses que les valeurs de diffraction des rayons X. Par contre, les valeurs de G s'accordent bien avec l'évolution linéaire en fonction de la teneur en fer des olivines proposée par *Liu et al.* (2005).

Mots-clés: Olivines riches en Fe, Équation d'état, Hautes pressions, diffraction des rayons X, Interférométrie ultrason, Contrainte déviatorique, frittage flash SPS.

Sommaire

Abstract	iii
Résumé	v
Index des figures	ix
Index des tableaux	xiii
Introduction	1
Chapitre 1 - Élasticité et olivines	5
1.1 Généralités sur les structures des planètes telluriques	7
1.2 Élasticité et équations d'état	10
1.2.1 Concepts fondamentaux de l'élasticité.....	10
1.2.2 Loi de Hooke généralisée.....	12
1.2.2.1 Notation tensorielle.....	12
1.2.2.2 Notation de Voigt.....	14
1.2.3 Pression hydrostatique et agrégats polycristallins.....	15
1.2.4 Paramètres élastiques en sismologie.....	16
1.2.5 Les équations d'état.....	17
1.2.5.1 Base théorique.....	17
1.2.5.2 Équation de Murnaghan.....	18
1.2.5.3 Équation de Birch-Murnaghan.....	18
1.2.5.4 Équation logarithmique de « contrainte naturelle ».....	19
1.2.5.5 Équation exponentielle de Vinet.....	20
1.2.5.6 Comparaison entre les différentes équations d'état.....	20
1.3 Les olivines	21
1.3.1 Cristallographie des olivines.....	22
1.3.2 La forstérite.....	25
1.3.3 La fayalite.....	28
1.3.4 Les olivines de composition intermédiaire.....	29
Chapitre 2 - Techniques expérimentales	39
2.1 Techniques de synthèse	41
2.1.1 Fours à atmosphère contrôlée 1 atm.....	41
2.1.1.1 Four à atmosphère contrôlée Ar/H ₂ - Ar/H ₂ O.....	41
2.1.1.2 Four à atmosphère contrôlée CO/CO ₂	42
2.1.2 Synthèse des olivines.....	44
2.1.2.1 Matériel de départ.....	44
2.1.2.2 Phase de synthèse.....	45
2.1.3 Le frittage flash SPS.....	45
2.2 Techniques expérimentales de haute pression	48
2.2.1 Les presses multi-enclumes.....	48
2.2.2 La presse DIA.....	50
2.2.3 Expériences de diffraction des rayons X.....	51
2.2.3.1 Principe de la diffraction.....	51
2.2.3.2 Description de l'assemblage et des expériences.....	52
2.2.3.3 Collecte des données.....	54
2.2.3.4 Estimation du volume de maille.....	55
2.2.3.5 Estimation de la pression.....	55

2.2.3.6	Effet de la contrainte sur le volume et la pression.....	56
2.2.4	Expériences ultrason	58
2.2.4.1	Principe des expériences ultrason	58
2.2.4.2	Assemblage pour les expériences ultrason	59
2.2.4.3	Radiographie par rayon X.....	60
Chapitre 3	- Résultats.....	63
3.1	Introduction.....	65
3.1.1	Objectifs.....	65
3.1.2	Microstructures et compositions	65
3.2	Expériences sous diffraction des rayons X.....	71
3.2.1	Présentation des expériences	71
3.2.1.1	Oli_58	71
3.2.1.2	Oli_53	72
3.2.1.3	Fay_63 et Fay_64.....	72
3.2.1.4	Procédures analytiques	73
3.2.2	Calcul des incertitudes	77
3.2.2.1	Incertitudes sur le calcul du volume de l'échantillon	77
3.2.2.2	Incertitudes liées à la contrainte déviatorique.....	80
3.2.2.3	Incertitudes sur le calcul statistique du volume	81
3.2.2.4	Incertitudes sur les paramètres élastiques.....	81
3.2.2.5	Incertitudes sur le « F_E - f_E plot ».....	82
3.2.2.6	Résumé des erreurs.....	82
3.2.3	Données	87
3.2.3.1	Équations de Birch-Murnaghan	87
3.2.3.2	Comparaison des données avant et après la première montée en température.....	88
3.2.3.3	Compressibilités axiales	93
3.2.3.4	Représentation F_E - f_E	94
3.3	Expériences acoustiques ultrason	96
3.3.1	Procédures analytiques	96
3.3.2	Incertitudes.....	99
3.3.3	Données	100
Chapitre 4	- Discussion.....	107
4.1	Récapitulatif des valeurs sélectionnées.....	109
4.2	Comparaison avec la littérature	110
4.3	Explications des écarts de valeurs	115
4.3.1	Problèmes expérimentaux	115
4.3.2	Problèmes d'estimation de la pression, des incertitudes et de la contrainte déviatorique.....	116
4.3.3	Propriétés des échantillons	118
Conclusion et perspectives.....		121
Annexes.....		125
Bibliographie		149

Index des figures

Figure 1.1 : Tailles relatives et structures internes des planètes telluriques.....	7
Figure 1.2 : Structure interne de la Terre	8
Figure 1.3 : Modèle pyrolitique de composition minéralogique du manteau	9
Figure 1.4 : Comparaisons des structures et minéralogies de Mars et de la Terre.....	9
Figure 1.5 : Ellipsoïdes des contraintes et des déformations	11
Figure 1.6 : Diagramme déformation-contrainte d'un matériau.	12
Figure 1.7 : Représentation des contraintes sur les faces d'un cube.	13
Figure 1.8 : Mouvements de la structure d'un solide traversé par des ondes P et S.	16
Figure 1.9 : Diagramme de composition des olivines selon 4 pôles purs	23
Figure 1.10 : Vues de la structure cristallographique de la fayalite.	23
Figure 1.11 : Diagramme de phase de l'olivine à 1600°C.	24
Figure 1.12 : Diagrammes de phase P-T de la forstérite et de la fayalite	25
Figure 1.13 : Corrélation entre K_0 et K' à température constante pour Fo et Fa.....	27
Figure 1.14 : a_0 , b_0 , c_0 et V_0 en fonction X_{Fe} dans les olivines de la littérature.....	31
Figure 1.15 : Compilation de K_{T0} de la littérature en fonction de la teneur en fer.	32
Figure 2.1 : Schémas des fours à 1 atm :.....	42
Figure 2.2 : Domaine de stabilité T- fO_2 des olivines	43
Figure 2.3 : Analyse thermogravimétrique des poudres nanométriques.....	44
Figure 2.4 : Section d'un assemblage pour frittage flash.	46
Figure 2.5 : Evolution des paramètres durant le frittage de l'échantillon AM066.....	47

Figure 2.6 : Champs de pression-température couverts par les différents types de presses.....	49
Figure 2.7 : Exemple de module multi-enclumes de type T-Cup.	49
Figure 2.8 : Vue des enclumes latérales et de l'assemblage avant le début de l'expérience..	50
Figure 2.9 : Schéma de l'installation autour de la presse D-DIA de la ligne X17B2	51
Figure 2.10 : Illustration du principe de diffraction dans les conditions de Bragg.	52
Figure 2.11 : Assemblage de l'expérience Oli_58.	53
Figure 2.12 : Distance interréticulaire du pic (130) de l'olivine en fonction de l'angle ($1-3\cos^2\psi$)	57
Figure 2.13 : Schéma d'acquisition des mesures ultrasoniques	59
Figure 2.14 : Assemblages des expériences Fay_63 et Fay_64 pour les expériences d'interférométrie ultrasons	61
Figure 3.1 : Analyses sous rayons X des poudres	66
Figure 3.2 : Images MEB des microstructures des échantillons frittés	68
Figure 3.3 : Images EBSD des échantillons Fa_{44} , Fa_{81} , et Fa_{100}	70
Figure 3.4 : Schéma à l'échelle de l'assemblage de l'expérience Oli_53	72
Figure 3.5 : Ensemble des points de mesure de l'expérience Fay_64 par rapport au diagramme de phase P-T de Fe_2SiO_4	73
Figure 3.6 : Évolution de la distance interréticulaire des pics (112), (130), (131), (132), (133), (222) et (241) de l'olivine au cours du temps pour l'expérience Fay_63 (Fa_{81}).	74
Figure 3.7 : Évolution de la distance interréticulaire des pics (112), (130), (131), (132), (133), (222) et (241) de l'olivine en fonction de l'angle ψ	76
Figure 3.8 : État des contraintes dans les assemblages expérimentaux Fay_63 et Fay_64.....	77
Figure 3.9 : Exemple d'ajustement correct (à gauche) et problématique (à droite) des pics de diffraction (222) en rouge et (240) en vert à l'aide du logiciel plot85	78
Figure 3.10 : Évolution du bruit de fond au cours de l'expérience Oli_58.....	79
Figure 3.11 : Erreur liée à la calibration.....	80
Figure 3.12 : $V = f(P)$ pour les quatre échantillons	91
Figure 3.13 : Comparaison $V = f(P)$ par rapport à la première chauffe de l'échantillon.....	92

Figure 3.14 : a/a_0 , b/b_0 , et c/c_0 en fonction de la pression.....	93
Figure 3.15 : Représentations normalisées F_E-f_E	94
Figure 3.16 : Signaux acoustiques de P et S.....	96
Figure 3.17 : Exemple de calcul du temps de trajet d'une onde P.....	97
Figure 3.18 : Évolution de la longueur de l'échantillon Fa_{100}	98
Figure 3.19 : V_p et V_s en fonction de la pression pour Fa_{81} et Fa_{100}	103
Figure 3.20 : K_S et G en fonction de la pression pour Fa_{81} et Fa_{100}	104
Figure 3.21 : L et G en fonction de V_0/V pour Fa_{81} et Fa_{100}	106
Figure 4.1 : a_0 , b_0 , c_0 et V_0 en fonction X_{Fe} comparé à la littérature.....	111
Figure 4.2 : Distance interréticulaire du pic (130) en fonction de la teneur en fer	111
Figure 4.3 : K comparé à la littérature et proposition d'une évolution en fonction de la teneur en Fe des olivines	113
Figure 4.4 : G comparé à la littérature et proposition d'une évolution en fonction de la teneur en Fe des olivines	113
Figure 4.5 : Comparaisons des K_T issus diffraction RX et ultrason, avec différentes échelles de pression.....	117
Figure 4.6 : K_S / K_{S0} vs ρ / ρ_0	119

Index des tableaux

Tableau 1.1 : Nombre de paramètres indépendants pour chaque groupe de symétrie	14
Tableau 1.2 : Récapitulatif de données de la littérature concernant la forstérite	33
Tableau 1.3 : Récapitulatif de données de la littérature concernant la fayalite	34
Tableau 1.4 : Récapitulatif de données de la littérature concernant les olivines intermédiaires.....	36
Tableau 3.1: Caractéristiques des pastilles frittées.....	67
Tableau 3.2 : Résumé des expériences.....	78
Tableau 3.3 : Données de l'expérience Oli_58 (Fa ₄₄)	83
Tableau 3.4 : Données de l'expérience Oli_53 (Fa ₆₃).....	84
Tableau 3.5 : Données de l'expérience Fay_63 (Fa ₈₁).....	85
Tableau 3.6 : Données de l'expérience Fay_64 (Fa ₁₀₀).....	86
Tableau 3.7 : Paramètres calculés pour Oli_58.....	89
Tableau 3.8 : Paramètres calculés pour Oli_53.....	89
Tableau 3.9 : Paramètres calculés pour Fay_63.....	90
Tableau 3.10 : Paramètres calculés pour Fay_64.....	90
Tableau 3.11 : Récapitulatif des K_{T0} et K' obtenus par l'ajustement des données sous la forme $F_E - f_E$	95
Tableau 3.12 : Récapitulatif des données ultrason de l'expérience Fay_63 (Fa ₈₁).	101
Tableau 3.13 : Récapitulatif des données ultrason de l'expérience Fay_64 (Fa ₁₀₀).	102
Tableau 3.14 : K_S et G et leurs dérivées en pression de l'expérience Fay_63 (Fa ₈₁) pour les données ajustées à l'aide de la pression.	104

Tableau 3.15 : K_S et G et leurs dérivées en pression pour l'expérience Fay_64 (Fa_{100}) avec les données ajustées à l'aide de la pression	105
Tableau 3.16 : K_S et G et leurs dérivées en pression des l'expérience Fay_63 (Fa_{81}) et Fay_64 (Fa_{100}) pour les données ajustées sans calcul de la pression.	105
Tableau 4.1 : Vitesses de propagation des ondes P et S de la fayalite pour des expériences de la littérature en échantillons polycristallins et monocristallins.	114

Introduction

L'étude des intérieurs planétaires est une tâche compliquée pour les géologues, même sur notre Terre, de part l'impossibilité d'aller observer directement les roches dans leurs conditions de pression et de température naturelles. La compréhension des propriétés physico-chimiques du manteau et du noyau se fait donc très largement par des méthodes indirectes.

Les échantillons naturels remontés à la surface à l'aide de concours de circonstance exceptionnels (xénolithes, inclusions, amincissement crustal, obduction) permettent de contraindre la chimie du manteau supérieur. Concernant les propriétés physiques, on se tourne généralement vers la sismologie, qui permet de déterminer la structure interne de la Terre et de ses sous structures. La résolution spatiale des techniques sismologiques s'est grandement améliorée avec les méthodes de plus en plus précises de tomographie sismique ou de description de la coda et nécessitent une connaissance détaillée des propriétés physiques des minéraux du manteau. La géologie expérimentale, justement, permet de déterminer les propriétés des minéraux et des roches en fonction des conditions caractéristiques des intérieurs planétaires. Les technologies de hautes pressions se sont améliorées avec les années pour permettre d'étudier les influences de la pression, de la température, de la déformation, de la teneur en eau, sur tous types de matériaux.

Parmi les minéraux du manteau, peu ont autant d'importance que l'olivine, une solution solide de composition $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$, constituant majoritaire jusqu'à près de 400 km de profondeur. Plus largement, l'olivine est pressentie comme l'un des principaux minéraux des manteaux des corps telluriques du système solaire. Les propriétés élastiques des olivines jouent donc nécessairement un rôle crucial dans les propriétés physiques du manteau supérieur. Il se trouve que la grande majorité des études portant sur l'élasticité des olivines concernent 3 compositions d'olivines, à savoir les pôles purs ferreux et magnésien, ainsi qu'une composition intermédiaire, avec 10% molaire de fer, la plus fréquemment trouvée dans les échantillons mantelliques. Cela laisse un large champ de compositions, notamment les plus riches en fer, pratiquement inexplorées, alors que toutes les compositions entre les pôles purs existent dans la nature. L'objectif principal de cette thèse sera donc de combler le

manque de données en déterminant les équations d'état des olivines riches en fer afin de proposer une évolution des modules de compressibilité et de cisaillement par rapport à la composition en fer. Ce manuscrit présente les résultats obtenus à basse température à partir de quatre échantillons d'olivines synthétiques, de pourcentages molaire en fer de 44%, 63%, 81% et 100%, mis dans une presse à large volume de type DIA, jusqu'à des pressions de 6,4 GPa et installés devant une lumière synchrotron (NSLS). Nos expériences s'attacheront particulièrement à décrire et à corriger les effets de la contrainte différentielle dans les expériences réalisées en presse multi-enclumes, souvent ignorée dans la littérature.

Après avoir décrit les structures des planètes telluriques et notamment celle du manteau supérieur terrestre, le chapitre 1 détaille les bases théoriques de l'élasticité. Les principales équations d'état sont ensuite comparées avant de décrire les propriétés cristallographiques des olivines. Le chapitre se termine par une compilation détaillée des propriétés élastiques déterminées par expérience pour les compositions des pôles purs (Fe, Mg) ainsi que pour les olivines de composition intermédiaire.

La deuxième partie détaille l'ensemble des techniques utilisées lors de nos expériences. D'abord, les méthodes de synthèse de poudres d'olivine en atmosphère réductrice. Ensuite, les densifications des échantillons par frittage flash ou « Spark Plasma Sintering » (SPS), effectuées au laboratoire CIRIMAT (Toulouse) sur la plateforme nationale de frittage flash (PNF²), dont un a par ailleurs servi lors d'expériences de déformation sous haute pression et haute température et fait l'objet d'une soumission d'article dans le journal *American Mineralogist* (août 2016). Puis les expériences de haute pression en presse multi-enclumes DIA sur la ligne X17B2 au synchrotron NSLS (Brookhaven National Laboratory, New York). Le chapitre détaille les techniques de diffraction des rayons X par dispersion en énergie, ainsi que la mesure de la pression, puis s'attarde particulièrement sur la détermination expérimentale de la contrainte. Enfin, la dernière partie concerne le dispositif de mesure des ondes acoustiques ultrason et notamment les contraintes de préparation des échantillons nécessaires à l'obtention de données de qualité.

Le chapitre 3 décrit les résultats obtenus grâce à nos expériences. On commence par y analyser les microstructures des échantillons avant et après expériences afin de contrôler l'homogénéité de la taille et de la forme des grains. Les compositions des échantillons y sont par ailleurs détaillées. Pour chacune des deux techniques (diffraction des rayons X, ultrasons) on détaille les conditions expérimentales et les spécificités analytiques, les calculs d'incertitudes, et enfin les valeurs des volumes de maille, vitesse de propagation des ondes, modules d'élasticité isotherme et adiabatique ainsi que les modules de cisaillement obtenus grâce à nos expériences pour chaque méthode analytique.

Enfin, le dernier chapitre apporte un regard critique sur nos résultats. Les données obtenues avec les différentes méthodes expérimentales et analytiques sont débattues et critiquées afin de ne garder que les valeurs les plus cohérentes. Puis, nos valeurs sont mises en perspective les mettant en lien avec les données de la littérature ce qui nous permet de

proposer des modèles d'évolution des modules de compressibilité et de cisaillement en fonction de la teneur en fer des olivines.

Chapitre 1 - Élasticité et olivines

Sommaire

1.1	Généralités sur les structures des planètes telluriques	7
1.2	Élasticité et équations d'état.....	10
1.2.1	Concepts fondamentaux de l'élasticité.....	10
1.2.2	Loi de Hooke généralisée.....	12
1.2.2.1	Notation tensorielle.....	12
1.2.2.2	Notation de Voigt.....	14
1.2.3	Pression hydrostatique et agrégats polycristallins	15
1.2.4	Paramètres élastiques en sismologie	16
1.2.5	Les équations d'état	17
1.2.5.1	Base théorique.....	17
1.2.5.2	Équation de Murnaghan	18
1.2.5.3	Équation de Birch-Murnaghan	18
1.2.5.4	Équation logarithmique de « contrainte naturelle »	19
1.2.5.5	Équation exponentielle de Vinet.....	20
1.2.5.6	Comparaison entre les différentes équations d'état	20
1.3	Les olivines.....	21
1.3.1	Cristallographie des olivines	22
1.3.2	La forstérite	25
1.3.3	La fayalite.....	28
1.3.4	Les olivines de composition intermédiaire.....	29

1.1 Généralités sur les structures des planètes telluriques

Il y a environ 4,57 milliards d'années naissait notre système solaire. Il était alors constitué d'une étoile venant à peine d'être créée, le soleil, entouré d'un disque protoplanétaire composé de poussières (plus près du soleil) et de gaz (plus loin du soleil). Par accréation, ces poussières finirent par former les corps telluriques que nous connaissons : planètes, lunes et astéroïdes. Tous ces corps présentent une grande variété d'histoires géologiques et de structures. Les plus gros corps (Figure 1.1), de plus de 100 km de diamètre, ont pu subir le processus de différenciation magmatique : l'énergie cinétique dégagée lors de l'accréation planétaire conduit à la formation d'un magma dans lequel vont se ségréger les éléments légers et les éléments lourds. Les premiers vont former le cœur de la planète tandis que les seconds vont migrer vers la surface.

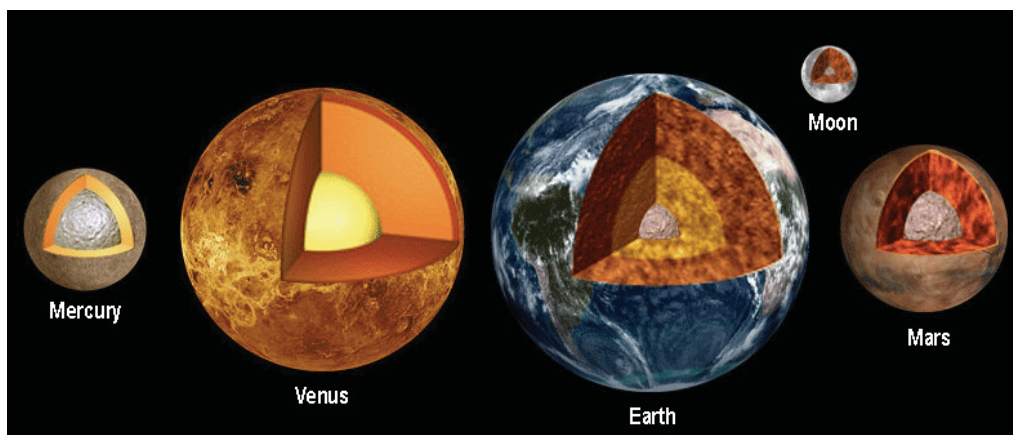


Figure 1.1 : Tailles relatives et structures internes des planètes telluriques du système solaire et de la lune.

L'exemple le plus étudié de corps planétaire est bien évidemment celui de notre Terre. La structure de la Terre est essentiellement connue grâce à la sismologie. Les profils en profondeur des vitesses de propagation des ondes sismiques compressives (V_p) et de cisaillement (V_s) montrent la présence de sauts de densité marquant les limites entre les couches principales de la Terre et permettent d'établir des modèles sismiques comme PREM (Preliminary Reference Earth Model, *Dziewonski et Anderson, 1981*) (Figure 1.2). La discontinuité de Mohorovičić (Moho), représente la base de la croûte terrestre et se situe à 30 km de profondeur moyenne pour la croûte continentale et 8 km pour la croûte océanique. En dessous se trouve le manteau, dont le volume représente près de 85% du volume total de la Terre, séparé du noyau par la limite de Gutenberg ou CMB (Core-Mantle Boundary) située à 2900 km de profondeur. Le manteau est constamment perturbé par de lents mouvements de convection causés par le fort gradient thermique entre sa base, chauffée à environ 3500°C, et la lithosphère, couche supérieure rigide composée de la croûte et de la partie non ductile du manteau supérieur, à environ 1200°C. Les mouvements de convection, découplés entre de larges mouvements dans le manteau inférieur et des cellules plus petites dans le manteau

asthénosphérique (ductile), évacuent la chaleur interne issue de l'accrétion primordiale, du tri gravitationnel lors de la ségrégation noyau-manteau, de la chaleur latente de cristallisation ou encore de la radioactivité naturelle. Ces mouvements ont un rôle crucial dans la structure de surface de notre Terre puisqu'ils sont responsables d'une bonne partie du magmatisme et qu'ils contribuent à la tectonique des plaques, causant un resurfaçage régulier de la croûte faisant de la Terre une planète très active.

Les modèles sismiques n'apportent pas d'information directe sur la composition minéralogique mais quelques échantillons de roches mantelliques existent à la surface. Dans certaines zones du globe, les phénomènes d'obduction (ophiolites) ou d'amincissement crustal (lherzolites pyrénéennes) font directement apparaître un peu de manteau en surface, fournissant des échantillons sur la partie superficielle du manteau supérieur. Un autre moyen est d'étudier les xénolithes ou les inclusions minérales qui sont de petites fractions de manteau piégées dans des roches ou des minéraux. Enfin, les météorites chondritiques permettent de comprendre le matériau originel à partir duquel la Terre et les autres planètes ont été formées. C'est à partir de ces informations et des modèles sismiques que *Ringwood* (1962a,b) puis *Green et Ringwood* (1963) ont développé un modèle maintenant largement accepté dit pyrolitique, du nom de la roche théorique à l'origine de la formation du manteau terrestre. Ce modèle, combiné aux données de PREM montre que le manteau supérieur est principalement composé d'olivine (près de 60%), associée au grenat et aux pyroxènes (Figure 1.3). Les sauts de densité constatés par le modèle PREM dans la zone de transition entre 410 km et 660 km sont expliqués par la transition de l'olivine vers ses phases de haute pression, plus denses, que sont la wadsleyite et la ringwoodite.

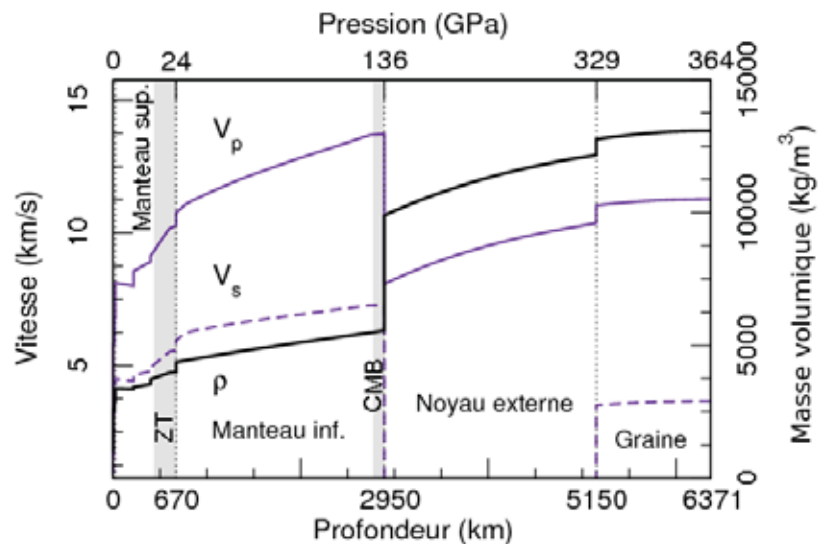


Figure 1.2 : Structure interne de la Terre comparée aux profils de vitesses des ondes sismiques (V_P et V_S) et de densité (ρ) d'après le modèle PREM. ZT = Zone de Transition, CMB = Core-Mantle Boundary (© C. Nisr)

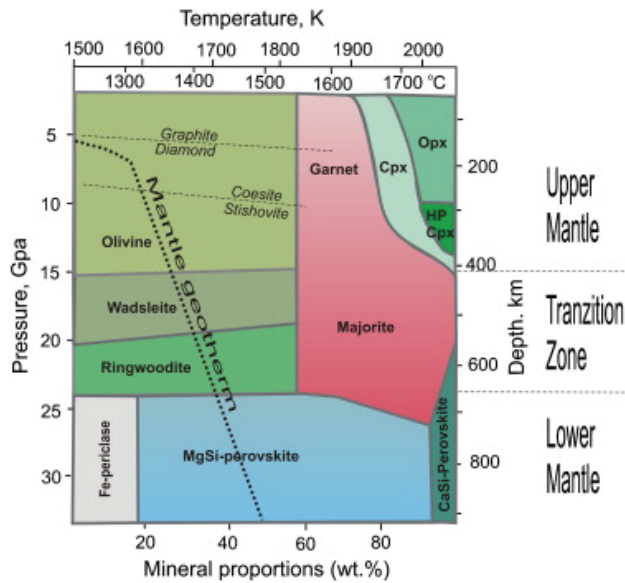


Figure 1.3 : Modèle pyrolitique de composition minéralogique du manteau (d'après *Kaminsky, 2012*). Opx = orthopyroxène, Cpx = Clinopyroxène.

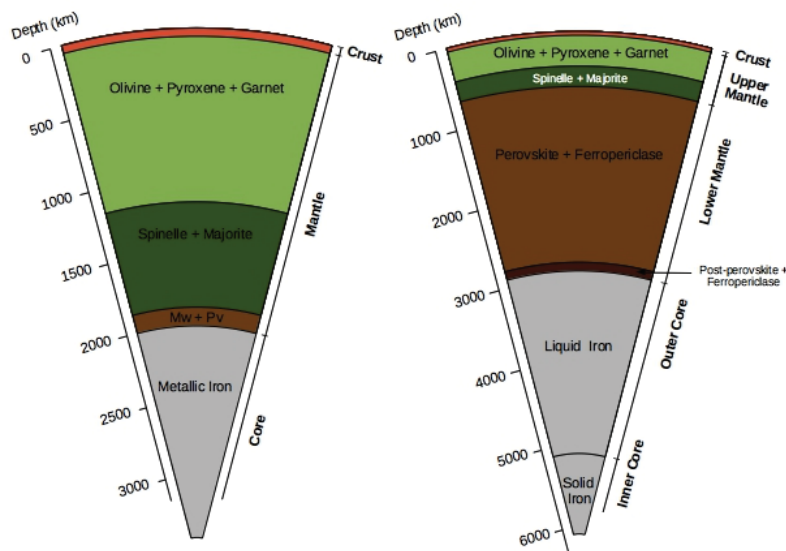


Figure 1.4 : Comparaisons des structures et minéralogies de Mars (à gauche) et de la Terre (à droite). D'après *Bertka et Fei (1997)*

L'olivine joue nécessairement un rôle crucial dans les processus physico-chimiques du manteau terrestre et la définition de ses paramètres physique semble essentielle à la compréhension des mécanismes du manteau. L'importance de l'olivine ne se limite pas à notre Terre car les modèles de structures planétaires prédisent que les manteaux des autres planètes telluriques contiennent probablement de grandes quantités d'olivine. C'est notamment le cas de Mars, la planète la plus étudiée après la Terre. Mars ne possède pas encore de capteur sismique pour étudier sa structure interne, ce qui devrait changer avec l'arrivée prochaine de la mission Insight. Mais des hypothèses ont déjà été faites quant à sa

sur la structure interne et elles prédisent un manteau supérieur très épais et majoritairement composé d'olivines (Figure 1.4). Parmi les éléments à prendre en compte dans l'étude des olivines, la proportion en fer joue un rôle important, une olivine magnésienne n'ayant pas exactement les mêmes propriétés physiques qu'une olivine ferreuse. C'est d'autant plus intéressant qu'on suppose que les manteaux planétaires présentent des quantités de FeO différentes, s'accroissant au fur et à mesure qu'on s'éloigne du soleil. On passerait de 2-3% pour Mercure, à 7-8% pour Vénus et la Terre et 15-20 % pour Mars ou Vesta. Le but de ce travail sera donc d'étudier les propriétés élastiques fer (telles que les modules de compressibilité isotherme et adiabatique, ou encore le module de cisaillement) des olivines riches en fer, pour lesquelles les données ne sont que parcellaires, afin de comprendre l'influence qu'elles pourraient avoir sur la physique des manteaux planétaires.

1.2 Élasticité et équations d'état

1.2.1 Concepts fondamentaux de l'élasticité

L'élasticité des minéraux est fondamentale pour comprendre les propriétés physiques des différentes enveloppes constituant les planètes telluriques, en particulier la Terre. L'immense majorité des informations dont nous disposons sur l'intérieur de la Terre provient des données sismiques. Les ondes sismiques se propagent selon des vitesses qui dépendent directement des propriétés physiques des milieux traversés. Ce sont des ondes élastiques. Les équations d'état sont directement liées à la théorie de l'élasticité et il est donc essentiel de bien en comprendre les notions fondamentales. Des informations plus détaillées concernant l'élasticité des minéraux peuvent être trouvées dans *Nye (1957)*, *Poirier (1991)*, ou encore dans *Angel et al. (2009)*.

Quand un matériau solide est soumis à des contraintes extérieures celui-ci va se déformer de diverses manières. La contrainte σ est par définition un élément de force dF appliquée sur une surface dS et est donc équivalente à une pression. Dans un repère orthonormé, les contraintes appliquées sur un solide sont décomposées selon les trois axes comme un ellipsoïde des contraintes (Figure 1.5) avec σ_1 la contrainte principale, σ_3 la contrainte minimale et σ_2 une contrainte intermédiaire normale aux deux autres. Il en résulte un ellipsoïde des déformations qui est l'inverse de celle des contraintes. À noter que ce formalisme, courant dans la communauté des géologues, est généralement inversé chez les physiciens avec σ_1 la contrainte minimale et σ_3 la contrainte maximale. Sous Terre, la contrainte totale est souvent la somme d'une contrainte lithostatique $P = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)/3$ et d'une éventuelle contrainte déviatorique liée aux mouvements tectoniques. Pour des faibles déformations, le lien entre les contraintes et les déformations est établi grâce à l'élasticité.

Les propriétés élastiques d'un matériau définissent sa capacité à retrouver sa forme initiale une fois que les forces ont été supprimées (Figure 1.6). La déformation élastique est donc entièrement réversible. Lorsque les forces appliquées deviennent trop importantes, les défauts et impuretés du minéral vont s'accumuler et on atteint la limite d'élasticité (« yield strength » en anglais). On entre alors dans le domaine des déformations plastiques qui, elles, sont irréversibles. Dans le cas du travail sur les équations d'état, le but est de rester dans le domaine des déformations élastiques de faible amplitude, c'est-à-dire celles qui concernent l'élasticité linéaire n'incluant par la viscosité du matériau. Ce sont donc des déformations instantanée, indépendante du temps. Ce domaine est régi par la loi de Hooke qui, dans cas d'une déformation purement compressive ou extensive, relie σ , la contrainte extensive/compressive qui s'applique sur le matériau à la déformation ε , paramètre sans dimension qui représente l'allongement relatif $(l - l_0)/l_0$:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon , \quad (1.1)$$

avec E , le module de Young (la pente de la droite). La loi de Hooke peut également être exprimée pour une déformation en cisaillement pur où τ est la contrainte de cisaillement, γ l'angle de déformation relative et G le module de cisaillement (ou module de Coulomb) :

$$\tau = G \cdot \gamma . \quad (1.2)$$

Les contraintes compressive et de cisaillement ainsi que les modules de Young et de Coulomb s'expriment en Pa, équivalent à une pression, γ est un angle en radians.

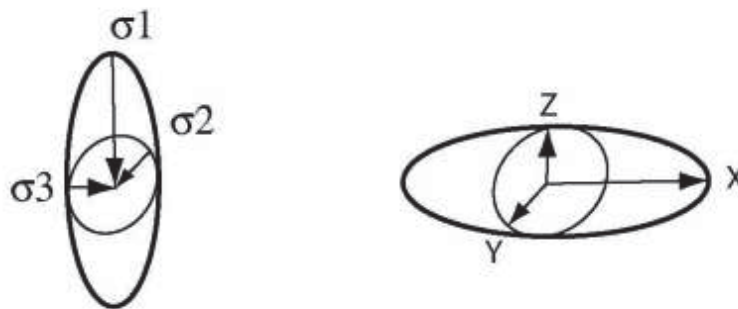


Figure 1.5 : Ellipsoïdes des contraintes (à gauche) et des déformations (à droite) selon un formalisme de géologue (σ_1 = contrainte maximale, σ_3 = contrainte minimale). Les déformations sont à l'opposé des contraintes : plus la contrainte selon un axe est faible, plus celui-ci se déforme.

Dans cette thèse, les déformations élastiques seront représentées par les variations du volume de la maille cristalline avec la pression. Prenons le cas d'une augmentation de pression dP sur une maille d'un cristal de volume V , il va en résulter une diminution du volume dV . Les matériaux ont des volumes de maille différents et si on veut pouvoir comparer les valeurs de variation de volume entre elles, il convient de travailler avec un normaliser la différence de volume par le volume initial pour avoir dV/V en fonction de dP .

Si on prend le cas d'une variation infinitésimale, on peut considérer que la variation entre contrainte et déformation est linéaire et on a donc $dV/V = -\beta dP$ qui peut être transformé en :

$$dP = -\frac{1}{\beta} \frac{dV}{V} = -K \frac{dV}{V}, \quad (1.3)$$

où β est défini comme le module de « souplesse » et K , son inverse, comme le module d'incompressibilité, ou de rigidité (bulk modulus en anglais). Des deux modules, le module d'incompressibilité est le plus utilisé :

$$K = -V \frac{dP}{dV} = -\frac{dP}{d \ln V}. \quad (1.4)$$

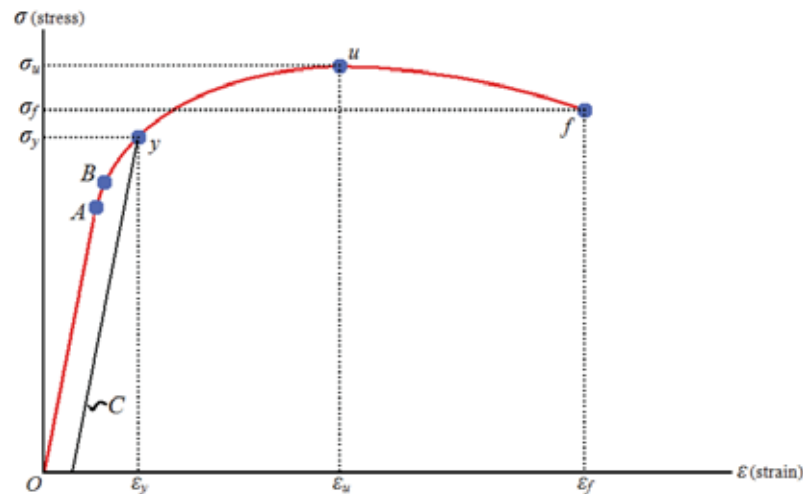


Figure 1.6 : Diagramme déformation-contrainte d'un matériau. Le point A représente la limite d'élasticité linéaire, le point B la limite d'élasticité à partir de laquelle débute la déformation plastique. Au delà, u est la contrainte ultime en traction et f le point de rupture.

1.2.2 Loi de Hooke généralisée

1.2.2.1 Notation tensorielle

Dans le paragraphe précédent, on considérait que la pression s'appliquant sur un matériau était hydrostatique, *i.e.* la même dans toutes les directions de l'espace. Dans un cas plus réaliste, il faut considérer que des forces locales s'exerçant sur un objet peuvent être différentes selon la direction et que les déformations sont non homogènes. Prenons le cas le plus simple possible d'un cube de longueur unitaire dans un repère orthonormé x, y, z (Figure 1.7). On définit σ_{ij} comme le tenseur des contraintes, à savoir une matrice 3×3 dont les

valeurs $i, j = 1, 2, 3$ correspondent respectivement aux axes x, y, z . Cet exemple permet de différencier deux types de contraintes. Le cas d'une contrainte normale est exprimé par σ_{ii} où les forces s'appliquent perpendiculairement à chaque axe selon la normale de chaque face du cube (σ_{11} selon l'axe x , σ_{22} selon l'axe y et σ_{33} selon l'axe z). Les contraintes de cisaillement sont toutes les autres valeurs de σ_{ij} pour lesquelles $i \neq j$. Le système peut être simplifié en présumant que les faces opposées du cube sont soumises aux mêmes forces et réagissent de la même façon. On peut également considérer qu'il n'y a pas de mouvements de rotation ce qui revient à égaliser les contraintes de cisaillement $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Finalement, le tenseur des contraintes est composé de 9 paramètres dont 6 sont égaux deux à deux, soit un total de 6 paramètres indépendants.

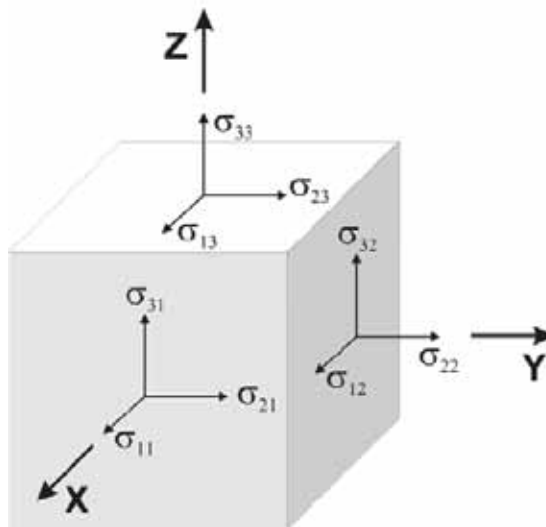


Figure 1.7 : Représentation des contraintes sur les faces d'un cube dans un repère cartésien (d'après Angel et al., 2009).

Les mêmes conventions s'appliquent au tenseur des déformations ε_{ij} . Allongements ou raccourcissements du cube selon les axes x, y et z , autrement dit les déformations normales, se traduiront par les valeurs ε_{11} , ε_{22} et ε_{33} . Pour une déformation dx , on aura $\varepsilon_{11} = dx/x$. Par convention, le raccourcissement est une valeur négative de la déformation et l'allongement une valeur positive. Comme pour la contrainte, les déformations en cisaillement vont être de même valeur deux à deux ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$) puisqu'on suppose qu'il n'y a aucune torsion.

Avec cette nouvelle notation, on peut écrire la loi de Hooke sous sa forme généralisée comme :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (1.5)$$

où C_{ijkl} est le tenseur de rigidité, d'ordre 4, qui comprend au maximum 81 coefficients élastiques, puisque reliant deux tenseurs à 9 composants chacun. Par symétrie, S_{ijkl} représente le tenseur de souplesse qui exprime la déformation issue d'une contrainte donnée :

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{kl} S_{ijkl} \cdot \sigma_{kl} \quad (1.6)$$

Cependant, les mêmes suppositions sont faites pour C_{ijkl} que pour les tenseurs des contraintes ou des déformations. Le nombre de paramètre indépendants se réduit à ainsi à 36 (6 x 6), et même 21 si on considère que les C_{ijkl} et C_{klij} doivent être égaux à cause des propriétés sur l'énergie et le travail (Angel et al., 2009). À noter que les ε_{ij} dans le cas où $i \neq j$ doivent en fait être égal à $2\varepsilon_{ij}$ pour que l'équation 1.5 soit équilibrée :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1113} & C_{1112} \\ C_{1122} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2213} & C_{2212} \\ C_{1133} & C_{2233} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3313} & C_{3312} \\ C_{1112} & C_{2223} & C_{3323} & C_{2323} & C_{2313} & C_{2312} \\ C_{1113} & C_{2213} & C_{3313} & C_{2313} & C_{1313} & C_{1312} \\ C_{1112} & C_{2212} & C_{3312} & C_{2312} & C_{1312} & C_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

avec comme paramètres indépendants de C_{ijkl} les valeurs diagonales (en noir) et la moitié des valeurs (en rouge) hors de la diagonale. La symétrie du cristal peut encore réduire le nombre de paramètres indépendants, jusqu'à un minimum de 3 pour une maille cubique, celle qui a le plus de symétries (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Nombre de paramètres indépendants pour chaque groupe de symétrie de réseaux de Bravais

Réseaux cristallin	Nombre de paramètres indépendants
Triclinique	21
Monoclinique	13
Orthorhombique	9
Trigonal	6 ou 7
Quadratique (Tétragonal)	6 ou 7
Hexagonal	5
Cubique	3

1.2.2.2 Notation de Voigt

La notation de Voigt est spécifiquement adaptée aux tenseurs dans lesquels les paramètres $a_{ij} = a_{ji}$. Elle permet notamment de simplifier l'écriture de la matrice des C_{ijkl} (équation 1.7) et des S_{ijkl} . Le principe est de rassembler les indices deux à deux afin de numéroter de 1 à 6 les paramètres indépendants des tenseurs :

$$\begin{array}{ll}
11 \rightarrow 1 & 23 = 32 \rightarrow 4 \\
22 \rightarrow 2 & 13 = 31 \rightarrow 5 \\
33 \rightarrow 3 & 12 = 21 \rightarrow 6
\end{array}$$

Chaque contrainte peut donc être simplifiée comme dans cet exemple avec $\sigma_{11} \rightarrow \sigma_1$:

$$\begin{aligned}
\sigma_{11} = & C_{1111}\varepsilon_{11} + C_{1122}\varepsilon_{22} + C_{1133}\varepsilon_{33} + \boxed{C_{1123}\varepsilon_{23} + C_{1132}\varepsilon_{32}} \\
& + \boxed{C_{1113}\varepsilon_{13} + C_{1131}\varepsilon_{31}} + \boxed{C_{1112}\varepsilon_{12} + C_{1121}\varepsilon_{21}},
\end{aligned}$$

$$\sigma_{11} = C_{1111}\varepsilon_{11} + C_{1122}\varepsilon_{22} + C_{1133}\varepsilon_{33} + 2C_{1123}\varepsilon_{23} + 2C_{1113}\varepsilon_{13} + 2C_{1112}\varepsilon_{12},$$

$$\sigma_1 = C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3 + 2(C_{14}\varepsilon_4 + C_{15}\varepsilon_5 + C_{16}\varepsilon_6). \quad (1.8)$$

1.2.3 Pression hydrostatique et agrégats polycristallins

L'étude des équations d'état des minéraux doit se faire sous pression hydrostatique, un état de contraintes dans lequel seules les contraintes normales sont non nulles et égales à la pression P . Il n'y a pas de contraintes cisallantes.

Dans le cas d'une pression hydrostatique, lorsqu'on cherche à estimer la contrainte moyenne ressentie par un agrégat polycristallin dont les grains sont orientés de manière aléatoire, deux bornes théoriques servent de limites aux calculs des modules d'élasticité et de cisaillement. Dans le premier cas, on suppose que tous les grains subissent individuellement la même contrainte, considérant que les grains glissent parfaitement les uns par rapport aux autres. C'est la limite de Reuss, pour laquelle on surestime le tenseur de souplesse S_{ijkl} et qui sert de limite supérieure. Dans le second cas, la limite de Voigt, les grains sont parfaitement bloqués les uns contre les autres et la déformation du réseau est uniforme dans tout l'agrégat, surestimant cette fois le tenseur de rigidité C_{ijkl} . C'est la limite inférieure de l'estimation du module d'élasticité qui ne diffère normalement que de quelques pourcents par rapport à la limite de Reuss.

$$K_R = \frac{1}{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{23} + S_{13} + S_{12})}, \quad (1.9)$$

$$K_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})}{9}. \quad (1.10)$$

C'est la première estimation, celle de Reuss, qui est généralement retenue dans les calculs (Angel et al., 2014).

1.2.4 Paramètres élastiques en sismologie

Nous avons vu au paragraphe 1.2.1, que les paramètres élastiques de la Terre pouvaient être calculés à partir des mesures de temps de trajet des ondes sismiques. Les vitesses des ondes acoustiques sont en effet directement liées aux propriétés élastiques du matériau qu'elles traversent. Certaines expériences « de sismologie de laboratoire » comme l'interférométrie ultrason (*Li et Liebermann, 2007*) permettent donc de calculer directement les paramètres élastiques d'après les vitesses de propagation des ondes acoustiques. Une revue détaillée de cette sismologie de laboratoire est fait par *Li et Liebermann (2014)*.

Si on excepte les ondes de surface, qui pour des raisons évidentes ne nous intéressent pas, et les ondes réfléchies, il existe deux types d'ondes acoustiques (Figure 1.8). Les ondes P (Primaires) sont des ondes de compression pour lesquelles le déplacement des particules est longitudinal par rapport à la direction de propagation de l'onde. Les ondes S (Secondaires) encore dénommées ondes de cisaillement, sont des ondes transversales qui se propagent avec un mouvement des particules perpendiculaire à la direction de propagation. Les forces de rappel entre les particules provoquées par les micro-déplacements u engendrés par les ondes sont évidemment liées aux propriétés élastiques du matériau ainsi qu'à la densité ρ du matériau traversé sous la forme :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l}. \quad (1.11)$$

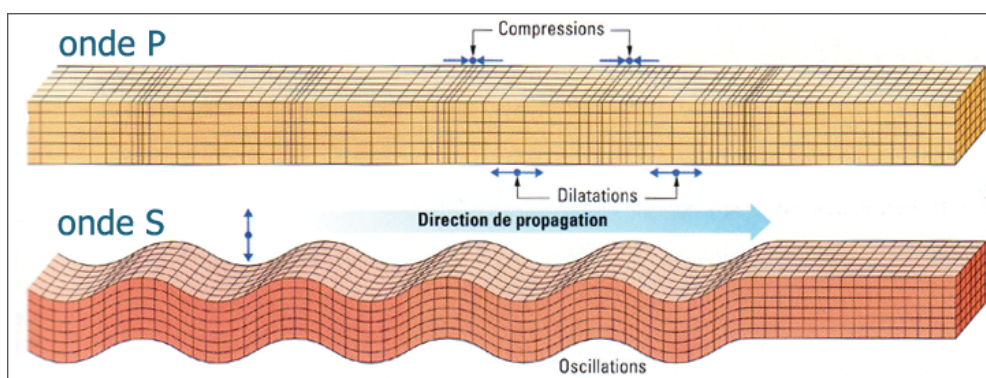


Figure 1.8 : Mouvements de la structure d'un solide traversé par des ondes P et S. Chaque petit cube représente un élément de volume du matériau qui peut symboliquement être relié aux éléments adjacents par des petits ressorts pouvant être comprimés ou dilatés les 3 axes principaux. Pour les ondes P, les particules se compressent et se dilatent dans la même direction que la propagation. Pour les ondes S, ce déplacement est orthogonal à la direction de propagation

En sismologie, les vitesses des ondes P et S sont reliées aux modules d'élasticité adiabatique K_S et au module de cisaillement G par les équations suivantes :

$$V_P = \sqrt{\frac{K_S + \frac{4}{3}G}{\rho}}, \quad (1.12)$$

$$V_S = \sqrt{\frac{G}{\rho}}. \quad (1.13)$$

où ρ est la densité du matériau.

1.2.5 Les équations d'état

1.2.5.1 Base théorique

L'état thermodynamique d'un système à l'équilibre est relié par des variables d'état, qui forment une équation d'état (ou EoS, pour « Equation of State »). Par exemple, une EoS peut relier la pression P , la température T et le volume V . À partir de cette équation décrivant l'état physique du système étudié, on peut théoriquement calculer toutes les quantités thermodynamiques caractéristiques du système et en déduire ses propriétés physiques, (comme l'élasticité). Les EoS ne reliant que quelques variables entre elles afin d'étudier un type de propriété physique, il peut donc y avoir plusieurs équations différentes pour un même objet, décrivant chacune un type de propriété physique du système. L'une des équations d'état les mieux connues est celle des gaz parfaits :

$$PV = nRT. \quad (1.14)$$

Il faut noter la forme de l'EoS d'un solide n'a aucune base thermodynamique puisque ce sont des équations empiriques s'appuyant sur quelques suppositions initiales qui ne peuvent être corroborées qu'avec le bon ajustement de l'équation aux données expérimentales (*Angel, 2000*). Les EoS décrites traduisent généralement l'évolution de K_0 (équation 1.4), le module d'incompressibilité à pression ambiante et ses dérivées première et seconde, $K'_0 = -(\partial K / \partial P)_{P=0}$ et $K''_0 = -(\partial^2 K / \partial P^2)_{P=0}$. Selon les expériences, le module d'élasticité mesuré sera soit isotherme, K_T (expériences de diffraction des rayons X), soit adiabatique K_S (expériences d'interférométrie ultrasons). Les deux peuvent être reliés à l'aide de la température T , du paramètre de Grüneisen thermodynamique γ_{th} (qui définit la variation de la pression avec l'énergie interne à volume constant) et du coefficient d'expansion thermique α par :

$$K_S = K_T(1 + \gamma_{th}\alpha T). \quad (1.15)$$

avec $\gamma_{th} = \alpha K_S / (\rho_0 C_P) = \alpha K_T / (\rho_0 C_V)$, pour lequel ρ_0 est la densité à température et pression ambiantes, C_P la capacité calorifique à pression constante et C_V la capacité calorifique à volume constant.

Dans le paragraphe suivant, on s'intéressera aux principales EoS utilisées pour décrire l'évolution du volume de la maille cristalline des minéraux terrestres sous haute pression. Nous ne parlerons pas par exemple des équations PVT , des ondes de choc ou des calculs *ab initio*. Pour une description plus exhaustive des EoS pour les solides, on peut se tourner par exemple vers *Angel et al.*, 2014 ou *Anderson*, 1995.

1.2.5.2 Équation de Murnaghan

La plus simple façon d'obtenir une EoS reliant la pression et le volume est de supposer que K est indépendant de la pression et de la déformation comme décrit dans la loi de Hooke. Cependant, les expériences montrent qu'un solide comprimé de moins en moins compressible. Dans son EoS, *Murnaghan*, (1937) suppose ainsi que le module d'incompressibilité varie linéairement avec la pression à savoir que $K = K_0 + PK_0'$. On peut ainsi intégrer cette équation pour obtenir

$$V = V_0 \left(1 + \frac{K_0' P}{K_0} \right)^{-\frac{1}{K'}}, \quad (1.16)$$

ou

$$P = \frac{K_0}{K_0'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{K'} - 1 \right]. \quad (1.17)$$

Les expériences ont démontré que l'EoS de Murnaghan reste suffisamment efficace tant que le rapport de compression V/V_0 reste supérieur à 0,9. Au delà, les différences avec les valeurs réelles deviennent trop importantes et sont mieux décrites par d'autres équations. En effet, les expériences montrent que le K' a tendance à diminuer légèrement avec la pression, ce qui revient à dire que K'' a une valeur négative alors que l'équation de Murnaghan implique que $K'' = 0$.

1.2.5.3 Équation de Birch-Murnaghan

L'équation de Birch-Murnaghan (*Birch*, 1947), que l'on pourra abrégé par BM, est la plus répandue pour décrire les matériaux géologiques puisque l'une de celles qui décrit le

mieux le comportement d'un solide sur la plus grande gamme de pressions et de volumes. L'EoS de BM est basée sur un développement en série de Taylor de l'énergie libre en fonction de la contrainte finie f calculée par la méthode d'Euler:

$$f_E = \frac{\left[\left(V_0/V \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]}{2}, \quad (1.18)$$

En conséquence, l'équation de Birch-Murnaghan au 3^{ème} ordre (BM3) s'écrit :

$$P = 3K_0 f_E (1 + 2f_E)^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{3}{2} (K_0' - 4) f_E \right]. \quad (1.19)$$

$$P = \frac{3}{2} K_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K_0' - 4) - \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}. \quad (1.20)$$

Dans les cas les plus exceptionnels de données sur une large gamme de pressions, il est possible d'ajuster l'équation au 4^{ème} ordre (voir dans *Boffa Ballaran, 2010* ou *Angel, 2000*) mais malheureusement, la qualité des données et la gamme de V/V_0 couverte obligent souvent à se limiter au deuxième ordre (BM2). Dans ce cas, la dérivée première K_0' est fixée à 4.

1.2.5.4 Équation logarithmique de « contrainte naturelle »

Cette équation plus récente, développée par *Poirier et Tarantola (1998)*, est fondée sur la contrainte linéaire de Hencky, ou « contrainte naturelle », f_N :

$$f_N = \frac{1}{3} \ln(V/V_0). \quad (1.21)$$

Au troisième ordre, l'équation d'état s'écrit :

$$P = K_0 \frac{V_0}{V} \left\{ \ln \left(\frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{K_0' - 2}{2} \right) \left[\ln \left(\frac{V_0}{V} \right)^2 \right] \right\}. \quad (1.22)$$

Tout comme l'équation de BM, cette équation peut être exprimée au deuxième ordre en fixant la valeur à $K_0' = 2$. Il faut noter que, dans le cas de BM au deuxième ordre, $K_0' = 4$. Cela montre qu'il est souvent délicat de comparer des valeurs de K et K' obtenues avec des EoS différentes.

1.2.5.5 Équation exponentielle de Vinet

L'EoS « universelle » de Vinet (*Vinet et al.*, 1987) a été conçue pour les matériaux sous très haute pression et est particulièrement adaptée aux valeurs de compressibilités inférieures à 0,6. Dans cette équation, la contrainte finie f_V est déduite du potentiel interatomique général donnant :

$$f_V = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1.23)$$

$$P = 3K_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}}\right] \exp\left\{-\frac{3}{2}(K'_0 - 1) \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{1}{3}} - 1\right]\right\}. \quad (1.24)$$

Il n'y a théoriquement pas de raison de tronquer cette équation mais on obtiendrait dans ce cas un $K'_0 = 1$.

1.2.5.6 Comparaison entre les différentes équations d'état

La multiplicité des équations d'état, de leur forme, leur ordre, montrent bien qu'il faut manier les paramètres d'incompressibilité qui en découlent avec prudence. Pour pouvoir comparer des paramètres issus de données de différentes, il faut avant tout s'assurer que ceux-ci ont été obtenus dans des formalismes équivalents. Notamment, on sait en ajustant les données que le module d'incompressibilité K_0 et sa dérivée première K' présentent un facteur de corrélation non nul, signifiant que si, par exemple, on fixe le K' à 5 au lieu de 4, la valeur de K_0 peut être modifiée. Il faut donc avant tout s'assurer que les paramètres sont obtenus pour une équation du même ordre.

Plusieurs auteurs ont ainsi étudié les différences entre les EoS pour un même jeu de données. *Boffa Ballaran* (2010) compare ainsi les données d'un pérovskite MgSiO_3 suivant quatre équations différentes (BM2, BM3, Vinet 3^{ème} ordre et une équation logarithmique également du 3^{ème} ordre). Les données P - V étant disponibles pour de faibles taux de compression ($V/V_0 > 0,95$), les résultats des équations sont quasi identiques, à l'exception de BM2 pour laquelle K_0 passe de 243 ± 3 à $247,4 \pm 7$ GPa. Comme on peut s'y attendre, l'extrapolation à de plus grands taux de compression laisse apparaître des différences de plus en plus marquées. Un travail similaire a été fait par *Loose et Kortus* (2013) comparant les équations de Murnaghan, Birch-Murnaghan, Vinet, Contrainte naturelle et Polynomiale, à des ordres élevés (3, 4) pour SiO_2 (quartz α , stishovite) et AlN (NaCl et wüstite). En comparant le

rapport K'/K_0' , très sensible aux variations des données, ils montrent que des différences notables apparaissent et s'accroissent au delà d'un taux de compression de 0,9. Les équations dont les valeurs sont les plus éloignées peuvent varier selon les données utilisées. Ils recommandent tout de même d'éviter les équations de Murnaghan et en Contrainte naturelle dont les valeurs peuvent dévier de plus ou moins 20% pour un taux de compression de 0,58. Des paramètres plus précis sont obtenus pour un grand nombre de points sur une large gamme de compressibilités mais il faut donc s'assurer que l'équation d'état est bien adaptée pour cette gamme.

Autre paramètre à prendre en compte, la mesure de la pression dans les expériences de haute pression se fait selon différentes échelles selon la méthode expérimentale. Les expériences en cellule à enclume de diamant utilisent par exemple très largement un éclat de rubis placé dans l'assemblage dont les propriétés de fluorescence évoluent avec la pression. Dans le cas des presses multi-enclume à plus large volume, ce sont généralement les EoS existantes du chlorure de sodium ou de l'or qui servent de références. Ces matériaux sont placés près de l'échantillon et les mesures de volume de la maille de ces références permettent de calculer la pression. Le NaCl est très largement utilisé et de nombreuses EoS existent pour ce matériau (*Decker, 1971 ; Birch, 1986 ; Cowley et al., 1990 ; Hofmeister, 1997 ; Brown, 1999,...*). Comparer deux EoS d'un même matériau en prenant des échelles de pression différentes peut donc causer des impliquer des différences dans les valeurs de K_0 et K' calculées.

1.3 Les olivines

L'olivine est un des minéraux essentiels à la compréhension de notre Terre. C'est le principal minéral du manteau supérieur, représentant à peu près de 60% de sa masse (Figure 1.3). L'olivine est un minéral mafique (ferromagnésien) généralement associé à d'autres minéraux mafiques tels que les pyroxènes que ce soit dans le manteau, largement constitué de péridotites, ou dans les basaltes et les gabbros de la croûte.

Plus largement c'est l'un des constituants primitifs du système solaire puisque l'olivine est le premier minéral cristallisant dans des proportions importantes dans la séquence de condensation théorique des minéraux à partir d'un gaz de composition solaire (*Davies et Richter, 2003*). Certains auteurs font même mention de l'olivine dans les poussières pré-solaires (*Nguyen and Zinner, 2004*) et dans disques d'accrétion d'autres étoiles (*van Boekel et al., 2004*). Elle est présente dans de nombreux objets de notre système solaire. On retrouve de l'olivine dans un très grand nombre de météorites, que ce soit dans les chondres des météorites primitives non différenciées, dans les enveloppes extérieures des corps différenciés tels que l'astéroïde 4-Vesta dont sont issus les météorites HED (*Drake, 2001*), ou encore dans

les pallasites, superbes météorites où des cristaux d'olivine souvent pluri-centimétriques sont pris dans une matrice de fer et pourraient représenter une différenciation de type noyau-manteau. Enfin, les olivines sont aussi certainement présentes dans les croûtes et manteaux martiens et vénusiens (*Hamilton et Christensen, 2005; Filiberto, 2014; Fegley Jr. et al., 2015*).

L'olivine a de multiples applications industrielles, notamment en sidérurgie où elle sert de fondant magnésien pour la production de fonte et d'acier, mais aussi dans la fabrication de réfractaires ou d'abrasif en raison de sa dureté importante (6,5 à 7 sur l'échelle de Mohs). Elle peut encore servir de granulats pour les ballasts, comme sable de fonderie, comme charge pour les produits bitumineux, pour amender les sols, filtrer les eaux, *etc.* Dans l'avenir, l'utilisation d'olivines dans le développement des technologies de captage de CO₂ anthropique pourrait apporter une contribution à la baisse CO₂ atmosphérique, dans le cadre de la lutte contre le changement climatique (*Kwon, 2011 ; Cressey, 2014*).

1.3.1 Cristallographie des olivines

Le terme d'olivine désigne généralement en sciences de la Terre un silicate de fer et de magnésium formant une solution solide complète entre deux pôles purs : Mg₂SiO₄, la forstérite et Fe₂SiO₄, la fayalite. La gamme des olivines est pourtant bien plus large, avec des occurrences naturelles des pôles de nickel, calcium, manganèse ou de cobalt, pouvant aussi former de nombreuses solutions solides entre pôles purs (Figure 1.9). Elles sont classées dans la catégorie des néosilicates, minéraux dans lesquels les tétraèdres (SiO₄)⁴⁻ sont isolés par des octaèdres centrés sur un ion de coordinance 2+. Les olivines cristallisent dans un système orthorhombique avec un groupe d'espace Pbnm (ou Pnma équivalent), et la maille est composée de quatre unités de formule structurale, (Fe,Mg)₈Si₄O₁₆ (Figure 1.10). Leur densité varie entre 3,22 (Fo) et 4,39 (Fa). La composition de l'olivine ferromagnésienne est décrite par le rapport molaire entre Fe et Mg :

$$X_{Fe}(\text{ou } \%Fa) = \frac{n_{Fe}}{n_{Fe} + n_{Mg}}, \quad (1.25)$$

où n_{Fe} et n_{Mg} sont les quantités molaires de fer et de magnésium.

Le fer et le magnésium sous leur forme ionique 2+ se partagent entre deux sites octaédriques différents (M1 et M2) entourés de 6 oxygènes, alors que le site tétraédrique est occupé par le silicium. La particularité principale de cette structure de type olivine est que les sites M1 et M2 forment respectivement des chaînes parallèles à l'axe c, chaque site M1 (ou M2) étant relié au suivant par un côté. La distribution des ions Mg²⁺ et Fe²⁺ sur les sites M1 et M2 tend plutôt vers un état désordonné, variant avec la température. Pour des compositions d'olivines avec $X_{Fe} \approx 10$ à pression atmosphérique et jusqu'à 900°C, Fe²⁺ a une légère

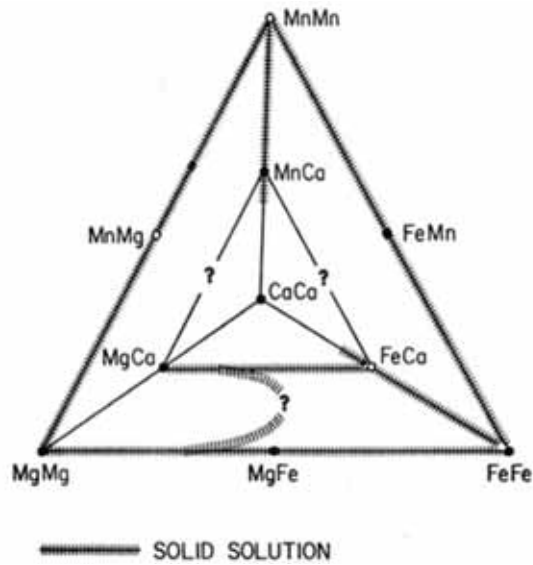


Figure 1.9 : Diagramme de composition des olivines selon 4 pôles purs (fayalite - Fe_2SiO_4 , forstérite - Mg_2SiO_4 , "larnite" - Ca_2SiO_4 , tephroïte - Mn_2SiO_4). La "larnite" ou olivine calcique n'existe pas à l'état naturel à l'inverse des compositions intermédiaires (FeCaSiO_4 - kirschsteinite et MgCaSiO_4 - monticellite, MnCaSiO_4 - glaucochroïte). La liebenbergite - Ni_2SiO_4 , autre olivine naturelle n'est pas représentée ici. Les solutions solides déterminées expérimentalement sont indiquées par les hachures. (D'après *Brown*, 1982)

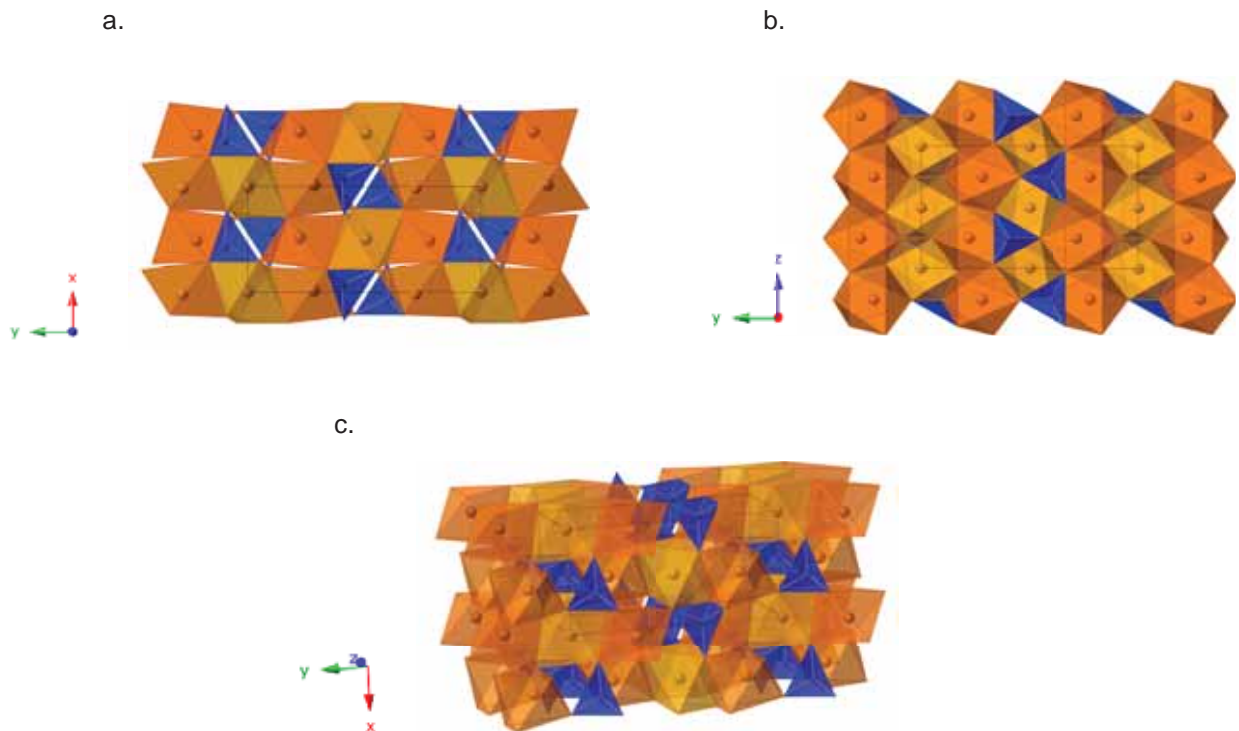


Figure 1.10 : Vues de la structure cristallographique de la fayalite (groupe d'espace $Pbnm$) : a. dans le plan ab ; b. dans le plan bc ; c. en trois dimensions. La maille élémentaire est représentée par les tirets noirs. Le fer et le magnésium sont symbolisés par les sphères au centre des sites octaédriques M1 (en jaune) et M2 (en orange) et le silicium au centre des tétraèdres bleus. Les oxygènes sont situés aux sommets.

préférence pour les sites M1 alors que le Mg^{2+} se place plus naturellement en site M2 (Rinaldi *et al.*, 2000). À partir de $900^{\circ}C$ la distribution entre Fe^{2+} et Mg^{2+} entre les deux sites est égale, puis au delà de cette température, c'est le Fe^{2+} qui occupe préférentiellement le site M2 et Mg^{2+} le site M1. Les mêmes caractéristiques sont décrites par Redfern *et al.*, (2000) pour une olivine avec $X_{Fe}=50$ mais avec une température d'inflexion autour de $600^{\circ}C$.

Soumises à des fortes pressions et des fortes températures, les olivines se restructurent pour former la wadsleyite (aussi appelées olivine β) ou de la ringwoodite/ahrensite (olivine γ , à structure spinelle) comme représenté sur la Figure 1.11. Il existe un large consensus sur le fait que ces polymorphes de haute pression constituent la meilleure explication à ce jour aux sauts de vitesse des ondes sismiques à ~ 410 km et ~ 520 km de profondeur, dans la zone de transition (Figure 1.3). Au delà de 670 km de profondeur, les olivines se décomposent en pérovskite + magnésioiwüstite, transition observée par un saut de vitesse témoignant de l'entrée dans le manteau inférieur. Une caractéristique de la phase wadsleyite est qu'elle n'existe que pour des faibles teneurs en Fe de l'olivine (Figure 1.11). À $1600^{\circ}C$, le rapport molaire maximal pour lequel la wadsleyite est stable est de $X_{Fe} \approx 0,28$ et ce rapport diminue avec la température ($X_{Fe} < 0,2$ à $1000^{\circ}C$ d'après Jeanloz and Thompson, 1983). Il n'existe donc pas de wadsleyite riche en Fe, la structure passe directement à la phase spinelle quand la pression augmente. Les différences entre les diagrammes pression-température de la forstérite

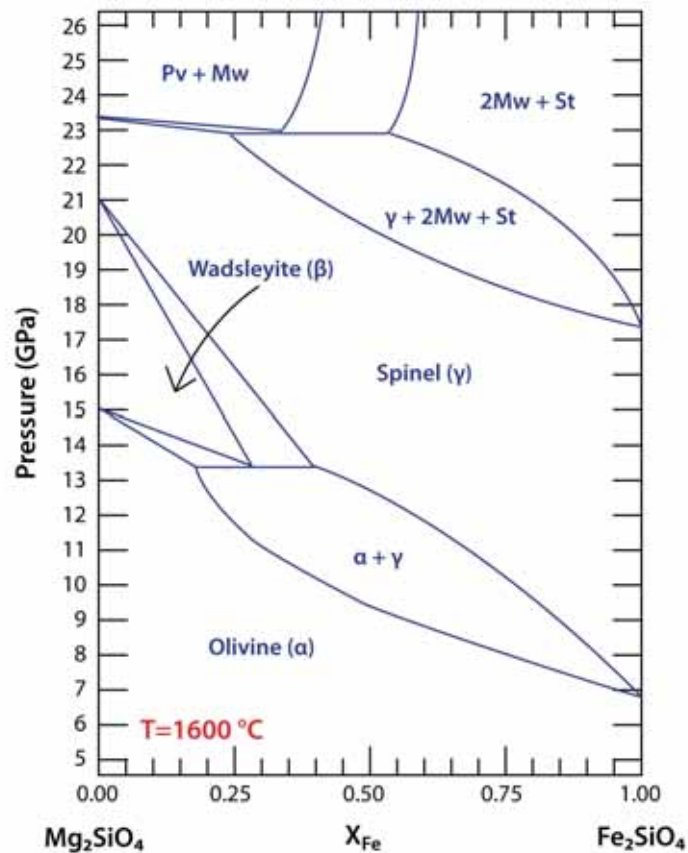


Figure 1.11 : Diagramme de phase en fonction de la pression et du rapport molaire X_{Fe} de l'olivine $(Fe,Mg)_2SiO_4$ à $1600^{\circ}C$. Pv = Perovskite, Mw = Magnésioiwüstite, St = Stishovite (d'après Fei et Bertka, 1999)

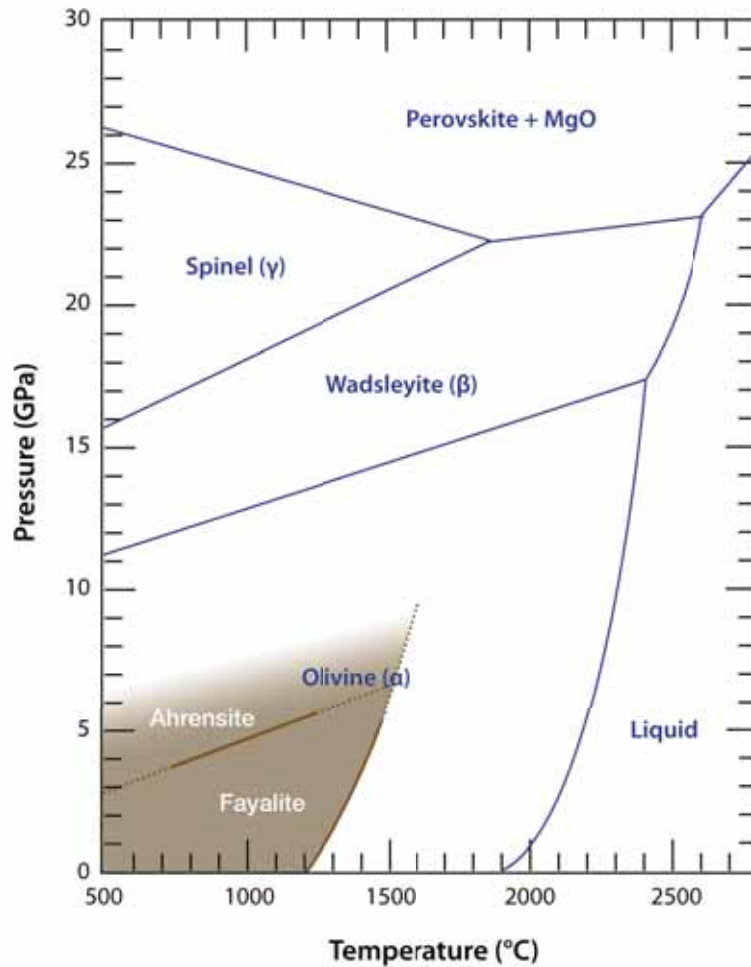


Figure 1.12 : Superposition des diagrammes de phase pression-température de la forstérite (en bleu) et de la fayalite (en marron).

et de la fayalite sont notables (Figure 1.12). La forstérite est stable sur un champ P-T beaucoup plus grand que la fayalite- α . Les points de fusion à pression atmosphérique sont respectivement de 1890°C et de 1205°C. À 600°C, le pôle Mg se transforme en wadsleyite autour de 11,5 GPa alors que le pôle Fe, adopte directement vers 4 GPa la structure spinelle, minéral dénommée ahrensite (Ma et al., 2016),

1.3.2 La forstérite

La forstérite a été l'objet de très nombreuses études, avec dès les années 40 des expériences d'expansion thermique (Rosenholtz et Smith, 1941 ; Rigby et al., 1945). Les premières expérimentations sur les propriétés élastiques de la forstérite datent de la fin des années 60 (Graham Jr. et Barsch, 1969 ; Kumazawa et Anderson, 1969). Ces deux études, conduites à des faibles pressions (< 1 GPa), analysent la vitesse de propagation d'ondes ultrasoniques dans des monocristaux synthétiques coupés et orientés selon les axes a, b, c. Les

valeurs des module d'élasticité adiabatique et du module de cisaillement, K_{S0} et G , sont déduites des équations 1.12 et 1.13 et sont remarquablement proches : la première trouve un $K_{S0} = 129,1$ GPa et $G = 81,6$ GPa alors que la seconde trouve $K_{S0} = 128,6$ GPa et $G = 81,1$ GPa. Les dérivées en pression K' et G' sont également peu éloignées l'une de l'autre, respectivement $K_S' = 4,97$, $G' = 1,82$ et $K_S' = 5,37$, $G' = 1,80$. De plus, les deux détaillent aussi les valeurs des C_{ij} et de leurs dérivées en pression et en température. En utilisant l'équation 1.15, *Kumazawa et Anderson* (1969) convertissent la valeur de K_{S0} pour trouver $K_{T0} = 127,5$ GPa.

Par la suite, les nouvelles méthodes d'analyse et nouveaux types d'assemblages de haute pression et de haute température ont été utilisés pour étudier la forstérite et comparer les données d'élasticité obtenues. Ainsi, le développement des cellules à enclume de diamant, ou DAC (pour « Diamond Anvil Cell »), a permis d'augmenter considérablement la gamme de pression accessible par les expériences. Les pressions maximales augmentent petit à petit, jusqu'à 5 GPa (*Hazen, 1976*), 10 GPa (*Ollinger, 1977*), 15 GPa (*Kudoh et Takéuchi, 1985*), 30 GPa (*Will et al., 1986*), 42 GPa (*Andrault et al., 1995*), permettant d'affiner les valeurs des modules d'élasticité, utilisant généralement la diffraction des rayons X pour déterminer les paramètres de maille ou des techniques « acoustiques » pour mesurer les vitesses des ondes P et S. D'autres études plus récentes utilisent la diffusion Brillouin (*Duffy et al., 1995; Zha et al., 1996*). On peut également citer les expériences de choc, permettant d'atteindre des pressions très élevées (*Syono and Goto, 1982*). Enfin, il faut noter l'existence de travaux des modélisations numériques basées sur les calculs théoriques de chimie quantique comme les *ab initio* (voir *Brodholt et al., 1996* pour la forstérite, ou *Stackhouse et al., 2010* pour la fayalite)

Une compilation des paramètres de maille et des modules de compressibilité et de cisaillement de la littérature est donnée dans le Tableau 1.2, uniquement pour les données expérimentales. Les éléments du tenseur de rigidité C_{ij} sont placés dans l'Annexe 1. Les paramètres de maille moyens à pression et température ambiantes pour la forstérite sont $a_0 = 4,754$ Å, $b_0 = 10,194$ Å et $c_0 = 5,979$ Å et donnent un volume de maille de $V_0 = 289,76$ Å³. On a décrit précédemment qu'il n'était pas toujours facile de comparer les valeurs des modules d'élasticité isothermes à cause des différences inhérentes aux conditions expérimentales et aux équations utilisées pour ajuster les données. Nous allons cependant faire quelques simples comparaisons des valeurs obtenues en gardant en tête que ces moyennes n'ont pas forcément de justification physique. Elles peuvent tout de même rendre compte d'une tendance des valeurs trouvées dans la littérature. Avec une EoS au 2^{ème} ordre, pour $K' = 4$, le module de compressibilité isotherme a en moyenne une valeur de $K_{T0} = 128,8$ GPa, pas très éloigné de la valeur de $K_{T0} = 127,5$ GPa trouvée au troisième ordre avec $K_T' = 4,6$.

Parmi ces valeurs de K_{T0} , celle obtenue par *Ollinger* (1977) à 120 GPa semble un peu plus faible que la moyenne mais elle est à relativiser pour deux raisons. D'une part l'erreur sur la mesure est assez importante (6 GPa) et d'autre part, la valeur de K' à 5,6 semble

relativement élevée comparée aux autres données. Or on a expliqué (paragraphe 1.2.5.6) que pour un même jeu de données expérimentales, une augmentation de K' implique que l'EoS de BM donne un K_0 plus faible, ce qui explique peut être les valeurs obtenues par cette étude. Cet effet de la corrélation explique peut être en partie la dispersion constatée pour l'ensemble des données (Figure 1.13.a) tout en sachant que la plus grande partie est expliquée par la variabilité liée aux expériences.

À l'inverse, *Will et al.* (1986) trouvent avec une EoS du 3^{ème} ordre une valeur élevée de K_{T0} à 135,7 GPa, avec un K' de 3,98. L'expérience compare les valeurs obtenues à l'aide d'échelles de pression différentes, basées sur Fe, MgO et NaCl. Les valeurs de K_{T0} sont toutes comprises entre 134,9 GPa et 136,4 GPa, avec des incertitudes comprises entre 1,5 GPa et 1,7 GPa, et K' reste pratiquement inchangé à 3,98-4,00. Ils expliquent que ces résultats sont étonnamment proches les uns des autres puisque d'autres publications indiquent au contraire une plus grande dispersion. La valeur finale retenues est la moyenne des trois valeurs. La différence notable avec le reste de la littérature est que les données sont ajustées à l'aide d'une équation de Murnaghan (équations 1.16 et 1.17), dont on a vu qu'elle était inadaptée aux taux de compressions supérieurs à 0,90 alors que dans leur expérience, ils atteignent 0,853 de compression maximale. Ceci n'explique pourtant pas l'écart significatif avec les autres données citées précédemment (voir *Downs et al.*, 1996).

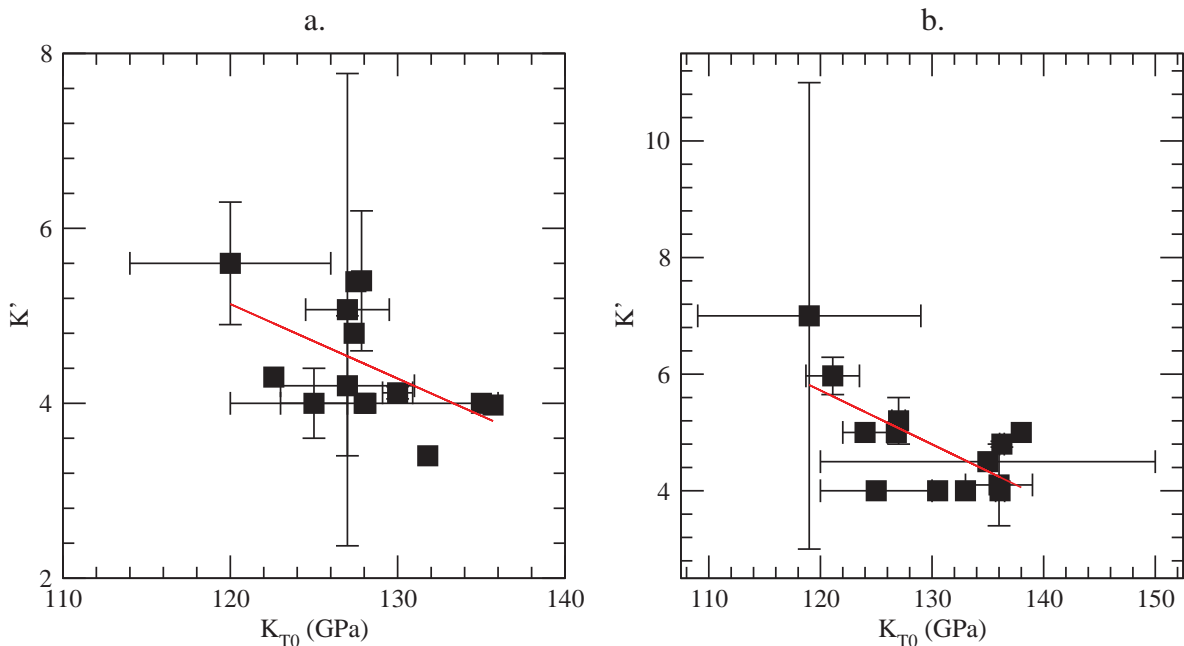


Figure 1.13 : Corrélation entre les modules d'élasticité isothermes de la littérature et leur dérivées en pression à température constante pour : a. la forstérite, b. la fayalite. Les barres d'erreur sont représentées quand elles sont disponibles. La régression linéaire (ligne rouge) est indiquée

Les expériences en utilisant des mesures ultrason ou la diffusion Brillouin donnent accès au module de cisaillement en calculant la vitesse des ondes S (équation 1.13). Une

simple moyenne arithmétique donne des valeurs de $G = 81,8 \text{ GPa}$ et $G' = 1,6$. Les valeurs moyennes des C_{ij} (en GPa) issus des échantillons monocristallins orientés (*Graham et Barsch, 1969; Hearmon, 1979; Isaak et al., 1989...*) sont $C_{11} = 329,0$; $C_{22} = 200,1$; $C_{33} = 335,7$; $C_{44} = 66,6$; $C_{55} = 81,3$; $C_{66} = 81,0$; $C_{12} = 66,4$; $C_{13} = 68,5$; $C_{23} = 72,9$.

1.3.3 La fayalite

Les publications concernant les propriétés physiques de la fayalite sont moins nombreuses que celles concernant la forstérite et sont relativement contrastées. L'ensemble des valeurs de la littérature est compilé dans le Tableau 1.3 (paramètres de maille et modules d'élasticité) et dans l'Annexe 1. Il apparaît qu'avant les années 70, les valeurs obtenues pour K_0 sont souvent plus faibles que celles obtenues dans la forstérite. Les premières valeurs peuvent être déduites des données de *Adams (1931)* calculées dans *Mizutani et al. (1970)* pour des expériences ultrason à conditions ambiantes sur les ondes P. Les deux trouvent une valeur de $K_{S0} = 110 \text{ GPa}$. *Anderson (1967)* propose un K_{S0} de 108 GPa à partir des valeurs données de $\phi = K_S/\rho$, le ratio d'élasticité.

Les valeurs trouvées par la suite sont nettement plus élevées, à commencer par *Takahashi (1970)* et *Yagi et al. (1975)* qui trouvent respectivement $K_{T0} = 135 \pm 15 \text{ GPa}$ avec K' fixé à 4,5, et $K_{T0} = 124 \pm 2 \text{ GPa}$ avec K' fixé à 5. *Sumino (1979)* quant à lui, étudie les olivines de fer, de cobalt et de manganèse à l'aide des fréquences de résonance de monocristaux. L'auteur calcule pour la fayalite une valeur de $K_{S0} = 137,9 \pm 1,3 \text{ GPa}$ ($K_{T0} = 137 \text{ GPa}$) mais ne fait qu'une prédiction pour le K' autour de 5 ± 1 d'après les valeurs citées juste avant. Il en conclut que K_0 doit augmenter avec la teneur en fer et non baisser comme le supposent les données de *Chung (1971)*.

Les paramètres de maille sont plus grands que ceux de la forstérite, avec en moyenne $a_0 = 4,823 \text{ \AA}$, $b_0 = 10,488 \text{ \AA}$ et $c_0 = 6,085 \text{ \AA}$ pour un volume de maille V_0 autour de $308,06 \text{ \AA}^3$. Comme pour la forstérite, on peut comparer en première approximation les moyennes des modules d'élasticité de la littérature, encore une fois avec toutes les précautions quant à la pertinence de la valeur. Pour les données au deuxième ordre, la moyenne constatée est $K_{T0} = 128,8 \text{ GPa}$, valeur qui grimpe à $K_{T0} = 132,0 \text{ GPa}$ pour les données au troisième ordre, toujours avec $K_T' = 4,6$ en moyenne. Cette première valeur est identique à celle trouvée pour la forstérite alors que si on exclut les données en dehors du nuage de points (les plus anciennes), les valeurs de K_{T0} au troisième ordre sont 5,5 GPa au dessus de celles de la forstérite. La fayalite semble donc être légèrement plus rigide que la forstérite. La corrélation entre K_{T0} et K_T' est également reportée en Figure 1.13 avec les mêmes implications que pour la forstérite. À l'inverse de K_0 , $G = 51,3 \text{ GPa}$ est bien plus petit que celui de la forstérite, et sa dérivée en pression ne bouge que très peu (1,4 en moyenne, 1,6 en excluant la valeur de *Chung, 1971* trop éloignée). Les valeurs moyennes des C_{ij} (en GPa) sont de $C_{11} = 265,8$;

$C_{22} = 168,1$; $C_{33} = 232,3$; $C_{44} = 32,5$; $C_{55} = 46,9$; $C_{66} = 57,2$; $C_{12} = 95,7$; $C_{13} = 92,6$; $C_{23} = 92,1$.

La variabilité plus grande s'explique en partie par le domaine de stabilité de la fayalite. Les expériences de haute pression nécessitent d'explorer une gamme de pression la plus large possible afin d'affiner au mieux l'équation d'état. Or il est très compliqué de pouvoir extrapoler une EoS du troisième ordre en manipulant un jeu de données qui ne dépasse pas quelques GPa, et même dans ce cas, cela nécessite d'avoir des données qui s'ajustent correctement. Le problème de travailler sur la fayalite est que la phase spinelle (ringwoodite) est rapidement atteinte (Figure 1.12).

1.3.4 Les olivines de composition intermédiaire

Dans la nature, toutes les compositions entre les deux pôles purs magnésien et ferreux de l'olivine existent (*Princivalle et Secco, 1985; Tarantino et al., 2003*). Cependant, dans la grande majorité des cas, les olivines trouvées à la surface de la Terre ont un $X_{Fe} \approx 10\%$, rapport qui est caractéristique du manteau. Par abus de langage, on appelle couramment cette composition l'olivine San Carlos, du nom d'un gisement d'Arizona dont les gemmes ont été beaucoup utilisées pour les caractérisations et les expériences. Dès la fin des années 40, c'était l'une des 177 substances qui ont été mises en sous pression par la toute nouvelle presse de Bridgman (*Bridgman, 1948*) qui cherchait déjà à établir un lien entre la densité et la pression. Les expériences sur les olivines San Carlos sont donc nombreuses et ont longtemps constitué la seule composition intermédiaire dont on ait étudié les propriétés élastiques. Jusqu'à aujourd'hui, seules trois études portant sur des compositions d'olivines entre 15%Fa et 95%Fa ont été publiées. Nous allons donc détailler brièvement ces études dans la suite de ce paragraphe. Les valeurs des modules (élasticité, cisaillement) et les paramètres de maille des olivines intermédiaires sont compilés dans le tableau 1.4. Les valeurs des C_{ij} sont reportées en Annexe 1.

La première étude est celle de *Chung (1971)* qui présente des données pour des polycristaux synthétiques d'olivines de composition Fo, Fa₅, Fa₁₀, Fa₁₅, Fa₂₀, Fa₅₀ et Fa₁₀₀. Les expériences sont faites dans un piston-cylindre dont la pression ne dépasse pas les 750 MPa. La tendance décrite par les valeurs du K_{T0} est à une baisse progressive avec la teneur en fer des olivines passant de $127,0 \pm 2,5$ GPa pour la forstérite à $121,1 \pm 2,4$ GPa pour la fayalite. Une régression linéaire donne l'équation $K_{T0} = 127 - 0,0562 \cdot X_{Fe}$. À l'époque, les valeurs s'accordaient correctement avec le reste de la littérature, notamment dans la partie forstérite, les données sur la fayalite étant alors bien peu fournies. Depuis, les données actuelles contredisent largement cette tendance. La valeur de $K_{T0} = 127$ GPa pour la forstérite correspond bien aux valeurs moyennes de la littérature mais pour la fayalite, $K_{T0} = 121,1$ GPa ce qui est parmi les valeurs les plus basses. Plus largement, la pente

négative de la régression linéaire va à l'inverse de ce qui est constaté dans la littérature, pour laquelle cette pente serait plutôt positive (Figure 1.15).

La seconde étude est une analyse par diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron en enclume diamant jusqu'à 70 GPa effectuée par *Andraut et al.* (1995). Les échantillons étudiés sont de compositions Fo, Fa₁₇, Fa₆₆ et Fa₁₀₀. Les expériences ont été effectuées sans milieu de confinement afin de privilégier les conditions non-hydrostatiques qui sont favorables à l'étude de l'amorphisation, principal objectif de ce travail. Cela présente de nombreux problèmes pour l'étude des équations d'état car, comme on le verra par la suite, la contrainte peut causer de grands écarts dans les valeurs de K_{T0} et K' . Les contraintes sont la cause de l'éloignement important des valeurs des axes a, b et c par rapport à la tendance globale (Figure 1.14). De plus, les données se basent sur la corrélation d'un faible nombre de points sur une large gamme de pression, avec de surcroît des incertitudes très grandes compte tenu de la contrainte importante. Toutes ces caractéristiques contribuent à accroître l'imprécision sur les valeurs K_{T0} et K' calculées par les auteurs.

La dernière étude s'intéresse principalement à des compositions riches en Mg, proches de la composition San Carlos. *Nestola et al.* (2011) étudient 4 échantillons (Fa₈, Fa₂₀, Fa₂₉ et Fa₃₈) qu'ils portent à des pressions maximales de 8 GPa. Les valeurs de K_{T0} sont respectivement de $123,2 \pm 0,8$ GPa ; 124 ± 1 GPa ; 125 ± 1 GPa et $126,8 \pm 0,8$ GPa pour des valeurs de K' entre 5,1 et 5,6. Malgré la légère augmentation avec la teneur en fer, les auteurs considèrent que ces valeurs sont homogènes sur toute la gamme de X_{Fe} étudiée, dans les limites des incertitudes, et proposent une EoS pour l'ensemble des olivines entre Fa₀, Fa₄₀ avec des valeurs de $K_0 = 124,7 \pm 0,9$ GPa et $K' = 5,3 \pm 0,3$.

Avec ces quelques données disponibles sur les olivines de composition intermédiaire, il est possible de faire des déductions quant à la variation de certains paramètres élastiques ou structuraux sur toute la gamme des olivines ferromagnésiennes. L'évolution la plus simple à constater est celle du volume de la maille cristalline pour laquelle la quantité de données est la plus grande. *Louisnathan et Smith* (1968) déduisent de l'analyse d'olivines naturelles le changement des paramètres de maille à pression et température ambiantes en fonction du pourcentage molaire de fer dans les olivines selon des droites : $a_0(\text{Å}) = 4,75575 + 0,05995 X_{Fe}$; $b_0(\text{Å}) = 10,2447 + 0,2274 X_{Fe}$; $c_0(\text{Å}) = 5,98101 + 0,1171 X_{Fe}$; $V_0(\text{Å}^3) = 307,5 + 17,88 X_{Fe}$. L'année suivante, *Fisher et Medaris* (1969) proposent également une équation au second ordre : $V_0(\text{Å}^3) = 289,72 + 15,49 X_{Fe} + 2,02 X_{Fe}^2$. J'ai également cherché à recalculer ces paramètres à l'aide de références plus récentes et trouve les paramètres suivants : $a_0(\text{Å}) = 4,7540 + 0,0754 X_{Fe}$; $b_0(\text{Å}) = 10,2050 + 0,3003 X_{Fe}$; $c_0(\text{Å}) = 5,9811 + 0,1079 X_{Fe}$; $V_0(\text{Å}^3) = 290,11 + 18,76 X_{Fe}$ (Figure 1.14). Toutes ces valeurs sont proches et les différences peuvent s'expliquer notamment par le type d'échantillons choisis pour les mesures, qui peuvent contenir une certaine quantité de Mn, Co, Ni, Ca, etc. *Yoder and Sahama* (1957) profitent de leurs mesures en diffraction des rayons X pour proposer une corrélation entre la fraction molaire de forstérite (x) et la position de $d(130)$, pic de diffraction du plan {130}. C'est un des pics principaux de l'olivine (il peut

être suivi quelle que soit la pression et la température) et l'un de ceux qui varie le plus avec le rapport Fe/Mg. Exprimé en fonction du pourcentage atomique de fayalite cette loi s'exprime comme : $X_{Fa} = 14,9071\sqrt{3.0199 - d_{130}} - 7,522$.

Peu de travaux ont cherché à exprimer l'évolution des propriétés physiques sur l'ensemble de la gamme de compositions de l'olivine. Les données sur les olivines riches en fer, (entre 20% et 95%) sont pratiquement inexistantes comme il ressort de la Figure 1.15 qui compile les données des tableaux 2, 3 et 4 pour K_{T0} en fonction de la teneur en fer de l'olivine.

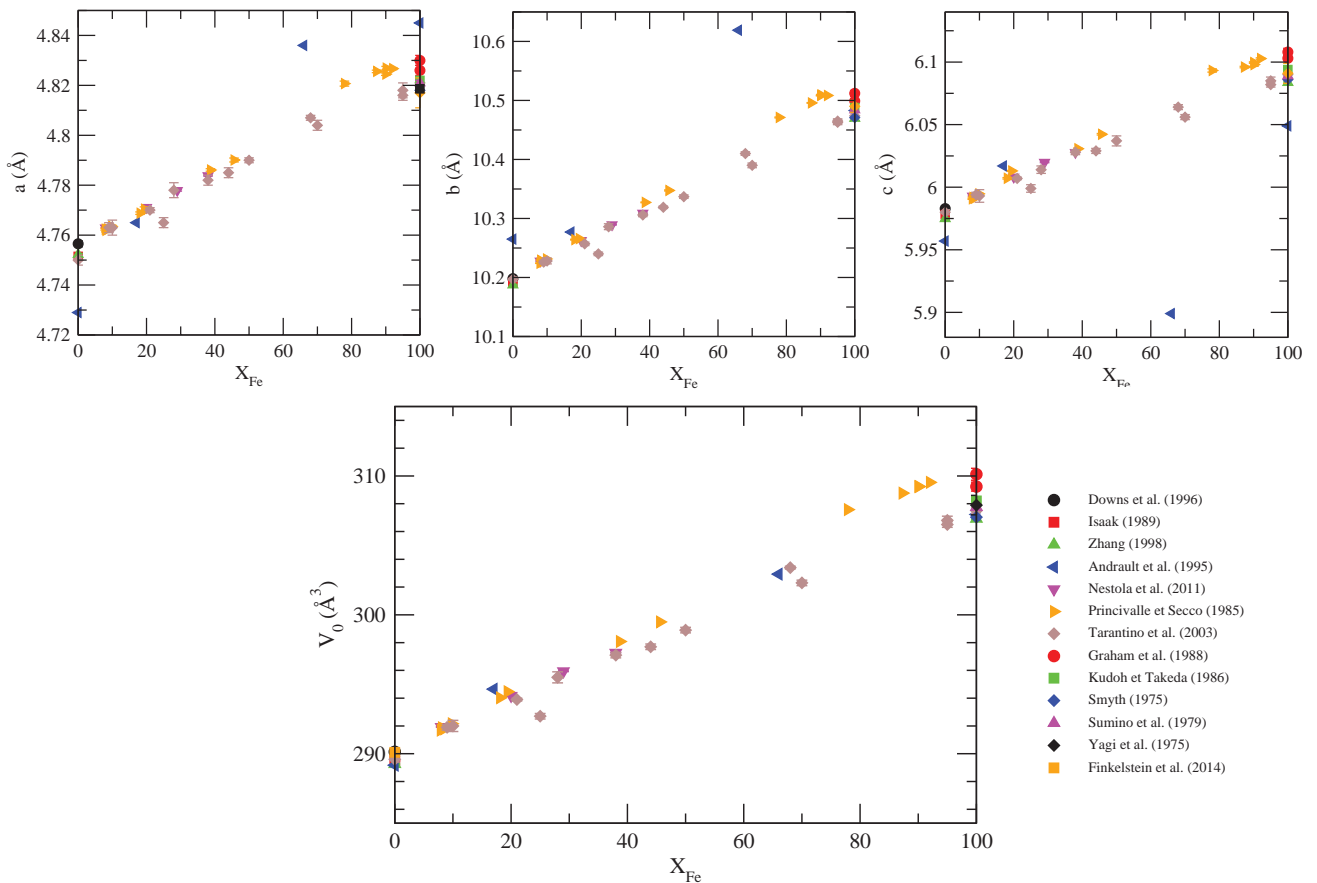


Figure 1.14 : Paramètres de maille a , b , c et V à température et à pression ambiantes en fonction de la teneur en Fe dans les olivines. Une régression linéaire de chaque paramètre donne : $a_0(\text{Å}) = 4,754 + 0,0754 X_{Fe}$; $b_0(\text{Å}) = 10,205 + 0,3003 X_{Fe}$; $c_0(\text{Å}) = 5,9811 + 0,1079 X_{Fe}$, et $V_0(\text{Å}^3) = 290,11 + 18,76 X_{Fe}$.

Comme exceptions, on a évoqué les travaux de *Chung* (1971), dont on a constaté que les données de K_{T0} allaient à l'encontre de la tendance globale, ou de *Nestola et al.* (2011) qui ne font aucune conjecture au delà de Fa_{40} . *Liu et al.* (2005) proposent également une équation $K_{S0} = 129,4(\pm 0,4) + 9X_{Fe}$, mais celle-ci ne s'appuie que sur leurs propres valeurs concernant une olivine de San Carlos et sur les valeurs pour la fayalite de *Speziale et al.* (2004), sans aucune composition intermédiaire. L'objectif principal de cette thèse sera donc de combler ce manque en déterminant les valeurs de modules d'élasticité et de cisaillement

pour les olivines riches en fer. Le but sera de préciser si l'évolution est simplement linéaire entre les deux pôles purs comme c'est souvent supposé, ou si elle est plus compliquée, par exemple avec des valeurs de K_0 variant peu au niveaux des pôles purs (comme le suggère Nestola) et variant plus pour les compositions proche de Fe₅₀. Pour cela, nous utiliserons deux types d'expériences qui seront détaillées dans le chapitre 2: la diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron, et les techniques ultrason.

De plus, dans l'ensemble de la littérature, la contrainte déviatorique dans les expériences sur les équations d'état sous haute pression est assez mal définie. Il est très souvent supposé que la pression est hydrostatique, grâce à l'utilisation d'un milieu transmetteur de pression dans les cellules à enclumes de diamants, ou l'emploi de matériaux « mous » (nitrure de bore, NaCl, etc.) entourant l'échantillon dans les presses à large volume, mais sans que cela ne soit généralement vérifié. Pourtant, l'orientation et l'intensité du déviateur des contraintes influencent grandement le résultat (Singh *et al.*, 1998; Duffy *et al.*, 1999). Dans ce travail, une attention particulière sera portée à l'état des contraintes dans l'échantillon et le matériau de calibration en pression, afin de corriger si possible les données pour définir au mieux les paramètres de nos échantillons.

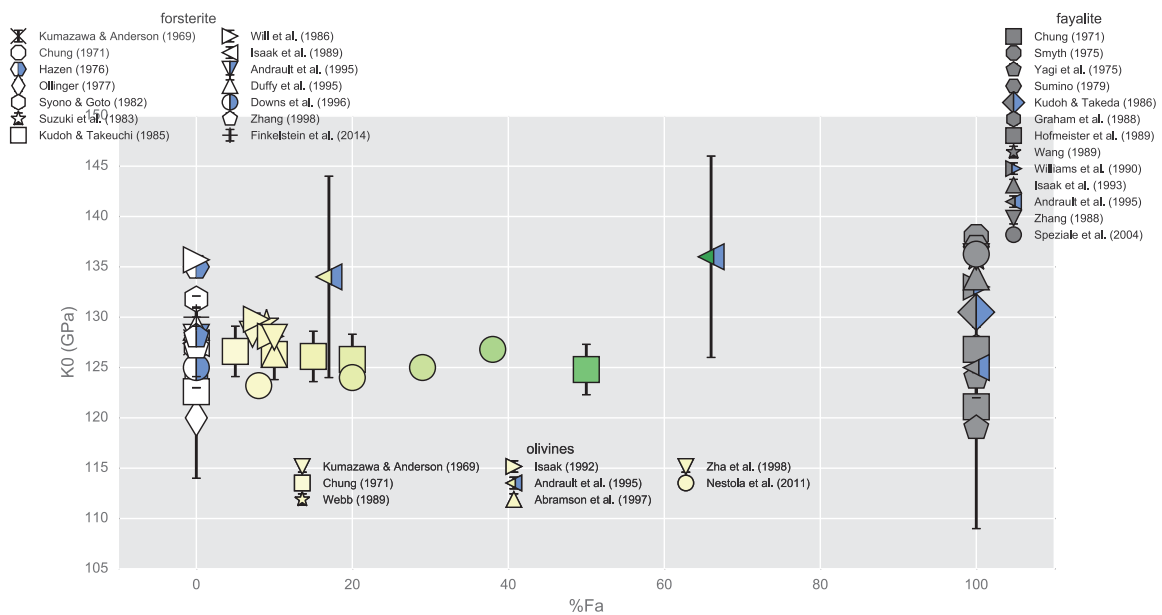


Figure 1.15 : Compilation d'une grande partie valeurs de K_{T0} de la littérature en fonction de la teneur en fer.

Tableau 1.2 : Récapitulatif de données de la littérature concernant la forstérite.

x (%)	V_0 (\AA^3)	a_0 (\AA)	b_0 (\AA)	c_0 (\AA)	K_{T0} (GPa)	$\delta K_{T7}/\delta P$	K_{50} (GPa)	$\delta K_{50}/\delta P$	$\delta K_{50}/\delta T$ (GPa/K)	G (GPa)	$\delta G/\delta P$	$\delta G/\delta T$ (GPa/K)	Méthode	Échantillon	Référence
0	289,25 (5)	4,7522 (5)	10,1872 (13)	5,9748 (6)	127 (4)	4,2 (8)	-	-	-	-	-	-	DRX – DAC – 9,72GPa - BM	MS	Zhang (1998)
0	290,14 (9)	4,7565 (12)	10,1982 (11)	5,9829 (9)	128,1 (4)	4* (4)	-	-	-	-	-	-	DRX 17,2GPa	MS	Downs et al. (1996)
0	-	-	-	-	122,6	4,3	-	-	-	-	-	-	DRX - DAC 14,9 GPa - BM	MS	Kudoh et Takéuchi (1985)
0	-	-	-	-	128 (8)	4*	128,8 (5)	4,2 (2)	-	81,6	1,4 (1)	-	Brillouin – DAC – 16,2 GPa	MS	Duffy et al. (1995)
0	289,2	4,729	10,27	5,957	135,7	3,98	-	-	-	-	-	-	DRX – DAC – 42 GPa	PS	Andrault et al. (1995)
0	290,11	4,757	10,2	5,982	131,8	3,4	-	-	-	-	-	-	DRX DAC 30GPa - Murnaghan	PS	Will et al. (1986)
0	-	-	-	-	124	4*	-	-	-	-	-	-	Shock+Ollinger, 15 à 93 GPa BM	MS	Syono et Goto (1982)
0	-	-	-	-	113	5*	-	-	-	-	-	-	Ultrasons – PC - 0,75 GPa	PS	Chung (1971)
0	-	-	-	-	127,0 (25)	5,07 (27)	128,1 (23)	5,04 (25)	-	79,7 (7)	1,85 (6)	-	Brillouin – DAC - 16GPa	MS	Zha et al. (1996)
0	-	-	-	-	-	-	128,8 (5)	4,2 (2)	-	81,6 (2)	1,42 (3)	-	Ultrasons - DIA – 1273K et 6,7GPa	PS	Li et al. (2004)
0	-	-	-	-	-	-	125 (2)	4,5 (2)	-0,014 (1)	81 (1)	1,4 (1)	-0,017 (1)	Ultrasons - PME 12,5GPa	PS	Li et al. (1996)
0	-	-	-	-	-	-	128	4,44 (2)	-	80	1,32 (3)	-	Resonance Ultrason Spectro. 1700K	MS	Isaak et al. (1989)
0	289,49 (3)	4,7515 (6)	10,1914 (7)	5,9781 (6)	127,4	4,8	128,8 (5)	-0,0157 (4)	-	81,8 (2)	-0,0135 (2)	-	DRX – DAC – 10GPa	MS	Ollinger (1977)
0	-	-	-	-	120 (6)	5,6 (7)	-	-	-	-	-	-	DRX – DAC 50GPa	MS	Finkelstein et al. (2014)
0	290,1 (1)	4,7543 (5)	10,201 (2)	5,9819 (8)	130,0 (9)	4,12 (7)	-	-	-	-	-	-	Ultrasons – 0,1GPa	MS	Kumazawa et Anderson (1969)
0	-	-	-	-	127,5	5,39	128,6	5,37	-	81,1	1,8	-	Ultrasons – 6GPa	MS	Yoneda et Morioka (1992)
0	-	-	-	-	-	-	129	4,1	-	82	1,6	-			

x (%)	V_0 (\AA^3)	a_0 (\AA)	b_0 (\AA)	c_0 (\AA)	K_{T0} (GPa)	$\delta K_{T/\delta P}$	K_{S0} (GPa)	$\delta K_{S/\delta P}$ (GPa/K)	G (GPa)	$\delta G/\delta P$ (GPa/K)	$\delta G/\delta T$ (GPa/K)	Méthode	Échantillon	Référence
0	-	-	-	-	127,8	5,4 (8)**	128,9	-	81,36	-	-	RPR – 1200K	MS	<i>Suzuki et al.</i> (1983)
0	-	-	-	-	-	-	129,1	4,97	81,6	1,82	-0,136	Ultrasons - 1GPa	MS	<i>Graham et Barsch</i> (1969)
0	289,5 (3)	4,752 (3)	10,193 (8)	5,977 (5)	135	4*	-	-	-	-	-	DRX – DAC – 5GPa – -196 à 1020°C	MS	<i>Hazen</i> (1976)

* Valeurs de K' fixées.

** D'après les valeurs de *Kumazawa et Anderson*, (1969)

Les conversions K_{S0} - K_{T0} sont celles effectuées par les auteurs.

DRX = Diffraction des rayons X ; DAC = Cellule à enclume diamants ; PME = Presse multi-enclumes ; PC = Piston cylindre ; RPR = Rectangular parallelepiped resonance ; IR = Infrarouge

MS = Monocristal synthétique ; PS = Polycristal synthétique ; MN = Monocristal naturel ; PN = Polycristal naturel

Tableau 1.3 : Récapitulatif de données de la littérature concernant la fayalite.

x (%)	V_0 (\AA^3)	a_0 (\AA)	b_0 (\AA)	c_0 (\AA)	K_{T0} (GPa)	$\delta K_{T/\delta P}$	K_{S0} (GPa)	$\delta K_{S/\delta P}$ (GPa/K)	G (GPa)	$\delta G/\delta P$ (GPa/K)	$\delta G/\delta T$ (GPa/K)	Méthode	Échantillon	Référence
100	-	-	-	-	-	-	134 (4)	-	50,7 (3)	-	-	RPR	MS	<i>Isaak et al.</i> (1993)
100	309,23 (32)	4,826 (2)	10,499 (3)	6,103 (2)	127,0 (6)	5,2*** (4)	127,9 (6)	5,2 (4)	50,29 (56)	1,5 (1)	-	Ultrasons	MS	<i>Graham et al.</i> (1988)
100	310,12 (43)	4,830 (2)	10,512 (5)	6,108 (3)	-	-	127,8	5,2	50,28	1,5	-	DRX	MS	<i>Zhang</i> (1998)
100	306,91 (6)	4,8186 (5)	10,4696 (12)	6,0836 (6)	136 (3)	4,1 (7)	-	-	-	-	-	-	-	-
100	307,2	4,845	10,483	6,049	136,1 (4)	4*	-	-	-	-	-	-	-	-
100	-	-	-	-	125 (5)	4*	-	-	-	-	-	DRX – DAC – 42 GPa	PN	<i>Andraut et al.</i> (1995)
100	-	-	-	-	126,8	5	-	-	-	-	-	IR Spectro – 42,5 GPa	-	<i>Hofmeister et al.</i> (1989)
100	308,2 (2)	4,822 (1)	10,488 (3)	6,094 (2)	130,5	4*	-	-	-	-	-	DRX – 14 GPa	MN	<i>Kudoh et Takeda</i> (1986)

x (%)	V_0 (\AA^3)	a_0 (\AA)	b_0 (\AA)	c_0 (\AA)	K_{T0} (GPa)	$\delta K_{T}/\delta P$	K_{S0} (GPa)	$\delta K_S/\delta P$	$\delta K_S/\delta T$ (GPa/K)	G (GPa)	$\delta G/\delta P$	$\delta G/\delta T$ (GPa/K)	Méthode	Échantillon	Référence
100					133	4*	-	-	-	-	-	-	DRX & IR-9 à 42 GPa		Williams et al. (1990)
100	307,76 (17)	4,821 (1)	10,484 (2)	6,089 (1)	137	-	137,9 (13)	-	-	50,9	-	-	RPR	MS	Sumino (1979)
100	-	-	-	-	-	-	110	-	-	-3	-	-	Ultrason - PT ambient	PS et MN	Mizutani et al. (1970)
100	-	-	-	-	-	-	108	-	-	-	-	-	Ultrason - PT ambient		Anderson (1967)
100	-	-	-	-	-	-	110	-	-	-	-	-	Ultrason - PT ambient		Adams (1931)
100	307,9 (7)	4,817 (6)	10,490 (10)	6,091 (8)	119 (10)	7 (4)	-	-	-	-	-	-	DRX - 7 GPa		Yagi et al. (1975)
100	-	-	-	-	124 (2)	5*	-	-	-	-	-	-			
100	-	-	-	-	121,1 (24)	5,97 (32)	-	5,92 (30)	-	-	0,62 (2)	-			
100	-	-	-	-	135	4,5*	122 (22)	-	-	53,6 (5)	-	-	Ultrasons - PC - 0,75 GPa	PS	Chung (1971)
100	-	-	-	-	-15	-	-	-	-	-	-	-	15 GPa		Takahashi (1970)
100	-	-	-	-	135,8 (13)	-	-	-	-	50,9 (3)	-	-			Wang (1989)
100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	52,2	1,5	-			
100	-	-	-	-	-	4,88	-	-	-	51,22	1,79	-	Ultrason - Wedge type - 5,2 GPa 700°C	PS	Fukuzawa et Kinoshita (1982)
96	308,2 (6)	4,845 (10)	10,491 (7)	6,063 (9)	136,26 (21)	-5	137,57 (26)	4,85	-	-21	-8	-	Brillouin - DAC - 12,1 GPa	MN	Speziale et al. (2004)
100	307	4,818	10,47	6,086	138	5	-	-	-	-	-	-			Smyth (1975)

■ D'après Richard et Richet (1990)
***Valeur récupérée du K_S

Tableau 1.4 : Récapitulatif de données de la littérature concernant les olivines intermédiaires.

x (%)	V_0 (\AA^3)	a_0 (\AA)	b_0 (\AA)	c_0 (\AA)	K_{T0} (GPa)	$\delta K_{T}/\delta P$	K_{S0} (GPa)	$\delta K_{S}/\delta P$	$\delta K_{S}/\delta T$ (GPa/K)	G (GPa)	$\delta G/\delta P$	$\delta G/\delta T$ (GPa/K)	Méthode	Échantillon	
8	291,93 (2)	4,7629 (1)	10,2278 (6)	5,9929 (2)	123,2 (8)	5,6 (2)	-	-	-	-	-	-	DRX	PN	<i>Nestola et al. (2011)</i>
20	294,17 (2)	4,7711 (2)	10,2625 (6)	6,0081 (2)	124 (1)	5,4 (3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	295,94 (3)	4,7779 (3)	10,2894 (7)	6,0199 (4)	125 (1)	5,1 (3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38	297,27 (2)	4,7838 (2)	10,3090 (3)	6,0278 (3)	126,8 (8)	5,2 (2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	126,6 (25)	5,11 (27)	127,7 (23)	5,08 (25)	-	78,3 (7)	1,81 (5)	-	Ultrasons – PC - 0,75 GPa	PS	<i>Chung (1971)</i>
10	-	-	-	-	126,3 (25)	5,16 (27)	127,4 (23)	5,13 (26)	-	77,2 (7)	1,8 (7)	-	-	-	-
15	-	-	-	-	126,1 (25)	5,16 (27)	127,2 (23)	5,13 (26)	-	76,0 (7)	1,76 (7)	-	-	-	-
20	-	-	-	-	125,8 (25)	5,27 (28)	126,9 (23)	5,23 (26)	-	74,8 (7)	1,64 (7)	-	-	-	-
50	-	-	-	-	124,8 (25)	5,48 (29)	125,8 (23)	5,44 (27)	-	67,4 (6)	1,31 (6)	-	-	-	-
17	294,7	4,765	10,28	6,017	134 (10)	4*	-	-	-	-	-	-	DRX – DAC – 42 GPa	PN	<i>Andraut et al. (1995)</i>
66	302,9	4,836	10,62	5,899	136 (10)	4*	-	-	-	-	-	-	-	-	<i>Webb (1989)</i>
9	-	-	-	-	129,5	4,5	-	-	-	-	-	-	-	-	<i>Abramson et al. (1997)</i>
10	292,2	4,765	10,23	5,994	126,3	4,28	-	-	-	-	-	-	-	MN	<i>Isaak (1992)</i>
7,7	-	-	-	-	129,8 (6)	-	131,1 (5)	-	-0,017	78,8 (3)	-	-0,014	RPR	-	-
9,5	-	-	-	-	128,1 (5)	-	129,4 (4)	-	-0,018	78,0 (3)	-	-0,014	-	-	-

x (%)	V_0 (Å ³)	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	K_{T0} (GPa)	$\delta K_{T}/\delta P$	K_{S0} (GPa)	$\delta K_S/\delta P$	$\delta K_S/\delta T$ (GPa/K)	G (GPa)	$\delta G/\delta P$	$\delta G/\delta T$ (GPa/K)	Méthode	Échantillon	
7,2	-	-	-	-	128,3	5,16	129,4	5,13	-0,016	79,1	1,79	-0,013	Ultrasound	MN	<i>Kumazawa et Anderson</i> (1969)
10	-	-	-	-	-	-	130,3 (4)	4,61 (11)	-0,0164 (5)	77,4 (2)	1,61 (4)	-0,0130 (3)	Ultrasound	PN	<i>Liu et al.</i> (2005)
10	-	-	-	-	128 (2)	3,8 (2)	131,1 (19)	3,8 (2)	-	79,4 (8)	1,0 (1)	-	Ultrasound	PN	<i>Zha et al.</i> (1998)
9,4	-	-	-	-	-	-	127,5	4,87	-	77,7	1,64	-	Ultrasound	PN	<i>Darling et al.</i> (2004)

Chapitre 2 - Techniques expérimentales

Sommaire

2.1	Techniques de synthèse	41
2.1.1	Fours à atmosphère contrôlée 1 atm.....	41
2.1.1.1	Four à atmosphère contrôlée Ar/H ₂ – Ar/H ₂ O	41
2.1.1.2	Four à atmosphère contrôlée CO/CO ₂	42
2.1.2	Synthèse des olivines.....	44
2.1.2.1	Matériel de départ.....	44
2.1.2.2	Phase de synthèse	45
2.1.3	Le frittage flash SPS.....	45
2.2	Techniques expérimentales de haute pression.....	48
2.2.1	Les presses multi-enclumes.....	48
2.2.2	La presse DIA	50
2.2.3	Expériences de diffraction des rayons X	51
2.2.3.1	Principe de la diffraction.....	51
2.2.3.2	Description de l'assemblage et des expériences.....	52
2.2.3.3	Collecte des données.....	54
2.2.3.4	Estimation du volume de maille	55
2.2.3.5	Estimation de la pression.....	55
2.2.3.6	Effet de la contrainte sur le volume et la pression.....	56
2.2.4	Expériences ultrason	58
2.2.4.1	Principe des expériences ultrason.....	58
2.2.4.2	Assemblage pour les expériences ultrason.....	59
2.2.4.3	Radiographie par rayon X.....	60

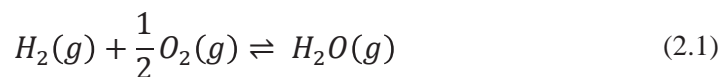
2.1 Techniques de synthèse

2.1.1 Fours à atmosphère contrôlée 1 atm

2.1.1.1 Four à atmosphère contrôlée Ar/H₂ – Ar/H₂O

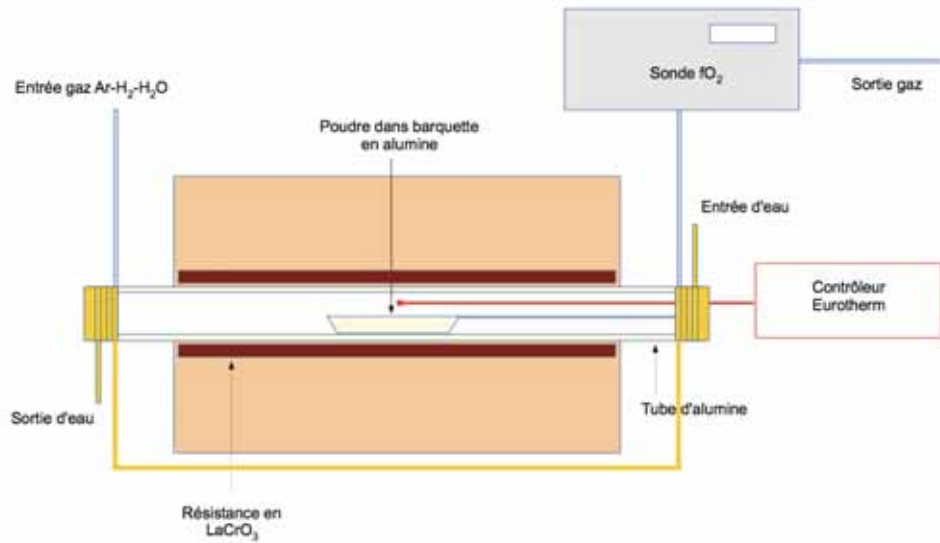
L'appareil ayant été utilisé pour la plus grande partie des synthèses est un four horizontal (Figure 2.1.a) constitué d'un tube en alumine étanche AluSIK-99ZA (Anderman Ceramics) de 29,6 mm de diamètre entouré de 4 résistances chauffantes en chromite de lanthane (LaCrO₃) pouvant faire monter la température jusqu'à un maximum de 1300°C. L'échantillon est placé dans une barquette en alumine, isolé par une feuille en platine (saturée en fer aux mêmes conditions en fO₂ que l'expérience afin d'assurer la stabilité de la concentration en fer) pour éviter toute contamination de l'échantillon par l'alumine. La barquette est installée au centre du four dans la zone où le gradient de température est le plus faible. Le tube est enfin fermé par des bouchons étanches avant d'établir le mélange des gaz.

La quantité d'oxygène dans le tube d'alumine peut être ainsi contrôlée grâce à un mélange de gaz, ici de l'argon, du dihydrogène et de la vapeur d'eau agissant selon l'équilibre :

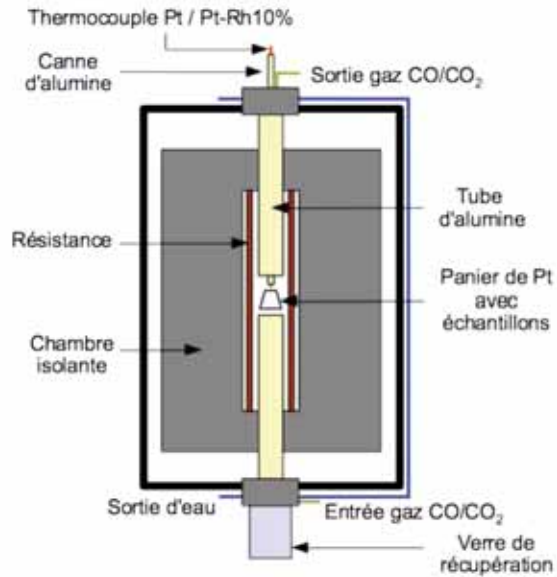


En fixant les proportions relatives de H₂ et de H₂O en entrée du circuit à l'aide d'un mélangeur de gaz, on force également la proportion relative de O₂, c'est à dire la fugacité en oxygène. Celles-ci seront fixées en fonction de la température de synthèse et du domaine de stabilité de notre olivine riche en fer (Figure 2.2). Les proportions sont fixées à l'aide d'un mélangeur de gaz où G1 et G2, les gaz en entrée injectés aux pressions P1 et P2 passent par des pertes de charges en K1 et K2 et l'ensemble de ces valeurs permet de calculer les proportions de G3 dans le mélangeur. Le gaz G1 est un mélange d'argon et de vapeur d'eau obtenu en faisant « buller » de l'argon dans de l'eau liquide. Le gaz se charge en H₂O à la pression de vapeur saturante de l'eau. Le gaz G2 est un mélange de 10% de H₂ avec 90% d'Ar.

Le contrôle de la température est assuré par un Eurotherm permettant de programmer les paliers et rampes de température lors des synthèses et la température peut être vérifiée à l'aide d'un thermocouple Pt / Pt+10%Rh (type S) dont le point de soudure est placé juste au-dessus de l'échantillon. La mesure de la fugacité en oxygène est assurée par une sonde en



a)



b)

Figure 2.1 : Schémas des fours à 1 atm : a) Four Ar/H₂ – Ar/H₂O, b) Four CO/CO₂

zirconne dans un second four placé en sortie du premier, à température fixe de 650°C. L'abaque de l'équilibre Ar-H₂-H₂O (Annexe 2) permet d'extrapoler la fugacité en oxygène réelle à la température de l'expérience à partir de celle indiquée par la sonde à 650°C.

2.1.1.2 Four à atmosphère contrôlée CO/CO₂

Un second four (Figure 2.1.b) a été utilisé pour la synthèse des échantillons. Il utilise les mêmes principes que le four précédent, mais diffère quelque peu dans sa forme et dans le mélange de gaz utilisé. Cette fois-ci, le tube en alumine est en position verticale, entouré de

quatre résistances en disiliciure de molybdène (MoSi_2) et l'échantillon est placé dans un petit creuset en platine saturé en fer, suspendu à une canne en alumine bloquée hermétiquement dans le bouchon supérieur. La canne contient aussi le thermocouple, identique à celui du four $\text{Ar}/\text{H}_2 - \text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$. Comme le premier four, un contrôleur Eurotherm permet de piloter le four.

Les conditions de fugacité en oxygène sont contrôlées à l'aide d'un mélange de $\text{CO} + \text{CO}_2$. Deux vannes de régulation fixent les proportions nécessaires pour obtenir la pression partielle voulue en oxygène. Celle-ci est donnée par l'abaque (Annexe 3)

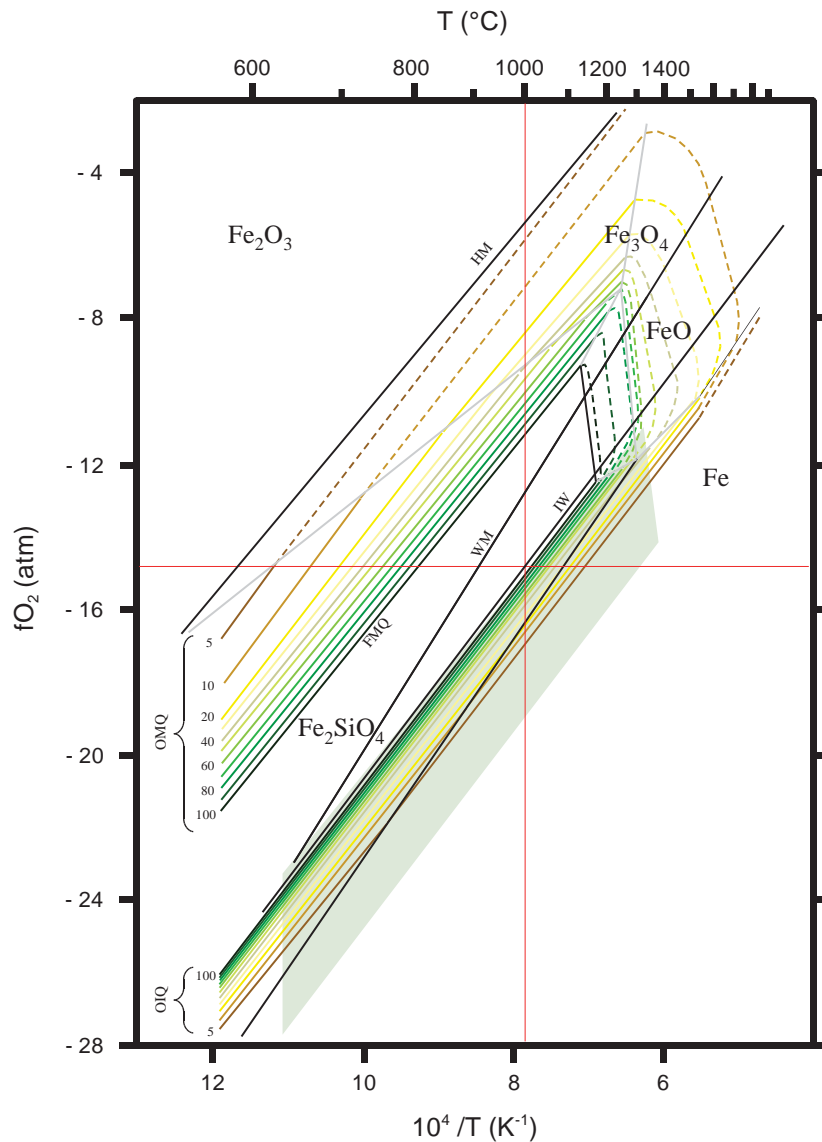


Figure 2.2 : Domaine de stabilité T- $f\text{O}_2$ des olivines selon leur proportion en fayalite (en couleur) avec indication des tampons solides de l'olivine : FMQ = Fayalite-Magnétite-Quartz, OMQ = Olivine-Magnétite-Quartz, OIQ = Olivine-Fer-Quartz, d'après *Nitsan*, 1974. Sont aussi représentées les domaines de stabilité des oxydes de fer associés à leurs tampons solides (en noir) : HM = Hématite-Magnétite, WM = Wüstite-Magnétite, IW = Fer-Wüstite. Les traits rouges marquent les conditions auxquelles la majeure partie des synthèses de poudres d'olivines ont été effectuées (1000°C, tampon IW)

2.1.2 Synthèse des olivines

2.1.2.1 Matériel de départ

Les minéraux d'olivine ont été synthétisés à l'aide d'un mélange de poudres d'oxydes nanométriques de SiO_2 (hydrophobe et hydrophile), MgO et Fe_2O_3 commercialisées respectivement par PlasmaChem pour le SiO_2 et le MgO , et par Sigma Aldrich pour le Fe_2O_3 . Nous allons voir durant ce chapitre que la taille des échantillons est très petite (de l'ordre du mm^3) et que les conditions expérimentales nécessitent de travailler avec des agrégats de minéraux de faible taille (autour du μm). Le fait de travailler avec des poudres nanométriques présente l'avantage de limiter la taille moyenne des minéraux de notre échantillon final, sachant que chaque étape de synthèse aura pour effet d'augmenter la taille des grains. Mais travailler avec de tels matériaux n'est pas sans problèmes car les grains de petite taille ont une adsorption beaucoup plus importante. L'eau présente dans les poudres n'a pas de raison de perturber la réaction de synthèse en elle-même puisqu'elle est évaporée très vite mais par contre, elle vient fausser les quantités réelles d'oxydes et donc la stœchiométrie de notre réaction. Il est donc nécessaire de prendre en compte dans nos réactions de synthèse la teneur en eau des poudres. Nous nous basons pour cela sur des analyses thermogravimétriques effectuées par *Proietti* (2016) au laboratoire CIRIMAT à Toulouse, dont le principe est d'observer la variation de la masse avec la température. Les résultats (Figure 2.3) montrent que, dans la gamme de température qui nous intéresse, entre 800 et 1100°C, les poudres de SiO_2 hydrophobe et de Fe_2O_3 ont perdu à peine moins de 2% de leur masse. Dans le même temps, celles de SiO_2 hydrophile et de MgO perdent respectivement 8% et 13% de leur masse.

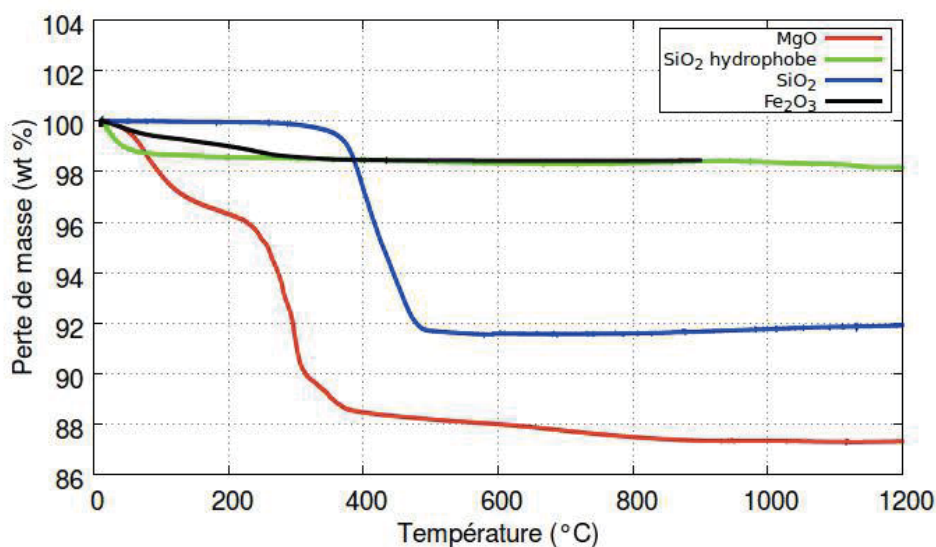
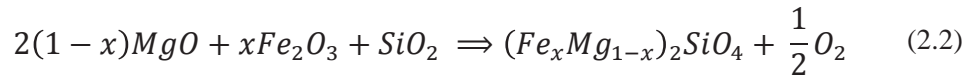


Figure 2.3 : Analyse thermogravimétrique des poudres nanométriques de Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 hydrophobe et SiO_2 hydrophile.

2.1.2.2 Phase de synthèse

Les minéraux d'olivine ont été synthétisés à l'aide d'un mélange de poudres établi dans des proportions stœchiométriques, prenant en compte les teneurs en eau des poudres, selon l'équation suivante :



Les poudres sont mélangées avec de l'éthanol dans un mortier en agate puis séchées sous lampe chauffante. L'opération est répétée au moins trois fois avant d'effectuer un dernier mélange dans un bécher avec sous agitation magnétique dans de l'eau jusqu'à l'assèchement totale de la poudre.

Les synthèses ont été effectuées dans les fours décrits au paragraphe précédent, à des températures de 900°C à 1000°C pendant 1 à 3h, à une fugacité en oxygène généralement établie à IW – plus rarement à IW+1 pour les poudres plus riches en magnésium – ce qui situe la fugacité en oxygène dans la partie basse du domaine de stabilité des olivines (voir les traits rouges de la Figure 2.2). La raison de ce choix est liée à la réduction de l'hématite Fe₂O₃ en wüstite FeO :



Cette réaction, qui libère de l'oxygène, peut donc causer une augmentation locale de la pression partielle en oxygène plaçant l'échantillon hors du domaine de stabilité de l'olivine. Des petits morceaux de fer pur (99,5% de pureté, Goodfellow) ont également été placés dans les poudres afin que l'excès d'oxygène produit par la réaction oxyde le fer et ne déplace pas l'équation 2.3 vers la gauche. Les poudres sont ainsi recuites durant 1h à 3h avant d'être de nouveau mélangées, selon la même procédure décrite en début de paragraphe, et recuites une nouvelle fois dans les mêmes conditions pour être certain que la réaction de la poudre est bien complète. La composition des poudres est ensuite vérifiée par diffraction des rayons X pour s'assurer que la réaction a bien eu lieu et qu'il ne subsiste aucun réactant ou nouvelle phase.

2.1.3 Le frittage flash SPS

Le frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS) est une technique de frittage qui s'est largement développée au cours des quinze dernières années et est devenue courante dans le domaine des sciences des matériaux, entre autres pour la synthèse de céramiques nanostructurées (Munir *et al.*, 2006; Grasso *et al.*, 2009). Comme lors d'un pressage à chaud, le SPS consiste à monter la température de la poudre sous son point de fusion tout en appliquant une pression uniaxiale afin de densifier l'échantillon. L'intérêt de cette technique

réside dans le système de chauffage de la poudre. Le chauffage résistif du pressage à chaud, extérieur à l'assemblage, se fait par conduction thermique et ne permet des gradients de température que de 20°C à 30°C par minute. Le chauffage du frittage SPS quant à lui se fait par passage d'un courant électrique pulsé à travers la colonne de compression et l'assemblage conducteur, assurant un chauffage par effet Joule beaucoup plus efficace pouvant atteindre les 600°C/min. Ainsi, la durée de la montée en température est considérablement réduite, ce qui assure une meilleure densification des poudres et limite la croissance cristalline lors du frittage. Le débat à propos des mécanismes permettant cette excellente densification reste encore très ouvert. Il est ainsi étonnant de constater que les « étincelle » (spark) et « plasma » du Spark Plasma Sintering, ne sont pas encore clairement admis dans la communauté des sciences des matériaux, bien que plusieurs publications aillent bien dans le sens de la formation d'un plasma (voir *Marder et al.*, 2014 et références).

Le frittage des échantillons a été réalisé à la Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF², CIRIMAT, Toulouse). Il est effectué sous vide secondaire (environ 10 Pa) dans une enceinte préalablement purgée à l'argon ou à l'azote. La pression est exercée par les pistons

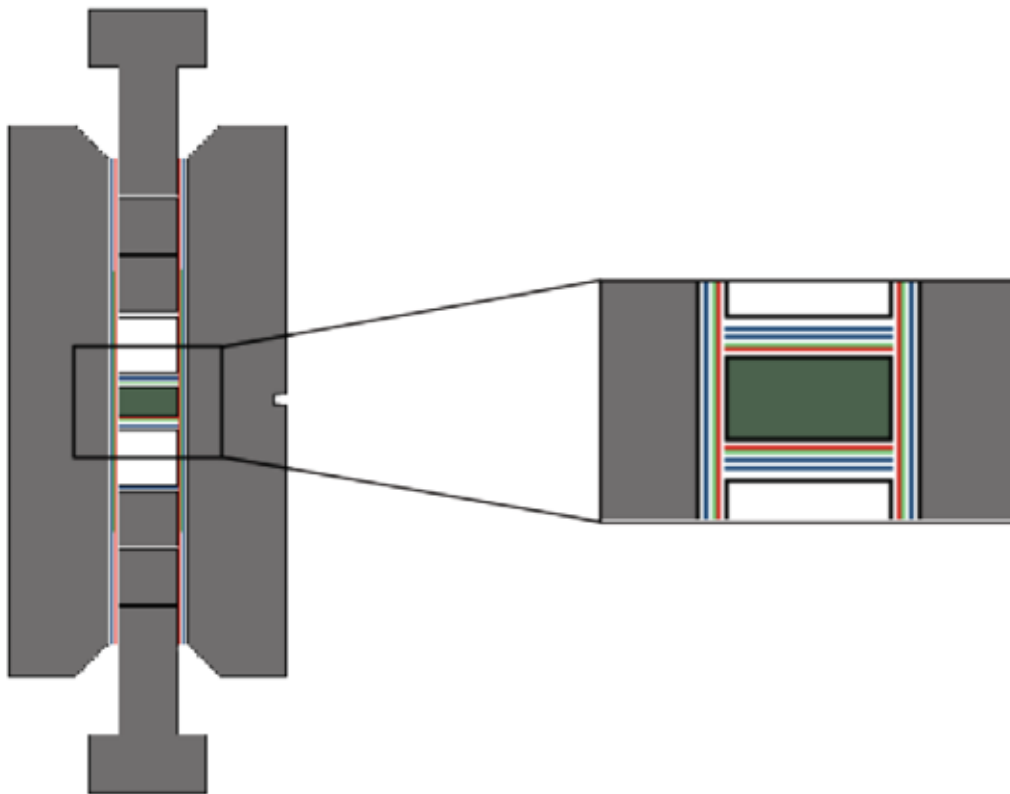


Figure 2.4 : Section d'un assemblage pour frittage flash. La colonne centrale de 8 mm de diamètre est entourée d'une feuille de Papyex (carbone, en bleu) séparée d'une feuille de fer (en rouge) par une pulvérisation de nitrure de bore (en vert) pour éviter toute réaction entre carbone et fer. L'électrode mobile de la presse vient appuyer sur le piston du haut en graphite (gris). La pression est relayée dans la colonne par deux galets en graphite, séparés d'une poudre d'alumine ou de silicium métal (en blanc) par une feuille de papyex. Enfin la poudre à frittage est placée au centre, entourée du centre vers l'extérieur par une feuille de Fe, une couche de BN et deux feuilles de Papyex. Le thermocouple de type K est placé dans l'encoche à l'extérieur de la chemise, à droite sur la figure.

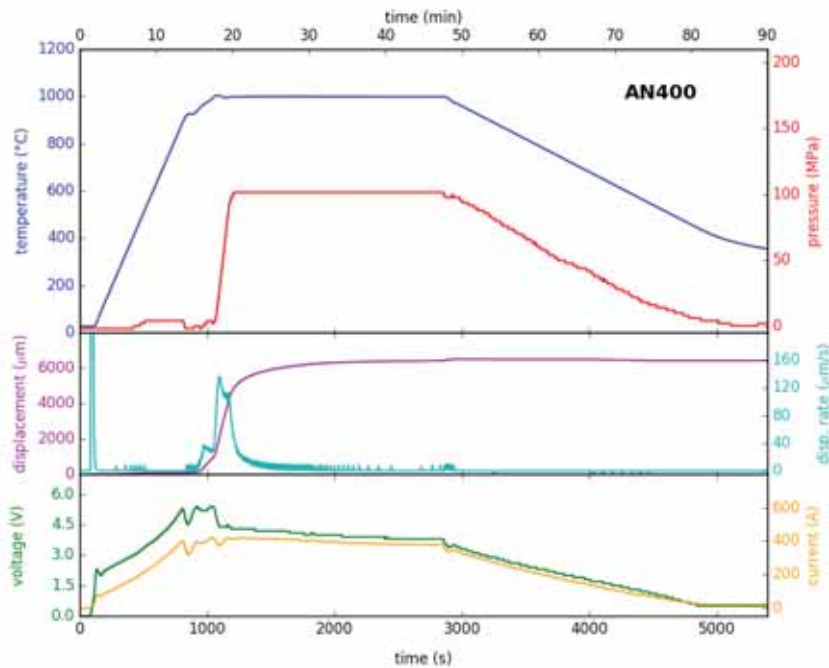


Figure 2.5 : Evolution de divers paramètres durant le frittage de l'échantillon AN400 (Fe_{81}). Sont représentés la température (bleu foncé), la pression (rouge), le déplacement de l'électrode (violet) et sa dérivée (bleu ciel), la tension (vert) et l'intensité (jaune) du courant.

de la machine (servant également d'électrodes), qui appuient sur les pistons de l'assemblage et écrasent la poudre située au centre de l'assemblage. La température est mesurée sur la chemise en graphite à l'aide d'un thermocouple Chromel / Alumel (type K) positionné dans une petite encoche sur la surface extérieure. Il faut donc prendre en compte que l'on sous-estime probablement la température de l'échantillon. L'assemblage utilisé, présenté en Figure 2.4, consiste en une chemise de graphite entourant la colonne composée de pistons et de galets, également en graphite, au milieu desquels est placée environ 0,5g de poudre à fritter. Les conditions d'oxydoréduction étant un paramètre important dans la synthèse des olivines riches en fer, cette poudre est entourée d'une fine feuille de fer (99,5%Fe, Goodfellow) destinée à capter l'oxygène résiduel qui pourrait éventuellement déstabiliser notre échantillon au cours du frittage. De plus, de la poudre de silicium métal vient séparer notre olivine des galets, ce qui permet encore une fois de baisser la $f\text{O}_2$ en limitant la quantité d'oxygène dans l'atmosphère du four. Cette poudre permet aussi d'assurer une meilleure homogénéité du fritté en réduisant les gradients de pression dans l'échantillon.

Les synthèses ont été effectuées selon des chemins pression-température très similaires (Figure 2.5): d'abord la montée en température en quelques minutes suivie par la montée en pression (1 min), puis un palier de 15 min pour enfin diminuer P et T en 15 min et 30 min respectivement. La température du palier était fixée à 1000°C et la pression environ à 100 MPa. Certaines expériences comprenaient deux rampes de montée en température, la première pour atteindre 900°C en 6 min, la deuxième plus faible pour atteindre 1000°C en 2

min, ceci dans le but de diminuer l'amplitude de l'oscillation de température au moment de la stabilisation.

Les densités d des agrégats après frittage sont estimées par la méthode d'immersion d'Archimède. On mesure la masse de l'échantillon dans l'air m_a et la masse de l'échantillon immergé dans l'eau m_e . La densité est obtenue par la relation:

$$d = \frac{m_a - m_e}{m_a} \times 100 \quad (2.4)$$

2.2 Techniques expérimentales de haute pression

2.2.1 Les presses multi-enclumes

Le développement des connaissances en géologie peut être mis en parallèle avec l'évolution des moyens techniques mis à la disposition des expérimentateurs pour soumettre des échantillons à des hautes pressions et des hautes températures. Ces instruments ont permis aux pétrologues et aux minéralogistes d'accéder petit à petit à un champ de pressions et de températures de plus en plus grand, couvrant progressivement l'étendue du domaine auquel les réactions minérales ont lieu dans la croûte, le manteau et même maintenant le noyau terrestre Figure 2.6. Les premiers pas sont réalisés avec la mise au point par Bridgman (*Bridgman*, 1914) du piston-cylindre, une presse uniaxiale avec une enceinte de confinement autour de l'échantillon permettant par des améliorations successives d'assurer des pressions allant jusqu'à 5 GPa environ et grâce auquel il obtiendra le prix Nobel de physique en 1948. De nouveaux matériaux et de nouvelles enceintes de confinement (type « belt ») vont même permettre à Hall de créer les premiers diamants de synthèse en atteignant les 10 GPa en 1954 (*Hall*, 1960). Mais ce type de presse a ses limites et il faut voir l'arrivée des presses multi-enclumes et des cellules à enclumes de diamant pour commencer à explorer plus profondément les entrailles des planètes telluriques. Les presses multi-enclumes se concentrent dans un domaine d'étude correspondant essentiellement aux caractéristiques du manteau supérieur de la Terre (voire le début du manteau inférieur) avec des pressions maximales de 25 à 30 GPa, soit une profondeur d'environ 700-800 km, laissant les pressions extrêmes, donc l'étude du manteau inférieur et du noyau, aux cellules à enclume de diamant (CED) ou aux expériences de choc laser. Le principe de ces presses est généralement de relayer une pression uniaxiale sur un ou plusieurs niveaux d'enclumes (selon le système utilisé) qui entourent l'assemblage contenant l'échantillon. On distingue ainsi deux types principaux de montages :

- le type T-Cup ou Kawai, avec une organisation des enclumes en 6-8, c'est à dire qu'il y a deux étages d'enclumes avec 6 enclumes extérieures à troncature carrée poussant sur un cube de 8 enclumes à troncature triangulaire, poussant à son tour sur l'assemblage octogonal, (Figure 2.7),
- le type DIA (Figure 2.8) dans lequel la pression uniaxiale est relayée de manière équivalente sur six enclumes, deux enclumes dans l'axe de poussée et quatre enclumes latérales guidées par des blocs obliques. Il est même possible sur certains montages disposant d'un circuit hydraulique indépendant dédié aux enclumes verticales de faire des expériences de déformation. On parle alors d'un montage Deformation DIA (D-DIA).

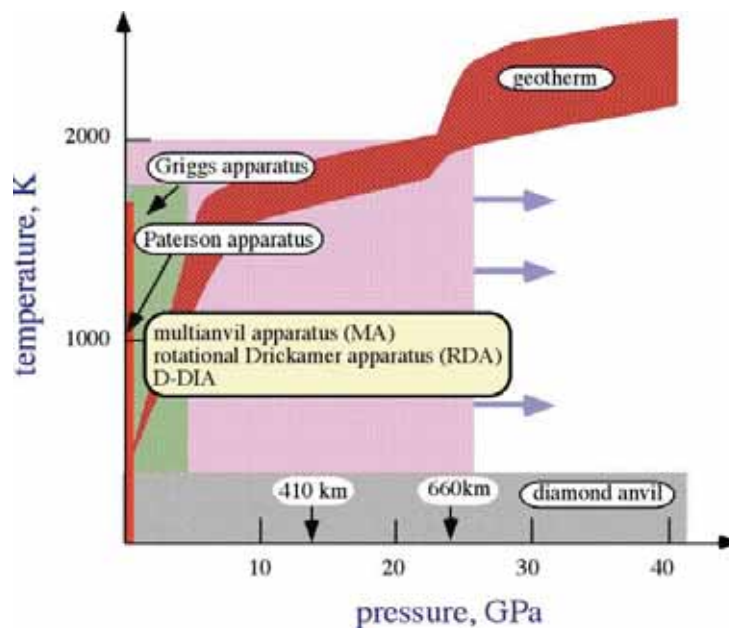


Figure 2.6 : Champs de pression-température couverts par les différents types de presses comparé au géotherme (Liebermann, 2011).

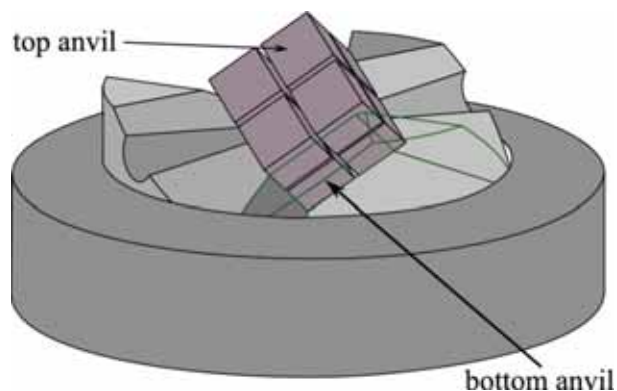


Figure 2.7 : Exemple de module multi-enclumes de type T-Cup d'après Hunt et al., (2014).



Figure 2.8 : À gauche : Presse SAM85. À droite : Vue de dessus des enclumes latérales et de l'assemblage avant le début de l'expérience. L'enclume de gauche est en diamants frittés alors que les 5 autres sont en carbure de tungstène. Le thermocouple s'insère dans l'angle en haut à droite de l'assemblage (fils à gaine noire et jaune). Le trajet des rayons X et le cône de diffraction sont représentés en rouge.

2.2.2 La presse DIA

Sur les trois presses utilisées pour les expériences sous rayonnement synchrotron, la presse DIA de la ligne X17 B2 au NSLS (National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, New York) est la seule qui nous ait permis d'avoir des résultats probants. Des expériences ont été réalisées sur la presse T-Cup de la même ligne synchrotron sans que des données puissent être analysées (rupture d'échantillon, enclumes qui se touchent). Idem pour les manipulations effectuées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) sur la ligne ID-06, où des ruptures précoces d'assemblages nous ont empêchés de récolter suffisamment de données.

La ligne X17B2 du NSLS possède une presse multi-enclumes de type D-DIA de 1000 tonnes de poussée maximale verticale, utilisé sans le mode déformation durant nos expériences (Figure 2.8). Les divers équipements dont elle dispose permettent des analyses en diffraction des rayons X par dispersion en énergie, l'imagerie par radiographie X et les mesures de vitesse et élasticité des ondes acoustiques par interférométrie ultrason. Les enclumes utilisées, de troncature 4 mm, sont toutes en carbure de tungstène, à l'exception de l'enclume latérale située à gauche de la direction du faisceau et en arrière de l'assemblage, qui est composée de diamants frittés (liés par du carbure de silice ou du cobalt) ayant pour propriété d'être transparents aux rayons X (Figure 2.8).

La Figure 2.9 résume l'ensemble de l'installation disponible autour de la presse DIA sur la ligne X17B2 dont chaque partie sera détaillée dans le reste du paragraphe 2.2.

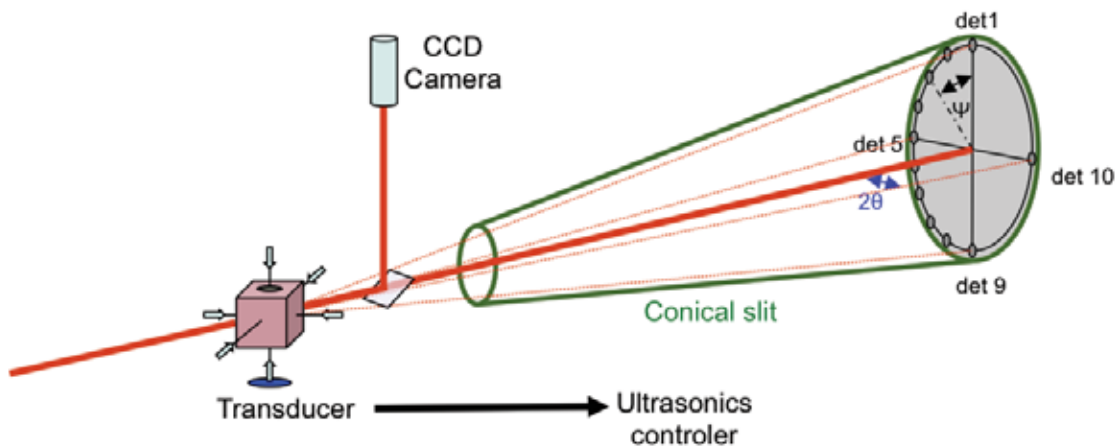


Figure 2.9 : Schéma de la partie analytique de l'installation disponible pour la presse D-DIA de la ligne X17B2. Le faisceau polychromatique de rayons X arrivant de la gauche (en rouge) est diffracté dans toute la largeur de l'assemblage, et les fentes coniques (en vert) sélectionnent la partie de ce rayonnement qui est centrée sur l'échantillon, selon un angle 2θ de $6,5^\circ$. À l'arrière, les spectres de diffraction en énergie sont récupérés par 10 détecteurs placés en cercle dont l'angle ψ par rapport à la verticale varie régulièrement. Une partie du rayonnement non diffracté est réfléchiée pour faire la radiographie de l'assemblage, observée à l'aide d'une caméra CCD. Enfin, l'enclume du bas peut accueillir un transducteur associé à un contrôleur de signaux ultrasons pour travailler sur les ondes acoustiques.

2.2.3 Expériences de diffraction des rayons X

2.2.3.1 Principe de la diffraction

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, interagissent avec les atomes qu'ils rencontrent en faisant vibrer leur nuage électronique, ce qui provoque une réémission d'énergie selon le principe de diffusion de Rayleigh, c'est à dire avec la même longueur d'onde. Dans le cas d'un réseau cristallin, avec une structure régulière donc, ces ondes réémises dans toutes les directions vont créer des interférences selon leur orientation. On peut ainsi observer sur la Figure 2.10 que les trajets des ondes incidentes i_1 et i_2 sont similaires à l'exception de l'intervalle x qui vient se rajouter au trajet de i_2 . Les interférences entre i_1 et i_2 peuvent être destructives auquel cas le signal est affaibli dans cette direction, ou elles peuvent au contraire être constructives (on parle alors de diffraction) dans le cas des conditions de Bragg. Cela se traduit par la loi de Bragg reliant la distance entre les plans réticulaires (deux plans du réseau cristallin) d_{hkl} , l'angle entre ce plan et le faisceau incident θ la longueur d'onde du faisceau incident λ et un entier positif n :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.5)$$

Cet écart de $2d_{hkl}\sin\theta$ représente bien le décalage x entre les trajets de i_1 et i_2 qui peut être facilement identifié sur un spectre en cas d'interférence positive, lorsque la valeur de x est proportionnelle à λ . Il devient ainsi possible, avec l'étude du spectre X, de mesurer la distance interréticulaire de chaque plan (hkl) et d'en déduire les caractéristiques cristallographiques du monocristal ou de l'agrégat polycristallin étudié.

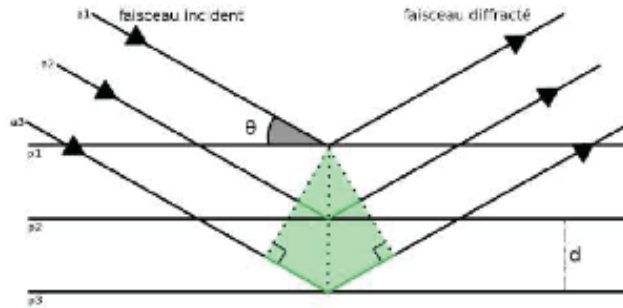


Figure 2.10 : Illustration du principe de diffraction dans les conditions de Bragg. Les rayons incidents a diffractent sur les plans cristallins p séparés les uns des autres par une distance interréticulaire d , θ étant l'angle formé entre le faisceau incident et le plan réticulaire.

2.2.3.2 Description de l'assemblage et des expériences

L'assemblage largement utilisé pour les expériences utilisant seulement la diffraction des rayons X comme technique d'analyse (sans interférométrie ultrasons) se compose des éléments suivants décrits sur la Figure 2.11.

La partie extérieure est constituée d'un cube en pyrophyllite recuite (plus rarement en MgO) dans lequel est forée une cavité cylindrique passant par le centre de deux faces opposées qui va accueillir la colonne contenant l'échantillon. Ce matériau doit être assez rigide pour transmettre la pression correctement tout en fluant sans rupture entre les enclumes lorsqu'on monte à haute pression.

La colonne est constituée tout d'abord d'une chemise extérieure en alumine (300 μm d'épaisseur) qui sert d'enveloppe rigide pour une seconde chemise plus fragile (130 μm d'épaisseur), composée de graphite qui sert de four à l'expérience. Le courant transmis par les enclumes verticales va passer à travers l'enveloppe en graphite qui, grâce à l'effet Joule, va chauffer l'assemblage. Le reste est rempli par une colonne centrale composée de petits cylindres ou palets successifs. L'échantillon est placé au centre, entouré latéralement d'une petite chemise en nitrure de bore (BN) et verticalement de petits palets constitués d'un

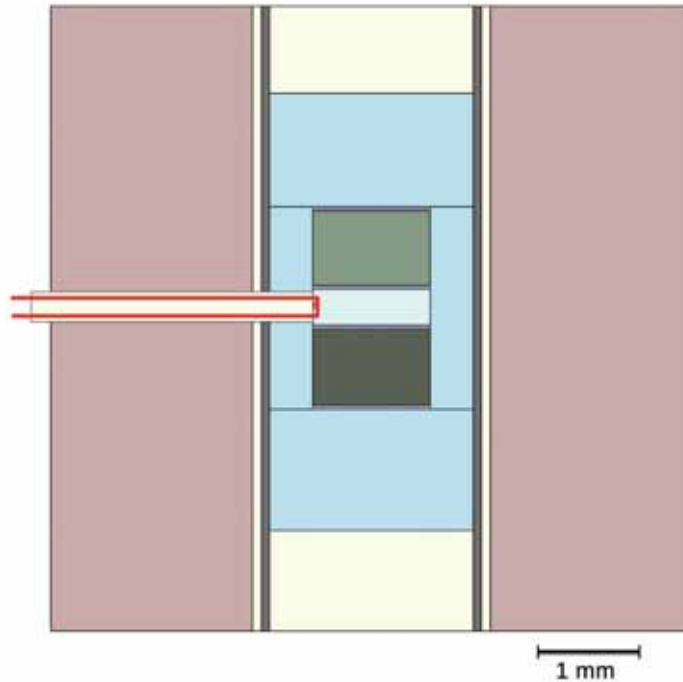


Figure 2.11 : Assemblage de l'expérience Oli_58. Le cube extérieur est en pyrophyllite (rose) et le four en graphite (gris) est soutenu par un tube d'alumine (beige). La partie centrale contient des échantillons de Fa40 (vert clair) et Fa80 (vert foncé) entourés de BN (bleu). Des feuilles de Fe (bleu foncé) sont placées de part et d'autre de chaque échantillon pour tamponner les conditions de fO_2 et un mélange BN+NaCl+Au est placé entre les deux échantillons pour la calibration en pression. La colonne axiale est scellée par deux pièces en alumine friable. Le thermocouple (rouge) vient s'insérer sur le côté.

mélange de 10 masses de NaCl pour 1 masse de BN, avec parfois un peu d'or. Parfois, l'assemblage comporte deux échantillons, comme sur la Figure 2.11, qui sont séparés l'un de l'autre par le même mélange afin qu'ils ne soient pas en contact direct, prévenant ainsi toute contrainte supplémentaire et tout effet diffusif. De chaque côté de l'échantillon (ou des échantillons), on trouve une feuille de Fe pur à 99,5% d'une épaisseur de 25 μm (Goodfellow) qui isole l'échantillon du mélange BN/calibrant. Ces feuilles ont pour fonction de stabiliser les conditions de fO_2 – dont on a constaté l'importance dans les paragraphes précédents – afin de rester proche du tampon solide IW, dans le domaine de stabilité de l'olivine. Le BN pour sa part a comme propriété intéressante d'être un matériau suffisamment mou dans des conditions de haute pression, ce qui doit permettre de compenser les contraintes éventuelles apparaissant lorsque les enclumes n'appliquent pas parfaitement la même pression selon tous les axes de poussée. Quant aux « calibrants » en pression, ce sont des matériaux à structure simple, généralement cubique, dont les équations d'état ont été étudiées de manière extensive. Ainsi, ils serviront de référence afin de calculer la pression au centre de l'assemblage et par extension, celle à laquelle l'échantillon est soumis. La faible proportion de BN dans le mélange doit permettre de limiter la croissance cristalline. La colonne centrale est complétée aux extrémités par des cylindres en alumine qui n'ont pour d'autre rôle que de transmettre la pression. Enfin, un trou a été percé à partir du centre d'une des arêtes du cube en direction du centre de l'assemblage, traversant les chemises successives pour permettre l'installation d'un

thermocouple W-3%Re / W-25%Re (type D). L'extrémité doit se rapprocher au plus près de l'échantillon afin d'avoir la mesure de température la plus précise. Malgré les précautions pour estimer au mieux la température, la précision de la mesure est limitée par les gradients de températures entre le centre de l'assemblage, plus froid, où les spectres de diffraction sont effectués et le bord de l'échantillon, plus chaud, là où les mesures de température sont prises.

Il faut noter que les tailles de tous les éléments constituant l'assemblage sont extrêmement précises afin que les pièces s'emboîtent les unes dans les autres de manière à laisser le moins d'interstices possible. Il y a ainsi moins de risque de voir des éléments de l'assemblage rompre, comme le four dont la faible épaisseur et la composition en font un élément particulièrement fragile, ou d'avoir des matériaux qui fluent. Cela assure aussi une meilleure transmission de la pression et nécessite donc une plus faible pression d'huile de la presse multi-enclumes pour atteindre la même pression dans l'échantillon. La plupart des pièces sont ainsi usinées à quelques μm près à l'exception notable des palets de BN + calibrant en pression qui de part leur nature plus molle vont occuper rapidement l'espace disponible une fois l'assemblage mis sous haute pression et haute température.

Les expériences à haute pression et haute température commencent par la pressurisation de l'assemblage à température ambiante pour atteindre la pression maximale. Au cours de la montée en tonnage, une estimation de la pression en temps réel est déduite du pic (200) du sel afin de s'assurer de ne pas s'aventurer dans un domaine pression-température qui ferait transiter l'olivine dans une autre phase. Puis, l'assemblage est chauffé jusqu'à la température maximale (de 800°C à 1000°C selon l'échantillon) et des diffractogrammes sont effectués au cours de la descente en température, dans chaque échantillon et dans le sel, selon un palier de température (entre 100°C et 200°C) jusqu'au retour à la température ambiante. Le tonnage est ensuite légèrement diminué et le cycle de montée et descente en température est répété, encore et encore jusqu'à retourner à la pression ambiante.

2.2.3.3 Collecte des données

La ligne est équipée d'un faisceau blanc utilisant la diffraction par dispersion en énergie pour collecter un signal. Un jeu de fentes coniques est chargé de ne sélectionner que le signal diffracté par l'échantillon pour le diriger vers les détecteurs, en supprimant au maximum les diffractions ayant lieu dans le reste de l'assemblage. Les détecteurs représentés sur la Figure 2.9, au nombre de 10, sont positionnés à l'arrière de l'assemblage selon un cercle afin de former un angle fixe 2θ d'environ $6,5^\circ$ avec la zone de diffraction (*Weidner et al.*, 2010). Ils recueillent chacun un spectre en énergie sur 2048 canaux et une relation polynomiale, généralement d'ordre 3, permet de relier x le canal à E l'énergie du faisceau :

$$E = ax^3 + bx^2 + cx + d \quad (2.6)$$

Il est donc possible de déduire λ la longueur de l'onde détectée à l'aide de la relation de Planck-Einstein :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.7)$$

Il ne reste plus qu'à utiliser la loi de Bragg (équation 2.5) afin de traduire la longueur d'onde en distance interréticulaire. Voilà pourquoi avant toute expérience, on effectue une calibration selon l'énergie et l'angle, à l'aide des pics de fluorescence du cobalt à 14,413 et 122,0614 keV, des pics de fluorescence du plomb à 72,794 et 74,956 keV et des pics de diffraction sur un témoin en alumine pour les plans (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) et (300). Les données sont affinées dans le programme plot85 et le meilleur ensemble de pics est choisi pour fixer la calibration pour laquelle la différence entre la position théorique et la position réelle des pics est minimale.

Au cours de l'expérience, chaque détecteur enregistre un diffractogramme pour chaque étape sur le chemin pression – température dans chaque échantillon et dans chaque mélange calibrant en pression. Si cela est possible, par exemple dans le cas présenté sur la Figure 2.11, les diffractogrammes sont réalisés proche de l'interface entre l'échantillon et le calibrant, minimisant de fait l'influence potentielle de gradients de pression dans la pièce considérée. Dans le cas d'une pièce placée entre deux autres, le diffractogramme est pris au centre.

2.2.3.4 Estimation du volume de maille

Les données de l'olivine sont déduites du plus grand nombre de pics possible parmi les plans (061), (112), (122), (130), (131), (132), (133), (152), (210), (211), (222) et (241). Nombre d'autres pics ont été également ajustés mais leur qualité était trop irrégulière pour qu'ils puissent être inclus dans les données finales. Les distances interréticulaires obtenues permettent de déduire les volumes de la maille par la méthode des moindres carrés.

2.2.3.5 Estimation de la pression

En théorie, la valeur de la pression peut être déduite assez simplement à partir de l'analyse des spectres de diffraction dans le calibrant en pression. La pastille est généralement composée de matériaux possédant une structure cristalline cubique, simple à analyser, dont les équations d'état sont bien connues. Le chlorure de sodium, nitrure de bore et or sont donc très largement utilisés pour calibrer la pression, généralement dans un mélange 1 volume de BN ou Au (ou les deux) pour 10 volumes de NaCl. Comme expliqué précédemment, le BN est un matériau mou qui permet d'assurer une meilleure répartition des contraintes sur l'échantillon et dont les propriétés sont certes bien connues, mais qui ne possède pas assez de pics de diffraction de forte intensité pour pouvoir être utilisé seul. On préfère donc lui adjoindre du

NaCl ou de Au, en moindre quantité pour isoler les grains, qui sont les références les plus utilisées dans la littérature. Dans notre cas, le NaCl a servi de référence principale pour tous les calculs de pression. Le module de compressibilité isostatique et sa dérivée, respectivement K_0 et K' , issus de la littérature (Brown, 1999; Decker, 1971), permettent de remonter à la pression grâce à l'équation de Birch-Murnaghan (équation 1.20) et au calcul du volume de maille déduit des diffractogrammes. Tout ou partie des pics (111), (200), (220), (311), (222), (400), (420) et (422) ont servi pour le calcul des distances interréticulaires.

2.2.3.6 Effet de la contrainte déviatorique sur le volume et la pression

Dans le cas idéal d'une expérience se déroulant avec une pression hydrostatique, chacun des 10 détecteurs va recevoir le même spectre de diffraction en énergie. L'analyse d'un seul détecteur suffirait donc pour déduire les paramètres de maille du NaCl ou de l'échantillon. Mais cet état d'hydrostaticité est d'autant plus difficile à atteindre que le tonnage augmente car la pression n'est pas toujours parfaitement relayée sur les enclumes latérales ce qui peut entraîner des contraintes (positives ou négatives) dans l'échantillon. C'est l'un des avantages de cette installation, prévue pour les expériences de déformation et donc pour les calculs de contrainte déviatoriques.

L'état des contraintes au centre d'un matériau soumis à une pression uniaxiale ou à un champ de contraintes radial, avec σ_1 la contrainte axiale et $\sigma_2 = \sigma_3$ la contrainte radiale, est exprimé sous forme d'un tenseur des contraintes σ_{ij} :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_P & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_P & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_P \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{2t}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-t}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-t}{3} \end{bmatrix} \\ &= \sigma_P + d_{ij} \end{aligned} \quad (2.8)$$

composé d'un tenseur isotrope $\sigma_P = (\sigma_1 + 2\sigma_3)/3$ (la pression de confinement) et d'un tenseur déviatorique d_{ij} contenant la contrainte différentielle $t = \sigma_1 - \sigma_3$.

Les travaux de Anil K. Singh (Singh, 1993; Singh et Balasingh, 1994; Singh et al., 1998) ont permis de lier la contrainte moyenne de l'échantillon à l'estimation des contraintes pour chaque plan hkl et aux propriétés élastiques des matériaux. La distance interréticulaire mesurée $d_m(hkl)$ permet de déduire la distance interréticulaire une pression P hydrostatique grâce à la relation :

$$d_m(hkl) = d_p(hkl)[1 + (1 - 3 \cos^2 \psi)Q_{hkl}] \quad (2.9)$$

où ψ est l'angle entre la contrainte axiale (verticale) et le vecteur de diffraction et Q_{hkl} un facteur dépendant de la contrainte différentielle t et du module de cisaillement dans les conditions de Reuss $G_R(hkl)$ ou de Voigt G_V :

$$Q_{hkl} = \frac{t}{3} \left(\frac{\alpha}{2G_R(hkl)} + \frac{1-\alpha}{2G_V} \right) \quad (2.10)$$

En effet, lorsqu'on étudie les cas des agrégats polycristallins denses, il y a deux façons théoriques de résoudre la problématique des contraintes, établissant les conditions aux limites que les contraintes ne peuvent dépasser. Soit on suppose que tous les grains ont la même contrainte et on est dans l'approximation de Reuss (limite supérieure de la contrainte), soit on considère le champ de déformation dans l'agrégat est homogène et on est dans l'approximation de Voigt (limite inférieure). La valeur α (de 0 à 1) permet de pondérer la valeur de Q_{hkl} en fonction que l'on veuille donner plus d'importance à l'une ou l'autre de ces approximations.

On constate d'après l'équation 2.9 que la représentation graphique de $d_m(hkl) = f\{(1 - 3 \cos^2 \psi)\}$ doit former une droite dont l'ordonnée à l'origine (c'est à dire pour un angle ψ de $54,7^\circ$) représente la valeur de la distance interréticulaire à pression hydrostatique théorique ($d_p(hkl)$) et la pente est proportionnelle à la contrainte différentielle. Il suffit donc relier les valeurs des détecteurs 1 à 9 par une régression linéaire pour connaître les paramètres de maille de notre échantillon malgré la présence d'une déformation (Figure 2.12). Cela a aussi son importance dans l'estimation de la pression car les matériaux de calibration en

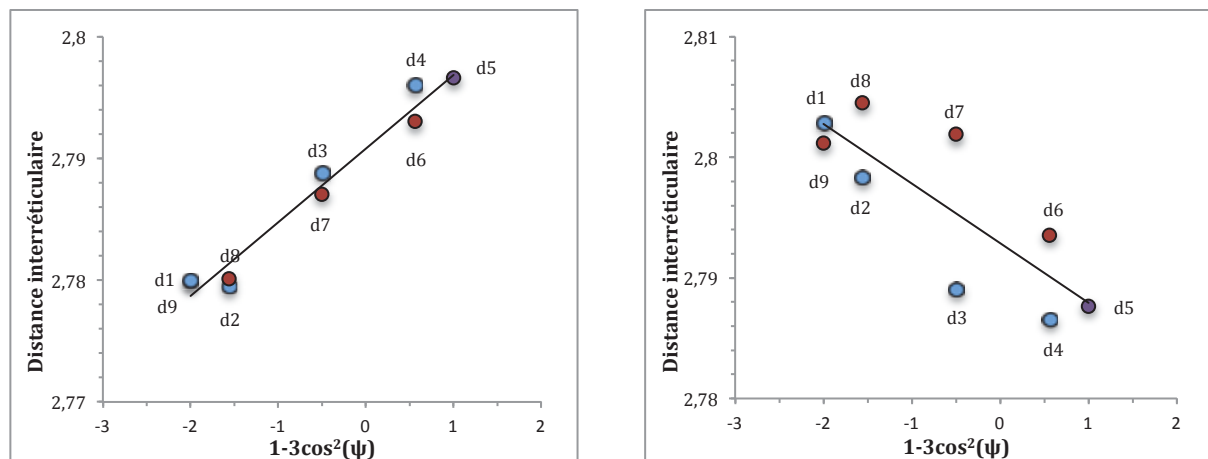


Figure 2.12 : Comparaisons des distances interréticulaires en fonction de $(1 - 3\cos^2\psi)$ du pic de diffraction (130) de l'échantillon Fa_{81} pour un point à la montée en pression en régime compressif (à gauche) et pour un point à la descente en pression en régime extensif (à droite). Les valeurs sont données pour l'ensemble des détecteurs, bien que les det 1 et 2 n'aient pas été utilisés dans le calcul pour leur mauvaise qualité sur l'ensemble de l'expérience. Les détecteurs sont différenciés selon leur position dans le cercle de détecteurs : ceux de la moitié haute en bleu, ceux de la moitié basse en rouge. Le détecteur 5 situé à l'interface des deux est indiqué en violet.

pression ne sont pas à l'abri de la contrainte, malgré leurs propriétés de souplesse. La pression sera donc d'autant plus juste si le calcul de la « droite de Singh » est effectué. Nous utiliserons la convention selon laquelle les contraintes différentielles en compression sont positives et celles en extension négatives.

Il faut aussi noter que le calcul du volume doit inclure les effets de la température à l'aide de la relation :

$$V_0 = V_0(T_0) \int_{T_0}^T \alpha(T) dT \quad (2.11)$$

où T_0 est la température initiale et $\alpha(T)$ le coefficient d'expansion thermique :

$$\alpha(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^{-2} \quad (2.12)$$

2.2.4 Expériences ultrason

2.2.4.1 Principe des expériences ultrason

Il est difficile de parler de l'étude de l'intérieur de la Terre sans mentionner de l'apport de la sismologie, qui par l'étude des ondes acoustiques dues aux séismes est notre principale source d'information sur les propriétés physico-chimiques des profondeurs terrestres. Étant donné que le trajet des différentes ondes acoustiques est directement relié aux propriétés élastiques du milieu qu'elles traversent, les expérimentateurs en sciences de la Terre se sont rapidement mis à utiliser les méthodes acoustiques sous haute pression et haute température pour étudier les propriétés élastiques des matériaux terrestres, nécessaires pour comprendre les données sismiques de terrain (pour plus d'informations, voir Li & Liebermann, 2014 et références). On voit donc apparaître dès les années 50 des travaux de Darrell Hughes ou de Francis Birch qui mesurent les vitesses d'ondes P (compressives) et S (cisailantes) dans des roches naturelles à des pressions maximales de 1 GPa et jusqu'à 200°C. Les méthodes ont évolué avec les avancées technologiques pour nous permettre de travailler avec des échantillons de plus en plus petits et à des pressions et températures plus importantes.

Le principe de l'expérience est assez simple : mesurer le temps de trajet Δt d'une onde acoustique dans un échantillon homogène de taille connue l . Une impulsion acoustique est produite à l'aide d'un transducteur piézoélectrique (généralement un cristal de quartz ou de LiNbO_3). Le signal transmis dans l'assemblage est partiellement réfléchi à chaque interface pour revenir vers le transducteur qui sert aussi de récepteur en convertissant le signal

acoustique en signal électrique. Les vitesses sont déduites en mesurant le délai Δt entre les réflexions avant et après l'échantillon, soit pour une longueur $2 \times l$.

2.2.4.2 Assemblage pour les expériences ultrason

Dans le cas de la ligne X17B2, l'enclume du bas est remplacée par une enclume spécialement destinée à ces expériences, puisque ses surfaces ont bénéficié d'un excellent polissage et qu'elle intègre à sa base un transducteur. On observe donc les réflexions sur les interfaces enclume – alumine, alumine – échantillon, échantillon – sel (Figure 2.13). La longueur de l'échantillon est déduite de la caméra CCD disposée sur le côté de l'assemblage. Le nouveau dispositif d'acquisition DIASCoPE (*Whitaker et al.*, 2014) permet de recueillir les sismogrammes avec une plus grande rapidité.

Étant donné la taille de notre assemblage et les vitesses de parcours des ondes acoustiques dans les matériaux terrestres (de l'ordre du km.s^{-1}), les temps de parcours vont être extrêmement faibles ce qui nécessite donc une grande précision dans l'usinage des divers éléments de l'assemblage. On doit donc s'assurer que chacune de ces pièces est parfaitement polie afin de minimiser la largeur du signal réfléchi (une surface plus rugueuse renvoie un signal plus diffus et avec moins d'amplitude) et que les surfaces sont parfaitement parallèles entre elles. Les interfaces sont donc polies jusqu'à la pâte de diamant de $1 \mu\text{m}$ à l'aide d'un anneau de polissage garantissant des surfaces parallèles à moins de $0,5^\circ$ près.

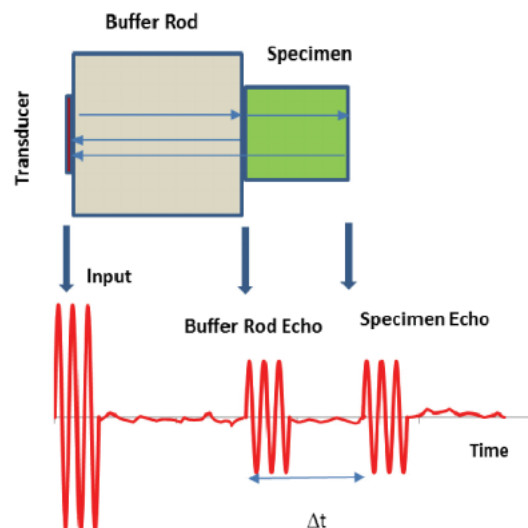


Figure 2.13 : Schéma d'acquisition des mesures ultrasoniques (d'après Li & Liebermann, 2014)

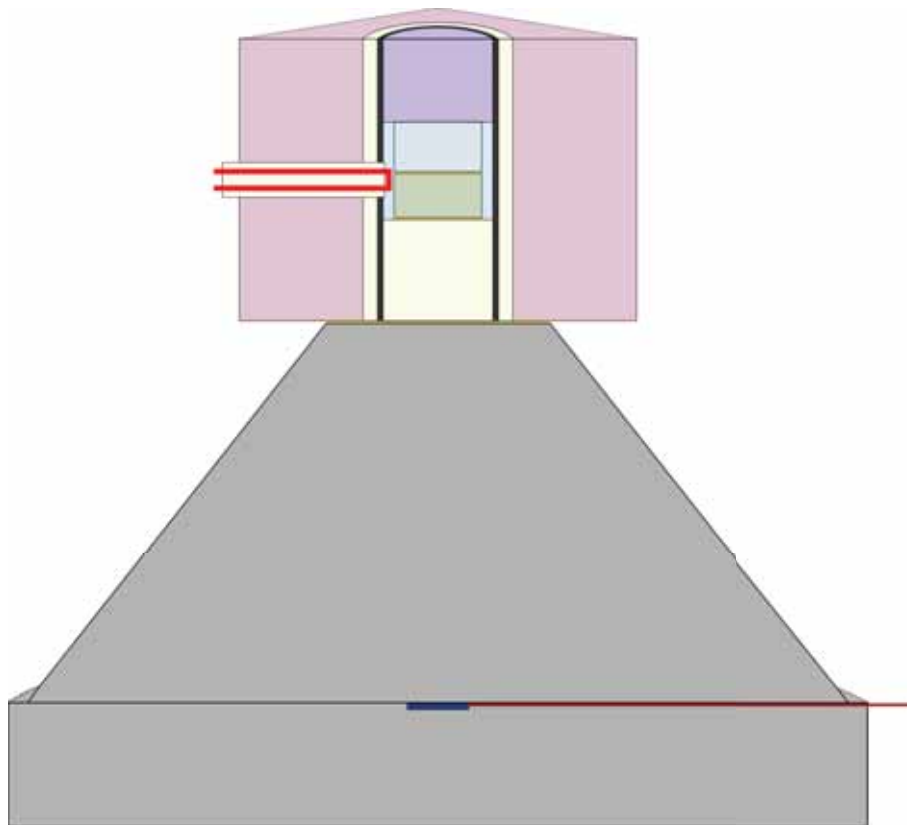
L'assemblage réalisé pour les ultrasons se distingue quelque peu de celui utilisé dans les expériences étudiant simplement la diffraction des rayons X (Figure 2.14). La structure extérieure est la même que celle décrite au paragraphe 2.2.3.2, avec le cube en pyrophyllite

recuite, le manchon en alumine, le four en graphite, ainsi que le (ou les) thermocouple en position centrale venant au plus près de l'échantillon. Les changements sont situés dans la colonne centrale de l'assemblage. Pour commencer, l'extrémité collée à l'enclume comprenant le transducteur est constituée d'un cylindre d'alumine dense qui assure la transmission du signal à l'échantillon. Au centre de la structure, on trouve l'échantillon qui cette fois-ci est légèrement décalé par rapport au centre exact de la structure afin d'être accolé à l'alumine dense, et le mélange BN + calibrant pour une mesure par rayons X de la pression et pour assurer une pseudo-hydrostaticité. Le petit manchon en BN entourant la zone centrale est lui aussi toujours présent. Les surfaces de l'alumine et de l'olivine sont nettoyées précautionneusement afin d'assurer un contact parfait entre les éléments transmetteurs des ultrasons, donc un signal de meilleure qualité. Une feuille d'Au extrêmement fine (1 μm) vient se placer de part et d'autre de l'échantillon, ainsi qu'entre l'alumine et l'enclume. L'Au ayant une densité très importante (19,3), il va permettre d'amplifier le signal renvoyé à chaque interface afin de mieux les visualiser et donc d'avoir une plus grande précision sur les données de vitesse des ondes P et S. De plus, sa faible rigidité et l'infime épaisseur utilisée font que cette fine pellicule n'aura aucune incidence sur la forme du signal. À noter aussi que l'interface entre l'olivine et le mélange BN + calibrant est idéale pour renvoyer la majeure partie du signal puis que le contraste de densité entre les deux matériaux est très important. L'autre extrémité de la colonne, enfin, se compose d'un cylindre de MgO déformable qui doit servir à transmettre la pression tout en assurant un minimum de souplesse afin de limiter l'accumulation de contraintes dans l'échantillon. On notera que cet assemblage expérimental ne permet théoriquement pas d'assurer une aussi bonne maîtrise de l'hydrostaticité dans l'échantillon qu'avec l'assemblage de la Figure 2.11, puisqu'il n'est pas entièrement entouré par un matériau ductile qui accommoderait les contraintes.

2.2.4.3 Radiographie par rayon X

Cette dernière partie du montage expérimental présenté à la Figure 2.9 permet de visualiser en temps réel une radiographie de l'assemblage en utilisant les propriétés de phosphorescence sous rayons X d'un cristal en grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG) placé à l'arrière de la presse, associé à une caméra CCD chargée de collecter le rayonnement réémis. Il suffit de mesurer la taille exacte de l'échantillon avant sa mise dans l'assemblage à l'aide d'un pied à coulisse de précision 1 μm et de la comparer avec la première image avant la montée en pression et en température pour établir la taille réelle d'un pixel de l'image et ainsi pouvoir suivre l'évolution de la taille de l'échantillon au cours de l'expérience. Les feuilles d'or servent de marqueur puisqu'elles absorbent plus les rayons X que les autres éléments de l'assemblage. Cette valeur est indispensable pour mesurer la vitesse des ondes P et S dans l'échantillon.

a)



b)

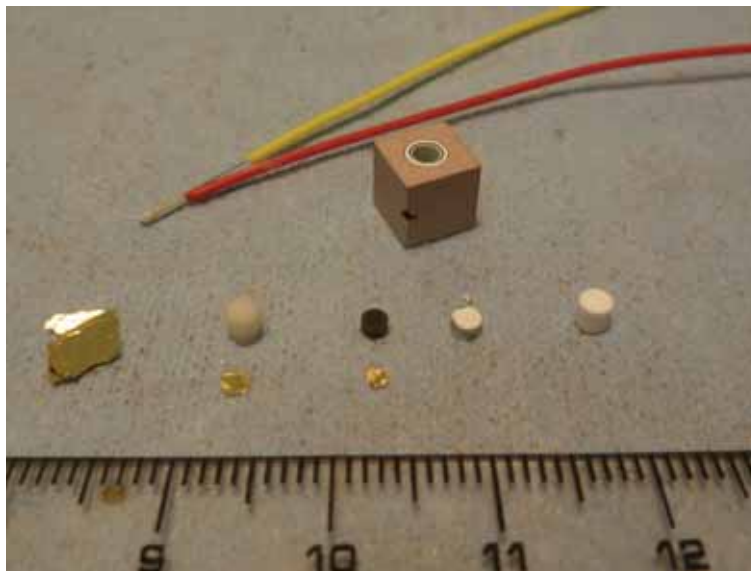


Figure 2.14 : a) Coupe de l'assemblage de l'expérience Fay_63 (ou Fay_64) et de l'enclume pour les expériences d'interférométrie ultrasons. Même légende que pour la Figure 2.11 à laquelle il faut rajouter la pièce en MgO déformable (violet), les feuilles d'or (jaune), l'enclume en WC (gris) et le transducteur (bleu foncé) relié au dispositif de contrôle acoustique. L'échantillon mesure 2 mm de largeur. b) Photo des différentes pièces de l'assemblage.

Chapitre 3 - Résultats

Sommaire

3.1 Introduction.....	65
3.1.1 Objectifs.....	65
3.1.2 Microstructures et compositions	65
3.2 Expériences sous diffraction des rayons X.....	71
3.2.1 Présentation des expériences	71
3.2.1.1 Oli_58.....	71
3.2.1.2 Oli_53.....	72
3.2.1.3 Fay_63 et Fay_64.....	72
3.2.1.4 Procédures analytiques	73
3.2.2 Calcul des incertitudes.....	77
3.2.2.1 Incertitudes sur le calcul du volume de l'échantillon.....	77
3.2.2.2 Incertitudes liées à la contrainte	80
3.2.2.3 Incertitudes sur le calcul statistique du volume.....	81
3.2.2.4 Incertitudes sur les paramètres élastiques.....	81
3.2.2.5 Incertitudes sur le « F_E - f_E plot ».....	82
3.2.2.6 Résumé des erreurs.....	82
3.2.3 Données.....	87
3.2.3.1 Équations de Birch-Murnaghan	87
3.2.3.2 Comparaison montée / descente.....	88
3.2.3.3 Compressibilités axiales.....	93
3.2.3.4 Représentation F_E - f_E	94
3.3 Expériences acoustiques ultrason	96
3.3.1 Procédures analytiques.....	96
3.3.2 Incertitudes.....	99
3.3.3 Données.....	100

3.1 Introduction

3.1.1 Objectifs

Au cours de cette étude, 11 expériences en presses multi-enclumes ont été réalisées sur deux sources synchrotron différentes : le NSLS (National Synchrotron Light Source) de Brookhaven (New York, États Unis) et l'ESRF (European Synchrotron Research Facility) à Grenoble (France). Parmi ces expériences, listées dans le l'annexe 4, nombreuses sont celles à avoir connu un échec et seules 4 expériences seront présentées dans ce travail. Les quatre échantillons étudiés présentent des compositions en fer différentes et ce chapitre va s'attacher à présenter les résultats expérimentaux obtenus pour ces échantillons afin de comprendre l'évolution des paramètres élastiques avec la teneur en fer des olivines.

On s'intéressera d'abord à l'évolution des microstructures et de la composition des échantillons avant de décrire les résultats des analyses sous diffraction des rayons X, puis ceux des analyses avec les ultrasons. Un intérêt particulier sera porté sur l'état des contraintes dans les échantillons et l'influence qu'une contrainte différentielle peut avoir sur la qualité des résultats.

3.1.2 Microstructures et compositions

Comme expliqué dans le chapitre précédent, les échantillons sont synthétisés à partir de poudres d'oxydes nanométriques dans un four à atmosphère contrôlée, proche du tampon solide IW. Plusieurs poudres ont été synthétisées avec des proportions en fer différentes. Nous avons choisi de travailler sur une large gamme de proportions stœchiométriques, en synthétisant 4 compositions de poudres avec des proportions molaires de 40%, 60%, 80% et 100% en fer. Les analyses en rayons X effectuées au laboratoire GET (Géosciences Environnement Toulouse) ont permis de vérifier que la réaction de synthèse était totale et qu'il ne restait pas de réactant (SiO_2 , MgO ou FeO) dans les poudres. Les spectres de diffraction présentés dans la Figure 3.1 montrent que les poudres synthétisées ont bien une composition d'olivine. Aucun autre pic, que ce soit d'un réactant ou d'un produit non désiré n'est présent dans les spectres. De plus, il apparaît que les pics de diffraction se décalent vers les distances interréticulaires plus élevées avec l'augmentation de la teneur en fer, ce qui signifie que le volume de maille tend à augmenter avec la teneur en fer. Cela correspond bien aux observations faites sur la figure 1.14 pour les olivines naturelles ou synthétiques.

Les poudres sont ensuite frittées à l'aide de la technique de frittage flash (SPS). On obtient des petites pastilles de 8 mm de diamètre pour 2 à 3 mm d'épaisseur dans lesquelles les échantillons sont forés avant d'être préparés et mis dans l'assemblage expérimental. Les

poudres et frittés ayant servi aux expériences sont listés dans le Tableau 3.1. La densité de chaque pastille est calculée à l'aide d'une balance d'Archimède et permet d'estimer la porosité. La porosité des échantillons est globalement faible – entre 2,4 et 4,3% – et augmente très légèrement avec la proportion de fer.

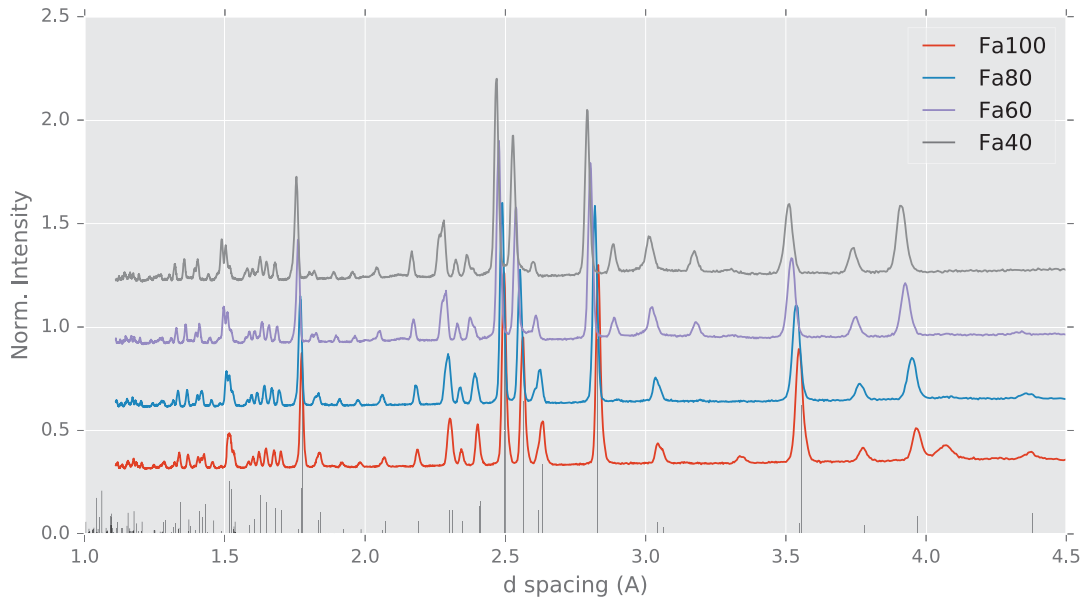


Figure 3.1 : Analyses sous rayons X des poudres synthétisées dans les fours à atmosphères contrôlées.

Une fine lame est prélevée dans le fritté, proche du diamètre de chaque pastille, afin de pouvoir observer les microstructures avant les expériences et de vérifier la composition exacte de l'olivine. Des analyses ont été faites sur les lames issues des frittés ainsi que sur les échantillons après expériences, aux microsondes électroniques Cameca SX Five et SX Five FE du Centre de microcaractérisation Raymond Castaing à Toulouse. Dans le cas du fritté, l'ensemble de la surface de la lame est sondée et la composition de l'olivine de varie pas entre les bords et le centre de la pastille. La plupart des échantillons présentent quelques grains dispersés de SiO_2 . Les compositions des pastilles utilisées lors des expériences sont de $42,9 \pm 1,1$ %Fe, $62,4 \pm 1,0$ %Fe, $81,0 \pm 0,6$ %Fe et 100 %Fe. Concernant les échantillons sortis de la presse, bien que les spectres de rayons X pris au cours des expériences ne montrent pas de présence visible de nouvelles phases, des grains de SiO_2 semblent s'être développés. Les valeurs de teneur en fer n'ont pas significativement évolué, respectivement à $44,9 \pm 1,2$ %Fe, $63,6 \pm 0,8$ %Fe, $82,0 \pm 0,8$ %Fe alors que la fayalite reste nécessairement à 100 %Fe. Par la suite, nous garderons la valeur moyenne arrondie à l'unité avec 1% de marge d'erreur (Tableau 3.1).

Les expériences sous haute pression et haute température peuvent avoir un effet important sur la taille, la forme ou encore sur l'orientation des grains, notamment lorsque l'échantillon est soumis à une contrainte différentielle. L'orientation des grains peut perturber

l'analyse des données en sur-échantillonnant certains plans cristallins par rapport aux autres avec pour conséquence que certains pics de diffractions seront d'une amplitude très importante alors que les plans sous-échantillonnés auront un pic de diffraction beaucoup plus faible, voire absent si le bruit est trop important. Une taille de grains trop importante implique que le faisceau de rayons X, couvrant une faible surface, échantillonne un nombre de grains trop faible pour avoir une représentation statistique correcte de tous les plans cristallins. Il est donc nécessaire de vérifier l'évolution de la microstructure de chaque échantillon avant et après l'expérience pour s'assurer qu'il n'y a pas d'évolution trop importante.

Tableau 3.1: Caractéristiques des pastilles frittées. D_{moy} représente la gamme de tailles des grains dans chaque échantillon.

Poudre	Pastille SPS	X_{Fe} (%)	Densité	Porosité (%)	D_{moy} (μm)
EFa40aR2	AM309	44	3,66	2,4	0,2 à 0,5
DFa60aR2	AM215	63	3,87	2,4	0,3 à 0,7
BFa80bR2	AN400	81	4,03	3,5	0,5 à 1,2
CFa100aR2	AM313	100	4,20	4,3	1 à 3

La Figure 3.2 présente les microstructures obtenues par frittage flash pour les frittés AM309 (Fa_{44} , images a. et b.), AM215 (Fa_{63} , images c. et d.), AN400 (Fa_{81} , images e. et f.) et AM313 (Fa_{100} , g. et h.) pour deux grossissements différents. Les images montrent des microstructures denses, avec une très faible porosité pour les deux premières lames et un peu plus importantes pour AN400 et surtout AM313, ce qui correspond bien aux porosités calculées. La reconstruction de la surface, effectuée après le polissage pour rendre visible les joints de grains, semble plus importante pour ces deux dernières lames comme en atteste le relief important sur de nombreux joints de grains qui cause des effets de bord visibles sur une bonne partie de l'image. Cette plus forte reconstruction peut être aussi responsable d'une partie de la porosité constatée sur la lame. À l'inverse, les échantillons AM309 et surtout AM215 présentent des zones peu reconstruites (plus sombres dans le cas d'AM215) dans lesquelles les joints de grains sont beaucoup plus difficiles à observer. La forme des grains dans l'ensemble des frittés semble globalement uniforme et homogène, c'est à dire que les grains ne présentent pas un allongement systématique et qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle des grains allongés. Les images permettent évidemment de comparer la taille des grains que nous allons analyser par ordre de teneur croissante en fer. La lame AM309 (Fa_{44}) présente des grains de petite taille dont le minimum est autour de 100 nm et ne dépassant qu'exceptionnellement 1 μm dans leur plus grande longueur. La plupart des grains ont une taille comprise entre 200 et 500 nm. La lame AN215 (Fa_{63}) voit un plus grand nombre

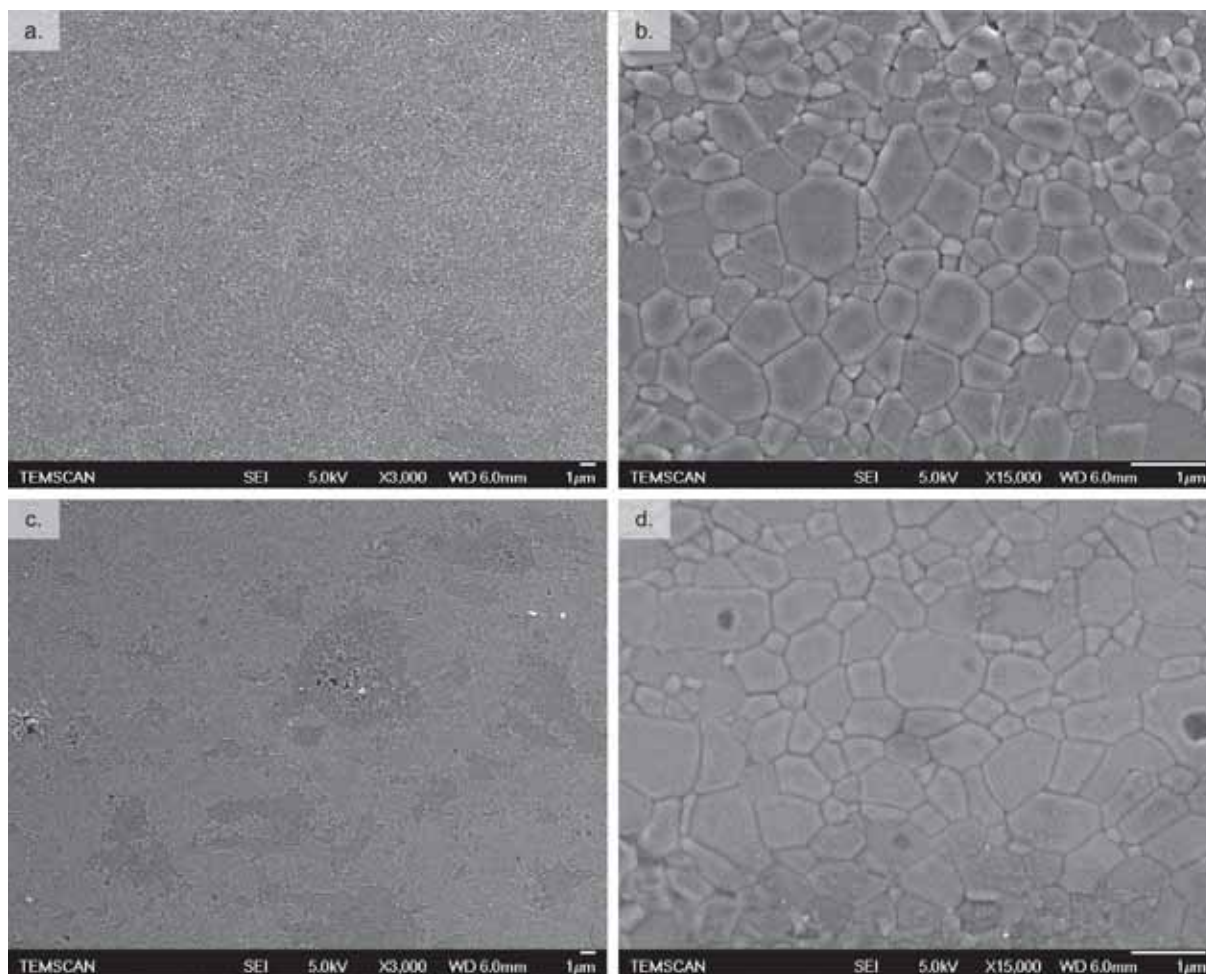


Figure 3.2 : Images MEB en électron secondaire des microstructures des échantillons frittés. a. AM309 (Fa44), grossissement x3000 ; b. AM309, grossissement x15000 ; c. AM215 (Fa63), grossissement x3000 ; d. AM215, grossissement x15000. Les zones sombres présentes sur l'image c. sont moins bien reconstruites et les joints de grains plus difficiles à observer. Suite de la figure sur la page suivante.

de grains dépasser le micromètre bien que la majorité des grains aient des tailles comprises entre 300 et 700 nm. En passant à la lame AN400 (Fa₈₁), la taille moyenne s'approche maintenant 1 µm alors que certains grains atteignent les 2 ou 3 µm. Enfin, la fayalite pure AM313 présente des grains nettement plus gros, généralement autour de 2 µm de longueur. Il faut noter toutefois que la microstructure de Fa₁₀₀ est un peu moins homogène que les autres. On remarque sur l'image g. que certaines zones voient une juxtaposition de gros grains pouvant atteindre les 10 µm (en haut à gauche de l'image), alors que d'autres sont composées de grains plus petits que la moyenne, généralement dans les zones où la porosité est plus importante. Il apparaît donc clairement que la taille moyenne des grains augmente significativement avec la teneur en fer de l'olivine. Cela pourrait avoir un lien avec la cinétique de diffusion plus importante du fer par rapport au magnésium. Toutes ces tailles de grains restent suffisamment faibles pour que les échantillons soient utilisables pour des expériences de diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron.

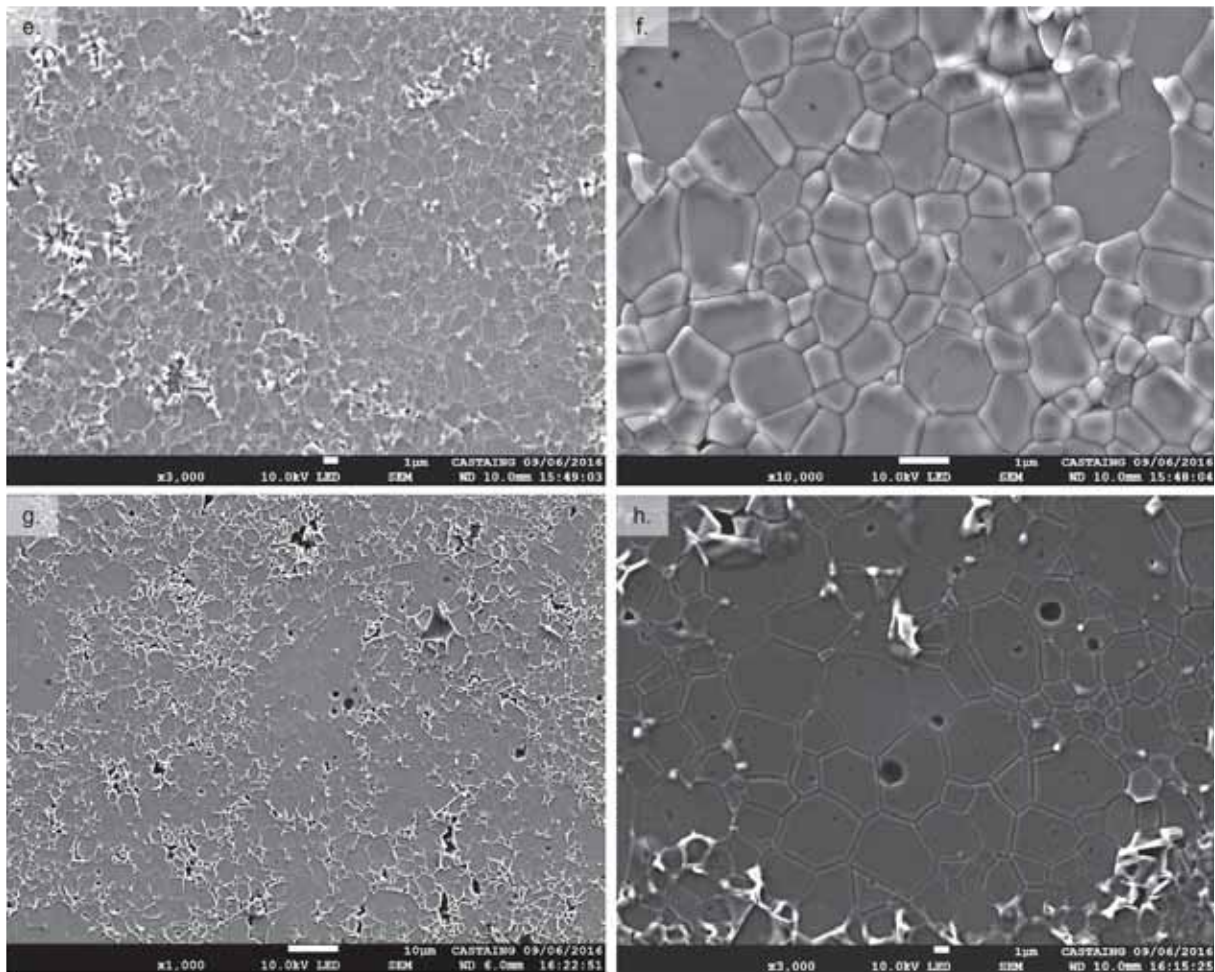


Figure 3.2 (suite) : e. AN400 (Fa81), grossissement x3000 ; f. AN400, grossissement x10000 ; g. AM313 (Fa100), grossissement x1000 ; h. AM313, grossissement x3000. Les joints de grains très reconstruits présentent un fort effet de bord.

Après les expériences, des analyses en microscope EBSD ont été effectuées sur les échantillons au centre de microcaractérisation Raymond Castaing. Les microstructures après expériences sont présentées sur la Figure 3.3. Seule la microstructure de l'échantillon Fa₆₃ dans l'expérience Oli_53 n'a pas pu être observée. L'échantillon Fa₄₄ ne présente pas de changement de structure significatif. La taille des grains reste très faible et aucune structure ne s'est développée au cours de l'expérience. Les nombreuses tâches sombres sont en très grande partie expliquées par la faible taille des grains, pour lesquels la résolution du faisceau est insuffisante pour obtenir des lignes de Kikuchi de bonne qualité. Dans les deux autres échantillons, la probabilité de créer des orientations préférentielles de réseau est normalement plus importante étant donné qu'ils ont été soumis à des expériences sous ultrasons, dans lesquelles une contrainte déviatorique a plus de chance de se développer puisque l'échantillon n'est pas entièrement entouré de matériaux mous (BN ou NaCl). Pourtant, l'échantillon Fa₈₁ n'a pas beaucoup changé. Là aussi, la taille des grains est restée assez constante, encore que certaines zones semblent avoir des grains plus gros que la moyenne comme en bas au centre de l'image. Enfin, comme pour les microstructures de départ, l'échantillon Fa₁₀₀ après

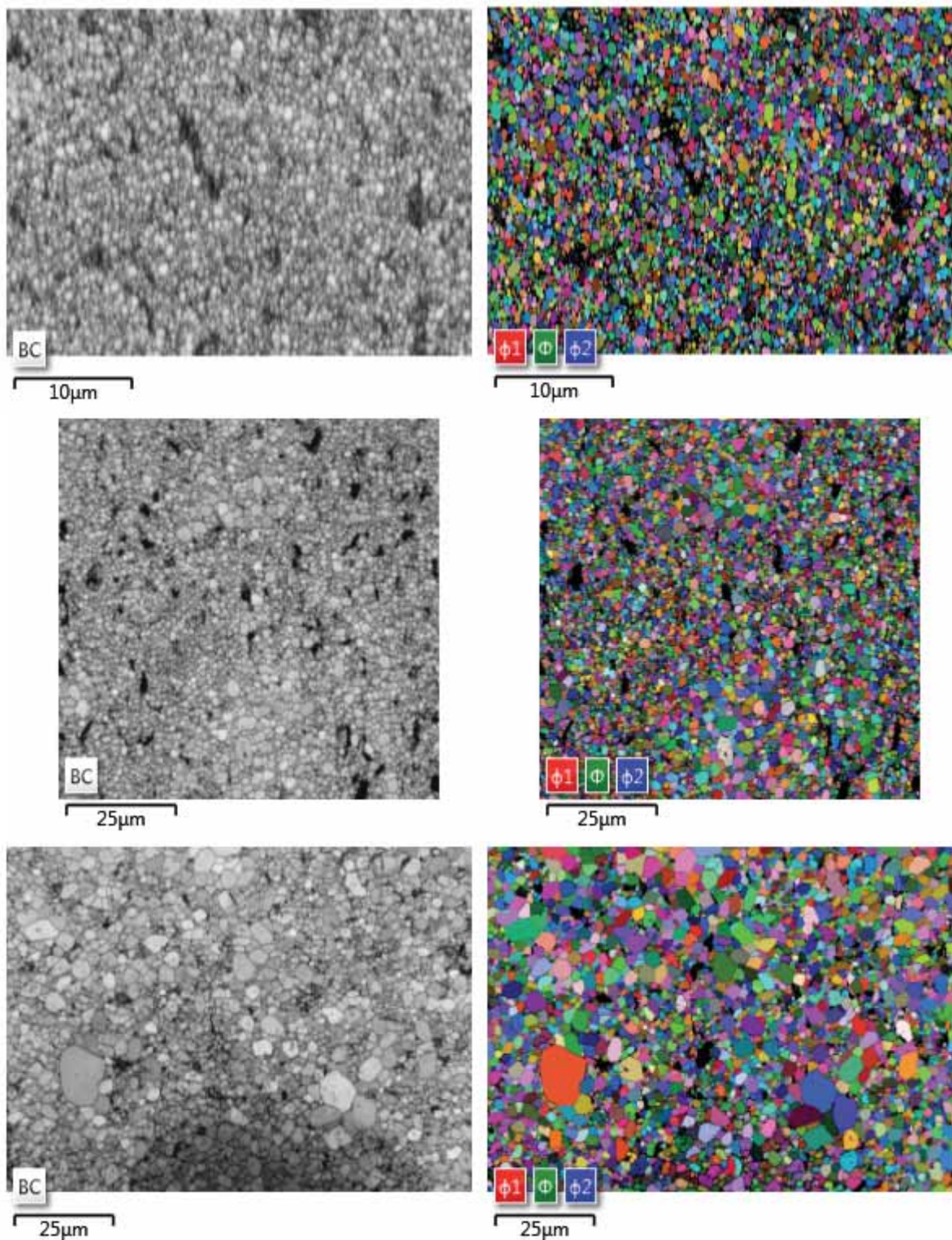


Figure 3.3 : Images EBSD en contraste de bandes (à gauche) et en angles d'Euler (à droite) pour des échantillons Fa_{44} de l'expérience Oli_58 (en haut), Fa_{81} de l'expérience Fay_63 (au milieu) et Fa_{100} de l'expérience Fay_64 (en bas). Les zones en noir représentent les grains pour lesquels les lignes de Kikuchi sont insuffisantes. La direction de compression est horizontale pour Oli_58 et verticale pour Fay_63 et Fay_64.

expérience présente toujours les grains les plus gros, avec une plus grande hétérogénéité de tailles que les autres échantillons. Les figures d'Euler ainsi que les figures de pôles inverses de tous les échantillons indiquent qu'aucune orientation préférentielle de réseau ne s'est développée au cours de l'expérience.

3.2 Expériences sous diffraction des rayons X

3.2.1 Présentation des expériences

Les expériences seront présentées selon l'ordre croissant de la teneur en fer de l'échantillon utilisé. Un récapitulatif est fourni dans le Tableau 3.2. Les pressions sont calculées à l'aide du chlorure de sodium puisque c'est un calibrant en pression présent dans toutes les expériences. Nous utiliserons deux équations d'état du NaCl pour comparer les échelles de pression : celle de Decker (1971) et celle de Brown (1999). Par défaut, les valeurs de pression seront exprimées selon l'échelle de Brown.

3.2.1.1 Oli_58

L'expérience Oli_58 comprend deux échantillons, le fritté AM309 de composition Fa_{44} , ainsi qu'un autre fritté de composition théorique Fa_{80} dont les données n'ont pas encore été analysées. Les deux échantillons sont séparés dans la colonne par une pastille composée d'un mélange de chlorure de sodium, de nitrure de bore et d'or qui servira de marqueur de pression. L'assemblage, représenté au chapitre 2 sur la figure 2.11, comprend également un thermocouple qui vient se placer entre les deux échantillons. Après la montée en pression jusqu'à un maximum de 70 tonnes de pression d'huile, au cours de laquelle 6 mesures ont été effectuées, l'expérience a connu quelques soucis au cours de la montée en température avec une perte d'intensité du four à une température de 800°C . Il a été impossible par la suite de chauffer l'assemblage alors que tous les autres assemblages ont été chauffés plusieurs fois au cours de la descente en pression. Le tonnage quant à lui a été descendu de 70 tonnes à 0 tonnes avec un pas de 5 tonnes de pression d'huile de la presse et 16 points de mesure supplémentaires. Tous les détecteurs sauf le n°10 étaient actifs lors de l'expérience. Les volumes de maille de l'olivine sont calculés à partir de 8 pics de diffraction : (061), (112), (122), (130), (131), (133), (222), (241). Ceux du sel sont calculés à partir de 5 pics : (200), (220), (222), (400), (422).

3.2.1.2 Oli_53

Le fritté AM215 est seul au centre de l'assemblage Oli_53 avec sa composition Fa_{63} . L'échantillon est pris entre deux pastilles de NaCl + BN et la colonne est complétée en haut et en bas par du BN (Figure 3.4). L'expérience comporte deux thermocouples collés de part et d'autre de l'échantillon mais un seul des deux sert à étalonner la température car l'autre s'est avéré être un peu plus éloigné du centre et s'est rompu en cours d'expérience. Sept points de mesure ont été effectués pendant la montée en charge jusqu'à 40 tonnes. Ensuite, on monte en température et des points sont pris à plusieurs étapes de baisse en températures jusqu'à la température ambiante. La charge est ensuite descendue à 35 tonnes et un nouveau cycle est répété, puis à 30, 20, 10 et 0 tonnes. Durant cette expérience les détecteurs 3, 4 et 5 étaient inopérants mais c'est la seule expérience pour laquelle une deuxième enclume latérale en diamant fritté était installée. Ceci nous a permis d'utiliser le détecteur 10, détecteur d'autant plus important que l'autre détecteur chargé de mesurer à l'horizontale (détecteur 5) était non fonctionnel. Les volumes de l'olivine et du NaCl sont respectivement calculés à partir des 10 et 6 pics listés dans le Tableau 3.2.

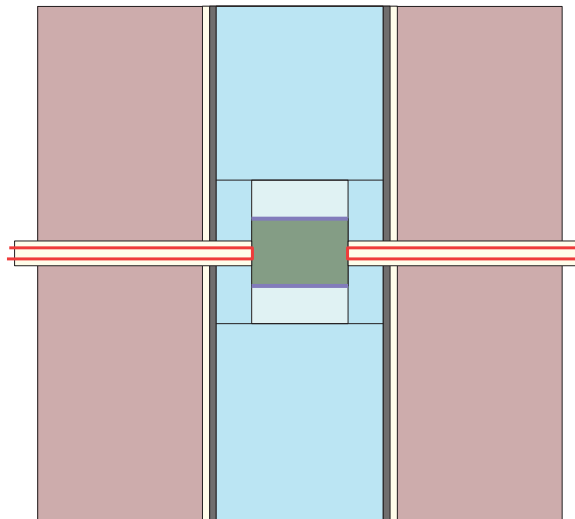


Figure 3.4 : Schéma à l'échelle de l'assemblage de l'expérience Oli_53. En rose : pyrophyllite ; en jaune : alumine ; en noir : four en graphite ; en bleu : nitrure de bore (BN) ; en bleu clair : mélange BN + NaCl en proportions 10:1 ; en vert : échantillon d'olivine AM215 (Fa_{63}) ; en bleu : fer ; en rouge : thermocouples Pt/Pt+Rh10%. L'échantillon mesure 1,2 mm de diamètre.

3.2.1.3 Fay_63 et Fay_64

Les expériences Fay_63 et Fay_64 ont été prévues pour permettre également des mesures ultrasons. Les deux assemblages sont identiques (figure 2.14) à l'exception de

l'échantillon placé au milieu, respectivement issu de AN400 (Fa₈₁) pour Fay_63 et AM313 (Fa₁₀₀) pour Fay_64. Ces expériences sont beaucoup plus susceptibles d'être soumises à une contrainte déviatorique étant donné que l'échantillon n'est pas entièrement entouré de matériaux mous. La calibration en pression est assurée par le mélange BN + NaCl placé à l'opposé de l'alumine dense servant à conduire les ultrasons. La qualité du signal était moins bonne pour Fay_63 que pour Fay_64 ce qui se traduit par un nombre de pics ajustable moins grand pour la première (7 pics d'olivine, 4 pics de NaCl) que pour la deuxième (12 pics d'olivine, 6 de NaCl) référencés dans le Tableau 3.2. Les détecteurs 1 et 2 étaient inexploitable pour Fay_63 alors que pour Fay_64, seul le détecteur 2 a été exclu des analyses. Les chemins pression-température sont assez similaires ; un exemple en est fourni Figure 3.5. On constate que l'on sort largement de la zone de stabilité de la fayalite pour s'aventurer dans celle de l'ahrensite. Les temps sont malgré tout suffisamment courts pour ne pas déstabiliser notre échantillon, ce qui est confirmé par les spectres de diffraction qui ne présentent pas de pic caractéristique de l'ahrensite. Cette fois-ci, une mesure est effectuée avant et après la montée en température ce qui fait que le nombre de points de basse température est plus important. Les deux expériences atteignent une charge maximale de 50 tonnes mais au cours de Fay_64, une phase de chauffe jusqu'à 600°C a été effectuée au cours de la montée en pression, à une charge de 35 tonnes, avant de finir à 50 tonnes.

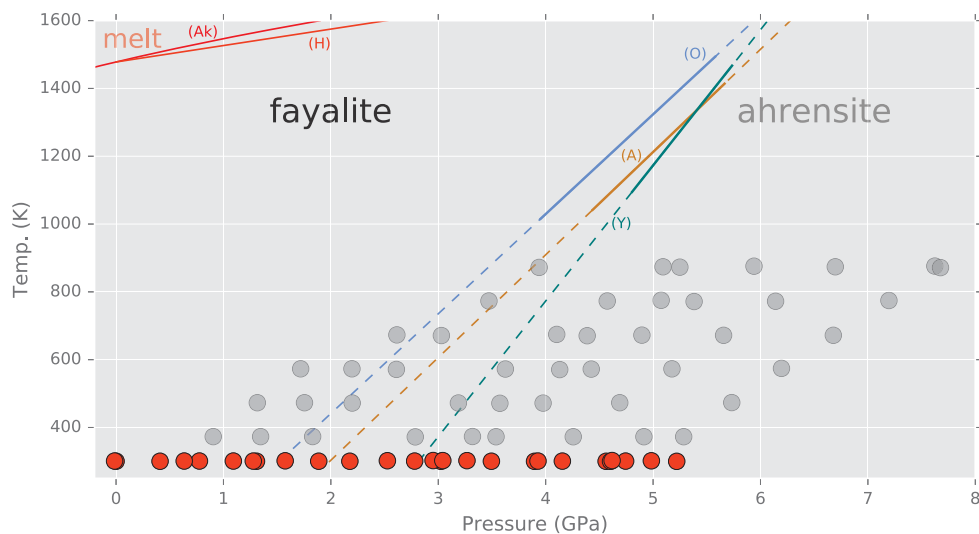


Figure 3.5 : Ensemble des points de mesure de l'expérience Fay_64 par rapport au diagramme de phase pression-température de Fe_2SiO_4 . Les limites représentées sont issues de Yagi et al. (1987) en vert, Akimoto et al. (1967) en orange, Ono et al. (2013) en bleu et Hsu (1967) en rouge.

3.2.1.4 Procédures analytiques

L'ajustement des pics de diffractions est effectué à l'aide du programme plot85. Chaque pic est ajusté individuellement, ou par petits groupes suivant la fenêtre choisie et le rapprochement entre les pics. Plot 85 est prévu pour des expériences en déformation (sous

presse D-DIA) ce qui fait qu'aucune supposition n'est faite sur la symétrie du minéral analysé. Cette individualisation de la mesure de distance interréticulaire pour chaque pic de diffraction, effectuée sur les 10 détecteurs, nous permet de calculer précisément la contrainte déviatorique ressentie par l'échantillon, et ce pour chaque plan cristallin. Par contre, le manque de contrainte structurale implique une certaine imprécision sur les mesures de chaque axe cristallographique (a, b, c).

Les mesures effectuées à haute pression voient une contrainte déviatorique se développer. On exprimera par convention que la contrainte déviatorique est compressive quand la contrainte maximale est verticale, dans l'axe de poussée des enclumes primaires de la presse DIA, et extensive si la contrainte verticale est la contrainte la plus faible. Dans la plupart des cas, le début de l'expérience se déroule en régime compressif (à l'exception de Oli_58) jusqu'à ce que l'échantillon soit chauffé. La suite de l'expérience se fait systématiquement en régime extensif, comme c'est le cas sur la Figure 3.6 qui montre l'évolution de la position des pics pour chaque détecteur au cours de l'expérience Fay_63. La chauffe étant faite à la fin de la montée en pression (sauf dans le cas de Fay_64 où on continue de monter en pression après une phase de chauffe à 35 tonnes de pression d'huile) la phase de compression correspond à la montée en pression et la phase d'extension à la descente. La contrainte déviatorique monte progressivement avec l'augmentation de la pression et peut parfois dépasser 1 GPa dans l'olivine à la fin de la montée en pression, avant de commencer à chauffer. Après ça, elle se stabilise généralement entre 400 et 700 MPa lors de la descente en pression. Le NaCl n'est également pas exempt de contrainte déviatorique

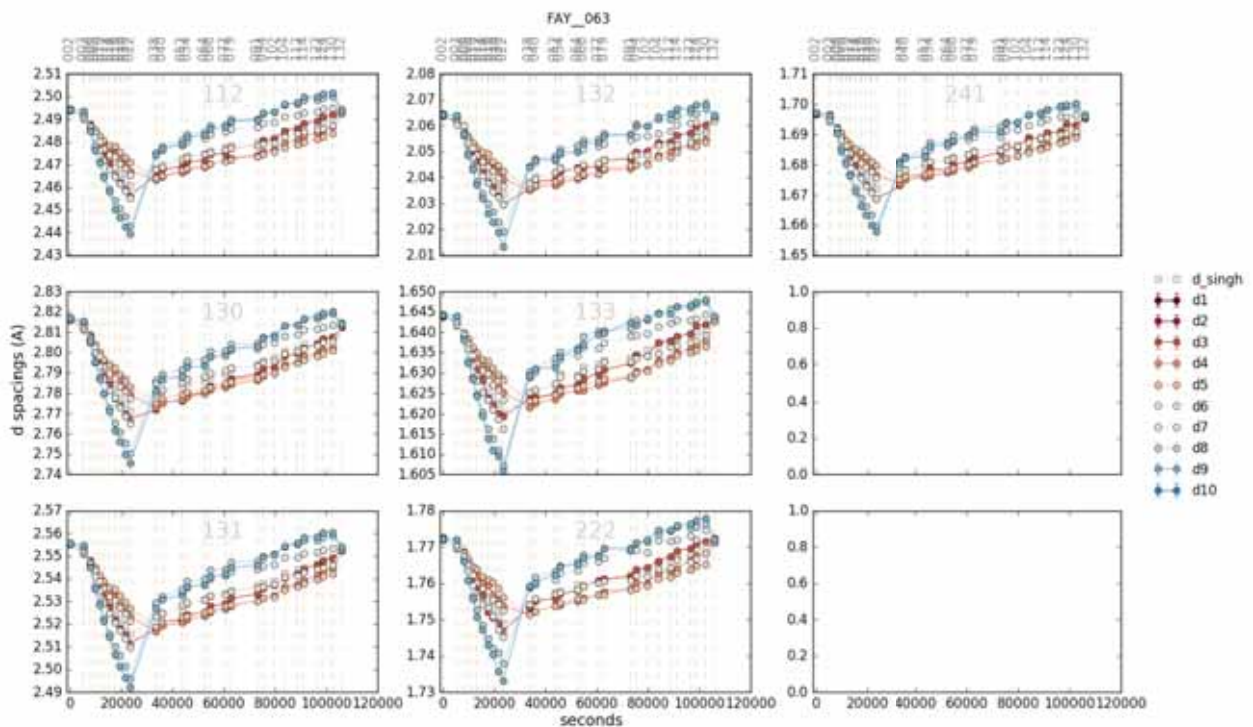


Figure 3.6 : Évolution de la distance interréticulaire des pics (112), (130), (131), (132), (133), (222) et (241) de l'olivine au cours du temps pour l'expérience Fay_63 (Fa₈₁) pour les 7 détecteurs utilisés.

mais la valeur maximale ne dépasse pas les 250 MPa. Comme on l'a expliqué précédemment, la valeur de distance interréticulaire moyenne est déduite de l'alignement des valeurs des différents détecteurs selon l'angle formé par rapport à la contrainte verticale (paragraphe 2.2.3.6). La méthode est donc utilisée dans l'olivine comme dans le NaCl puisque les deux présentent une contrainte déviatorique non nulle. Un exemple est donné à la Figure 3.7, toujours pour Fay_63. La valeur de distance interréticulaire moyenne que nous utilisons est calculée à partir de l'équation 2.9. Les valeurs de la contrainte déviatorique au cours de chacune des expériences sont détaillées dans l'annexe 5.

On a déjà dit que les expériences Fay_63 et Fay_64 n'assuraient pas une bonne hydrostaticité de l'échantillon à cause du type de montage expérimental. Dans ces cas là, la contrainte déviatorique a une influence supplémentaire sur le calcul de la pression de l'échantillon. La pression dans le NaCl devrait estimer la pression dans l'échantillon, mais elle mesure en réalité la valeur de la contrainte selon l'axe vertical, σ_1 , (Figure 3.8) et non la pression hydrostatique de l'échantillon. Pour estimer convenablement la pression dans l'olivine, il convient de corriger la pression du NaCl par la contrainte dans l'olivine. Pour cela, on s'appuie sur l'état des contraintes dans l'assemblage pour déduire la valeur de la pression dans l'olivine selon l'équation :

$$P_{Ol} = P_{NaCl} - \left(\frac{2}{3} \Delta\sigma_{Ol} \right) \quad (3.1)$$

où P_{Ol} est la pression dans l'olivine, P_{NaCl} la pression dans le sel et $\Delta\sigma_{Ol}$ la contrainte différentielle dans l'olivine. Le calcul de la contrainte dans l'olivine nous oblige à faire des suppositions sur les valeurs de K_0 et K' de l'olivine, en plus du tenseur de compliance C_{ij} et de sa dérivée en pression dC_{ij}/dP . Si cela ne pose pas de problèmes pour le pôle fayalite dont les données ont été étudiées à plusieurs occasions (*Sumino, 1979; Graham et al., 1988; Speziale et al., 2004*), ou même pour la composition Fa₄₄ qui a été calculée à l'aide des valeurs de *Nestola et al. (2011)* pour son olivine de composition Fa₃₈, rien n'existe concernant les valeurs intermédiaires. Pour cela, nous avons compilé les valeurs de la littérature pour la fayalite, la forstérite, et les olivines de type San Carlos afin d'en déduire l'évolution des paramètres K_{OT} , K' , C_{ij} et dC_{ij}/dP en fonction de la teneur en fer. Les valeurs retenues pour les compositions Fa₆₀ et Fa₈₀ ont été déduites d'une simple corrélation linéaire de toutes les données (annexe 6).

Les méthodes de calcul du volume apparaissent comme un processus long qui oublie certaines incertitudes. Le calcul sur la pente de Singh prend en compte les incertitudes sur chaque détecteur mais elle ne tient pas compte du calcul de la pente avec uniquement les valeurs maximales et/ou minimales. De plus, elle ne tient pas compte non plus de la variation de l'erreur liée à la calibration en fonction de la position du canal. Pour ces raisons, nous avons choisi de vérifier une approche statistique du calcul de volume de maille pour chaque pression. Le calcul statistique est déduit du calcul du volume pour toutes les combinaisons possibles de plans hkl , i.e, avec tous les plans, puis avec toutes les combinaisons comprenant

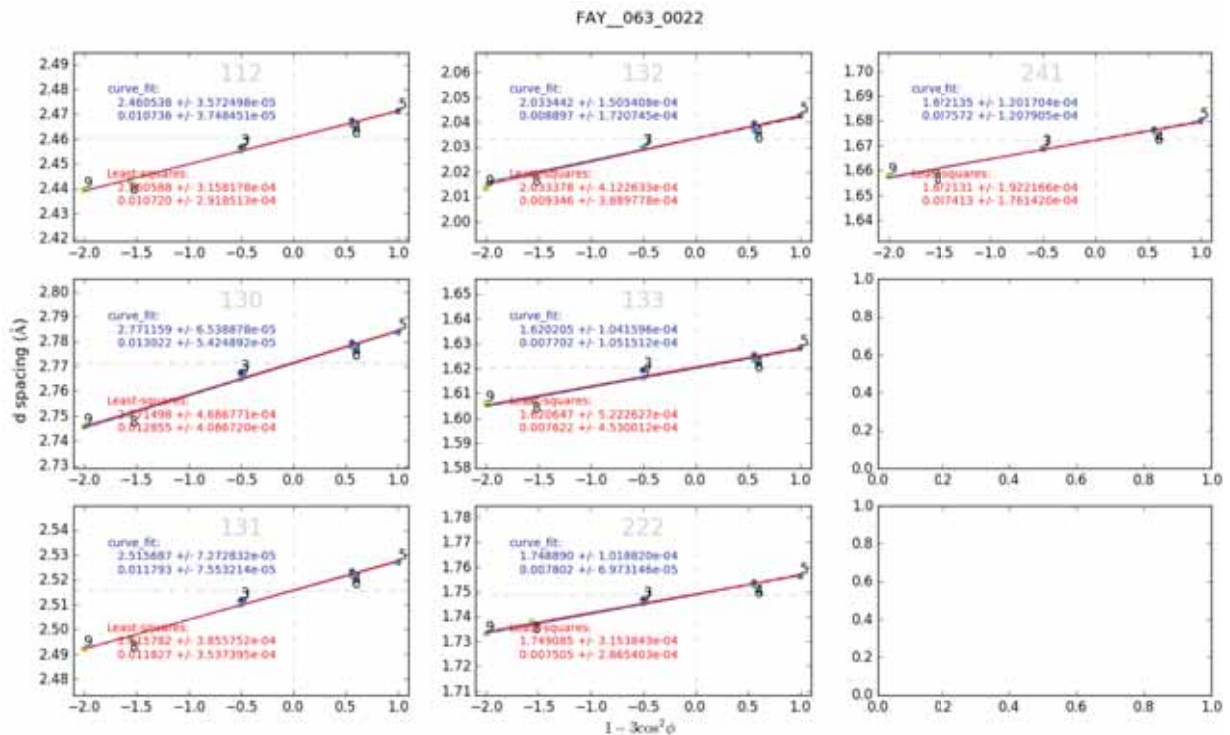


Figure 3.7 : Évolution de la distance interréticulaire des pics (112), (130), (131), (132), (133), (222) et (241) de l'olivine en fonction de l'angle ψ pour le dernier point de la montée en pression de l'expérience Fay_63 (Fa_{81}). La valeur de d_{moy} à pression hydrostatique est celle pour laquelle $1 - 3\cos^2\psi = 0$ (tirets).

tous les plans moins un, *etc.* Si la structure cubique du NaCl ne nécessite qu'une seule valeur de d_{hkl} pour pouvoir déduire son volume, le calcul du volume de l'olivine nécessite, de par sa structure de maille orthorhombique, un minimum trois valeurs de d_{hkl} . Cependant, certaines associations de plans peuvent mal contraindre la valeur pour un axe donné. Par exemple, si on ne sélectionne que les plans (131), (132) et (133), les valeurs sur les axes a et b ont toutes les chances de donner des résultats assez proche les uns des autres puisque faisant partie d'une même famille de plans (13 l). De même si on sélectionne les plans (100), (200) et (400). Seul l'axe a sera échantillonné. Il a donc été décidé de prendre un minimum de 5 valeurs de d_{hkl} . Dans l'ensemble, les valeurs obtenues par cette méthode sont le plus souvent inférieures de 10^{-2} \AA^3 à 10^{-3} \AA^3 et plus dispersées que pour la méthode précédente. L'ajustement des données est donc de moins bonne qualité et l'erreur sur les paramètres plus importante. Cette méthode a été abandonnée par la suite.

Il n'est pas toujours évident de juger de la qualité d'une équation d'état proposée pour un jeu de données à partir de la représentation graphique du volume en fonction de la pression, de même qu'il est compliqué d'estimer visuellement les valeurs de K et K' . La représentation par normalisation de la contrainte ou « F-f plot » (voir Birch, 1978 ; ou Angel, 2000, et les références associées) peut être appliquée à toutes les EoS isothermes basées sur une déformation finie, ce qui est le cas de l'EoS de BM, et permet justement de visualiser graphiquement les valeurs de K et K' en apportant une autre méthode de calcul. Dans le cas de

l'EoS de BM basée sur la déformation eulerienne $f_E = [(V_0/V)^{3/2} - 1]/2$, la normalisation de la contrainte revient à écrire :

$$F_E = \frac{P}{3 f_E (1 + 2f_E)^{\frac{5}{2}}} . \quad (3.2)$$

En présentant les valeurs de F_E en fonction de f_E , la figure obtenue devrait former une droite dont l'ordonnée à l'origine est la valeur de K_0 et dont la pente est $3K_0(K' - 4)/2$, ce qui implique qu'une équation dont $K' = 4$ sera schématisée par une droite horizontale alors que celles ayant une valeur de $K' > 4$ formeront une droite de pente positive.

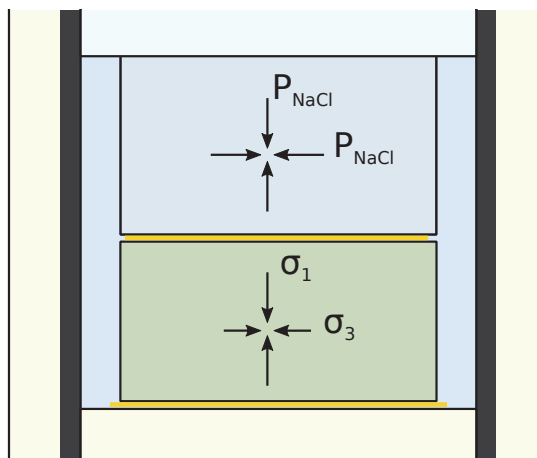


Figure 3.8 : État des contraintes dans les assemblages expérimentaux Fay_63 et Fay_64.

3.2.2 Calcul des incertitudes

3.2.2.1 Incertitudes sur le calcul du volume de l'échantillon

Dans notre processus analytique, la première source d'erreur est l'incertitude sur la position du pic de diffraction. L'ajustement dans le logiciel plot85 se fait selon une courbe pseudo-Voigt qui dégage un écart type sur la valeur du canal. L'erreur va dépendre de la capacité du programme à coordonner la courbe théorique aux données de l'amplitude du pic, ce qui peut être perturbé par un rapport trop faible entre l'amplitude du pic et le bruit ou encore par la présence d'un ou de plusieurs autres pics au d_{hkl} voisin du pic en cours d'ajustement, comme c'est le cas entre les pics (222) et (240) sur la Figure 3.9. Le pic peut aussi être perturbé par un pic issu de l'assemblage comme par exemple de alumine ou du graphite. Dans ces cas là, les deux pics doivent être ajustés en même temps et l'erreur sera

Tableau 3.2 : Résumé des expériences

Exp.	Composition	P° _{max} (GPa)	T° _{max} (°C)	$ \sigma_1 - \sigma_3 _{max}$ (GPa)	Calibrant P°	Détecteurs utilisés	Pics de diffraction de l'olivine	Pics de diffraction du NaCl
OLI_58	Fa44	5,1	800	1,23	Au+BN+ NaCl	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	(061), (112), (122), (130), (131), (133), (222), (241)	(200), (220), (222), (400), (422)
OLI_53	Fa63	5,1	800	1,01	Au+NaCl	1, 2, 6, 7, 8, 9, 10	(061), (112), (130), (131), (132), (133), (152), (211), (222), (241)	(111), (200), (220), (222), (400), (422)
Fay_63	Fa81	6,4	1000	1,45	BN+NaCl	3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	(112), (130), (131), (132), (133), (222), (241)	(200), (220), (222), (400)
Fay_64	Fa100	5,2	600	1,15	BN+NaCl	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	(061), (112), (122), (130), (131), (132), (133), (152), (210), (211), (222), (241)	(200), (220), (222), (400), (420), (422)

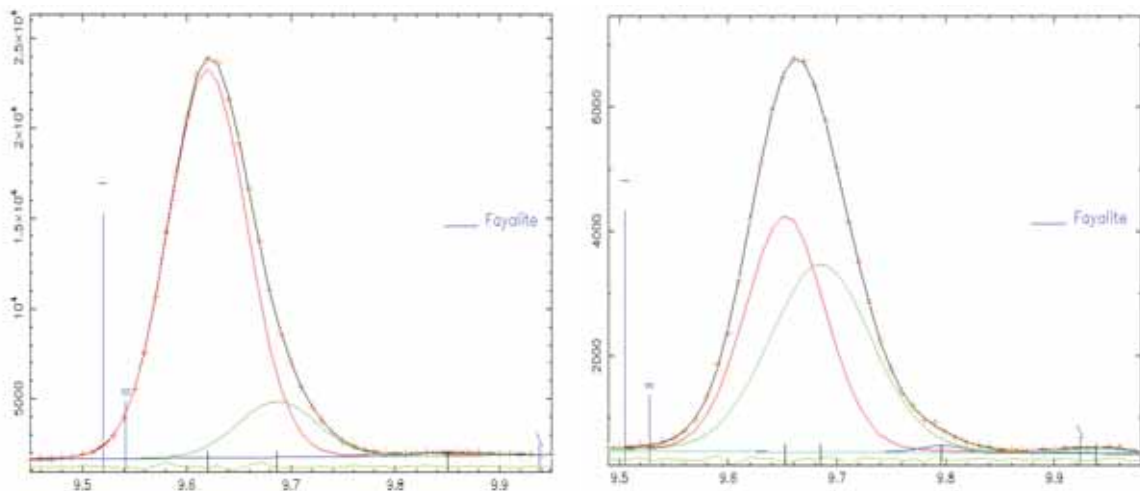


Figure 3.9 : Exemple d'ajustement correct (à gauche) et problématique (à droite) des pics de diffraction (222) en rouge et (240) en vert à l'aide du logiciel plot85

souvent plus importante, car l'ajustement de chaque pic dépendra aussi de l'ajustement de l'autre. Dans nos expériences, le bruit de fond, variable d'une expérience à l'autre, est assez important, inégal et augmente au cours du temps (Figure 3.10). Il présente un pic autour de la valeur de canal 900 caractéristique de l'énergie du faisceau servant à la ligne X17B3 au NSLS et qui traverse la ligne. Il peut occasionnellement provoquer une asymétrie des pics de diffraction à cause de la présence d'une « marche » autour de 1000 en valeur de canal. La

valeur de l'erreur sur la position du pic est très variable d'un détecteur à l'autre, d'un pic à l'autre, et un gros effort a été fait dans le traitement des données pour sélectionner les pics dont l'erreur gardait une proportion raisonnable, c'est à dire dont la valeur de dépassait pas les 0,001 Å. Elle se retrouve dans tous les calculs : celui sur le volume de l'échantillon bien sûr, mais aussi dans le calcul de la pression et le calcul de la contrainte.

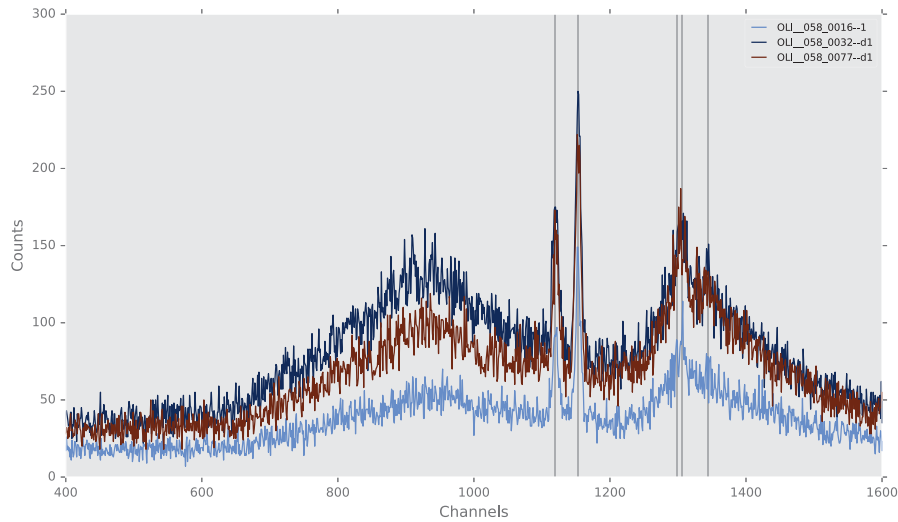


Figure 3.10 : Évolution du bruit de fond au cours de l'expérience Oli_58 pour le détecteur 1. La courbe bleu ciel est prise à pression ambiante, la rouge au point de pression le plus haut (5,1 GPa) et la courbe bleu sombre en fin d'expérience à 1,9 GPa. Les lignes représentent les 4 pics de fluorescence du plomb. La bosse autour de la valeur 900 en canal représente la « pollution » issue du faisceau allant sur la ligne X17B3 de NSLS.

Cette incertitude peut ensuite être par la suite transposée en énergie puis en distance interréticulaire. Lors de la conversion, il faut également prendre en compte l'erreur sur la calibration en énergie, effectuée à l'aide des diffractogrammes sur l'alumine en début d'expérience (en plus de ceux de fluorescence du Pb et du Co). Il est difficile d'estimer avec précision cette incertitude puisque chaque calibration est unique et va dépendre des pics choisis pour la créer, pics qui peuvent être différents d'un détecteur à l'autre. Les zones situées autour des pics retenus pour calibrer seront naturellement mieux contraintes que les zones où aucun pic n'est ajusté et la calibration doit couvrir le plus grand champ de canaux possible afin laisser le moins d'espace non couvert. Les calibrations de l'alumine peuvent, comme les ajustements du sel ou de l'olivine, être perturbées par la présence de pics asymétriques à cause du bruit de fond. C'est aussi le cas du pic de Co à 122 keV qui lui a systématiquement une forme asymétrique. Des tests de calibration ont donc été effectués en ajustant ce pic avec un ou deux pics théoriques. La calibration va dépendre aussi de l'ordre des équations d'ajustement, généralement effectuées au quatrième ordre mais qui peut occasionnellement donner de meilleurs résultats au troisième ordre. La calibration est choisie en comparant les valeurs des d_{hkl} de l'alumine et des valeurs en énergies des pics de Pb et de Co. Celle dont la somme des erreurs est la plus faible devient la calibration de référence pour l'expérience. Pour cette erreur, le choix a donc été fait de comparer les diffractogrammes

obtenus avec des calibrations différentes mais effectuées selon des critères proches. L'écart maximal entre les deux calibrations dans le champ de canal que nous utilisons pour les olivines et le NaCl est de moins de 0,001 Å (Figure 3.11). Dans le cas du calcul de la pression, il est possible de d'estimer les pressions obtenues à partir de deux calibrations différentes ce qui donne un écart maximal de 5 MPa.

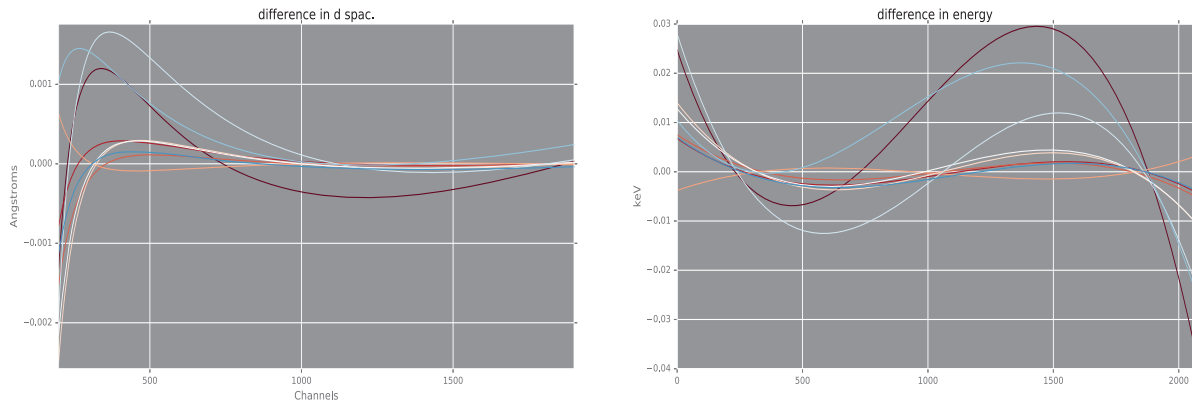


Figure 3.11 : Courbe représentant la différence de distance interréticulaire (à gauche) et la différence d'énergies (à droite) à travers la gamme de canaux des détecteurs entre deux calibrations différentes, l'une faite au troisième ordre, l'autre au quatrième.

Par ailleurs, une attention particulière doit être portée au calcul des spectres de diffraction à pression et température ambiantes qui sont faits en début et en fin d'expérience car ils permettent de décrire les paramètres ambiants du matériau (V_0, a_0, b_0, c_0) et sont nécessaires au bon calcul de la pression. On constate dans nos expériences que les valeurs avant et après sont systématiquement différentes. Dans le cas de l'olivine, cela ne pose pas de problème car la position de V_0 sera ajustée à partir de l'ensemble des données lors du calcul de l'équation d'état, en même temps que la valeur K_0 . Par contre, le calcul de la pression peut être effectué en prenant pour référence soit le volume initial du NaCl, soit le volume final. Dans nos calculs, le volume initial a toujours été choisi comme volume de référence mais la différence entre les deux valeurs a été prise en compte dans l'erreur comme erreur sur V_0 .

3.2.2.2 Incertitudes liées à la contrainte déviatorique

Les échantillons et les « calibrants » en pression sont soumis à des contraintes qui sont quantifiables à l'aide du réseau de détecteurs comme expliqué au paragraphe 2.2.3.4. La valeur de volume à pression hydrostatique est déduite d'un ajustement par moindres carrés des valeurs de d_{hkl} pour chaque détecteur en fonction du $(1 - 3\cos^2\psi)$ (figure 3.7), où, pour rappel, ψ est l'angle entre le détecteur et la verticale (figure 2.9). L'ajustement tient naturellement compte de l'erreur estimée sur la position du pic pour chaque détecteur (sans l'erreur sur la calibration). On obtient une erreur sur la pente et sur l'ordonnée à l'origine pour

chaque plan hkl ce qui se traduit par une erreur sur le volume de l'échantillon et sur la pression du NaCl. L'erreur sera généralement plus importante pour les pics les moins bien définis, ceux dont la largeur interfère avec un autre pic ou ceux qui sont perturbés par le bruit de fond. Au total, l'ensemble des incertitudes liées à la position du pic et à l'ajustement par la méthode de Singh s'échelonne selon les expériences entre 0,1 et 0,5 Å³ soit un écart maximal inférieur à 2 ‰. C'est cette valeur qui sera définie par la suite comme l'incertitude sur l'ajustement des pics.

Dans le cas du calcul de l'erreur sur la pression dans le NaCl, une autre composante liée à la contrainte est à prendre en compte. On a vu à la fin du paragraphe 3.2.1.4 que le calcul de la pression devait être corrigé de la valeur des contraintes dans l'échantillon selon l'équation 3.1. L'erreur sur la contrainte différentielle dans l'olivine $\Delta\sigma_{ol}$ doit donc être prise en compte. Elle est déterminée en mesurant l'écart type des diverses valeurs de contraintes enregistrées par les différents plans hkl utilisés pour calculer le volume. Sa valeur est généralement en dessous de 100 MPa.

3.2.2.3 Incertitudes sur le calcul statistique du volume

Cette incertitude est directement calculée à partir de l'écart type des données pour toutes les combinaisons de plans. On a expliqué que les valeurs étaient très dépendantes des plans échantillonnés. Dans le cas de l'olivine, cela ne pose pas trop de soucis étant donné la variété et le nombre de pics différents disponibles. L'incertitude sur les valeurs de l'olivine est d'ailleurs généralement un peu plus faible que celle sur la position du pic. Par exemple, sur l'expérience Fay_64, l'erreur statistique s'échelonne entre 0,09 Å³ et 0,18 Å³ soit respectivement des erreurs de 0,28 ‰ et 0,58 ‰. Certains points présentent tout de même une erreur anormalement élevée par rapport au reste des données.

3.2.2.4 Incertitudes sur les paramètres élastiques

Le calcul de la pression à l'aide du NaCl nécessite de disposer des valeurs du module d'élasticité isostatique K_0 et sa dérivée en pression K' pour déduire la pression correspondant au volume. Brown (1999) ou Decker (1971) ne proposent pas d'erreur directe sur les paramètres K_0 et K' . Brown (1999) estime seulement que jusqu'à 5 GPa, l'erreur sur la pression ne dépasse pas 1% et qu'elle monte à 1,5 % à 10 GPa et jusqu'à 3% à 25 GPa. On pourrait donc choisir une erreur sur K_0 du même ordre de grandeur, de l'ordre du pourcent. Cependant, cette erreur relative serait beaucoup plus importante que toutes les autres erreurs calculées jusqu'à présent qui sont systématiquement sous 1 ‰ et accroîtrait l'incertitude sur la pression dans des proportions aberrantes (jusqu'à près de 10 GPa). Le choix de l'erreur sur K_0 et K' est donc problématique et nécessite plutôt de donner une approximation la plus

raisonnable possible. Dans ce travail, nous avons donc choisi de fixer l'incertitude sur K_0 et K' à 1 %. Elle reste la principale source de l'erreur sur la pression mais garde des proportions plus crédibles.

D'autre part, le calcul de la contrainte dans l'olivine nécessaire à la correction de la pression nous oblige également à utiliser les K_0 et K' de l'olivine en plus du tenseur de compliance C_{ij} et de sa dérivée en pression dC_{ij}/dP . Dans le cas de la fayalite pure, il est possible de se faire une idée de l'incertitude sur la contrainte liée à l'incertitude sur les paramètres précédents en comparant les valeurs obtenues pour différents jeux de données, issus de la littérature. Pour les valeurs de K_0 et K' , nous avons comparé les valeurs obtenues pour les données de Speziale et al. (2004) et de Zhang (1998). Puis nous avons cherché les différences obtenues en utilisant les C_{ij} de Speziale et al. (2004) et de Graham et al. (1988). Dans les deux cas, l'influence sur la contrainte est inférieure à 5 MPa et sera donc négligée par la suite.

3.2.2.5 Incertitudes sur le « F_E - f_E plot »

Le calcul de l'erreur doit être adapté en propageant les incertitudes sur les valeurs de nos volume et de la pression dans F_E et f_E (Heinz et Jeanloz, 1984) selon les calculs suivants :

$$\sigma_{f_E} = \frac{1}{3} \eta^{-\frac{5}{3}} \sigma_\eta, \quad (3.3)$$

$$\sigma_{F_E} = F_E \sqrt{\left(\frac{\sigma_P}{P}\right)^2 + \sigma'^2}, \quad (3.4)$$

avec $\sigma' = \frac{\left[7\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}} - 5\right]}{\left[3\left(1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}}\right)\right] \frac{V}{V_0}}$ et $\eta = \frac{V}{V_0}$ le taux de compression.

3.2.2.6 Résumé des erreurs

Pour clarifier, voici un résumé des incertitudes incluses dans nos données. L'erreur sur le volume de l'olivine comprend uniquement l'incertitude sur la position du pic, déduite de l'ajustement des données de avec la méthode de Singh pour tous les détecteurs disponibles. L'erreur sur la pression est plus complexe. C'est le résultat de la propagation des incertitudes relatives dans l'EoS de BM comprenant l'incertitude sur le volume de maille (donc la position du pic de NaCl), de l'incertitude choisie sur les paramètres K_0 et K' , de l'imprécision sur la mesure de la contrainte dans l'olivine étudiée et enfin de l'erreur sur le volume initial.

Tableau 3.3 : Données de l'expérience Oli_58 (Fa₄₄)

Charge (tonnes)	V (Å ³)	ΔV (Å ³)	a (Å)	Δa (Å)	b (Å)	Δb (Å)	c (Å)	Δc (Å)	F _{Brown} (GPa)	ΔF _{Brown} (GPa)	P _{Decker} (GPa)	ΔP _{Decker} (GPa)
0	297,493	0,199	4,7792	0,0024	10,3196	0,0036	6,0319	0,0016	0	0,175	0	0,175
5,2	296,896	0,224	4,7783	0,0028	10,3090	0,0038	6,0272	0,0019	0,170	0,218	0,159	0,218
12,1	294,022	0,204	4,7629	0,0025	10,2718	0,0036	6,0098	0,0018	1,160	0,267	1,089	0,267
22,8	291,106	0,154	4,7481	0,0019	10,2336	0,0027	5,9911	0,0015	2,444	0,258	2,301	0,258
36,6	288,315	0,153	4,7375	0,0019	10,1936	0,0027	5,9702	0,0014	3,893	0,311	3,678	0,311
45,0	286,450	0,184	4,7258	0,0019	10,1708	0,0040	5,9597	0,0019	4,907	0,292	4,645	0,292
69,9	286,359	0,119	4,7440	0,0014	10,1297	0,0023	5,9590	0,0011	5,082	0,254	4,812	0,254
65,0	286,427	0,081	4,7435	0,0009	10,1321	0,0016	5,9595	0,0008	5,008	0,249	4,741	0,249
60,1	286,953	0,120	4,7466	0,0014	10,1385	0,0023	5,9628	0,0011	4,842	0,259	4,583	0,259
55,1	287,187	0,104	4,7477	0,0012	10,1431	0,0020	5,9637	0,0010	4,668	0,253	4,416	0,253
50,1	287,719	0,101	4,7507	0,0012	10,1493	0,0019	5,9672	0,0009	4,453	0,253	4,211	0,253
45,1	288,208	0,151	4,7521	0,0019	10,1561	0,0027	5,9717	0,0013	4,215	0,243	3,984	0,243
40,1	288,843	0,116	4,7540	0,0014	10,1671	0,0022	5,9759	0,0010	3,951	0,254	3,733	0,254
35,1	289,397	0,155	4,7545	0,0019	10,1787	0,0030	5,9800	0,0013	3,620	0,271	3,417	0,271
30,1	290,016	0,182	4,7563	0,0021	10,1878	0,0038	5,9851	0,0016	3,256	0,265	3,072	0,265
25,1	290,779	0,178	4,7597	0,0021	10,1987	0,0034	5,9901	0,0016	2,851	0,291	2,688	0,291
20,1	291,614	0,105	4,7654	0,0012	10,2064	0,0020	5,9956	0,0009	2,434	0,247	2,292	0,247
15,1	292,598	0,113	4,7666	0,0014	10,2245	0,0020	6,0038	0,0010	1,880	0,421	1,768	0,421
10,1	293,948	0,130	4,7763	0,0015	10,2369	0,0026	6,0119	0,0012	1,386	0,222	1,302	0,222
5,1	295,780	0,064	4,7848	0,0007	10,2626	0,0012	6,0234	0,0005	0,625	0,237	0,585	0,237
0	297,513	0,104	4,7894	0,0012	10,2906	0,0021	6,0364	0,0008	0,025	0,189	0,024	0,189
0	297,744	0,170	4,7889	0,0022	10,2932	0,0029	6,0403	0,0012	0	0,183	0	0,183

Tableau 3.4 : Données de l'expérience Oli_53 (Fa₆₃)

Charge (tonnes)	V (Å ³)	ΔV (Å ³)	a (Å)	Δa (Å)	b (Å)	Δb (Å)	c (Å)	Δc (Å)	P _{Brown} (GPa)	ΔP _{Brown} (GPa)	P _{Decker} (GPa)	ΔP _{Decker} (GPa)
0	301,933	0,222	4,7999	0,0029	10,3809	0,0032	6,0596	0,0017	0	0,222	0	0,222
5,0	301,600	0,187	4,7970	0,0022	10,3779	0,0027	6,0583	0,0019	0,021	0,243	0,019	0,243
9,8	298,972	0,157	4,7832	0,0017	10,3439	0,0026	6,0427	0,0017	0,869	0,227	0,815	0,227
14,9	297,068	0,128	4,7751	0,0013	10,3172	0,0022	6,0300	0,0015	1,807	0,248	1,699	0,248
19,9	295,422	0,172	4,7673	0,0018	10,2947	0,0027	6,0195	0,0021	2,675	0,265	2,520	0,265
24,9	294,385	0,059	4,7645	0,0006	10,2778	0,0010	6,0117	0,0007	3,389	0,335	3,199	0,335
29,9	293,173	0,130	4,7598	0,0015	10,2591	0,0022	6,0038	0,0013	3,996	0,344	3,776	0,344
39,9	291,306	0,182	4,7505	0,0020	10,2347	0,0034	5,9915	0,0019	5,058	0,333	4,789	0,333
40,0	294,174	0,107	4,7723	0,0013	10,2537	0,0019	6,0117	0,0010	2,620	0,393	2,469	0,393
35,0	294,646	0,130	4,7724	0,0014	10,2624	0,0025	6,0160	0,0013	2,609	0,330	2,458	0,330
30,0	295,229	0,209	4,7753	0,0023	10,2707	0,0035	6,0195	0,0023	2,443	0,279	2,301	0,279
20,0	299,322	0,360	4,7947	0,0041	10,3215	0,0059	6,0483	0,0038	1,293	0,346	1,214	0,346
10,0	299,882	0,154	4,7970	0,0017	10,3349	0,0027	6,0489	0,0016	0,659	0,279	0,618	0,279
5,0	300,359	0,122	4,7954	0,0014	10,3485	0,0020	6,0525	0,0012	0,091	0,275	0,085	0,275
0,0	301,597	0,106	4,8007	0,0013	10,3660	0,0016	6,0606	0,0011	0	0,326	0	0,326

Tableau 3.5 : Données de l'expérience Fay_63 (Fa₈₁)

Charge (tonnes)	V (Å ³)	ΔV (Å ³)	a (Å)	Δa (Å)	b (Å)	Δb (Å)	c (Å)	Δc (Å)	P _{Brown} (GPa)	ΔP _{Brown} (GPa)	P _{Decker} (GPa)	ΔP _{Decker} (GPa)
0	304,537	0,201	4,8057	0,0023	10,4278	0,0037	6,0770	0,0016	0	0,180	0	0,180
4,9	303,459	0,208	4,8009	0,0024	10,4121	0,0041	6,0707	0,0015	0,530	0,176	0,503	0,176
9,9	301,751	0,192	4,7957	0,0025	10,3850	0,0033	6,0588	0,0013	1,348	0,226	1,262	0,226
14,9	300,153	0,191	4,7881	0,0024	10,3621	0,0033	6,0496	0,0013	2,199	0,223	2,056	0,223
19,9	298,425	0,182	4,7797	0,0023	10,3400	0,0030	6,0383	0,0015	3,032	0,228	2,841	0,228
24,9	297,006	0,232	4,7747	0,0030	10,3181	0,0039	6,0286	0,0016	3,744	0,222	3,512	0,222
29,9	295,652	0,282	4,7697	0,0037	10,2977	0,0046	6,0193	0,0019	4,367	0,271	4,101	0,271
34,9	294,768	0,180	4,7655	0,0024	10,2831	0,0029	6,0151	0,0012	4,886	0,293	4,590	0,293
40	293,581	0,266	4,7622	0,0036	10,2628	0,0042	6,0069	0,0017	5,497	0,283	5,173	0,283
44,9	292,539	0,208	4,7562	0,0028	10,2505	0,0033	6,0004	0,0014	5,928	0,328	5,584	0,328
49,9	291,469	0,254	4,7509	0,0034	10,2353	0,0041	5,9940	0,0017	6,430	0,311	6,063	0,311
49,9	294,128	0,411	4,7658	0,0054	10,2635	0,0068	6,0132	0,0028	5,259	0,230	4,995	0,230
40	294,751	0,322	4,7691	0,0042	10,2718	0,0053	6,0169	0,0023	4,913	0,261	4,668	0,261
39,9	295,435	0,336	4,7748	0,0044	10,2776	0,0056	6,0203	0,0023	4,717	0,329	4,481	0,329
32	296,079	0,280	4,7713	0,0036	10,2927	0,0048	6,0289	0,0020	4,422	0,288	4,203	0,288
31,9	296,483	0,397	4,7792	0,0051	10,2892	0,0066	6,0293	0,0028	4,226	0,284	4,015	0,284
25,1	296,966	0,545	4,7772	0,0072	10,3032	0,0088	6,0334	0,0037	3,867	0,336	3,677	0,336
24,9	297,382	0,391	4,7786	0,0050	10,3081	0,0066	6,0372	0,0029	3,703	0,250	3,521	0,250
20	297,895	0,513	4,7815	0,0067	10,3166	0,0082	6,0390	0,0035	3,412	0,272	3,245	0,272
19,9	298,530	0,350	4,7822	0,0043	10,3285	0,0060	6,0439	0,0028	3,210	0,241	3,054	0,241
15	298,997	0,303	4,7853	0,0038	10,3357	0,0051	6,0453	0,0023	2,832	0,235	2,697	0,235
14,9	299,362	0,319	4,7854	0,0038	10,3430	0,0057	6,0482	0,0026	2,709	0,236	2,582	0,236
10,9	300,439	0,453	4,7932	0,0060	10,3539	0,0072	6,0538	0,0030	2,317	0,235	2,213	0,235
10,9	300,900	0,491	4,7923	0,0064	10,3624	0,0079	6,0592	0,0033	2,105	0,241	2,011	0,241
7,6	301,380	0,398	4,7968	0,0052	10,3667	0,0063	6,0606	0,0027	1,759	0,243	1,687	0,243
7,4	301,741	0,311	4,7977	0,0041	10,3735	0,0049	6,0628	0,0021	1,513	0,218	1,452	0,218
5,1	302,233	0,357	4,8037	0,0047	10,3757	0,0055	6,0638	0,0023	1,272	0,242	1,225	0,242
4,9	302,578	0,373	4,8015	0,0050	10,3837	0,0056	6,0689	0,0023	1,067	0,241	1,032	0,241
0	304,015	0,172	4,8045	0,0021	10,4130	0,0029	6,0768	0,0013	0	0,165	0	0,165

Tableau 3.6 : Données de l'expérience Fay_64 (Fa₁₀₀)

Charge (tonnes)	V (Å ³)	ΔV (Å ³)	a (Å)	Δa (Å)	b (Å)	Δb (Å)	c (Å)	Δc (Å)	P _{Brown} (GPa)	ΔP _{Brown} (GPa)	P _{Decker} (GPa)	ΔP _{Decker} (GPa)
0,0	307,762	0,117	4,8173	0,0013	10,4780	0,0017	6,0972	0,0013	0	0,158	0	0,158
4,9	306,671	0,079	4,8129	0,0009	10,4629	0,0010	6,0899	0,0009	0,391	0,177	0,367	0,177
9,9	305,425	0,068	4,8084	0,0008	10,4425	0,0009	6,0828	0,0008	1,092	0,195	1,015	0,195
14,9	303,893	0,081	4,8012	0,0010	10,4204	0,0012	6,0741	0,0008	1,835	0,208	1,707	0,208
19,9	302,287	0,179	4,7915	0,0021	10,3998	0,0027	6,0663	0,0018	2,549	0,218	2,378	0,218
24,9	300,982	0,109	4,7882	0,0013	10,3779	0,0016	6,0570	0,0010	3,325	0,232	3,110	0,232
29,9	299,792	0,135	4,7824	0,0017	10,3609	0,0020	6,0504	0,0012	3,868	0,255	3,623	0,255
34,9	298,609	0,165	4,7762	0,0020	10,3454	0,0027	6,0432	0,0015	4,448	0,253	4,172	0,253
34,9	300,733	0,129	4,7924	0,0016	10,3546	0,0021	6,0603	0,0012	3,414	0,213	3,245	0,213
34,9	300,966	0,116	4,7946	0,0014	10,3546	0,0019	6,0622	0,0010	3,515	0,239	3,342	0,239
49,9	297,959	0,084	4,7807	0,0010	10,3121	0,0014	6,0438	0,0008	4,736	0,231	4,488	0,231
49,9	297,351	0,117	4,7796	0,0014	10,3005	0,0021	6,0398	0,0011	5,154	0,238	4,888	0,238
43,0	297,816	0,102	4,7814	0,0013	10,3097	0,0017	6,0416	0,0009	4,955	0,234	4,700	0,234
42,9	297,856	0,123	4,7810	0,0014	10,3096	0,0022	6,0429	0,0011	4,829	0,232	4,580	0,232
33,0	298,637	0,101	4,7848	0,0012	10,3218	0,0017	6,0469	0,0009	4,432	0,235	4,204	0,235
32,9	299,467	0,135	4,7894	0,0016	10,3339	0,0022	6,0507	0,0012	4,174	0,244	3,957	0,244
25,1	300,090	0,125	4,7916	0,0015	10,3425	0,0020	6,0555	0,0012	3,848	0,208	3,652	0,208
24,9	300,541	0,110	4,7933	0,0013	10,3506	0,0019	6,0576	0,0010	3,576	0,237	3,392	0,237
18,1	301,407	0,115	4,7972	0,0014	10,3601	0,0020	6,0646	0,0010	3,179	0,207	3,019	0,207
17,9	301,894	0,102	4,8000	0,0012	10,3667	0,0017	6,0670	0,0009	2,886	0,210	2,740	0,210
11,1	303,063	0,102	4,8056	0,0012	10,3828	0,0018	6,0739	0,0009	2,307	0,208	2,196	0,208
10,9	303,708	0,094	4,8071	0,0012	10,3954	0,0015	6,0776	0,0008	1,985	0,192	1,890	0,192
7,6	304,294	0,107	4,8087	0,0013	10,4055	0,0017	6,0814	0,0009	1,709	0,209	1,632	0,209
7,4	304,713	0,101	4,8110	0,0012	10,4107	0,0016	6,0837	0,0009	1,487	0,202	1,421	0,202
5,1	305,671	0,168	4,8140	0,0020	10,4258	0,0029	6,0903	0,0014	1,177	0,192	1,130	0,192
4,9	305,969	0,150	4,8149	0,0017	10,4305	0,0026	6,0923	0,0014	1,010	0,195	0,972	0,195
0,0	307,989	0,230	4,8224	0,0027	10,4612	0,0037	6,1050	0,0021	0	0,193	0	0,193

3.2.3 Données

Les valeurs de volume et de longueur des axes a , b et c sont données dans le Tableau 3.3 pour Oli_58, le Tableau 3.4 pour Oli_53, le Tableau 3.5 pour Fay_63 et le Tableau 3.6 pour Fay_64. La pression est calculée selon les équations d'état de Brown, considérée comme la plus fiable, et de Decker, la plus utilisée dans la littérature.

3.2.3.1 Équations de Birch-Murnaghan

La Figure 3.12 représente les volumes de mailles par rapport à la pression de l'échelle de Brown pour chacune des quatre compositions. Les données sont ajustées à l'aide de l'équation de Birch-Murnaghan (au deuxième et au troisième ordre) grâce au programme EOSFIT7 (Angel, 2000 ; Angel et al., 2014). Nous n'avons pas cherché à contraindre le volume de maille initial qui est donc également calculé par le programme. Les résultats des calculs sont compilés du Tableau 3.7 au Tableau 3.10. Les calculs au deuxième ordre indiquent que le volume de maille initial augmente avec la teneur en fer, comme attendu d'après la figure 1.14 : on trouve $V_0(\text{Fa}_{44}) = 297,37 \pm 0,21 \text{ \AA}^3$, $V_0(\text{Fa}_{63}) = 301,40 \pm 0,27 \text{ \AA}^3$, $V_0(\text{Fa}_{81}) = 304,74 \pm 0,07 \text{ \AA}^3$ et $V_0(\text{Fa}_{100}) = 307,92 \pm 0,06 \text{ \AA}^3$. Le module d'élasticité isotherme augmente lui aussi, mais avec moins de régularité : $K_{0T}(\text{Fa}_{44}) = 123,7 \pm 3,7 \text{ GPa}$, $K_{0T}(\text{Fa}_{63}) = 126,0 \pm 7,0 \text{ GPa}$, $K_{0T}(\text{Fa}_{81}) = 139,2 \pm 4,3 \text{ GPa}$ et $K_{0T}(\text{Fa}_{100}) = 138,6 \pm 4,0 \text{ GPa}$. Les données de Oli_53 apparaissent très dispersées en comparaison avec les autres expériences. Une partie des points est éloignée de la courbe ajustée, même en prenant en compte l'erreur de chaque point ce qui explique l'erreur importante sur les valeurs de V_0 et K_{0T} . On note aussi que dans Fay_63, de nombreux points sont au dessus de la courbe au deuxième ordre mais ces points ont une incertitude assez importante. Malgré tout, les équations du deuxième ordre donnent des valeurs cohérentes avec des erreurs raisonnables pour toutes les autres expériences.

À l'inverse, l'ajustement des équations au troisième ordre (en laissant K' libre) pose clairement un problème puisque les points suivent tantôt une courbure négative comme pour les expériences Fay_63 et Fay_64, tantôt une courbe extrêmement prononcée dans le cas de Oli_53 et de Oli_58. Les valeurs obtenues pour le K' sont en toute logique très éloignées des valeurs acceptables, Fay_63 et Fay_64 ayant des valeurs négatives, respectivement de $-5,1 \pm 3,4$ et $-0,2 \pm 4,4$, et Oli_58 et Oli_53 ayant des valeurs (ainsi que des erreurs) très élevées, $12,7 \pm 8,0$ et $35,4 \pm 25,5$ respectivement. Comme on s'y attend, la corrélation entre K_{0T} et K' (paragraphe 1.2.5.6) explique que les valeurs de K_{0T} soient très faibles quand le K' est fort (Oli_58 et Oli_53) et inversement (Fay_63 et Fay_64) et l'erreur importante sur ces mesures confirme la mauvaise qualité de l'ajustement de l'équation au troisième ordre.

D'autres tests ont été effectués avec des équations BM du 3^{ème} ordre mais en fixant le K' à des valeurs différentes de 4, afin de pouvoir comparer à certaines valeurs présentes dans la littérature. Les résultats exposés dans les tableaux sont calculés avec les valeurs de K' de Speziale et al. (2004) qui trouve un résultat de 4,88 pour une fayalite, et de Nestola et al. (2011) qui détermine pour son équation globale des olivines pauvres en fer un K' de 5,3. Ces légères variations causent une diminution de la valeur de K_{0T} d'environ 1,5% pour la première, et de 2,2% pour la seconde (à l'exception des données pour Fa₆₃ pour lesquelles la diminution est encore plus faible).

3.2.3.2 Comparaison des données avant et après la première montée en température

On a constaté en analysant l'ensemble des détecteurs que l'état des contraintes n'était pas toujours le même avant ou après la chauffe de l'échantillon, correspondant respectivement aux phases de compression et de décompression, sauf pour Fay_64 où la compression se poursuit après la première chauffe. Même si la contrainte déviatorique est prise en compte dans nos calculs, il faut donc vérifier que les données ne varient pas en fonction qu'on soit dans une phase de compression axiale, caractéristique de la montée en pression, ou d'extension axiale, caractéristique de la descente en pression. Les différences entre les équations à la montée et à la descente en pression sont représentées sur la Figure 3.13 et les données répertoriées dans les tableaux 3.7 à 3.10.

Parmi ces quatre figures, c'est la b, pour l'expérience Oli_53 qui retient le plus l'attention. On avait constaté la forte dispersion d'une partie des points qui semble s'expliquer par le moment où ces points ont été pris. Les points avant la phase de chauffe s'alignent de manière correcte par rapport à l'équation BM du 2^{ème} ordre alors que les points après la chauffe, à la descente en pression, sont dispersés. Il n'est donc pas étonnant de constater que les valeurs de K_{0T} sont très différentes : dans le premier cas, K_{0T} garde une valeur raisonnable de 132,1 GPa avec une incertitude augmentée légèrement à 8,4 GPa ; dans le second cas, K_{0T} s'effondre à 107,8 GPa et l'incertitude augmente nettement à 12,8 GPa. Nous avons donc choisi d'exclure les données à la descente en pression des calculs de l'équation d'état de Fa₆₃ pour ne garder que les valeurs avant la chauffe de l'échantillon, soit un $V_0 = 301,45 \pm 0,33 \text{ \AA}^3$ et un $K_{0T} = 132,1 \pm 8,4 \text{ GPa}$

Pour les autres expériences, les différences sont plus ténues. Dans l'ensemble, les minéraux avant chauffe semblent systématiquement avoir un volume plus petit à pression équivalente. Cependant, là où pour Oli_58 et Fay_63, les deux courbes se rejoignent proche de l'origine, les données de Fay_64 se rejoignent à l'autre extrémité de la courbe, vers 5 GPa. Par conséquent, Oli_58 et Fay_63 présentent des volumes de maille, avant et après la montée en température, sensiblement identiques, alors que K_{0T} est plus faible avant qu'après. Les différences de K_{0T} sont au maximum de 5% par rapport à la valeur calculée avec tous les points. Par contre, dans le cas de Fay_64, V_0 varie plus fortement entre les deux courbes

(presque $0,5 \text{ \AA}^3$ de différence), et cette fois-ci, c'est la valeur de K_{0T} après chauffe qui est plus faible. Dans cette situation, bien qu'il y ait des différences supérieures à l'incertitude entre les deux groupes de valeurs, il n'y a aucune raison qui nous permette de favoriser un jeu de données par rapport à l'autre. Pour ces expériences, nous utiliserons donc par la suite les valeurs calculées pour l'ensemble des points.

Tableau 3.7 : Paramètres calculés pour Fa_{44}

	Groupe de points	Paramètre K'	V_0	σV_0	K_{T0}	σK_{T0}	K'_{T0}	$\sigma K'_{T0}$
Brown	Tous	Libre	297,50	0,27	106,6	14,6	12,7	8,0
		Fixé	297,37	0,21	123,7	3,7	4,0	-
			297,38	0,21	121,8	3,7	4,9	-
			297,39	0,21	120,9	3,7	5,3	-
	Avant chauffe	Fixé	297,28	0,35	118,8	7,4	4,0	297,28
Après chauffe	Fixé	297,44	0,26	123,9	4,5	4,0	-	
Decker	Tous	Libre	297,50	0,29	99,7	14,6	13,4	8,7
		Fixé	297,36	0,22	117,0	3,7	4,0	-
			297,37	0,22	115,2	3,7	4,9	-
			297,38	0,22	114,4	3,7	5,3	-
	Avant chauffe	Fixé	297,28	0,36	112,4	7,3	4,0	-
Après chauffe	Fixé	297,43	0,28	117,3	4,5	4,0	-	

Tableau 3.8 : Paramètres calculés pour Fa_{63}

	Groupe de points	Paramètre K'	V_0	σV_0	K_{T0}	σK_{T0}	K'_{T0}	$\sigma K'_{T0}$
Brown	Tous	Libre	301,74	0,48	85,3	25,6	35,4	25,5
		Fixé	301,40	0,27	126,0	7,0	4,0	-
			301,41	0,27	124,5	7,0	4,9	-
			301,42	0,27	123,8	7,0	4,9	-
	Avant chauffe	Libre	301,72	0,51	94,8	27,7	29,3	23,0
		Fixé	301,45	0,33	132,1	8,4	4,0	-
			301,47	0,33	130,5	8,4	4,9	-
			301,43	0,34	129,7	8,4	5,3	-
	Après chauffe	Libre	301,26	0,47	151,4	64,3	-19,7	26,7
Fixé		301,54	0,53	107,8	12,8	4,0	-	
Decker	Tous	Fixé	301,40	0,28	119,0	7,0	4,0	-
			301,40	0,29	117,6	6,9	4,9	-
			301,41	0,29	117,0	6,9	5,3	-
	Avant chauffe	Fixé	301,44	0,35	124,9	8,3	4,0	-
			301,45	0,35	123,3	8,3	4,9	-
301,46			0,35	122,6	8,3	5,3	-	

Tableau 3.9 : Paramètres calculés pour Fa_{81}

	Groupe de points	Paramètre K'	V_0	σV_0	K_{T0}	σK_{T0}	K'_{T0}	$\sigma K'_{T0}$
Brown	Tous	Libre	304,39	0,07	168,9	13,2	-5,1	3,4
		Fixé	304,74	0,07	139,2	4,3	4,0	-
			304,77	0,07	136,7	4,3	4,9	-
			304,79	0,07	135,6	4,3	5,3	-
	Avant chauffe	Fixé	304,70	0,09	136,4	5,5	4,0	-
Après chauffe	Fixé	304,65	0,09	145,2	7,0	4,0	-	
Decker	Tous	Libre	304,40	0,07	160,4	13,0	-5,4	3,5
		Fixé	304,76	0,07	131,3	4,2	4,0	-
			304,80	0,07	128,9	4,2	4,9	-
		304,82	0,07	127,8	4,2	5,3	-	
	Avant chauffe	Fixé	304,69	0,10	128,4	5,4	4,0	-
Après chauffe	Fixé	304,69	0,10	137,5	6,9	4,0	-	

Tableau 3.10 : Paramètres calculés pour Fa_{100}

	Groupe de points	Paramètre K'	V_0	σV_0	K_{T0}	σK_{T0}	K'_{T0}	$\sigma K'_{T0}$
Brown	Tous	Libre	307,80	0,05	149,4	11,6	-0,2	4,4
		Fixé	307,92	0,06	138,6	4,0	4,0	-
			307,90	0,05	137,3	3,4	4,9	-
			307,91	0,05	136,4	3,4	5,3	-
	Avant chauffe	Fixé	307,73	0,06	140,5	6,3	4,0	-
Après chauffe	Fixé	308,13	0,08	135,3	4,7	4,0	-	
Decker	Tous	Libre	307,76	0,07	143,2	13,7	-0,7	5,0
		Fixé	307,90	0,06	131,5	4,0	4,0	-
			307,93	0,06	129,5	4,0	4,9	-
		307,94	0,06	128,5	4,0	5,3	-	
	Avant chauffe	Fixé	307,68	0,09	132,5	7,4	4,0	-
Après chauffe	Fixé	308,15	0,09	128,1	5,1	4,0	-	

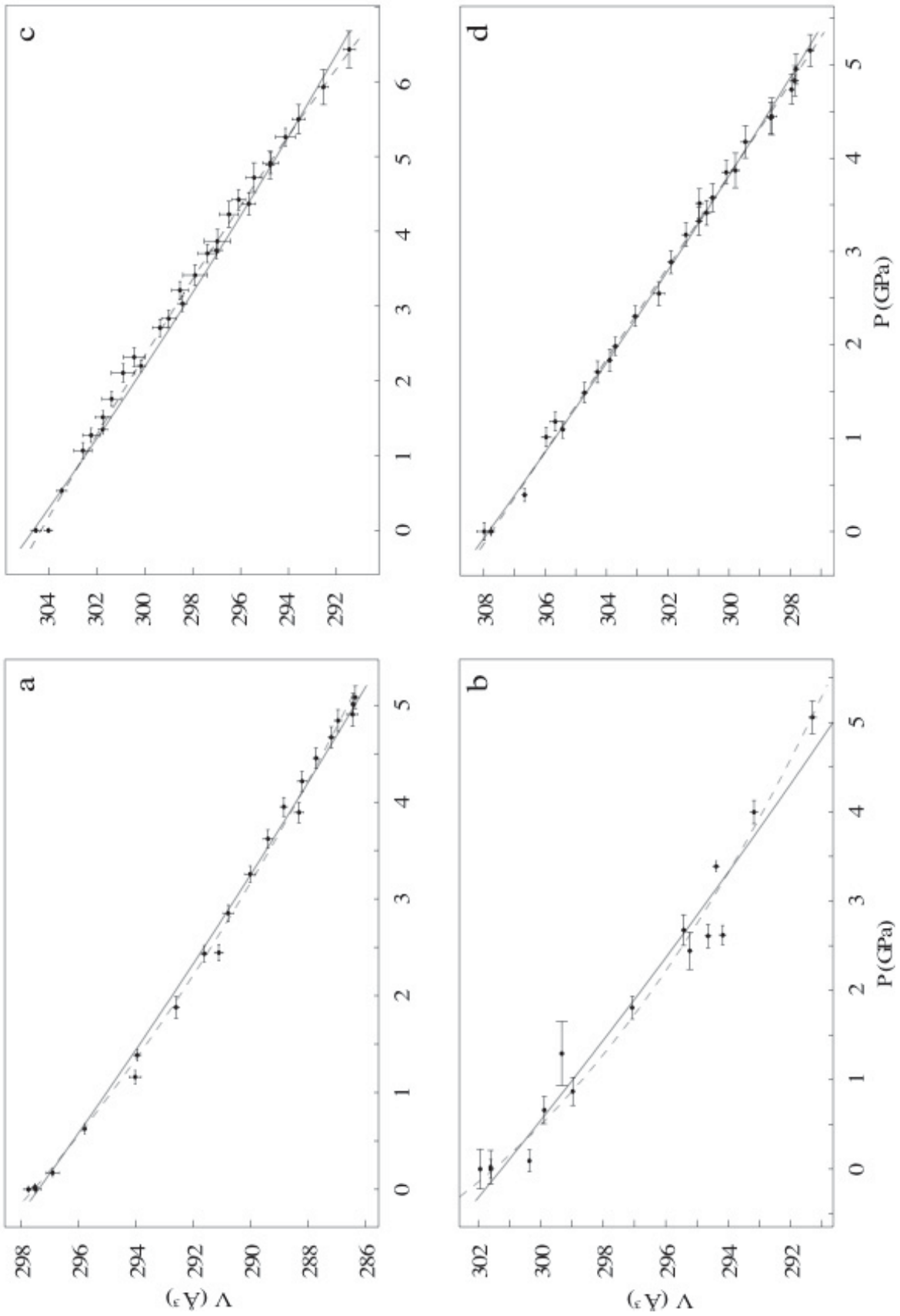


Figure 3.12 : Évolution du volume de maille de l'olivine avec la pression dans les expériences Oli_58 (a.), Oli_53 (b.), Fay_63 (c.) et Fay_64 (d.) à 300 K. Les données sont ajustées à l'aide d'une équation de Birch-Murnaghan du 2^{ème} ordre (trait plein) et du 3^{ème} ordre (tirets).

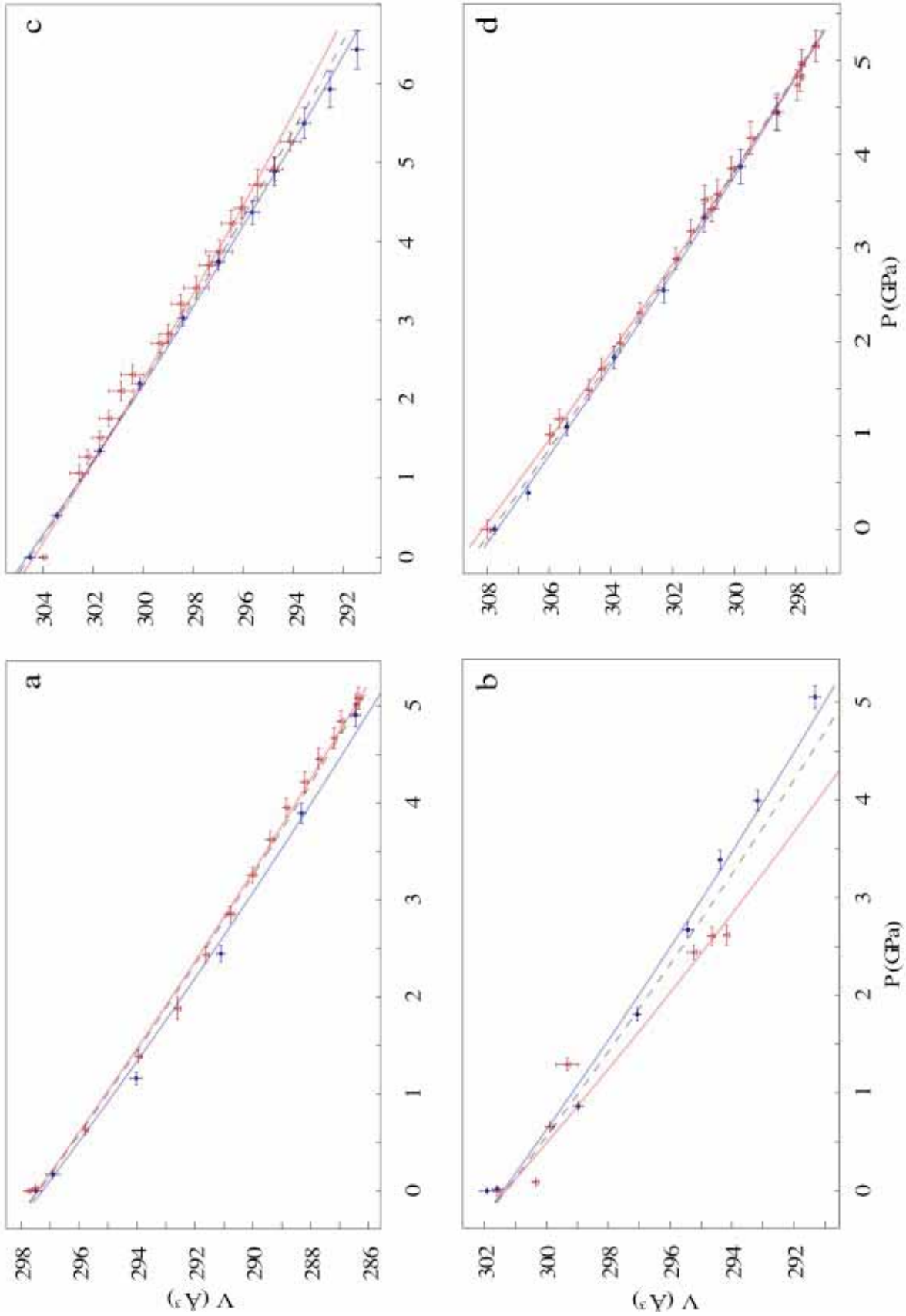


Figure 3.13 : Évolution du volume de maille de l'olivine avec la pression dans les expériences Oli_58 (a.), Oli_53 (b.), Fay_63 (c.) et Fay_64 (d.) à la montée en pression (cercles bleus) et à la descente en pression (triangles rouges). Les données sont ajustées avec une équation de Birch-Murnaghan du 2^{ème} ordre (traits bleu et rouge) et comparé avec la même équation pour l'ensemble des données

3.2.3.3 Compressibilités axiales

Chaque axe de l'olivine peut être analysé afin d'en calculer la compressibilité. On constate cependant que les tendances peuvent être très différentes en fonction que l'on soit à la montée ou à la descente en température (Figure 3.14), ce qui peut être expliqué par le manque de contrainte sur la structure en utilisant le programme Plot85. Cela n'a donc pas de sens de donner la compressibilité axiale pour l'ensemble des points d'un axe. Par contre, on retrouve systématiquement l'axe a comme le plus rigide et l'axe c comme le plus compressible ce qui est cohérent avec les valeurs de la littérature (Andraut et al., 1995; Nestola et al., 2011; Yagi et al., 1975).

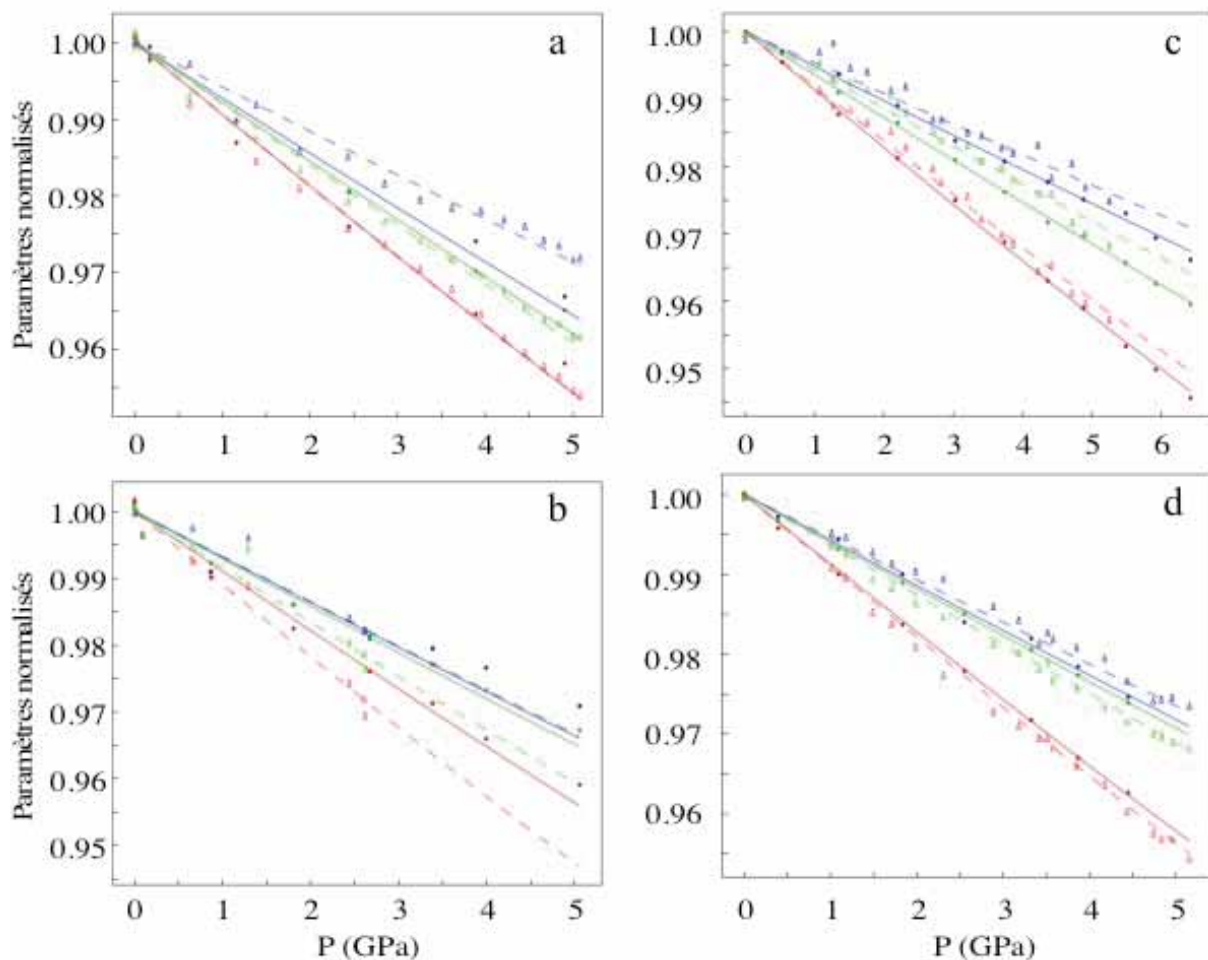


Figure 3.14 : Évolution des paramètres de maille normalisés a/a_0 (en bleu), b/b_0 (en rouge) et c/c_0 (en vert), en fonction de la pression pour les expériences Oli_58 (a.), Oli_53 (b.), Fay_63 (c.) et Fay_64 (d.). Les régressions linéaires sont faites pour les données avant (traits et cercles pleins) et après (tirets et triangles vides) la montée en température.

3.2.3.4 Représentation $F_E - f_E$

Comme pour les autres expériences, plusieurs essais d'ajustement ont été faits sur les données mises sous la forme normalisée par la « déformation eulerienne », sur les valeurs avant chauffage de l'échantillon et sur l'ensemble des points. Les données représentées dans la Figure 3.15 montrent la régression linéaire calculée à partir d'ensemble des points, à l'exception de Oli_53 pour laquelle les données après chauffage sont toujours aussi dispersées sous ce formalisme et qui est donc ajustée uniquement pour les données avant chauffage. De fortes variations apparaissent pour des points en dessous de $f_E = 0,002$, combinées à des erreurs plus larges. Cette tendance est cohérente avec la méthode comme Angel (2000) le montre clairement à partir de plusieurs jeux de données, théoriques pour lesquels il étudie l'influence des incertitudes sur V et sur P. Il en ressort que l'incertitude totale augmente quand la valeur de la « déformation eulerienne » f_E diminue. On retrouve également cette tendance dans les données expérimentales de Gatta et al. (2007). De plus, Angel (2000) indique que V_0 joue un rôle essentiel dans la qualité de l'ajustement puisqu'une mésestimation de l'ordre de 0,5% (dans un sens ou dans l'autre) suffit à dévier progressivement les valeurs de pression normalisée F_E , d'autant plus que la valeur de f_E est petite : on passe de quelques pourcents d'erreur pour les f_E les plus grands, et de près de 10% pour $f_E < 0,005$. La qualité de l'ajustement est donc fortement dépendante du taux de compressibilité atteint au

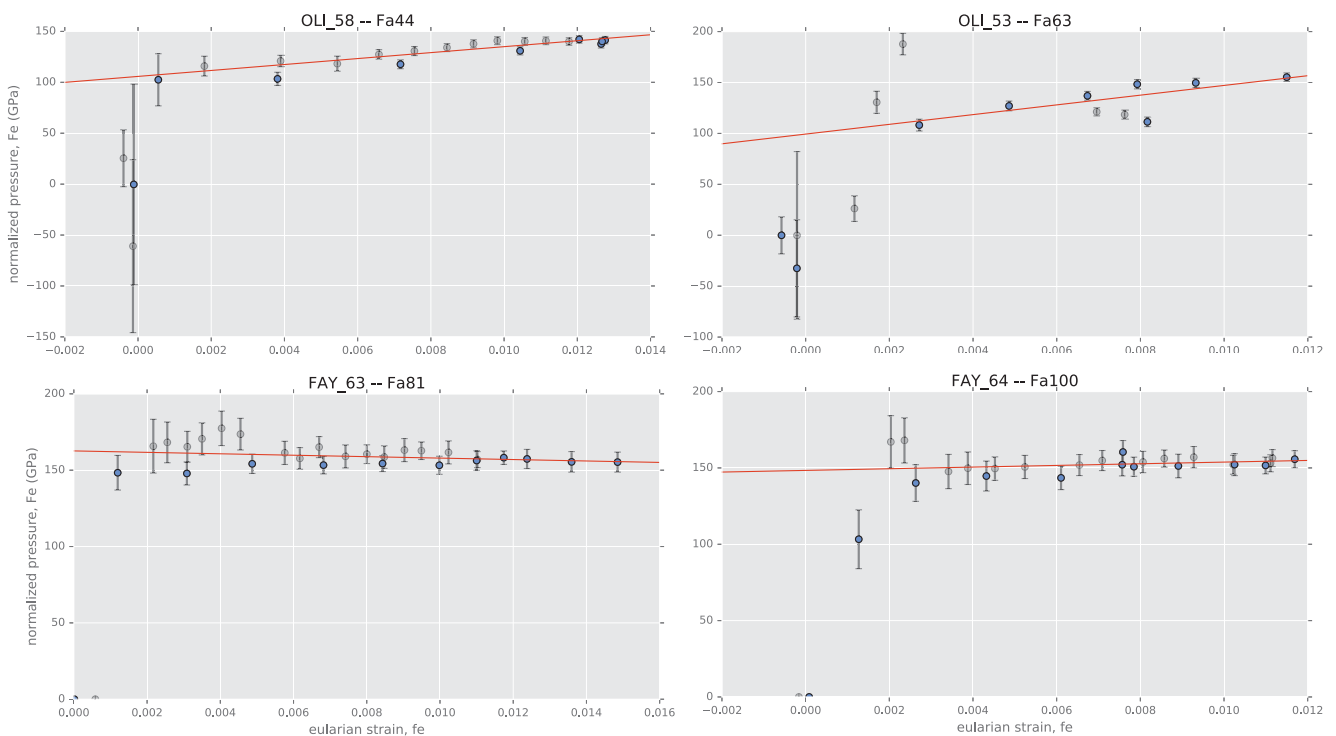


Figure 3.15 : Représentations normalisées $F_E - f_E$ basées sur l'EoS de Birch-Murnaghan pour les expériences Oli_58 (Fa₄₄), Oli_53 (Fa₆₃), Fay_63 (Fa₈₁) et Fay_64 (Fa₁₀₀). Les points avant chauffage sont en bleu et les points après chauffage en gris. Les données sont ajustées pour des points dont la valeur f_E est supérieure à 0,002.

cours de l'expérience : plus celui-ci est grand, plus l'incertitude sera faible et plus l'influence d'un écart de V_0 sera négligeable. Malheureusement, dans notre cas, l'olivine est un matériau assez rigide et les taux de compression atteints dans nos expériences ne permettent pas d'atteindre des valeurs de f_E supérieures à 0,016. La plupart de nos points de mesure sont donc situés dans une zone (en dessous de $f_E = 0,01$) où l'incertitude devient importante et la moindre erreur sur V_0 peut fausser les résultats.

Il n'est donc pas étonnant de constater que les valeurs de K_0 et K' que nous avons obtenu à l'aide de cette méthode sont de mauvaise qualité. Les valeurs compilées dans le Tableau 3.11 ont été calculées dans les mêmes conditions que pour la Figure 3.15, c'est à dire uniquement pour les points dont $f_E < 0,002$. D'autres tests, plus restrictifs, ont été effectués en excluant les points pour lesquels $f_E < 0,005$ et donnent sensiblement les mêmes résultats, mais avec des erreurs plus importantes, compte tenu du plus faible nombre de points pour ajuster. Les valeurs K_{T0} des expériences Oli_58 et Oli_53 (Fa₄₄ et Fa₆₃) sont très faibles (autour de 100 GPa) et les K' entre 20 et 40 sont irréalistes. Dans les cas de Fay_63 et Fay_64 (Fa₈₁ et Fa₁₀₀), les valeurs se rapprochent un peu plus de celles trouvées par diffraction des rayons X. Si les 163 GPa de K_{T0} calculés pour l'ensemble des points de Fay_63 semblent élevés (avec un K' inférieur à 2 causant la pente négative sur la Figure 3.15) les autres K_{T0} compris entre 140 et 150 GPa s'approchent un peu plus des valeurs attendues. Il est pourtant difficile de donner beaucoup de signification à ces mesures car bien que les valeurs de K' , soient raisonnables (autour de 6,5), l'incertitude est beaucoup trop importante.

Tableau 3.11 : Récapitulatif des K_{T0} et K' obtenus par l'ajustement des données sous la forme $F_E - f_E$.

Expérience	Groupe de points	K_{T0}	σK_{T0}	K'_{T0}	$\sigma K'_{T0}$
Oli_58	Tous points	106	5	22	10
	Avant chauffe	88	4	36	11
Oli_53	Avant chauffe	99	17	36	49
Fay_63	Tous points	163	3	2,1	2,7
	Avant chauffe	149	2	6,5	4,7
Fay_64	Tous points	148	3	6,4	8,4
	Avant chauffe	141	5	10	10

3.3 Expériences acoustiques ultrason

3.3.1 Procédures analytiques

À chaque point de mesure de Fay_63 et Fay_64 (les deux expériences ayant utilisé les techniques acoustiques décrites précédemment), nous avons envoyé à l'aide du transducteur deux impulsions acoustiques dans l'assemblage. La première était une onde P (compressive) de 62 MHz de fréquence et la seconde une onde S (en cisaillement) de 35 MHz de fréquence. Les signaux sont récupérés par le transducteur après réflexion sur les interfaces successives : entre l'enclume et l'alumine, entre l'alumine et l'échantillon, entre l'échantillon et le mélange pour la calibration en pression (voir figure 2.15) formant les trois pics de plus grande amplitude des signaux. Les ondes S ayant une vitesse plus faible que les ondes P, on peut facilement les distinguer l'une de l'autre par leur temps d'arrivée. Un exemple de signaux en onde P et S est présenté sur la Figure 3.16, sur lesquels on note la présence d'autres impulsions de plus faible amplitude. Certains sont issus de réflexions multiples, autrement dit de signaux ayant fait plusieurs allers retours dans l'assemblage. Leur amplitude n'est hélas pas suffisante pour calculer un temps de trajet. D'autres correspondent à un signal transmis dans l'onde « opposée », par exemple en onde P alors que le signal principal était transmis en onde S, et n'ont pas de raison d'être exploités.

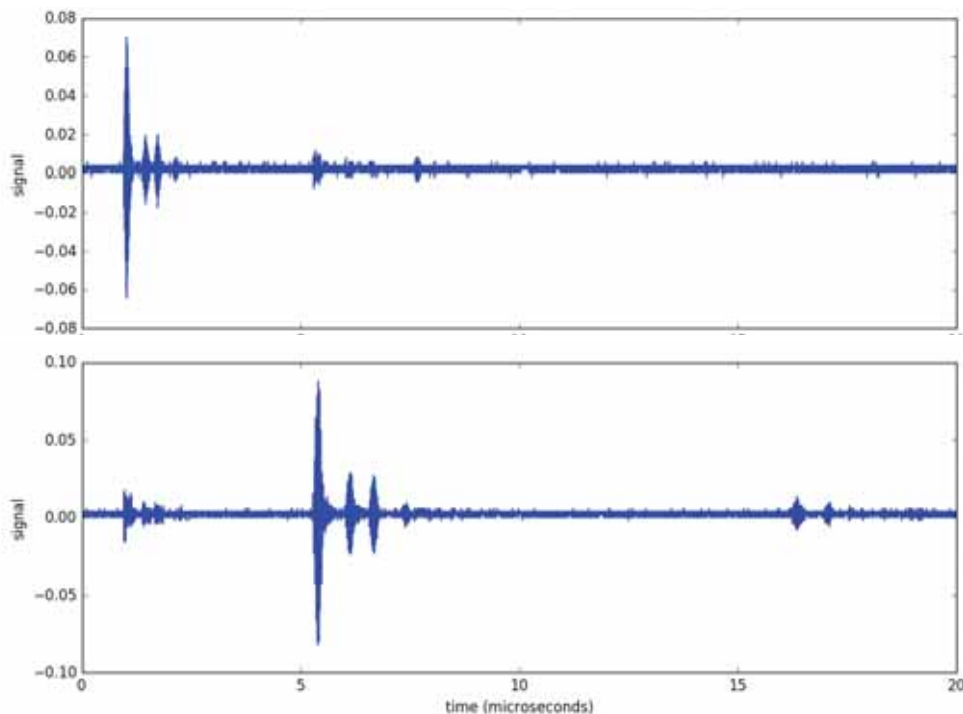


Figure 3.16 : Signaux acoustiques de l'expérience Fay_63 à 2,2 GPa pour l'onde P à 62 MHz (en haut) et pour l'onde S à 35 MHz (en bas)

La Figure 3.17 explique la méthode de calcul du temps de trajet. Les signaux issus des l'interface opposées de l'échantillon, en noir et en rouge, sont échantillonnés et superposés manuellement avec le plus de précision possible. Ils sont ensuite ajustés à l'aide de cross-corrélations successives pour toute une gamme de petits décalages temporels. Le coefficient de corrélation des signaux est calculé pour tous ces points. La valeur du temps de trajet correspond à l'endroit où le coefficient de corrélation est maximal. À noter que cette valeur représente le temps de trajet de l'onde ayant parcouru deux fois la distance entre le transducteur et l'interface. La valeur doit donc être divisée par deux pour obtenir le temps de trajet réel.

Parallèlement, les images prises à l'aide de la caméra CCD sont étudiées afin de déterminer l'épaisseur de l'échantillon au cours des expériences. Les échantillons ont été mesurés avec un palmer avant le début de l'expérience : l'échantillon de composition Fa_{81} a une épaisseur de $1025 \mu\text{m}$, celui de composition Fa_{100} , $1073 \mu\text{m}$. L'épaisseur est ensuite

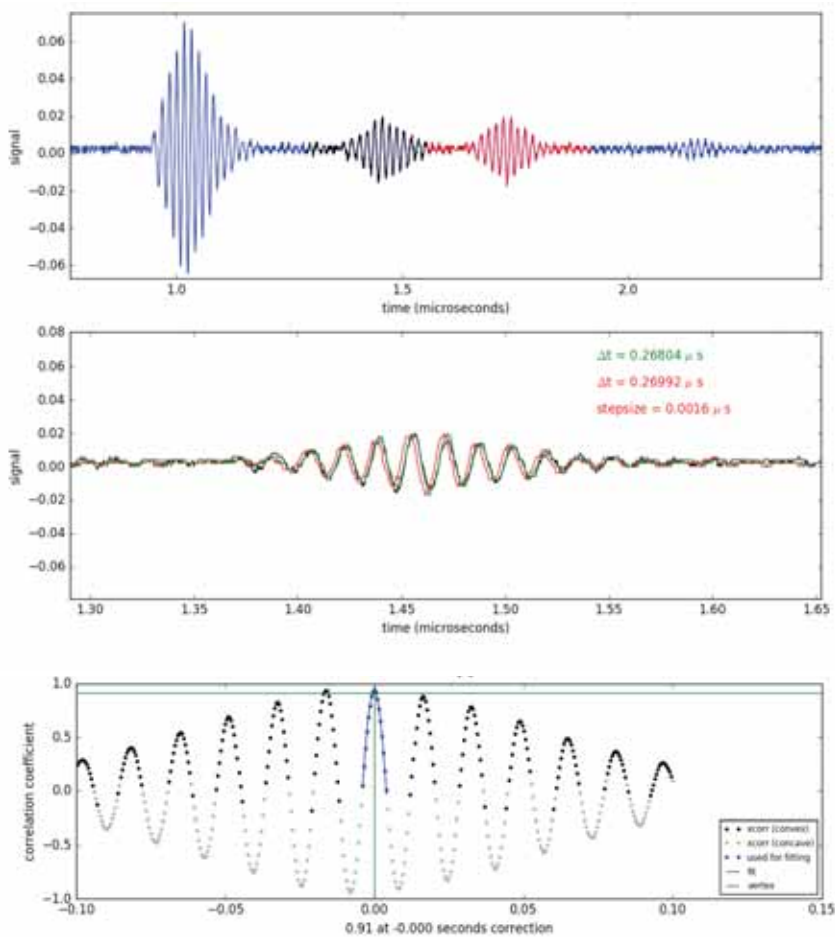


Figure 3.17 : En haut : Signal acoustique de l'expérience Fay_63 à 2,2 GPa pour l'onde P. Première impulsion bleue : interface enclume-alumine ; impulsion noire : interface alumine-échantillon ; impulsion rouge : interface échantillon-(NaCl+BN) ; deuxième impulsion bleue : réflexion à l'interface enclume-alumine pour deux trajets de l'onde. Au milieu: comparaison des signaux temps de trajets déterminés manuellement (en vert) et par cross-corrélation (en rouge). En bas : chaque point représente le coefficient de corrélation associé aux cross-corrélations pour chaque temps.

comparée à l'image prise au départ, à pression et température ambiantes (Figure 3.18). Il suffit de compter le nombre de pixels entre les deux marqueurs d'or (apparaissant plus sombres à l'image) pour en déduire l'équivalent de la taille d'un pixel (un peu plus de 2,4 $\mu\text{m}/\text{pixel}$). Cette base servira par la suite à mesurer la taille de l'échantillon au cours de l'expérience.

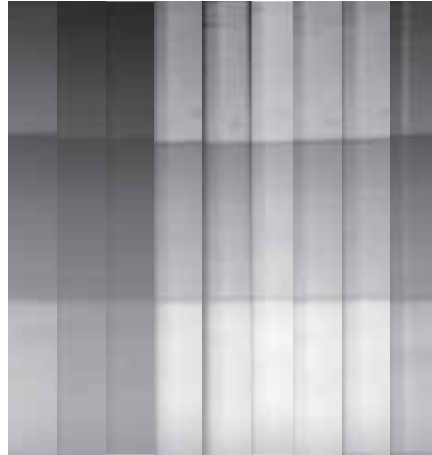


Figure 3.18 : Évolution de la longueur de l'échantillon Fa_{100} suivi par radiographies X au cours de l'expérience Fay_64.

Maintenant que nous avons le temps de trajet et la distance parcourue, nous pouvons déduire la vitesse de l'onde. Il ne reste plus qu'à déterminer la densité de l'échantillon pour déterminer à l'aide des équations 1.11 et 1.12 les modules d'élasticité adiabatique K_S et de cisaillement G . La densité $\rho = m/V$ peut être calculée en raisonnant à l'échelle de la maille cristalline. La masse de la maille est déduite du nombre d'atomes dans une maille d'olivine ($4 \times [\text{Fe}_x, \text{Mg}_{1-x}]_2\text{SiO}_4$, avec x le pourcentage atomique de fer) et de la masse de ces atomes. Le volume correspond au volume de maille calculé à l'aide de la diffraction des rayons X. On détermine ainsi Les données de K_S et G sont ensuite mises en relation avec les pressions déterminées à partir de la diffraction des rayons X dans le NaCl afin de déterminer la courbe de tendance donc les ordonnées à l'origine sont les valeurs K_{S0} et G_0 , et la pente le K_S' et G' .

Il existe cependant une autre façon de déterminer K_{S0} et G_0 qui se passe de toute mesure de la pression. La méthode, expliquée dans Kung et al. (2002), consiste à déterminer les modules de compressibilité longitudinale ($L = \rho V_P^2$) et de cisaillement ($G = \rho V_S^2$) à l'aide des équations suivantes :

$$L = 4\rho_0 l_0^2 \frac{1}{\Delta t_P^2} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.5)$$

$$G = 4\rho_0 l_0^2 \frac{1}{\Delta t_S^2} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.6)$$

avec l_0 la longueur initiale de l'échantillon et $\Delta t_{p,s}$ les temps de trajet des ondes P et S. Les modules obtenus sont ensuite ajustés selon des équations du 3^{ème} ordre en déformation eulérienne finie (type Birch-Murnaghan) modifiées de celles de Davies et Dziewonski (1975)

$$L = S^5 \left[L_1 + \frac{1}{2} L_2 (1 - S^2) \right], \quad (3.7)$$

$$G = S^5 \left[M_1 + \frac{1}{2} M_2 (1 - S^2) \right], \quad (3.8)$$

où S est la compression linéaire ($S = (V_0/V)^{1/3}$) et L_i, M_i sont des coefficients servant à ajuster les modules K_{S0} et G_0 ainsi que leurs dérivées en pression :

$$G_0 = M_1, \quad (3.9)$$

$$K_{S0} = L_1 - \frac{4}{3} G_0, \quad (3.10)$$

$$G'_0 = \frac{1}{3} \frac{(5M_1 - M_2)}{K_{S0}}, \quad (3.11)$$

$$K'_{S0} = \frac{1}{3} \frac{(5L_1 - L_2)}{K_{S0}} - \frac{4}{3} G'_0, \quad (3.12)$$

3.3.2 Incertitudes

Il y a plusieurs sources d'erreur dans le calcul des modules d'élasticité adiabatique et de cisaillement. La hauteur de l'échantillon est déterminée avant mise en assemblage à 5 μm près en constatant les écarts sur une série de mesures avec un palmer de 1 μm de précision. Puis la hauteur initiale de l'échantillon déterminée en nombre de pixels de l'image est déterminée à 1 pixel près de chaque côté. Enfin, la mesure de longueur de chaque image est elle aussi déterminée à 1 pixel près de chaque côté. Au total, l'incertitude sur la longueur de l'échantillon est de 4 pixels auxquels il faut ajouter l'erreur sur la longueur initiale.

L'incertitude sur le temps de trajet est déterminée par la qualité d'ajustement entre la valeur entrée manuellement et la valeur calculée. On commence par déterminer manuellement la valeur la plus proche possible de l'écart en faisant superposer les deux signaux, puis on effectue le calcul de cross-corrélation. La manœuvre est répétée jusqu'à tenter d'obtenir exactement la même valeur en entrée et en sortie. Cependant, il est souvent impossible de faire correspondre les deux valeurs et un décalage de 0,01 ns persiste valeurs. Cet écart

minimal se répète pour toutes les valeurs sur une gamme de 0,5 ns. On considèrera donc une erreur de 0,5 ns sur la mesure du temps de trajet.

Enfin la dernière source d'erreur vient de la mesure de la densité de l'échantillon, dont la seule source d'erreur est la mesure du volume de maille de l'olivine qui a déjà été déterminée au paragraphe 3.2.2. Les erreurs sont par la suite propagées dans les équations. Par ailleurs, l'erreur sur la pression calculée à partir du sel a également été déterminée au même endroit. Les erreurs sont propagées dans les équations pour obtenir des erreurs sur K_S et G . Cependant, les régressions linéaires ne donnaient pas de valeur de l'erreur sur l'ordonnée à l'origine ou sur la pente. Il reste tout de même possible d'obtenir l'ordre de grandeur de l'erreur sur K_{S0} et G_0 en récupérant l'erreur des points les plus proches de 0 GPa.

3.3.3 Données

L'ensemble des données ultrason des expériences Fay_63 et Fay_64 est répertorié, avec les erreurs, dans les tableaux Tableau 3.12 et Tableau 3.13. Les vitesses des ondes P et des ondes S des tableaux sont ajustées par rapport à la pression de Brown à l'aide d'une régression linéaire pour déduire les valeurs à $P = 0$ (Figure 3.19). De la même façon, valeurs des modules K_S et G sont comparées à la pression dans la Figure 3.20. Une nouvelle fois, les points avant et après la chauffe de l'échantillon présentent des tendances nettement différentes, les premiers ayant systématiquement des valeurs de vitesses, et par conséquent de modules, inférieurs aux seconds. Les vitesses ainsi calculées sont de $V_{P0} = 6,872 \pm 0,017$ km.s⁻¹ et de $V_{S0} = 3,792 \pm 0,006$ km.s⁻¹ pour Fa₈₁ et de $V_{P0} = 6,768 \pm 0,009$ km.s⁻¹ et de $V_{S0} = 3,518 \pm 0,004$ km.s⁻¹ pour Fa₁₀₀. Les valeurs de K_{S0} , G_0 , K_S' et G' sont répertoriées dans le Tableau 3.14 (Fay_63) et le Tableau 3.15 (Fay_64) avec les R^2 indiquant la qualité d'ajustement correspondants.

Dans les deux expériences, il est très difficile de corrélérer correctement l'ensemble des points, puisque le R^2 est toujours inférieur à 0,85. On se focalisera donc sur les données ajustées séparément, avant ou après le chauffage de l'échantillon. Ces dernières sont toujours de meilleure qualité, que ce soit pour K_S ou G , ce qui s'explique par la plus grande quantité de points disponibles pour ajuster les valeurs. L'écart entre les valeurs avant et après chauffe de K_{S0} n'est pas très important (à la limite des incertitudes mutuelles) et peut donc être considéré comme négligeable. Dans l'échantillon Fa₈₁, K_{S0} est calculé à 113,6 GPa avec K_S' à 5,8 avant la montée en température, et 116,4 GPa avec K_S' à 6,6 après. Ces valeurs semblent particulièrement basses en comparaison avec la littérature. Par contre, les données calculées pour l'échantillon Fa₁₀₀ sont plus raisonnables : avant la montée en température, on trouve $K_{S0} = 124,2$ GPa et $K_S' = 4,3$, ce qui est dans la tranche basse des données de la littérature ; après la montée en température, la valeur $K_{S0} = 128,3$ GPa est dans la moyenne des données

Tableau 3.12 : Récapitulatif des données ultrason de l'expérience Fay_63 (Fa_{81}).

P (GPa)	V (\AA^3)	h (μm)	δh (μm)	$2\Delta t_P$ (μs)	$2\Delta t_S$ (μs)	ρ (g/cm^3)	$\delta\rho$ (g/cm^3)	V_P (km/s)	δV_P (km/s)	V_S (km/s)	δV_S (km/s)	G (GPa)	δG (GPa)	L (GPa)	δL (GPa)	K (GPa)	δK (GPa)
2,199	300,15	1005,7	7,2	0,2889	0,537	4,244	0,003	6,963	0,019	3,745	0,011	59,5	0,4	205,8	1,3	126,4	1,6
3,032	298,43	998,47	7,18	0,2843	0,533	4,269	0,003	7,024	0,02	3,746	0,011	59,9	0,4	210,6	1,5	130,8	1,9
3,744	297,01	998,47	7,18	0,2806	0,53	4,289	0,003	7,117	0,021	3,768	0,011	60,9	0,4	217,2	1,6	136	2,1
4,367	295,65	993,65	7,17	0,2778	0,527	4,309	0,004	7,153	0,021	3,769	0,011	61,2	0,4	220,5	1,7	138,8	2,2
4,886	294,77	986,41	7,15	0,2753	0,525	4,322	0,003	7,167	0,02	3,759	0,011	61,1	0,4	222,0	1,4	140,6	1,8
5,497	293,58	986,41	7,15	0,2727	0,523	4,339	0,004	7,235	0,021	3,774	0,011	61,8	0,4	227,1	1,5	144,7	1,9
5,928	292,54	984	7,14	0,2703	0,521	4,355	0,003	7,28	0,021	3,778	0,011	62,2	0,4	230,8	1,5	147,9	1,9
6,43	291,47	984	7,14	0,2684	0,519	4,371	0,004	7,332	0,021	3,79	0,011	62,8	0,4	266,0	1,7	151,2	2
5,259	294,13	986,41	7,15	0,2672	0,511	4,331	0,006	7,383	0,021	3,858	0,011	64,5	0,5	236,1	1,7	150,1	2,1
4,913	294,75	986,41	7,15	0,2684	0,512	4,322	0,005	7,35	0,021	3,85	0,011	64,1	0,4	233,5	1,6	148,1	2
4,717	295,44	986,41	7,15	0,2687	0,513	4,312	0,005	7,342	0,021	3,847	0,011	63,8	0,4	232,4	1,6	147,4	2
4,422	296,08	988,82	7,16	0,2701	0,514	4,303	0,004	7,322	0,021	3,85	0,011	63,8	0,4	230,7	1,5	145,6	1,9
4,226	296,48	988,82	7,16	0,2708	0,514	4,297	0,006	7,302	0,021	3,847	0,011	63,6	0,4	229,1	1,6	144,3	2
3,867	296,97	991,24	7,16	0,2723	0,515	4,29	0,008	7,281	0,021	3,846	0,011	63,5	0,5	227,4	1,7	142,8	2,1
3,703	297,38	991,24	7,16	0,2731	0,516	4,284	0,006	7,259	0,021	3,842	0,011	63,2	0,4	225,7	1,6	141,4	2
3,412	297,9	993,65	7,17	0,2745	0,517	4,276	0,007	7,239	0,02	3,845	0,011	63,2	0,5	224,1	1,6	139,8	2,1
3,21	298,53	993,65	7,17	0,2756	0,518	4,267	0,005	7,212	0,02	3,838	0,011	62,9	0,4	222,0	1,5	138,1	1,9
2,832	299	993,65	7,17	0,2773	0,519	4,261	0,004	7,167	0,02	3,831	0,011	62,5	0,4	218,8	1,5	135,5	1,8
2,709	299,36	993,65	7,17	0,2781	0,52	4,255	0,005	7,147	0,02	3,825	0,011	62,3	0,4	217,4	1,5	134,4	1,8
2,317	300,44	996,06	7,17	0,2803	0,521	4,24	0,006	7,106	0,02	3,826	0,011	62,1	0,4	214,1	1,5	131,4	1,9
1,759	301,38	996,06	7,17	0,2838	0,524	4,227	0,006	7,02	0,02	3,803	0,011	61,1	0,4	208,6	1,4	126,8	1,8

Tableau 3.13 : Récapitulatif des données ultrason de l'expérience Fay_64 (Fa₁₀₀).

P (GPa)	V (Å ³)	h (µm)	δh (µm)	2Δt _P (µs)	2Δt _S (µs)	ρ (g/cm ³)	δρ (g/cm ³)	V _P (km/s)	δV _P (km/s)	V _S (km/s)	δV _S (km/s)	G (GPa)	δG (GPa)	L (GPa)	δL (GPa)	K (GPa)	δK (GPa)
1,835	303,893	1053,62	7,23	0,31029	0,60460	4,454	0,001	6,791	0,018	3,485	0,010	54,1	0,3	205,4	1,1	133,3	1,5
2,549	302,287	1039,09	7,20	0,30691	0,60071	4,478	0,003	6,771	0,018	3,460	0,010	53,6	0,3	205,3	1,2	133,8	1,6
3,325	300,982	1036,67	7,19	0,30329	0,59782	4,497	0,002	6,836	0,018	3,468	0,010	54,1	0,3	210,2	1,2	138,0	1,6
3,868	299,792	1034,25	7,18	0,30083	0,59504	4,515	0,002	6,876	0,018	3,476	0,010	54,6	0,3	213,5	1,2	140,7	1,7
4,448	298,609	1031,82	7,18	0,29797	0,59268	4,533	0,003	6,926	0,019	3,482	0,010	55,0	0,3	217,4	1,3	144,1	1,8
3,414	300,733	1043,93	7,21	0,29517	0,58253	4,501	0,002	7,073	0,019	3,584	0,010	57,8	0,3	225,2	1,3	148,1	1,7
3,515	300,966	1043,93	7,21	0,29468	0,58263	4,497	0,002	7,085	0,019	3,584	0,010	57,8	0,3	225,8	1,3	148,8	1,7
4,736	297,959	1039,09	7,20	0,28786	0,57571	4,543	0,001	7,219	0,019	3,610	0,010	59,2	0,3	236,8	1,3	157,8	1,8
5,154	297,351	1039,09	7,20	0,28679	0,57438	4,552	0,002	7,246	0,020	3,618	0,010	59,6	0,4	239,0	1,4	159,6	1,9
4,955	297,816	1041,51	7,20	0,28790	0,57522	4,545	0,002	7,235	0,019	3,621	0,010	59,6	0,4	237,9	1,4	158,5	1,8
4,829	297,856	1041,51	7,20	0,28813	0,57578	4,544	0,002	7,229	0,019	3,618	0,010	59,5	0,4	237,5	1,4	158,2	1,9
4,432	298,637	1041,51	7,20	0,29035	0,57773	4,532	0,002	7,174	0,019	3,606	0,010	58,9	0,3	233,3	1,3	154,7	1,8
4,174	299,467	1043,93	7,21	0,29077	0,57819	4,520	0,002	7,180	0,019	3,611	0,010	58,9	0,4	233,0	1,4	154,5	1,8
3,848	300,090	1043,93	7,21	0,29291	0,58013	4,510	0,002	7,128	0,019	3,599	0,010	58,4	0,3	229,2	1,3	151,3	1,8
3,576	300,541	1043,93	7,21	0,29355	0,58121	4,504	0,002	7,112	0,019	3,592	0,010	58,1	0,3	227,8	1,3	150,3	1,8
3,179	301,407	1046,36	7,21	0,29568	0,58383	4,491	0,002	7,078	0,019	3,584	0,010	57,7	0,3	225,0	1,3	148,0	1,7
2,886	301,894	1048,78	7,22	0,29700	0,58552	4,483	0,002	7,062	0,019	3,584	0,010	57,6	0,3	223,6	1,3	146,8	1,7
2,307	303,063	1051,20	7,22	0,30025	0,58847	4,466	0,002	7,002	0,019	3,573	0,010	57,0	0,3	219,0	1,2	143,0	1,6
1,985	303,708	1051,20	7,22	0,30154	0,58992	4,457	0,001	6,972	0,018	3,564	0,010	56,6	0,3	216,6	1,2	141,2	1,6
1,709	304,294	1051,20	7,22	0,30354	0,59188	4,448	0,002	6,926	0,018	3,552	0,010	56,1	0,3	213,4	1,2	138,6	1,6
1,487	304,713	1053,62	7,23	0,30433	0,59233	4,442	0,001	6,924	0,018	3,558	0,010	56,2	0,3	213,0	1,2	138,0	1,6
1,177	305,671	1053,62	7,23	0,30750	0,59552	4,428	0,002	6,853	0,018	3,538	0,010	55,4	0,3	207,9	1,2	134,0	1,6
1,01	305,969	1053,62	7,23	0,30727	0,59788	4,424	0,002	6,858	0,018	3,525	0,010	55,0	0,3	208,1	1,2	134,8	1,6

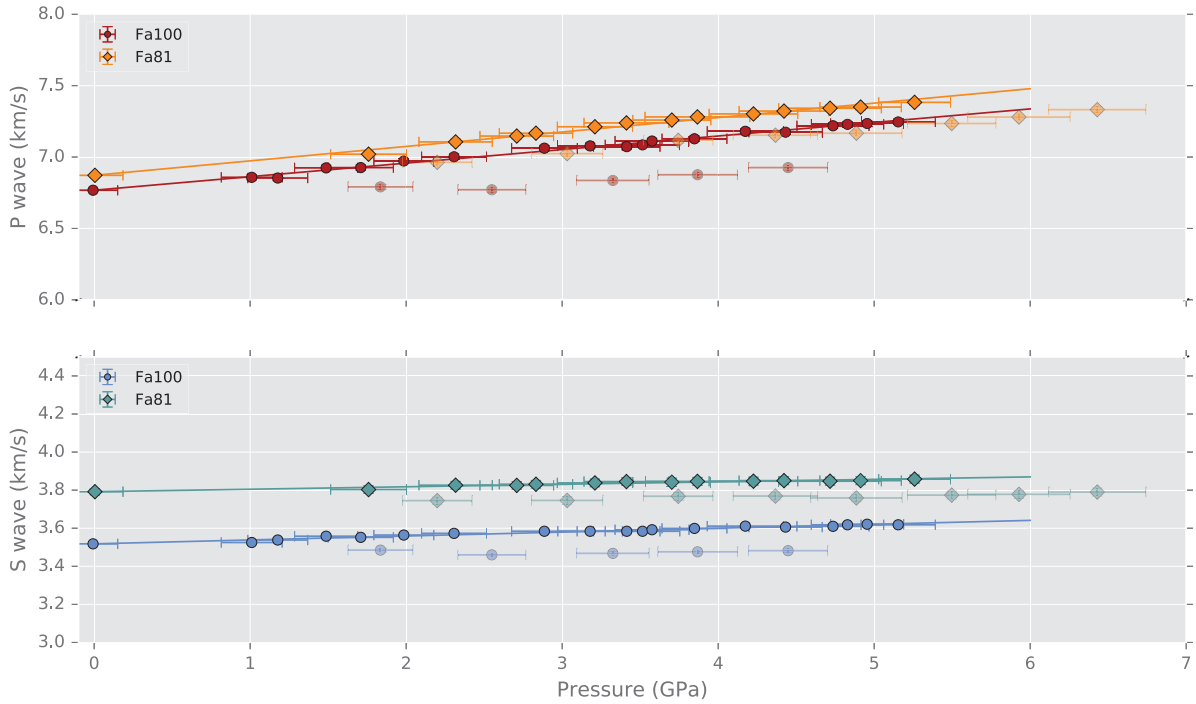


Figure 3.19 : Vitesse de propagation des ondes P et des ondes S en fonction de la pression pour les échantillons Fa_{81} et Fa_{100} . Les points avant chauffe de l'échantillon (points clairs) sont séparés et ajustés séparément des points après chauffe (points foncés).

de la littérature bien que le $K_S' = 6,1$ soit un peu élevé. Dans le cas du module de cisaillement, on obtient des valeurs autour de 59 GPa pour Fa_{81} alors que pour Fa_{100} , seule la valeur pour les points après chauffage semble exploitable ($G = 54,3$ GPa) compte tenu du mauvais coefficient R^2 . Les valeurs de G' sont cependant assez faibles dans tous les cas ($\lesssim 1$). Les mêmes calculs effectués avec l'échelle de Decker donnent des résultats pratiquement identiques, largement inclus dans les barres d'erreurs mutuelles.

Les valeurs obtenues à l'aide de la méthode sans calcul de la pression (Kung et al., 2002) sont remarquablement similaires aux précédentes (Tableau 3.16). Les ajustements se font cette fois-ci sur L et sur G (Figure 3.21) pour lesquels on retrouve une nouvelle fois les deux tendances séparées par le moment de la première chauffe de l'échantillon. Dans l'ensemble, les modules (et de leurs dérivées en pression) issus de cette méthode ont des valeurs très légèrement supérieures à celles obtenues en ajustant à l'aide de la pression. On trouve ainsi pour les points après la première chauffe de l'échantillon $K_{S0} = 119,0$ GPa et $K_S' = 7,4$ pour l'échantillon Fa_{81} et $K_{S0} = 129,2$ GPa et $K_S' = 6,4$ pour l'échantillon Fa_{100} . Soit une augmentation maximale de 2,4 GPa sur K_{S0} (2% de différence) et de 0,8 sur K_S' . Les valeurs de G_0 quant à elles ne varient que de 0,3 GPa au maximum (moins de 1%), et G' de 0,16. Les différences semblent donc négligeables et les deux méthodes peuvent être indifféremment pour calculer les modules K_{S0} et G_0 .

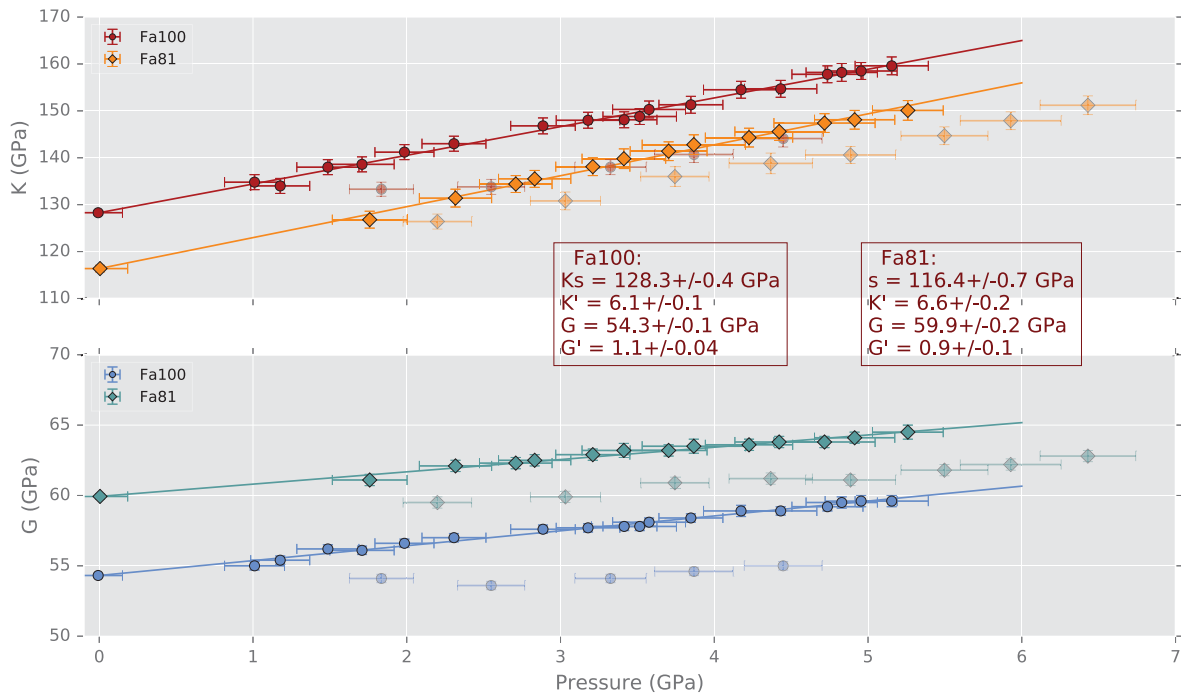


Figure 3.20 : Module d'élasticité adiabatique (K_s) et module de cisaillement (G) en fonction de la pression pour les échantillons Fa81 et Fa100. Les points avant chauffe de l'échantillon (points clairs) sont séparés et ajustés séparément des points après chauffe (points foncés). Les valeurs de K_s , K' , G , G' indiqués sont le résultat de l'ajustement des points après première chauffe de l'échantillon représentées par les droites.

Tableau 3.14 : Modules d'élasticité adiabatique et de cisaillement et de leurs dérivées en pression de l'expérience Fay_63 (Fa₈₁) pour les données ajustées à l'aide de l'échelle de pression du NaCl. Le coefficient de détermination R^2 est donné pour chaque régression linéaire.

	Groupe de points	K_{S0}	K_{S0}'	R^2	G_0	G_0'	R^2
Brown	Tous	119,0	5,31	0,83	60,6	0,44	0,17
	Avant chauffe	113,6	5,76	0,99	57,9	0,73	0,96
	Après chauffe	116,4	6,6	0,99	59,9	0,86	0,97
Decker	Avant chauffe	113,8	6,08	0,99	57,9	0,78	0,96
	Après chauffe	116,2	6,94	0,99	60,0	0,90	0,97

Tableau 3.15 : Modules d'élasticité adiabatique et de cisaillement et de leurs dérivées en pression de l'expérience Fay_64 (Fa_{100}) pour les données ajustées à l'aide de l'échelle de pression du NaCl. Le coefficient de détermination R^2 est donné pour chaque régression linéaire.

	Groupe de points	K_{S0}	K_{S0}'	R^2	G_0	G_0'	R^2
Brown	Tous	126,7	5,93	0,76	53,8	0,98	0,41
	Avant chauffe	124,2	4,32	0,95	53,0	0,39	0,62
	Après chauffe	128,3	6,1	0,99	54,3	1,05	0,98
Decker	Avant chauffe	124,3	4,59	0,95	53,0	0,42	0,63
	Après chauffe	128,2	6,46	0,99	54,3	1,11	0,98

Tableau 3.16 : Modules d'élasticité adiabatique et de cisaillement et de leurs dérivées en pression des l'expérience Fay_63 (Fa_{81}) et Fay_64 (Fa_{100}) pour les données ajustées sans calcul de la pression.

Expérience	Groupe de points	K_{S0}	K_{S0}'	G_0	G_0'
Fay_63	Tous	121,2	5,65	60,9	0,44
	Avant chauffe	115,2	6,56	57,9	0,89
	Après chauffe	119,0	7,37	60,3	1,00
Fay_64	Tous	127,6	6,22	54,2	0,96
	Avant chauffe	124,5	4,71	52,9	0,49
	Après chauffe	129,2	6,43	54,5	1,12

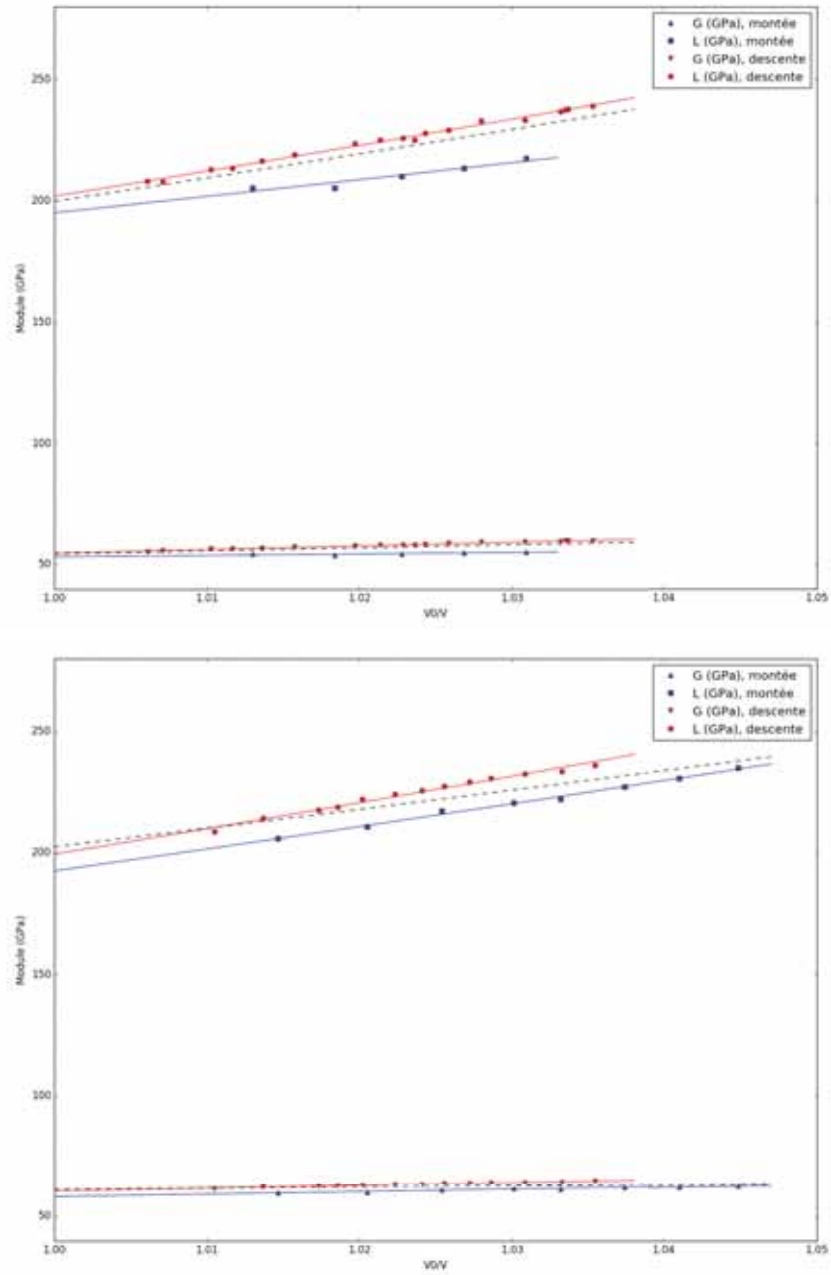


Figure 3.21 : Module d'élasticité longitudinale (L) et module de cisaillement (G) en fonction de l'inverse de la compressibilité pour Fa81 (en haut) and Fa100 (en bas). Les points avant chauffe de l'échantillon (en bleu) sont séparés et ajustés séparément des points après chauffe (en rouge). Les pointillés représentent l'ajustement selon l'ensemble des points.

Chapitre 4 - Discussion

Sommaire

4.1	Récapitulatif des valeurs.....	109
4.2	Comparaison avec la littérature	110
4.3	Explications des écarts de valeurs	115
4.3.1	Problèmes expérimentaux	115
4.3.2	Problèmes d'estimation de la pression, des incertitudes et de la contrainte déviatorique.....	116
4.3.3	Propriétés des échantillons	118

4.1 Récapitulatif des valeurs sélectionnées

Les expériences de diffraction des rayons X et ultrasons nous ont permis de calculer les paramètres V_0 , K_{T0} , K'_{T0} , K_{S0} , K'_{S0} ainsi que G et G' selon différentes méthodes et il nous faut clarifier les valeurs que nous retenons pour chacune des compositions.

Les modules isotherme d'élasticité sont convertis en modules adiabatiques d'élasticité (et inversement) afin de pouvoir comparer les valeurs issues des ultrasons à celles obtenues à l'aide de la diffraction des rayons X. Pour cela, on s'appuie sur l'équation 1.14, qui permet de calculer un coefficient de proportionnalité entre K_S et K_T , coefficient qui dépend de α , le coefficient d'expansion thermique, γ_{th} le paramètre de Grüneisen thermodynamique et de la température T . Ces paramètres ont été calculés pour la forstérite et la fayalite afin d'estimer leur évolution avec la teneur en fer avec les paramètres suivants :

- Fayalite : $\alpha = 2,61 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (Suzuki et al., 1981) ; $K_S = 137,6 \text{ GPa}$ (Speziale et al., 2004) ; $\rho_0 = 4,397 \text{ g.cm}^{-3}$ (nos données) ; $C_P = 67,3 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (Watanabe, 1982). On en déduit : $\gamma_{th} = 1,21$ et donc $K_S/K_T = 1,0100$
- Forstérite : $\alpha = 2,65 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (Fei, 1995) ; $K_S = 128,8 \text{ GPa}$ (Duffy et al., 1995) ; $\rho_0 = 3,221 \text{ g.cm}^{-3}$ (Hearmon, 1979) ; $C_P = 84 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (Barin et Knacke, 1973). On en déduit : $\gamma_{th} = 1,26$ et donc $K_S/K_T = 1,0094$

Aux incertitudes près (autour de 1‰), on en déduit que la fayalite et la forstérite ont le même rapport $K_S/K_T \approx 1,01$, que l'on utilisera pour l'ensemble des olivines. Par ailleurs, les dérivées du module adiabatique d'élasticité peuvent être également être converties vers la dérivée du module isotherme pourvu que l'on puisse trouver dans la littérature une valeur de la dérivée de K_T en température :

$$\left(\frac{\partial K_T}{\partial P}\right)_{T_0} \cong (1 + \alpha\gamma T)^{-1} \left[\left(\frac{\partial K_S}{\partial P}\right)_{T_0} - \frac{\gamma T}{K_{T0}} \left(\frac{\partial K_T}{\partial T}\right)_{P_0} \right]. \quad (3.13)$$

La méthode a été testée pour les données ultrason de Fa₁₀₀, mais la différence entre les deux valeurs est minime, puisque la valeur $K'_S = 6,10$ pour les données calculées avec l'échelle de pression de Brown passe à $K'_S = 6,13$, ce qui est bien inférieure à l'incertitude qui est de 0,1. Nous considérerons donc que $K'_S \approx K'_T$.

Concernant les données de diffraction des rayons X, nous retenons les valeurs de K_T calculées pour l'ensemble des points disponibles (avant et après le premier cycle de chauffe), à l'exception de l'expérience Oli_53 contenant l'échantillon Fa63, pour laquelle les données à la descente en pression, après la première étape de chauffe de l'échantillon, sont clairement trop dispersées. On ne conserve de cette dernière que les valeurs calculées à partir des points effectués lors de la pressurisation. Pour les autres expériences, nous trouvons des valeurs

différentes en fonction qu'on sélectionne uniquement les points avant ou après la première phase de chauffe. Cette caractéristique se retrouve dans les expériences d'équation d'état P-V-T sur l'aragonite par *Li et al.* (2015), ou par *Wang et al.* (2015) mais qui ne discutent pas de ce problème. La montée en température provoque des changements dans la structure des échantillons, notamment visibles en comparant les valeurs des axes a , b et c (Figure 3.14). L'évolution de la structure sur chaque axe pourrait nous permettre de privilégier l'une des deux phases (compression, décompression) par rapport à l'autre. Les changements ne sont pas toujours équivalents d'une expérience à l'autre puisque les contraintes déviatoriques ne sont pas les mêmes. On remarque tout de même que l'axe a semble toujours être plus grand après avoir chauffé l'échantillon, bien que l'amplitude de l'écart entre les deux courbes soit très différent. Pourtant, rien ne permet de privilégier une partie des données par rapport à l'autre. En résumé, nous retenons les valeurs suivantes pour les données de diffraction des rayons X :

$$\text{Fa}_{44} : V_0 = 297,50 \pm 0,21 \text{ \AA}^3 ; K_{T0} = 123,7 \pm 3,7 \text{ GPa} ; K_{S0} = 124,9 \pm 3,7 \text{ GPa}.$$

$$\text{Fa}_{63} : V_0 = 301,45 \pm 0,27 \text{ \AA}^3 ; K_{T0} = 132,1 \pm 7,0 \text{ GPa} ; K_{S0} = 133,4 \pm 7,1 \text{ GPa}.$$

$$\text{Fa}_{81} : V_0 = 304,74 \pm 0,07 \text{ \AA}^3 ; K_{T0} = 139,2 \pm 4,3 \text{ GPa} ; K_{S0} = 140,6 \pm 4,4 \text{ GPa}.$$

$$\text{Fa}_{100} : V_0 = 307,92 \pm 0,05 \text{ \AA}^3 ; K_{T0} = 138,6 \pm 4,0 \text{ GPa} ; K_{S0} = 140,0 \pm 4,1 \text{ GPa}.$$

Les expériences ultrason présentent aussi des différences nettes entre les valeurs calculées avant et après la première montée en température. Avant d'être chauffés, les échantillons frittés à l'aide de la technique SPS présentent une porosité de 3,5 % pour Fa_{81} et 4,3% pour Fa_{100} , ce qui a pour effet de diminuer la vitesse de propagation du signal ultrason et donc, de baisser la valeur des modules d'élasticité et de cisaillement (*Yu et al.*, 2016). Nous pouvons considérer qu'après avoir été chauffé, la porosité des échantillons est devenue négligeable, comme on le constate visuellement dans les images EBSB (figures d'image mixtes, annexe 8) après expérience. Nous prendrons donc uniquement les valeurs calculées après chauffage pour les expériences ultrason :

$$\text{Fa}_{81} : K_{S0} = 116,4 \pm 0,7 \text{ GPa} ; K_S' = 6,6 \pm 0,2 ; K_{T0} = 115,2 \pm 0,7 \text{ GPa} ; K_T' = 6,6 \pm 0,2 ; G = 59,9 \pm 0,2 \text{ GPa} ; G' = 0,85 \pm 0,10.$$

$$\text{Fa}_{100} : K_{S0} = 128,3 \pm 0,4 \text{ GPa} ; K_S' = 6,1 \pm 0,2 ; K_{T0} = 127,0 \pm 0,4 \text{ GPa} ; K_T' = 6,1 \pm 0,2 ; G = 54,3 \pm 0,1 \text{ GPa} ; G' = 1,05 \pm 0,04.$$

4.2 Comparaison avec la littérature

Les premières valeurs à comparer afin de confirmer la qualité des échantillons sont les paramètres de maille aux conditions ambiantes pour lesquelles une grande quantité de données est disponible. Les valeurs de a , b , c et V_0 sont très similaires aux valeurs trouvées dans la littérature (Figure 4.1). On peut s'en assurer en constatant le très faible écart entre les différentes régressions effectuées pour V_0 :

Principalle and Secco (1985) : $V_0 = 290,06 + 0,214. X_{Fe}$,

Tarantino et al. (2003) : $V_0 = 289,96 + 0,178. X_{Fe}$,

Reste : $V_0 = 290,47 + 0,171. X_{Fe}$,

Nos valeurs : $V_0 = 289,31 + 0,188. X_{Fe}$.

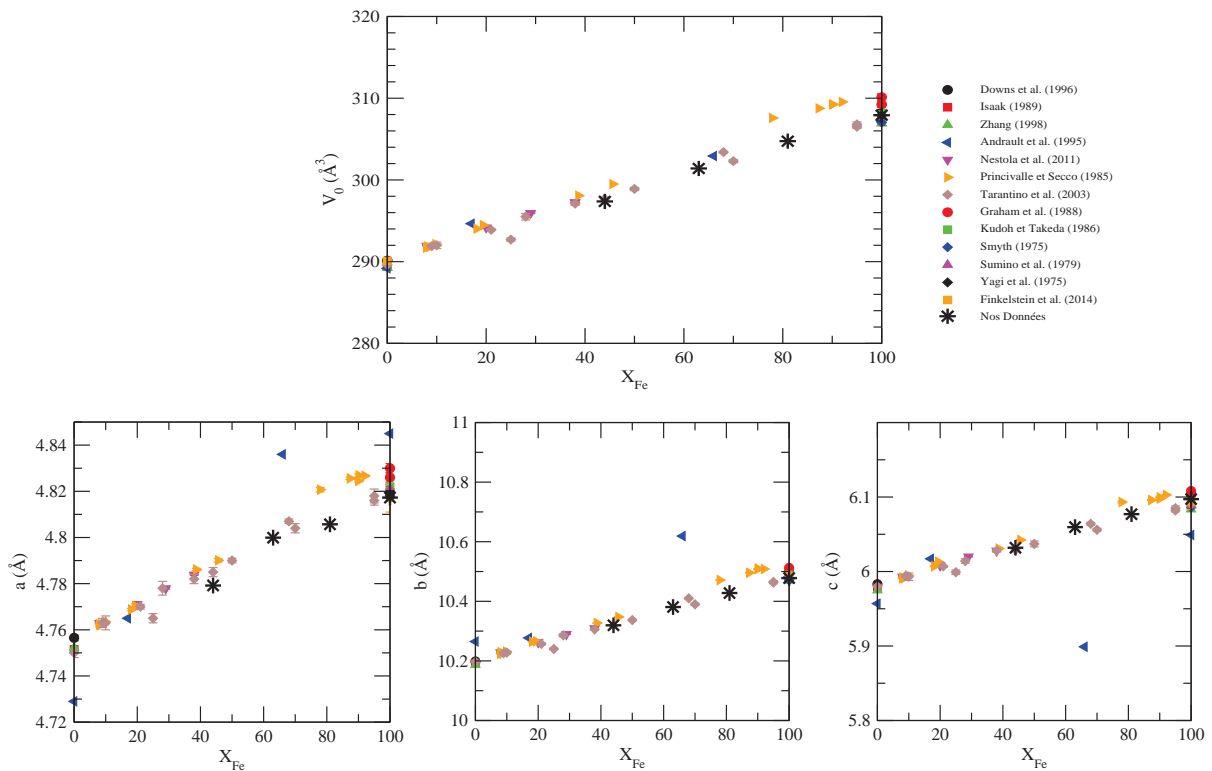


Figure 4.1 : Paramètres de maille a, b, c et V à température et à pression ambiantes en fonction de la teneur en Fe dans les olivines. La figure reprend les valeurs de la figure 1.14 en y ajoutant nos résultats. Les valeurs de V_0 représentées sont celles ajustées par les équations d'état alors que a_0 , b_0 et c_0 sont les valeurs obtenues pour le calcul de rayons X du premier point de mesure à conditions ambiantes de chaque échantillon.

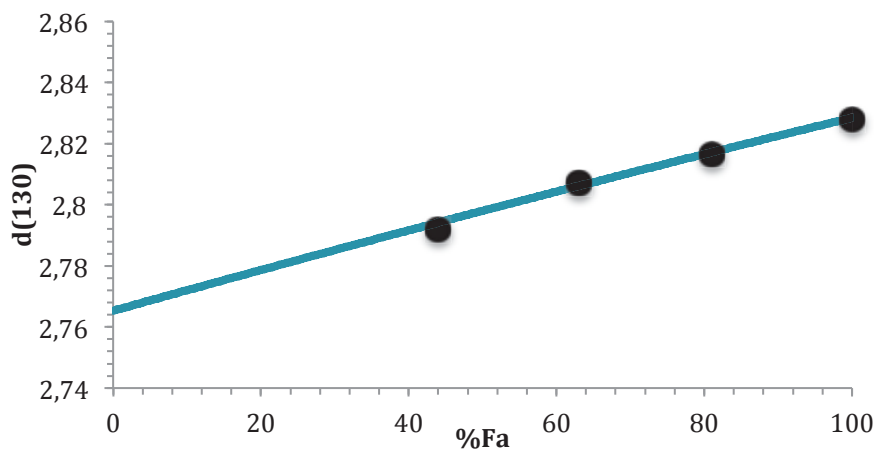


Figure 4.2 : Évolution de la distance interréticulaire du pic (130) en fonction de la proportion de fayalite dans l'olivine pour nos quatre compositions à pression ambiante (en noir) comparées à la courbe déterminée par Yoder et Sahama (1957).

Seules les valeurs de Princivalle and Secco (1985) pour leur olivines les plus riches en Fe s'écartent quelque peu du nuage de points. Les valeurs d'Andrault et al. (1995) sont également intéressantes puisque les valeurs axiales sont très écartées de la normale alors que le volume reste raisonnable, ce qui s'explique par la forte déformation de l'échantillon liée à l'absence de milieu transmetteur de pression. L'observation des compressions axiales est donc très intéressante pour identifier la formation de déformations. Ce n'est pas le cas de nos données qui restent très proche de la tendance moyenne avant et après les expériences. Par ailleurs, l'évolution de la distance interréticulaire du plan (130) s'accorde parfaitement avec l'équation proposée par Yoder and Sahama (1957) (Figure 4.2).

L'objet de cette étude étant d'explorer les propriétés élastiques des olivines les plus riches en fer pour lesquelles ces données sont pratiquement inexistantes, nous allons essentiellement comparer nos résultats avec les données pour les deux extrémités de notre champ d'étude, c'est à dire les données de Nestola et al. (2011) d'un côté qui couvre les compositions jusqu'à 40% de fer, et la fayalite de l'autre côté (Figure 4.3). On peut aussi ajouter les valeurs de Chung (1971) pour une olivine à 50%Fa et d'Andrault et al. (1995) pour une olivine à 66%Fa. On rappelle que ces comparaisons ne sont pas vraiment justifiées tant qu'on n'équilibre pas les valeurs de K' entre les deux équations, ce pourquoi nous avons calculé K_0 pour différentes valeurs de K' . On peut ainsi émettre quelques hypothèses quant à la variation du module de compressibilité isotherme en fonction de la teneur en fer des olivines.

Les valeurs trouvées en diffraction des rayons X s'accordent relativement bien avec le peu de littérature existant. Pour la composition Fa_{100} , $K_{T0} = 138,6$ GPa est légèrement supérieure aux valeurs les plus récentes comme Zhang (1998) et de Speziale et al. (2004) (voir tableau 1.3) mais la différence s'atténue encore avec le passage de K' à 4,88 (valeur de Speziale et al., 2004) réduisant K_{T0} à 137,3 GPa. Les autres valeurs pour Fa_{81} , Fa_{63} et Fa_{44} qui diminuent fortement de 139,2 GPa à 132,1 GPa puis 123,7 GPa mais sont très proches des valeurs de Andrault et al. (1995) pour Fa_{66} , de Chung (1971) pour Fa_{50} et de Nestola et al. (2011) pour Fa_{38} , bien qu'on ait constaté au chapitre 1 que les deux premières études pouvaient poser problèmes, celle d'Andrault et al. à cause d'une non-hydrostaticité et d'incertitudes très importantes, celle de Chung pour sa tendance à la baisse de K_{T0} du pôle Fo au pôle Fa contraire au reste de la littérature. Les valeurs de Nestola et al. sont quant à elles légèrement plus basses que la moyenne trouvée pour les olivines de San Carlos (environ 128 GPa autour de Fa_{10}). Ces points s'éloignent donc des lois linéaires proposées par Liu et al. (2005) ou par Speziale et al. (2004), ce qui n'est pas surprenant puisque ces lois ne prenaient en compte que certaines valeurs choisies de la littérature pour la forstérite, de l'olivine San Carlos et la fayalite, sans aucune valeur entre Fa_{10} et Fa_{100} . En prenant compte de la corrélation entre K_0 et K' (figure 1.13), on peut supposer que les valeurs pourraient légèrement diminuer pourvu qu'on puisse appliquer une équation du troisième ordre avec un K' supérieur à 4, ce qui est le cas de la majorité des EoS des olivines. Par exemple, imposer dans les calculs les K' trouvés par Speziale et al. (2004) pour la fayalite ou bien par Nestola et al. (2011) pour les olivines les plus magnésiennes peut faire diminuer les valeurs un peu élevées de Fa_{81} et Fa_{100} d'environ 3 GPa pour les rapprocher un peu plus des valeurs de la

littérature (voir tableaux 3.8 et 3.9). Attention tout de même car si on applique la méthode aux échantillons Fa_{63} et surtout Fa_{44} , on écarte les valeurs de la tendance globale en les diminuant encore.

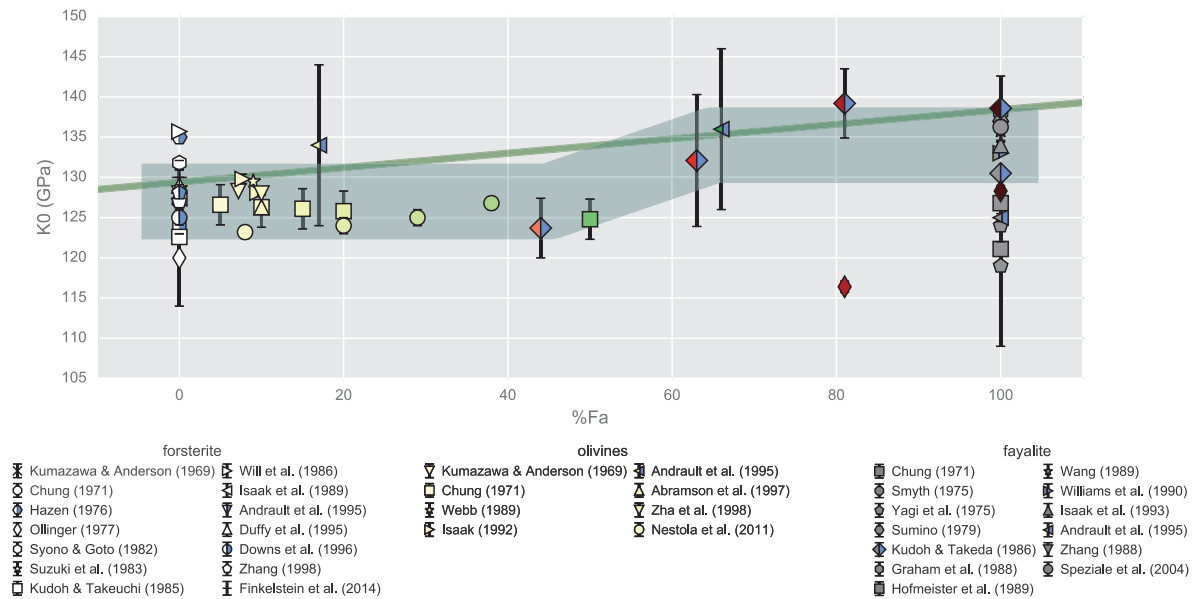


Figure 4.3 : Comparaison des modules de compressibilité isothermes de la littérature avec nos propres valeurs trouvées à l'aide de la diffraction des rayons X (losanges rouges et bleus) et des techniques ultrason (petits losanges rouges). Les points monocolores sont calculés pour une EoS au 3^{ème} ordre, ceux bicolores pour une EoS au 2^{ème} ordre. La droite verte représente la relation linéaire proposée par *Liu et al.* (2005), la largeur étant égale à l'incertitude. La zone verte représente l'évolution que nous proposons en prenant en compte uniquement les données de diffraction RX.

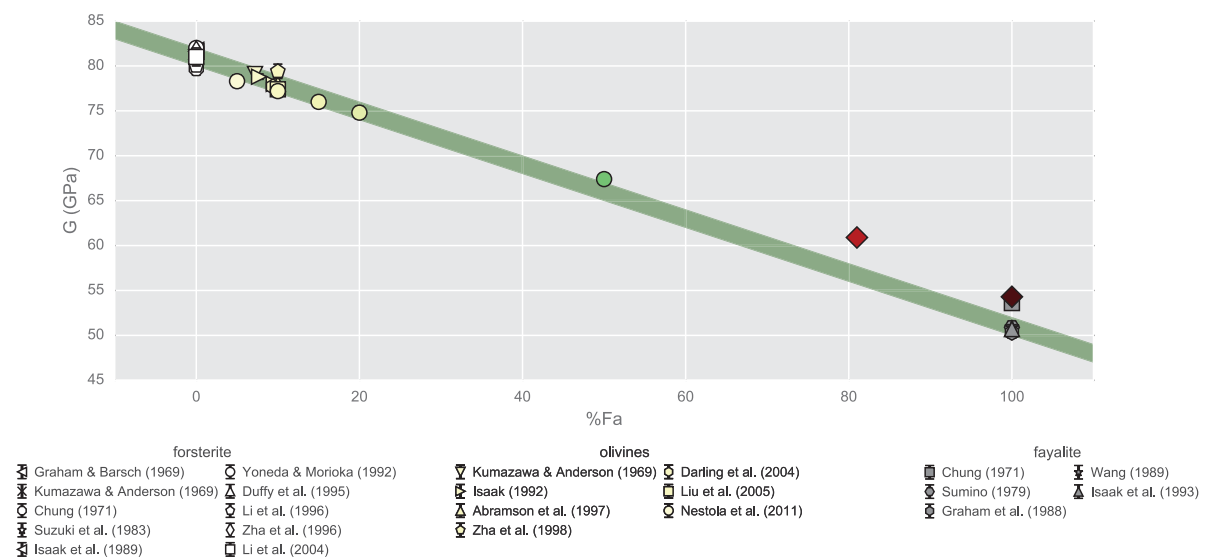


Figure 4.4 : Comparaison des modules de cisaillement de la littérature avec nos propres valeurs trouvées à l'aide des techniques ultrason (losanges rouges). La courbe verte représente la relation linéaire proposée par *Weidner et al.* (1984), la largeur étant égale à l'incertitude.

En considérant l'ensemble des valeurs des olivines, on peut proposer l'évolution suivante du module de compressibilité : pour des compositions riches en magnésium, K_0 garde une valeur plus ou moins stable entre 122 GPa et 130 GPa. Puis à partir de la composition Fa_{50} , la valeur du module augmente jusqu'à atteindre environ 130 à 138 GPa autour de Fa_{70} , et se stabilise autour de cette valeur pour toutes les olivines riches en fer (zone verte de la Figure 4.3).

Tableau 4.1 : Vitesses de propagation des ondes P et S de la fayalite pour des expériences de la littérature pour des échantillons polycristallins et monocristallins.

Polycristal :

Référence	V_P (km.s ⁻¹)	V_S (km.s ⁻¹)	Porosité initiale (%)
Mizutani et al. (1970)	6,74	-	1,2
Chung (1971)	6,637	3,494	2,41
Akimoto (1972)	6,75	3,41	1,2
Nos données	6,768 ± 0,009	3,518 ± 0,004	4,3

Monocristal :

Référence	V_P	V_S
Sumino (1979)	6,839	3,401
Graham et al. (1988)	6,67	3,39
Isaak et al. (1993)	6,82	3,41

Cette supposition n'est cependant pas supportée par les valeurs trouvées à l'aide de la méthode ultrason. Pour la composition Fa_{100} , $K_{T0}^{ultrasons}$ est 11,6 GPa en dessous de K_{T0}^{DRX} ce qui est une différence supérieure aux incertitudes mutuelles. La baisse est encore plus importante dans le cas de l'échantillon Fa_{81} qui voit K_{T0} passer de 139,2 GPa pour les expériences en DRX à 115,2 GPa pour les expériences ultrason, soit 24 GPa de moins. Attention tout de même que les K' ne sont pas les mêmes pour les deux types d'expériences. Pour s'assurer de comparer de la manière la plus correcte possible, nous avons calculé les modules de compressibilité isotherme des expériences de diffraction des rayons X avec les valeurs de K' issues de la méthode ultrasons. Cela ne préjuge en rien de la véracité d'une valeur par rapport à l'autre, mais on s'affranchit ainsi de la corrélation entre K_0 et K' . Ce faisant, K_0 pour l'échantillon Fa_{81} tombe à $132,0 \pm 4,4$ GPa et à $134,6 \pm 3,4$ GPa pour Fa_{100} . L'écart entre les valeurs RX et ultrason diminue à 7,6 GPa pour la fayalite, ce qui rapproche les valeurs de leurs incertitudes mutuelles, mais sans les atteindre, et à 17,8 GPa pour Fa_{80} pour lequel les valeurs restent très différentes.

Les vitesses des ondes P et S de l'expérience Fay_64 s'accordent pourtant correctement avec celles trouvées par Mizutani et al. (1970), Chung (1971) et Akimoto (1972) sur des échantillons polycristallins malgré la porosité plus élevée de nos échantillons, ou encore les valeurs en monocristaux de Sumino (1979), Graham et al. (1988) et Isaak et al. (1993) (Tableau 4.1). On s'attend à ce que les vitesses soient plus importantes pour les échantillons monocristallins que pour les échantillons polycristallins puisque dans le second

cas il ne peut y avoir de porosité. C'est globalement le cas pour les ondes P, encore que la valeur de Graham et al. (1988) soit plus faible que les deux autres. Il est intéressant de constater que notre vitesse s'approche de celles de Sumino (1979) et Isaak et al. (1993) ce qui laisserait supposer que la porosité a nettement diminué avec la montée en température. Par contre, notre vitesse des ondes S est environ 4% plus élevée que la valeur de 3,4 km.s⁻¹ la plus couramment trouvée dans la littérature.

Lorsqu'on s'intéresse aux valeurs des modules de compressibilité et de cisaillement pour la fayalite, on remarque que les trois valeurs de K_0 obtenues par techniques ultrason, à savoir *Graham et al.* (1988), *Chung* (1971) ou *Akimoto* (1972) sont généralement plus basses que le reste de la littérature, respectivement à 127,0 GPa, 121,1 GPa et 130,7 GPa. À part les pour les expériences DRX de *Yagi et al.* (1975) et les valeurs avant 1970 (*Adams*, 1931; *Kumazawa et Anderson*, 1969 ;...), toutes les autres valeurs rencontrées dans la littérature donnent $K_0 > 130$ GPa. Il pourrait donc y avoir un biais systématique entre les expériences ultrason et les expériences en DRX concernant le calcul du module d'incompressibilité dans la fayalite. Notre valeur $K_{T0}^{ultrasons} = 127,0$ GPa s'accorde d'ailleurs parfaitement avec la valeur trouvée par *Graham et al.* (1988). Cette tendance ne se retrouvant pas pour le pôle forstérite, on peut supposer que c'est la présence de fer dans la structure cristalline qui provoque ces perturbations.

Comme pour les modules de compressibilité, nos modules de cisaillement s'accordent relativement bien avec les données de la littérature (Figure 4.4). On remarque que l'équation proposée par *Weidner et al.* (1984), $G_0 = 81 - 30 X_{Fe}$, s'accorde parfaitement avec l'ensemble des valeurs existantes. Les valeurs que nous avons trouvé se situent 2 GPa au dessus de cette droite, au niveau de la valeur trouvée par *Chung* (1971) ou par *Fukizawa et Kinoshita* (1982) pour leurs échantillons de fayalite. Cet accord est tout de même à modérer à la vue de la dérivée en pression G' . Dans les olivines, cette valeur est généralement comprise entre 1,4 et 1,8. Seuls *Zha et al.* (1998) et *Chung*, (1971), trouvent des valeurs plus proches des nôtres, inférieures ou égales à ~1.

4.3 Explications des écarts de valeurs

4.3.1 Problèmes expérimentaux

Bien que nous ayons porté une grande attention au calcul des erreurs, il réside quelques biais expérimentaux difficiles à quantifier et qui peuvent mettre en doute les valeurs obtenues par nos expériences. Nous partons du principe que les mesures effectuées dans chaque échantillon sont représentatives de l'ensemble de l'échantillon et que la pression du

NaCl est représentative, moyennant correction, de celle ressentie par l'échantillon. Pourtant, il est probable qu'il existe un certain gradient en pression à travers l'assemblage et même à travers l'échantillon, avec le maximum de pression au centre, tant que la symétrie de l'assemblage est respectée (s'il n'y a pas de déformation). Certes Weidner et al. (1994) en analysant le gradient de pression dans la même presse utilisée dans nos expériences, ne relève pas de différence verticale de pression, mais il faut noter que l'expérience était faite sur un échantillon de NaCl, un matériau « mou » qui atténue facilement les différences de contrainte. De plus, le gradient varie selon le type d'assemblage et le type de matériau étudié et selon la qualité de l'assemblage. Il est également possible que d'une expérience à l'autre, nous n'ayons pas choisi le même endroit de chaque pastille pour effectuer nos mesures. Ainsi, dans l'expérience Oli_53, le point de mesure dans l'échantillon était en position centrale, tout comme pour le point de mesure du sel dans l'expérience Oli_58. Finalement, bien que nous ayons effectué nos mesures dans le NaCl et dans l'échantillon en des points proches de l'interface entre ces deux pastilles (dans la plupart des cas), l'ensemble pression + l'état de contrainte dans le sel malheureusement des chances d'être légèrement différent de celui de l'échantillon.

La presse utilisée pour les expériences est de type D-DIA, et nos expériences d'équation d'état alternaient avec des expériences de déformation utilisant le circuit secondaire permettant d'ajouter une pression plus importante sur les enclumes verticales. La contrainte présente dans nos expériences est donc peut être en partie causée par un mauvais positionnement vertical des enclumes lié aux différentes expériences de déformation. Il est peut être possible qu'avec cette contrainte importante, nous soyons passés légèrement dans le domaine de déformation plastique. Le volume de maille à pression ambiante varie très peu entre le premier point au début de l'expérience et le dernier point à la fin. Par exemple, pour Oli_58, le volume augmente de 0,08%. Mais dans le même temps, l'axe a_0 passe de 4,7792 Å à 4,7889 Å, l'axe b_0 passe de 10,3196 Å à 10,2932 Å et l'axe c_0 passe de 6,0319 Å à 6,0403 Å soit respectivement des différences de +0,20%, -0,26% et +0,14%. Les différences restent donc faibles et l'analyse en cours des données de microscopie électronique EBSD va nous permettre de déterminer si nos échantillons présentent des traces de déformation, comme la présence d'une orientation préférentielle de réseau, ou la formation de sous joints de grains.

4.3.2 Problèmes d'estimation de la pression, des incertitudes et de la contrainte déviatorique

Le choix de l'échelle de pression est très important dans le calcul des propriétés élastiques. On constate que les écarts entre les valeurs pour les échelles de Brown et de Decker sont importants dans le cadre des données de diffraction (Figure 4.5). Quelle que soit l'expérience, la pression de Decker est environ 5% plus faible que celle trouvée avec l'échelle de Brown. Cette différence se répercute donc sur le calcul des modules d'élasticité avec les valeurs pour l'échelle de Decker entre 5% et 6% plus basses que celle pour l'échelle de

Brown. Si un nombre croissant d'auteurs utilise l'échelle de pression de Brown pour sa plus grande précision (Li et al., 2006; Strässle et al., 2014) elle présente tout de même une certaine imprécision, estimée autour de 1%. Cette incertitude devrait se retrouver dans la propagation des incertitudes relatives par l'intermédiaire de la valeur de module d'élasticité à conditions ambiantes données par Brown. L'auteur ne donnant pas cette valeur, nous avons du choisir une valeur qui nous apparaissait raisonnable. On constate cependant que si on choisit la même incertitude de 1%, l'erreur sur la pression prend des proportions déraisonnables, atteignant 10 GPa à une pression réelle de 5GPa, raison pour laquelle nous avons choisi une incertitude de 1‰. Or, nous avons constaté que le calcul de l'équation d'état dépendait en bonne partie de l'incertitude sur chaque point. Par exemple, pour l'expérience Fay_63, lorsque les incertitudes ne sont pas prises en compte dans le calcul de l'équation d'état au deuxième ordre, on trouve une valeur de K_0 (Fe_{81}) = 135,2 GPa, et le simple fait de doubler ou de diviser par 2 l'erreur sur K_0 ($NaCl$) fait augmenter ou diminuer la valeur de K_0 (Fe_{81}) de 0,6 GPa. Par ailleurs, il faut noter l'importance que peuvent avoir les points situés aux extrémités de la courbe de pression en fonction du volume sur le calcul de l'équation d'état (Figure 3.12). Ceux-ci influencent très fortement la forme de la courbe d'ajustement à l'inverse des points situés au milieu de la courbe. Par exemple, supprimer le dernier point de l'expérience Fay_63 (point à pression ambiante) fait passer K_0 à 136,0 GPa.

L'influence de l'échelle de pression est par contre négligeable sur les K_0 des expériences ultrason. L'écart entre les K_0 calculés avec les échelles de pression de Brown et de Decker n'est que 100 ou 200 MPa. De plus, la comparaison avec les données calculées sans échelle de pression montre également une excellente adéquation entre les valeurs, puisque l'écart est inférieur à 1%. La valeur conservée sera systématiquement celle de l'échelle de Brown puisque les K' calculés avec cette méthode sont plus raisonnables.

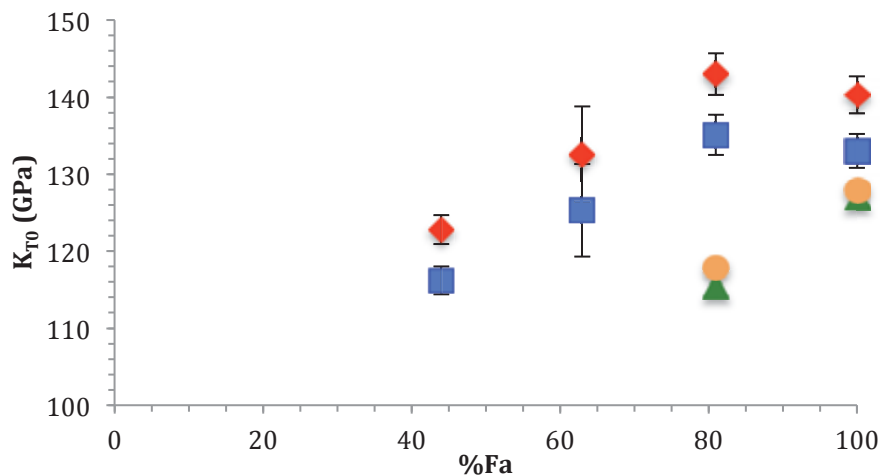


Figure 4.5 : Représentation de nos valeurs du module d'incompressibilité isotherme en fonction de la teneur en fer de l'olivine. Les valeurs obtenues par diffraction des rayons X sont données pour l'échelle de pression du NaCl de Brown (en rouge) et de Decker (en bleu). Les valeurs obtenues par technique ultrason sont données pour l'échelle de pression de Brown (en vert) et pour la méthode sans échelle de pression externe de *Kung et al.* (2002) (en jaune).

La contrainte déviatorique pose aussi un certain nombre de problèmes. La correction appliquée semble parfois insuffisante et est certainement la cause des légères déviations que prennent les valeurs de diffraction RX à la descente en pression (Figure 3.13). Elle ne suffit pas non plus à superposer parfaitement les données avant et après la première chauffe de l'échantillon. Il devrait être possible de contraindre les valeurs supérieure et inférieure de K_0 en effectuant les calculs pour le détecteur 5 (ou le détecteur 10) observant les plans cristallins verticaux influencés par la contrainte σ_3 , et pour le détecteur 9 (ou le détecteur 1) observant les plans cristallins horizontaux influencés par la contrainte σ_1 . La méthode pose une nouvelle fois le souci de l'écart entre les valeurs avant et après la première montée en température de l'échantillon alors que les points correctement corrigés de la contrainte déviatorique devraient se superposer. Il faut donc calculer les équations pour chacun des deux groupes de points (Annexe 9). Par exemple, l'écart le plus grand est trouvé pour l'expérience Fay_64, où K_0 varie entre 95,2 GPa pour les données du détecteur 9 à la montée en pression jusqu'à 203,0 GPa pour les données du détecteur 5, toujours à la montée en pression. Cela donne un cadre très large des valeurs que peut prendre K_0 à cause de la contrainte déviatorique.

Par ailleurs, si les contraintes principales σ_1 et σ_3 était parfaitement alignées avec les axes verticaux et horizontaux, les détecteurs de même angle ψ (l'angle du détecteur par rapport à la verticale) devraient présenter des distances interréticulaires identiques. Pourtant, quelle que soit l'expérience, on constate un écart pratiquement systématique entre les détecteurs 1 et 9, 2 et 8, 3 et 7, 4 et 6. La Figure 2.12 montre la distance interréticulaire en fonction de l'angle ψ pour chaque détecteur en deux moments différents de l'expérience, le premier avant le premier cycle de chauffe, en régime compressif, et le second durant la décompression après de multiples phases de chauffe, en régime extensif et avec des contraintes différentielles de mêmes amplitudes. Le pic de diffraction choisi en exemple est (130), pic où les écarts sont les plus visibles. Les détecteurs 1 et 2 ont été ajoutés à titre d'exemple bien qu'ils soient supprimés des données finales. On note que les distances interréticulaires des détecteurs 8, 7, 6 et 1 sont souvent plus basses que leurs homologues respectifs 2, 3, 4 et 9 lors de la phase compressive et plus élevées lors de la phase extensive. Une explication possible de cette tendance est que la contrainte principale est légèrement désaxée par rapport à la verticale et que par conséquent et donc mal estimée.

4.3.3 Propriétés des échantillons

L'écart entre les modules de compressibilité calculés par diffraction des rayons X et par ultrasons est difficile à expliquer. Nous avons pensé à l'effet de la porosité qui diminue la vitesse de propagation des ondes et fait apparaître le matériau comme plus compressible qu'il ne l'est réellement. Nos échantillons présentent bien une porosité significative au début de l'expérience mais après le premier cycle de chauffage, cette porosité est normalement réduite à zéro, ce qui est confirmé par la différence de vitesses entre les points avant et après la montée en température (Figure 3.19) ainsi que par les images MEB (Figure 3.3 et annexe 9).

La présence de fer complique significativement l'expérimentation des olivines, notamment à cause d'un plus faible champ de stabilité, que ce soit en terme de champ P-T ou en terme d'oxydoréduction. Il est donc possible que les échantillons aient été partiellement déstabilisés, malgré les efforts faits pour limiter la fugacité en oxygène à des valeurs proches du tampon solide IW. Cela pourrait expliquer la tendance qu'ont les points de plus haute pression de diffraction des rayons X à présenter des volumes plus faibles que la courbe d'ajustement le propose, causant cette forme légèrement sinueuse des données après la première phase de montée en température. Cependant, les données de diffraction des rayons X pour les points de plus haute pression ne présentent aucune trace d'Ahrensite (Fayalite γ) ou d'autres phases qui pourraient être issues d'une déstabilisation de l'échantillon.

De plus nous avons représenté sur la Figure 4.6 les valeurs normalisées de K_S par rapport à la valeur normalisée de ρ , afin de visualiser efficacement les variations de la structure cristalline, comme le font Kung et Li (2014) pour constater le changement de phase d'une orthoferrosillite, mais aucune variation nette n'apparaît.

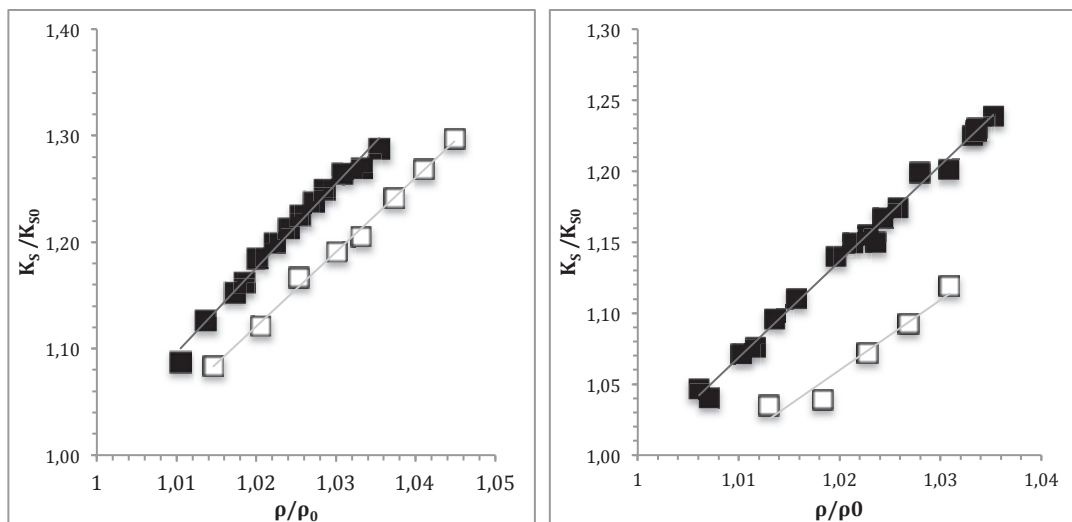


Figure 4.6 : Module de compressibilité normalisé des données par rapport à la densité normalisée des expériences ultrason pour les échantillons Fa₈₁ (à gauche) et Fa₁₀₀ à droite. Les points avant et après la première montée en température sont représentés respectivement en blanc et en noir.

Une autre explication possible de la différence pourrait être liée à la présence de Fe^{3+} causée par des conditions d'oxydoréduction trop élevées. La plupart des olivines ferreuses contiennent une petite quantité de Fe^{3+} qui peut venir se substituer aux Fe^{2+} des sites M1 et M2, et plus rarement au Si^{4+} des sites tétraédriques. Les ions Fe^{3+} ont un rayon ionique plus faible que Fe^{2+} (de 15 à 20 % selon les auteurs), ce qui aura tendance à diminuer la taille des sites M1 et M2 accueillant principalement Fe^{3+} . Il devrait en résulter une modification de volume : l'axe c , caractérisé par les chaînes de sites M1 et M2 devrait diminuer alors que les axes a et b sont plus influencés par les sites tétraédriques, qui devraient s'agrandir avec la substitution de Si^{4+} par Fe^{3+} (Hazen *et al.*, 2000). Pourtant, cette explication paraît malgré tout peu probable. Il faudrait une quantité assez importante de Fe^{3+} pour que la substitution puisse avoir une certaine influence sur le volume. Or les mécanismes de substitution restent des phénomènes exceptionnels qui impliquent des faibles quantités de Fe^{3+} . Les autres moyens

pour créer des ions Fe^{3+} nécessitent de déstabiliser l'échantillon pour créer d'autres phases qui devraient être visibles aux rayons X ce qui n'a pas été constaté dans nos expériences.

Enfin, il est très difficile de donner avec certitude une raison à la différence entre les résultats de diffraction des rayons X et des ultrasons. Nous pouvons conclure que parmi toutes ces explications, celle qui nous paraît la plus probable est que les déformations ne sont pas prises en compte dans la correction et viennent perturber le signal ultrason pour faire apparaître des valeurs de K_0 plus faibles qu'elles ne devraient l'être.

Conclusion et perspectives

En tant que principal minéral de la partie supérieure des manteaux planétaires, l'olivine a une grande influence sur ses propriétés élastiques. Jusqu'à présent, les nombreuses études sur les olivines se sont concentrées sur les pôles purs, forstérite et fayalite, ainsi que sur les compositions les plus riches en magnésium, proche de la composition San Carlos (Fa_{10}), laissant de côté les compositions intermédiaires entre Fa_{40} et Fa_{95} . Les rares propositions d'évolution des modules de compressibilité et de cisaillement avec la teneur en fer sont donc uniquement établies à partir des valeurs Fa_0 , Fa_{10} et Fa_{100} , sans étude d'olivines de compositions intermédiaires. Pourtant, l'occurrence naturelle des olivines riches en fer est avérée depuis longtemps sur Terre, et même plus récemment sur Mars. Notre travail avait donc pour but de combler ce manque d'information en utilisant des techniques de diffraction des rayons X et d'interférométrie ultrason pour calculer les valeurs des modules d'incompressibilité et de cisaillement d'olivine de compositions riches en Fe.

Nous avons pour cela synthétisé quatre compositions d'olivines, Fa_{44} , Fa_{63} , Fa_{81} , et Fa_{100} , à partir de poudres nanométriques d'oxydes, densifiées à l'aide du frittage flash SPS. Les échantillons, observés avant les expériences, sont des agrégats faiblement poreux dont les microstructures sont relativement homogènes en taille et en forme. On observe une augmentation significative de la taille de grain moyenne avec la proportion de fer de l'olivine, passant de 200 à 500 nm pour l'olivine Fa_{44} à 1 à 3 μm pour la fayalite Fa_{100} .

Les expériences en diffraction des rayons X effectuées sur les quatre échantillons jusqu'à des pressions maximales de 6,4 GPa nous permettent de calculer les valeurs des volumes de maille et des modules de compressibilité isotherme à pression et température ambiantes. Nos résultats confirment que K_{T0} augmente avec la teneur en fer des olivines, mais peut être pas de façon linéaire comme c'était supposé jusqu'alors. Nous proposons, en corrélation avec les données de la littérature pour les olivines riches en magnésium, une évolution en deux paliers pour les compositions proches des pôles purs, avec $K_{T0} \approx 128$ GPa pour les olivines de Fa_0 à Fa_{50} , et $K_{T0} \approx 135$ GPa pour les olivines de Fa_{70} à Fa_{100} , alors que K_{T0} augmente entre Fa_{50} et Fa_{70} .

Nombre d'éléments peuvent venir perturber la détermination des équations d'état. Nous avons montré que malgré les précautions expérimentales prises pour s'assurer que la pression soit hydrostatique, une contrainte déviatorique importante peut apparaître dans les échantillons. Dans la littérature, cette contrainte déviatorique est pourtant souvent négligée, voire même ignorée, que ce soit pour les expériences en presse à large volume ou pour les cellules à enclume diamant. Nous avons démontré que si elle n'est pas prise en compte, les volumes de maille calculés peuvent varier énormément en fonction de l'azimut du détecteur par rapport à la contrainte principale. Le choix de l'équation d'état pour l'échelle de pression du NaCl est également très important, des écarts de 8 GPa sur les valeurs de K_{T0} pouvant être observés entre différentes échelles. L'emploi de l'équation de *Brown* (1999), plus précise, à la place de celle de *Decker* (1971) couramment utilisée dans la littérature pourrait modifier bon nombre de valeurs calculées jusqu'à présent.

Les expériences « ultrason » réalisées sur les échantillons Fa₈₁ et Fa₁₀₀ tendent à confirmer l'évolution linéaire du module de cisaillement entre $G \approx 81$ GPa pour la forstérite et $G \approx 51$ GPa pour la fayalite, bien que les données manquent encore entre Fa₂₀ à Fa₈₀. Le calcul de K_{T0} avec les ultrasons donne les mêmes résultats que l'on utilise l'échelle de pression du sel, ou la méthode de *Kung et al.* (2002) s'affranchissant de tout calcul de pression, mais fait apparaître une contradiction : si les valeurs s'accordent bien avec le peu de littérature utilisant les ultrasons existant pour la fayalite, elles sont cependant 8% plus basses que celles calculées par DRX.

L'ensemble de ces résultats devrait être mis en perspective avec l'analyse prochaine des données à haute température. Les contraintes déviatoriques présentes à basse pression devraient diminuer grandement avec l'augmentation de la température et moins perturber les données expérimentales. Les courbes d'évolution du volume de maille en fonction de la pression, calculées pour chaque température nous permettront d'avoir un regard critique sur nos résultats à température ambiante. Grâce à ces analyses, nous serons en mesure de fournir les dépendances en température et en pression du module de compressibilité isotherme ainsi que le coefficient d'expansion thermique de chacune des quatre compositions étudiées. De plus, les ultrasons fourniront les variations de vitesse des ondes P et S en fonction de la température, permettant de calculer les modules de compressibilité adiabatique et de cisaillement, toujours en fonction de la température.

Nous pouvons d'ores et déjà proposer certaines améliorations concernant les techniques expérimentales.

- Il apparaît nécessaire de limiter la contrainte différentielle dans les échantillons, ce qui implique d'avoir le même matériau « mou » de tous les côtés de l'échantillon. Or le manchon de nitrure de bore le long des échantillons accommode moins bien les contraintes que le NaCl. Il serait donc judicieux d'homogénéiser la composition des pièces entourant l'échantillon, en prenant soit uniquement du NaCl pour les expériences qui ne montent pas trop en température, soit un mélange NaCl + BN pour limiter la recristallisation des grains de NaCl des expériences à haute température.

- Explorer un champ de pression plus large à basse température est crucial pour obtenir une équation d'état précise. Pour travailler sur une plus grande gamme de pressions, il faut disposer d'un transmetteur de pression plus performant, en prenant soin de ne pas déstabiliser l'échantillon.
- Les expériences ultrason nécessitant des matériaux parfaitement densifiés, il est important de trouver une procédure pour fritter des échantillons riches en fer qui limite la porosité à des valeurs en dessous de 1%.

Les expériences DRX présentent une certaine variabilité dans les valeurs de V_0 à des pressions équivalentes suivant que l'échantillon ait été chauffé ou non, ce qui s'explique potentiellement par la présence d'une contrainte déviatorique variable au cours des expériences. Il apparaît que notre méthode de correction de la contrainte différentielle basée sur *Singh* (1993) n'est peut être pas suffisante. Il faudrait y ajouter une considération de la déformation plastique, certainement présente lorsque les différences de contraintes sont trop importantes. De même, les différences entre les résultats ultrason et DRX restent à éclaircir. Il serait intéressant de quantifier les effets de la contrainte, de la porosité, *etc.*, sur les signaux ultrason en onde S et en onde P.

Par la suite, il serait intéressant d'effectuer les mêmes mesures de K_0 et de G en fonction de la teneur en fer pour la phase « spinelle » de l'olivine. Les compositions riches en fer transitent à des pressions plus basses que celles riches en magnésium, pressions qui sont atteignables dans la plupart des presses installées sur les lignes synchrotron.

Annexes

X_{Fe} (%)	C_{ij}									Référence
	11	22	33	44	55	66	12	13	23	
0	328	200	235	66,7	81,3	80,9	69	69	73	<i>Hearmon (1979)</i>
0	330,7 (7)	200,3 (4)	236,2 (6)	67,1 (1)	81,6 (2)	81,2 (1)	66,2 (5)	68,0 (4)	72,2 (5)	<i>Isaak (1989)</i>
0	329,1	200,5	236,3	67,23	81,44	81,14	66,3	68,4	72,8	<i>Graham & Barcsch (1969)</i>
0	328,4	199,8	235,3	65,15	81,2	80,88	63,9	68,8	73,8	<i>Kumazawa & Anderson (1969)</i>
	$(dC_{ij}/dT)_P$									
	11	22	33	44	55	66	12	13	23	
0										<i>Hearmon (1979)</i>
0	-0,0364	-0,0276	-0,0289	-0,0138	-0,0147	-0,0165	-0,0109	-0,0094	-0,0063	<i>Isaak (1989)</i>
0	-0,0389	-0,0311	-0,0283	-0,013	-0,0144	-0,0163	-0,0117	-0,0087	-0,0092	<i>Graham & Barcsch (1969)</i>
0	-0,0331	-0,0281	-0,0283	-0,013	-0,0132	-0,0151	-0,0104	-0,0082	-0,0046	<i>Kumazawa & Anderson (1969)</i>

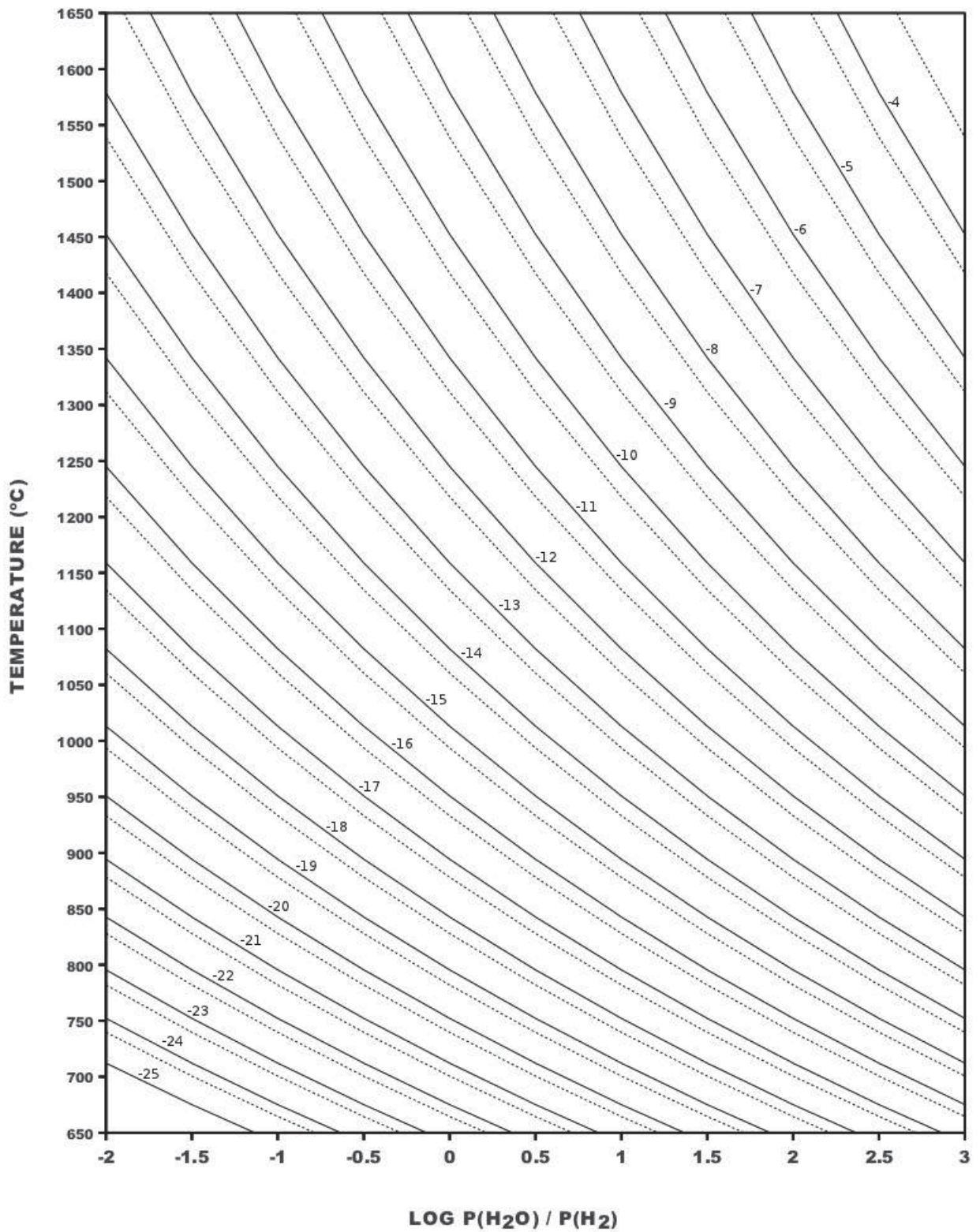
Annexe 1.A : Compilation de paramètres élastiques C_{ij} trouvés dans la littérature et de leurs dérivées en température et en pression pour la forstérite.

X_{Fe} (%)	C_{ij}									Référence
	11	22	33	44	55	66	12	13	23	
9	320,2	195,9	233,8	63,5	76,9	78,1	67,9	70,5	78,5	<i>Webb (1989)</i>
10	320,5 (11)	196,5 (10)	233,5 (7)	64,0 (10)	77,0 (6)	78,7 (7)	68,1 (5)	71,6 (10)	76,8 (12)	<i>Abramson & al. (1997)</i>
10	320,9	197,1	234,7	63,6	77,5	78,1	69,6	71,2	75,1	<i>Isaak & al. (1989)</i>
7,7	325,5 (5)	198,8 (5)	236,9 (5)	64,4 (1)	78,3 (1)	78,8 (1)	70,6 (5)	72,5 (6)	75,8 (5)	<i>Isaak & al. (1992)</i>
9,5	320,9 (4)	197,1 (3)	234,7 (5)	63,6 (1)	77,5 (1)	78,1 (1)	69,6 (3)	71,2 (4)	75,1 (3)	
7,2	323,7	197,6	235,1	64,62	78,05	79,04	66,4	71,6	75,6	<i>Kumazawa & Anderson (1969)</i>
	$(dC_{ij}/dP)_T$									
	11	22	33	44	55	66	12	13	23	
9	7,7	5,2	5,7	2,5	1,7	2,2	3,9	4,5	2,9	<i>Webb (1989)</i>
10	6,54	5,38	5,51	1,67	1,81	1,93	3,86	3,57	3,37	<i>Abramson & al. (1997)</i>
10										<i>Isaak & al. (1989)</i>
7,7										<i>Isaak & al. (1992)</i>
9,5										
7,2	7,98	6,37	6,38	2,17	1,64	2,31	4,74	4,48	3,76	<i>Kumazawa & Anderson (1969)</i>

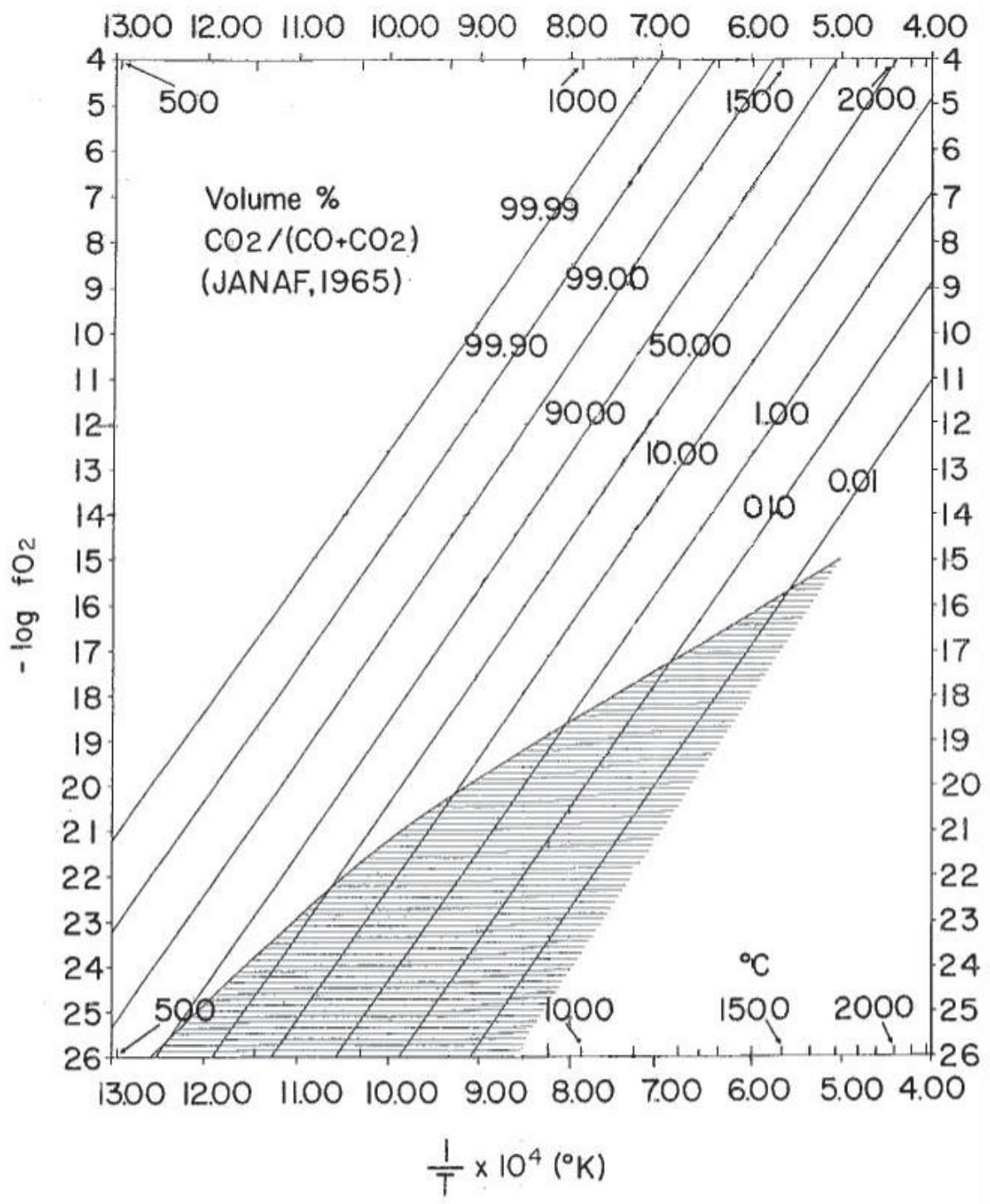
Annexe 1.B : Compilation de paramètres élastiques C_{ij} trouvés dans la littérature et de leurs dérivées en température et en pression pour les olivines de compositions intermédiaires.

XFe (%)	C_{ij}									Référence
	11	22	33	44	55	66	12	13	23	
100	266 (4)	168 (6)	232 (7)	32,3 (5)	46,5 (3)	57 (1)	94 (1)	94 (8)	92 (5)	<i>Isaak & al. (1993)</i>
100	265,85 (38)	160,25 (11)	222,42 (44)	31,55 (21)	46,74 (17)	57,15 (9)	92,4 (14)	80,6 (12)	88,4 (14)	<i>Graham & al. (1988)</i>
100	267,0 (19)	173,6 (11)	239,2 (14)	32,4 (1)	46,7 (1)	57,3 (1)	95,2 (15)	98,7 (16)	97,9 (10)	<i>Sumino (1979)</i>
100	270 (2)	171 (1)	234,1 (5)	33,4 (2)	48,7 (7)	59,6 (10)	103 (2)	97,2 (8)	93,5 (7)	<i>Speziale & al.(2004)</i>
100	260,3	167,6	233,6	32,9	46	55,1	93,9	92,5	88,5	<i>Wang & al (1989)</i>
	$(dC_{ij}/dP)_T$									
	11	22	33	44	55	66	12	13	23	
100										<i>Isaak & al. (1993)</i>
100	7,37 (55)	5,29 (38)	5,20 (38)	2,49 (18)	1,35 (10)	1,70 (13)	6,08 (19)	5,7 (10)	3,50 (40)	<i>Graham & al. (1988)</i>
100										<i>Sumino (1979)</i>
100	5,66 (25)	5,55 (14)	4,95 (7)	2,90 (11)	1,67 (23)	1,63 (48)	4,78 (30)	4,51 (11)	4,82 (10)	<i>Speziale & al.(2004)</i>
100										<i>Wang & al (1989)</i>

Annexe 1.C : Compilation de paramètres élastiques C_{ij} trouvés dans la littérature et de leurs dérivées en température et en pression pour la fayalite



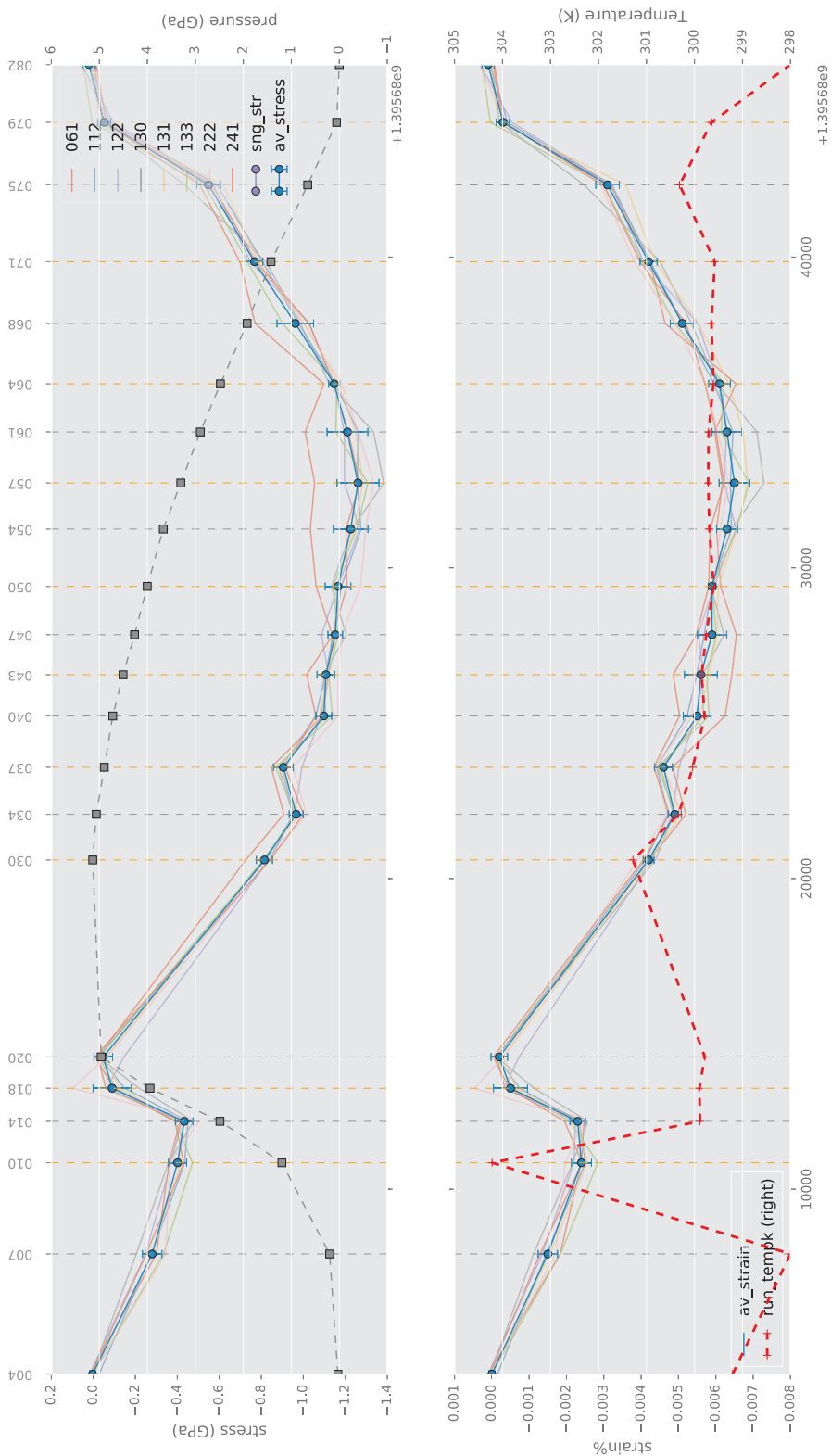
Annexe 2 : Abaque de la fugacité en oxygène en fonction de la température et du rapport $P(H_2O)/P(H_2)$. Les lignes pointillées correspondent à $5 \cdot 10^n$ où n est la valeur de la ligne sous-jacente.



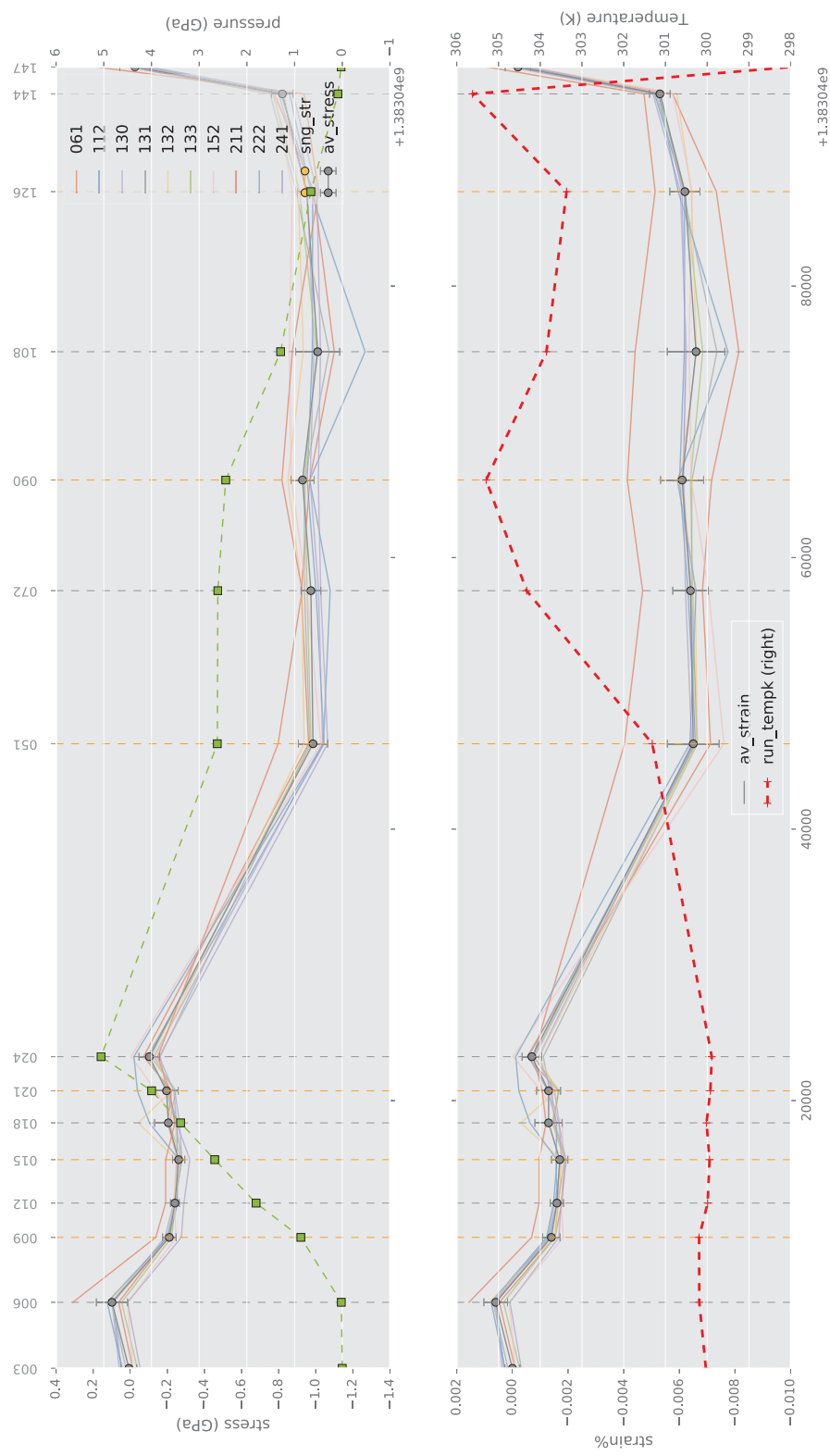
Annexe 3 : Abaque de la fugacité en oxygène en fonction de la température et du pourcentage volumique de CO / (CO+CO₂).

Expérience	Appareil	P°max (GPa)	T°max (°C)	Calibrant P°	Samples	Pastille(s)	Poudre	Notes
Fay_59	NSLS T-Cup	-	-	BN+NaCl	Fa100	AM066	AFa100aR2	DRX Arrêt lors de la montée en pression : contact entre enclumes
					Fa60	AM215	DFa60aR2	
Fay_60	NSLS DIA	-	-	BN+NaCl	Fa 80 fritté	AM214	BFa80aR2	DRX Problèmes lors de la montée en température
					Fa80 poudre	-	BFa80aR2	
ID06-Fa60-01	ESRF		1000	Au+NaCl	Fa60	AM215	DFa60aR2	DRX Perte de puissance et de l'échantillon après deux séries de mesures
ID06-Fa100-02	ESRF		1000	Au+NaCl	Fa100	AM311	CFa100aR2	DRX Perte de puissance et de l'échantillon après deux séries de mesures
OLI_46	NSLS DIA		1000	Au+NaCl	Fa40	AM309	EFa40aR2	DRX
					Fa80	AM214	BFa80aR2	
OLI_53	NSLS DIA	~5	800	Au+NaCl	Fa60	AM215	DFa60aR2	DRX Pas de données pour détecteurs 3,4,5
OLI_54	NSLS DIA	-	800	Au+NaCl	Fa80	AM214	BFa80aR2	DRX Perte des échantillons après une série de mesures
					Fa100	AM311	CFa100aR2	
OLI_55	NSLS DIA	~5,5	800	Au+NaCl	Fa80	AM214	BFa80aR2	DRX
					Fa100	AM313	CFa100aR2	
OLI_58	NSLS DIA	~4,5	30	Magic powder	Fa40	AM309	EFa40aR2	DRX Pas de données haute température : soucis d'intensité du four
					Fa80	AM214	DFa60aR2	
Fay_63	NSLS DIA	7	1000	BN+NaCl	Fa80	AN400	BFa80bR2	DRX + Ultrasons
Fay_64	NSLS DIA	~6,2	600	BN+NaCl	Fa100	AM313	CFa100aR2	DRX + Ultrasons Perte des thermocouples à 7,5 tonnes et 200°C Pas de données pour détecteur 2

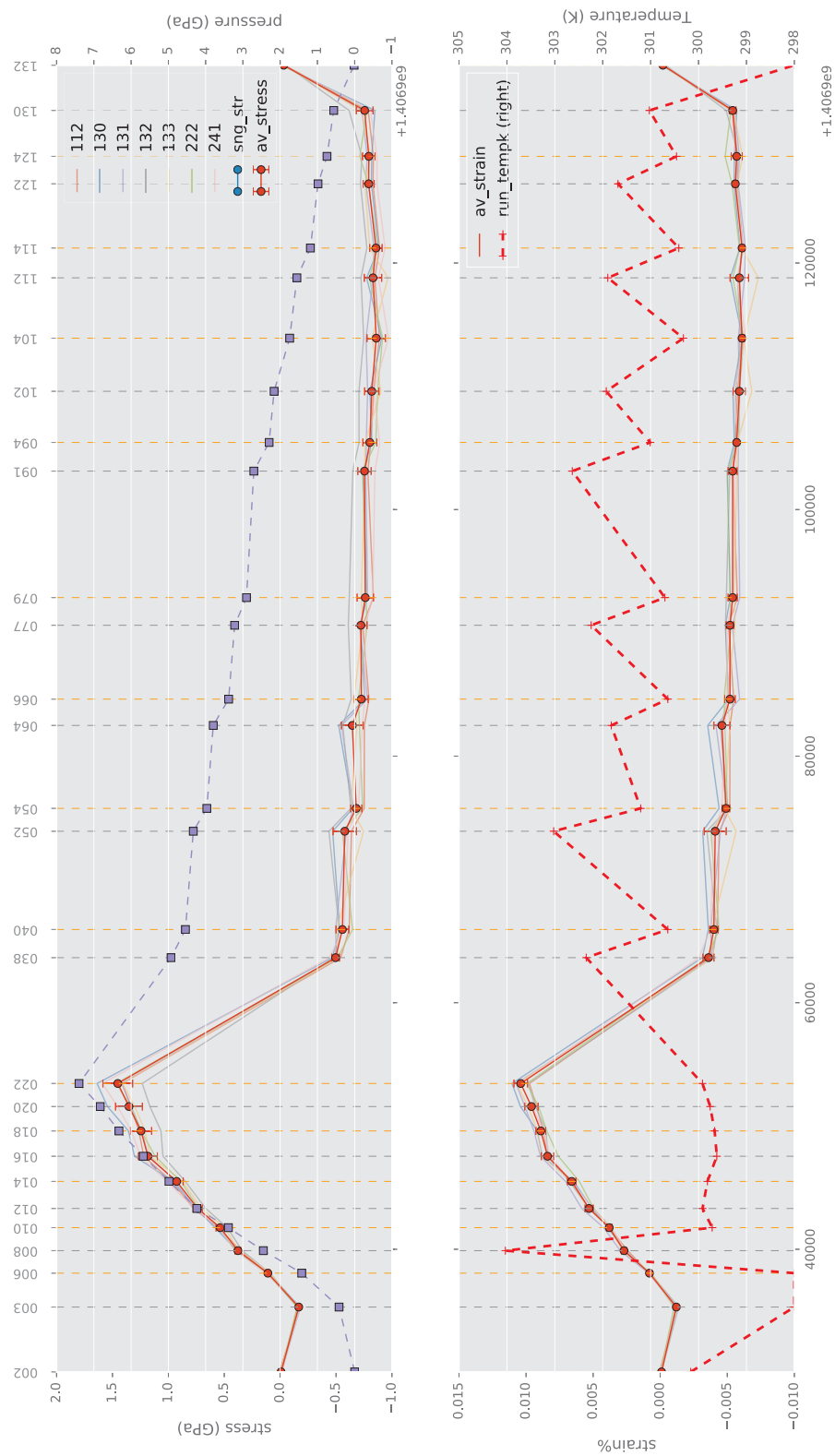
Annexe 4 : Récapitulatif de l'ensemble des expériences effectuées au cours de la thèse



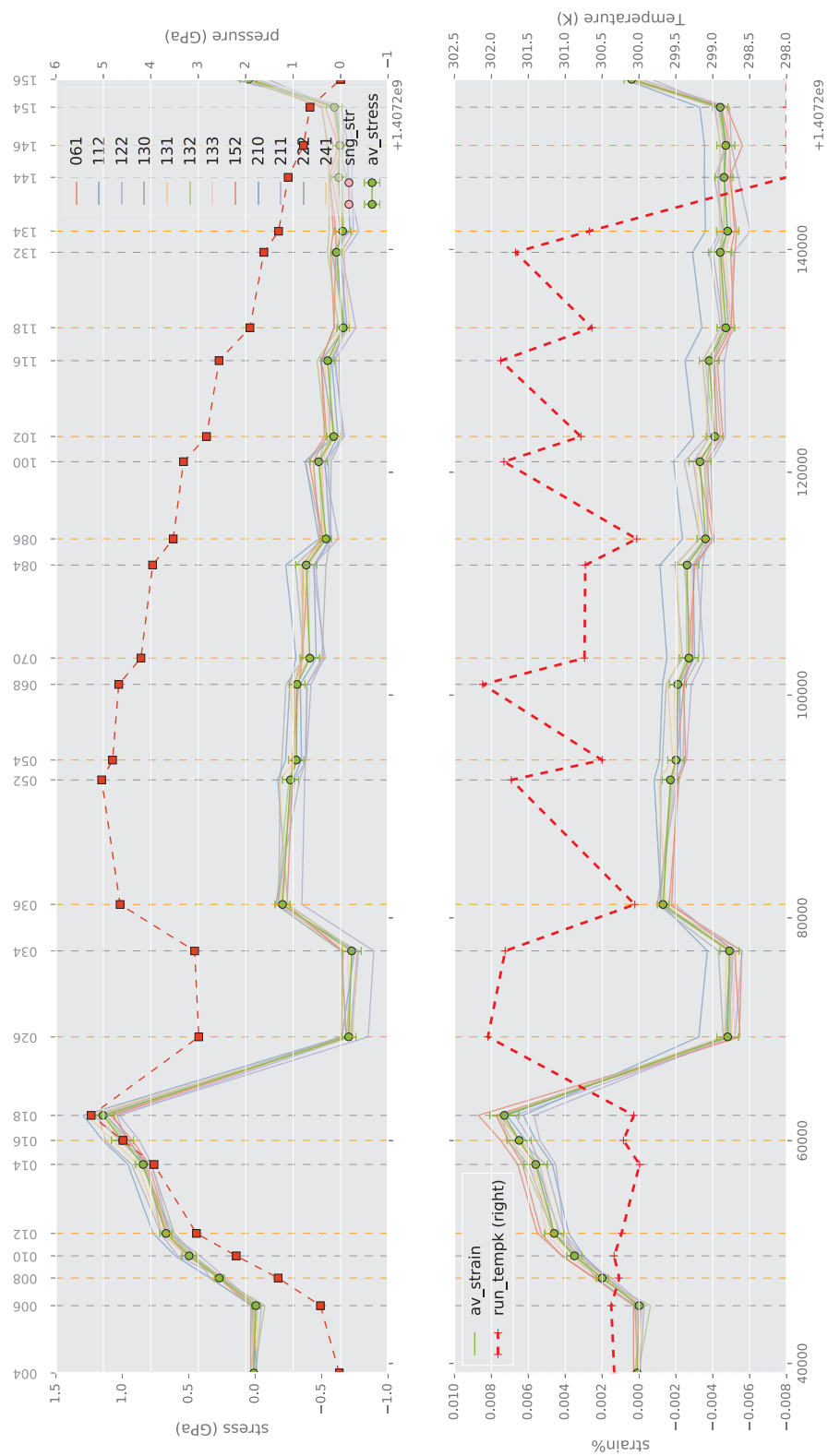
Annexe 5.A: Contrainte déviatorique et déformation pour l'expérience Oli_58 (Fa₄₄) en fonction du temps pour chaque détecteur. Les courbes de pression (carrés gris) et de température (pointillés rouges) sont également représentées.



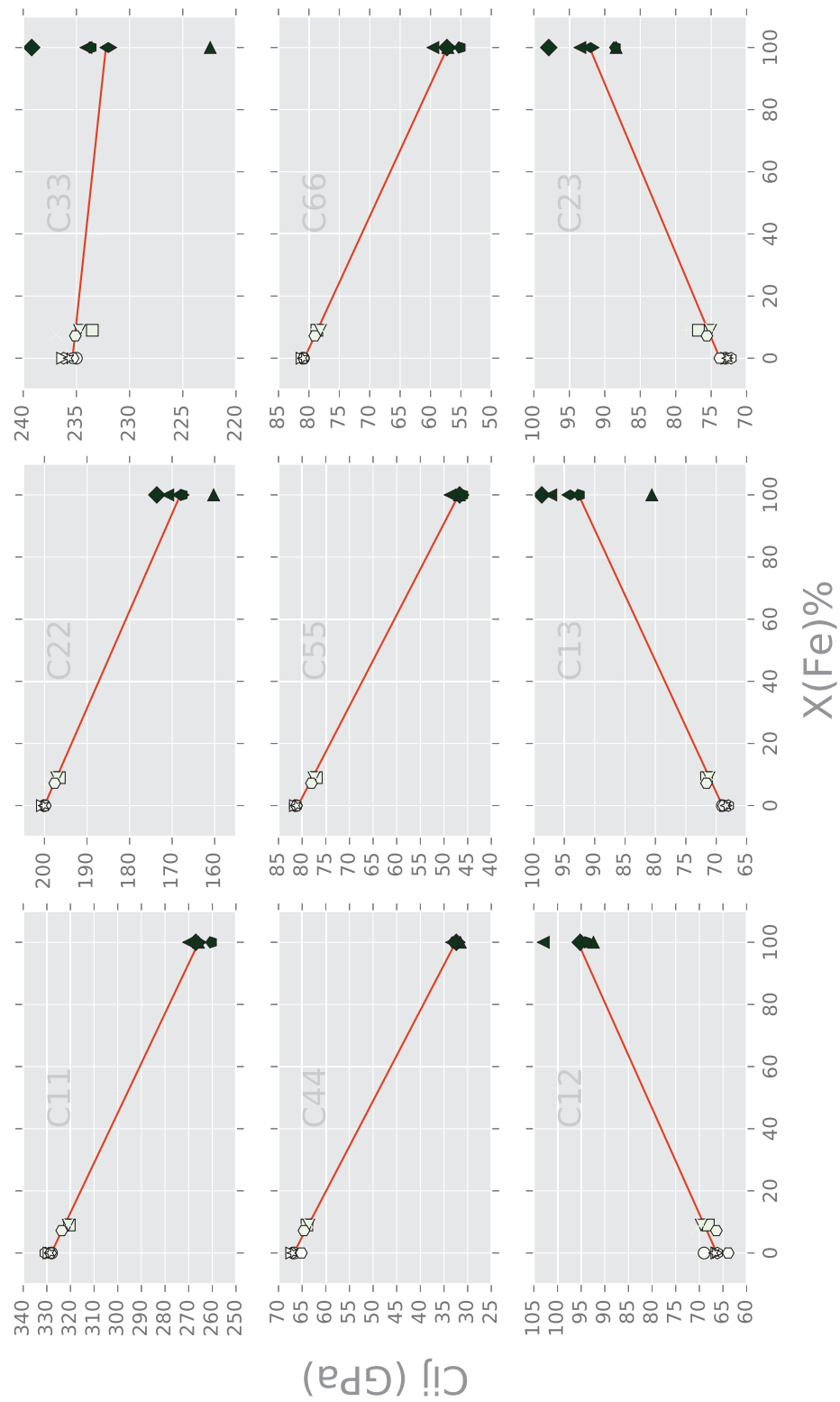
Annexe 5.B: Contrainte déviatorique et déformation pour l'expérience Oli_53 (Fa_{63}) en fonction du temps pour chaque détecteur. Les courbes de pression (carrés gris) et de température (pointillés rouges) sont également représentées.



Annexe 5.C: Contrainte déviatorique et déformation pour l'expérience Fay_63 (Fa_{81}) en fonction du temps pour chaque détecteur. Les courbes de pression (carrés gris) et de température (pointillés rouges) sont également représentées.



Annexe 5.D: Contrainte déviatorique et déformation pour l'expérience Fay_64 (Fa_{100}) en fonction du temps pour chaque détecteur. Les courbes de pression (carrés gris) et de température (pointillés rouges) sont également représentées.



Annexe 6: Corrélation des données de chaque membre du tenseur de rigidité de l'olivine (C_{ij}) en fonction de la teneur en fer de l'olivine (X_{Fe}). Les régressions linéaires servent à estimer les C_{ij} nécessaires au calcul de la contrainte déviatorique pour les compositions intermédiaires.

Annexe 7: Ensemble des paramètres élastiques utilisés pour estimer la contrainte déviatorique (pour les données d'olivines) et pour calculer la pression (pour les données de NaCl).

```

## Mineral = Faya38 Nestola
## Symmetry = orthorhombic
## Cell_Parameters (Nestola et al., 2011)
4.7838 10.3090 6.0278 90.0 90.0 90.0
## Cij (Abramson & al, 1997 -> San Carlos + traces)
320.50 68.100 71.600 0.0000 0.0000 0.0000
68.100 196.50 78.700 0.0000 0.0000 0.0000
71.600 78.700 233.50 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 64.000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 77.000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 78.700
## dC_dT (Isaak & al, 1992 -> San Carlos)
-4.0200 -1.1400 -0.9600 0.00000 0.00000 0.00000
-1.1400 -3.1000 -0.7200 0.00000 0.00000 0.00000
-0.9600 -0.7200 -3.5300 0.00000 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 -1.2600 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -1.3000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -1.5600
## dC_dP (Abramson & al, 1997 -> San Carlos + traces)
6.5400 3.8600 3.5700 0.0000 0.0000 0.0000
3.8600 5.3800 3.3700 0.0000 0.0000 0.0000
3.5700 3.3700 5.5100 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 1.6700 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 1.8100 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 1.9300
## Thermal_expansion (ref. Bouhifd et al., 1996) Forsterite
2.832e-5 0
0.758e-8 1
## Bulk_modulus (Nestola et al., 2011)
K 126.8
dKdP 5.2
dKdT -0.03

## Mineral = Fayalite Speziale
## Symmetry = orthorhombic
## Cell_Parameters (Speziale & al, 2004))
4.845 10.491 6.063 90.0 90.0 90.0
## Cij (Speziale & al, 2004)
270.0 103.0 97.20 0.000 0.000 0.000
103.0 171.1 93.50 0.000 0.000 0.000

```

```

97.20  93.50  234.1  0.000  0.000  0.000
0.000  0.000  0.000  33.40  0.000  0.000
0.000  0.000  0.000  0.000  48.70  0.000
0.000  0.000  0.000  0.000  0.000  59.60
## dC_dT (Isaak et al., 1989)
-0.0364  -0.0109  -0.0094  -0.0000  -0.0000  -0.0000
-0.0109  -0.0276  -0.0063  -0.0000  -0.0000  -0.0000
-0.0094  -0.0063  -0.0289  -0.0000  -0.0000  -0.0000
-0.0000  -0.0000  -0.0000  -0.0138  -0.0000  -0.0000
-0.0000  -0.0000  -0.0000  -0.0000  -0.0147  -0.0000
-0.0000  -0.0000  -0.0000  -0.0000  -0.0000  -0.0165
## dC_dP (Speziale & al, 2004)
5.660  4.780  4.510  0.000  0.000  0.000
4.780  5.550  4.820  0.000  0.000  0.000
4.510  4.820  4.950  0.000  0.000  0.000
0.000  0.000  0.000  2.900  0.000  0.000
0.000  0.000  0.000  0.000  1.670  0.000
0.000  0.000  0.000  0.000  0.000  1.630
## Thermal_expansion (Suzuki & al, 1981) expression
2.610e-5  0
1.153e-8  1
## Bulk_modulus (Speziale & al, 2004)
K  136.26
dKdP  4.88
dKdT  -0.03
##Shear modulus (Speziale & al, 2004)
G  51.22
dGdP  1.79
dGdT  0

## Mineral = Fa_80
## Symmetry = orthorhombic
## Cell_Parameters (Speziale & al, 2004))
4.8080  10.4247  6.0752  90.0  90.0  90.0
## Cij (TEST_PARAM)
278.300  89.9000  88.3000  0.00000  0.00000  0.00000
89.9000  174.600  88.5000  0.00000  0.00000  0.00000
88.3000  88.5000  232.600  0.00000  0.00000  0.00000
0.00000  0.00000  0.00000  39.2000  0.00000  0.00000
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  53.4000  0.00000
0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  61.8000
## Thermal_expansion (Suzuki & al, 1981) expression
1e-5  0

```

```

1e-8 1
## Bulk_modulus (Speziale & al, 2004)
K 133.89
dKdP 5.09
dKdT 0
##Shear modulus (Speziale & al, 2004)
G 56,43
dGdP 1.61
dGdT 0

## Mineral = Fa_60
## Symmetry = orthorhombic
## Cell_Parameters (Speziale & al, 2004))
4.7992 10.3801 6.0585 90.0 90.0 90.0
## Cij (TEST_PARAM)
290.700 84.2000 83.6000 0.00000 0.00000 0.00000
84.2000 180.800 84.6000 0.00000 0.00000 0.00000
83.6000 84.6000 233.000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 46.1000 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 60.2000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 66.5000
## Thermal_expansion (Suzuki & al, 1981) expression
1e-5 0
1e-8 1
## Bulk_modulus (Speziale & al, 2004)
K 132.07
dKdP 4.98
dKdT 0
##Shear modulus (Speziale & al, 2004)
G 62.52
dGdP 1.57
dGdT 0

## Mineral = Fa_40
## Symmetry = orthorhombic
## Cell_Parameters (Speziale & al, 2004))
4.7917 10.2903 6.0383 90.0 90.0 90.0
## Cij (TEST_PARAM)
303.100 78.5000 78.8000 0.00000 0.00000 0.00000
78.5000 187.000 80.7000 0.00000 0.00000 0.00000
78.8000 80.7000 233.400 0.00000 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 53.0000 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 67.1000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 71.2000

```

```
## Thermal_expansion (Suzuki & al, 1981) expression
1e-5 0
1e-8 1
## Bulk_modulus (Speziale & al, 2004)
K 130.24
dKdP 4.86
dKdT 0
##Shear modulus (Speziale & al, 2004)
G 68.61
dGdP 1.53
dGdT 0
```

```

## Mineral = NaCl Brown
## Symmetry = cubic
## Cell_Parameters (Brown 1999)
5.634 5.634 5.634 90.0 90.0 90.0
## Cij (Spetzler & al, 1972)
49.56 13.03 13.03 0.000 0.000 0.000
13.03 49.56 13.03 0.000 0.000 0.000
13.03 13.03 49.56 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 12.80 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 12.80 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 12.80
## dC_dT (Spetzler & al, 1972)
-0.0381 0.00236 0.00236 0.00000 0.00000 0.00000
0.00236 -0.0381 0.00236 0.00000 0.00000 0.00000
0.00236 0.00236 -0.0381 0.00000 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 -0.00313 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -0.00313 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -0.00313
## dC_dP (Spetzler & al, 1972)
1.16500 0.20590 0.20590 0.00000 0.00000 0.00000
0.20590 1.16500 0.20590 0.00000 0.00000 0.00000
0.20590 0.20590 1.16500 0.00000 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.36920 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.36920 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.36920
## Thermal_expansion (Spetzler & al, 1972)
117.52e-6 0
9.141e-8 1
## Bulk_modulus (Brown 1999 - Birch Murnaghan EoS)
K 25.87
dKdP 4.54
dKdT 0.00
## Shear modulus (Bass, 1995, AGU)
G 14.7
dGdP 1.80e-3
dGdT -9.5e-3

```

```

## Mineral = NaCl Decker
## Symmetry = cubic
## Cell_Parameters (Decker 1999)
5.640 5.640 5.640 90.0 90.0 90.0
## Cij (Spetzler & al, 1972)
49.56 13.03 13.03 0.000 0.000 0.000
13.03 49.56 13.03 0.000 0.000 0.000

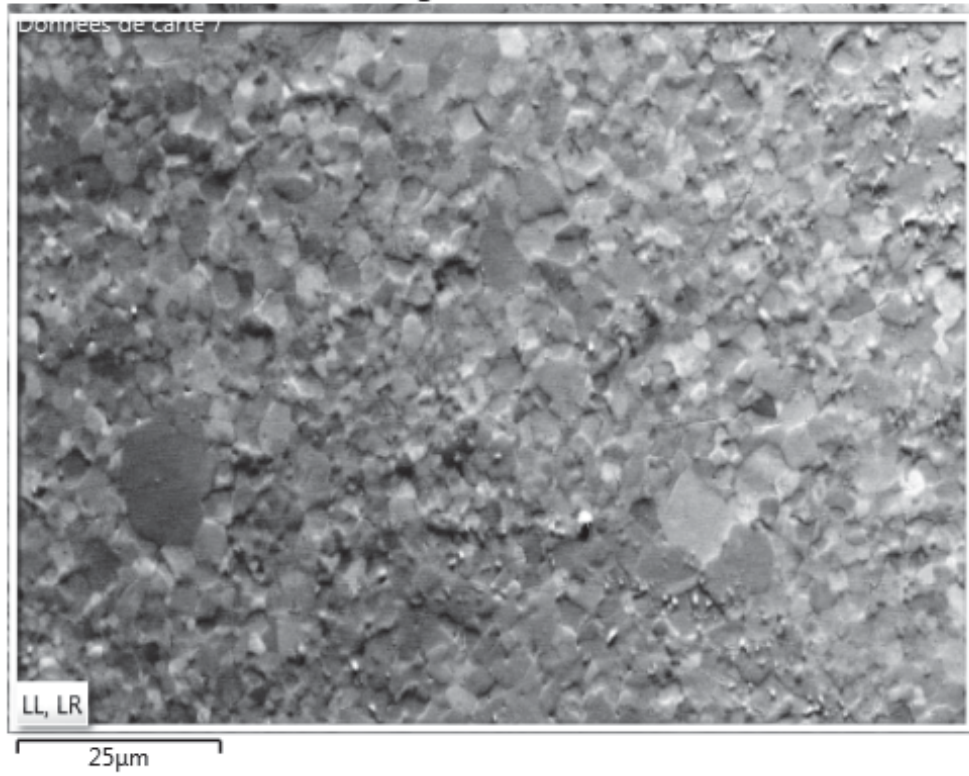
```

```

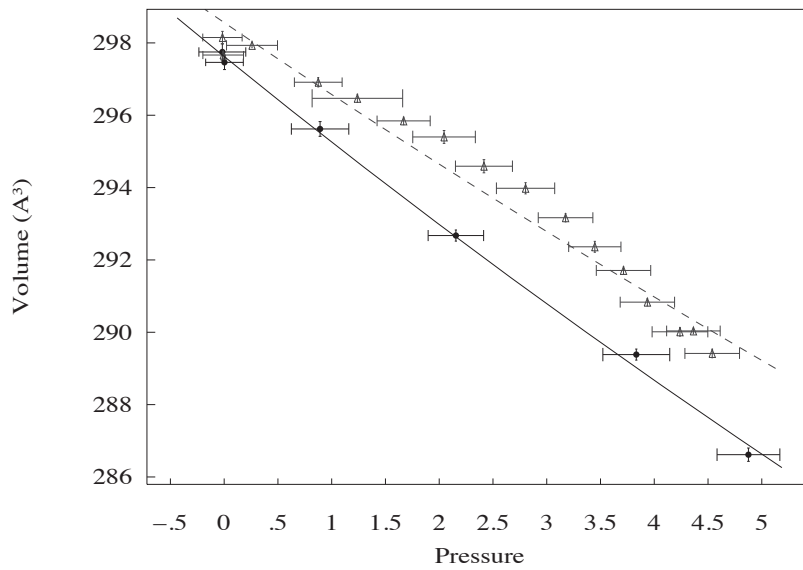
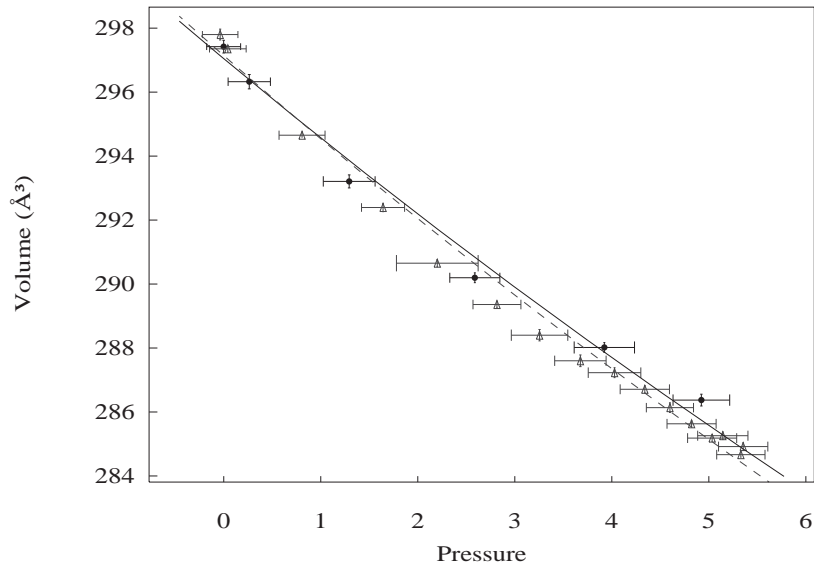
13.03 13.03 49.56 0.000 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 12.80 0.000 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 12.80 0.000
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 12.80
## dC_dT (Spetzler & al, 1972)
-0.0381 0.00236 0.00236 0.00000 0.00000 0.00000
0.00236 -0.0381 0.00236 0.00000 0.00000 0.00000
0.00236 0.00236 -0.0381 0.00000 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 -0.00313 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -0.00313 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 -0.00313
## dC_dP (Spetzler & al, 1972)
1.16500 0.20590 0.20590 0.00000 0.00000 0.00000
0.20590 1.16500 0.20590 0.00000 0.00000 0.00000
0.20590 0.20590 1.16500 0.00000 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.36920 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.36920 0.00000
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.36920
## Thermal_expansion (Spetzler & al, 1972)
117.52e-6 0
9.141e-8 1
## Bulk_modulus (Decker 1981 - Birch Murnaghan EoS)
K 24.2
dKdP 4.71
dKdT 0.00
##Shear modulus (Bass, 1995, AGU)
G 14.7
dGdP 1.80e-3
dGdT -9.5e-3

```

Image mixte FSD 7



Annexe 8 : Exemple d'images mixtes FSD de l'EBSF pour Fay_64



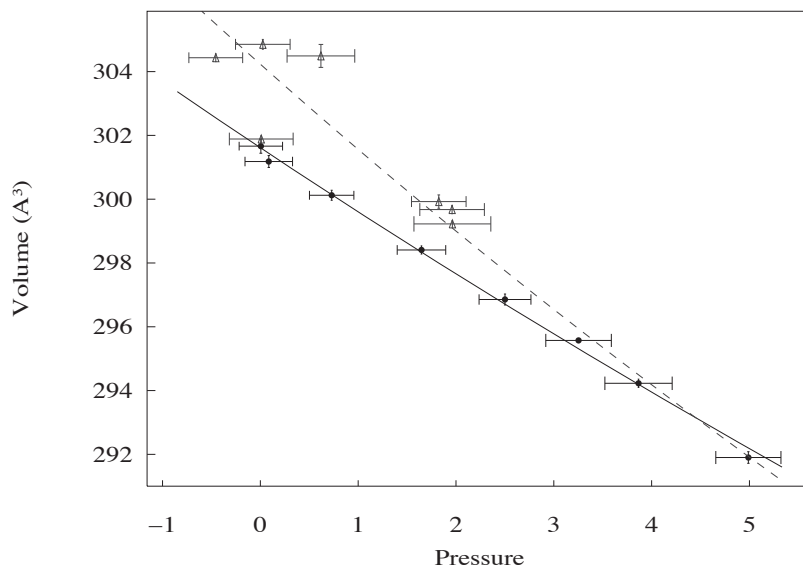
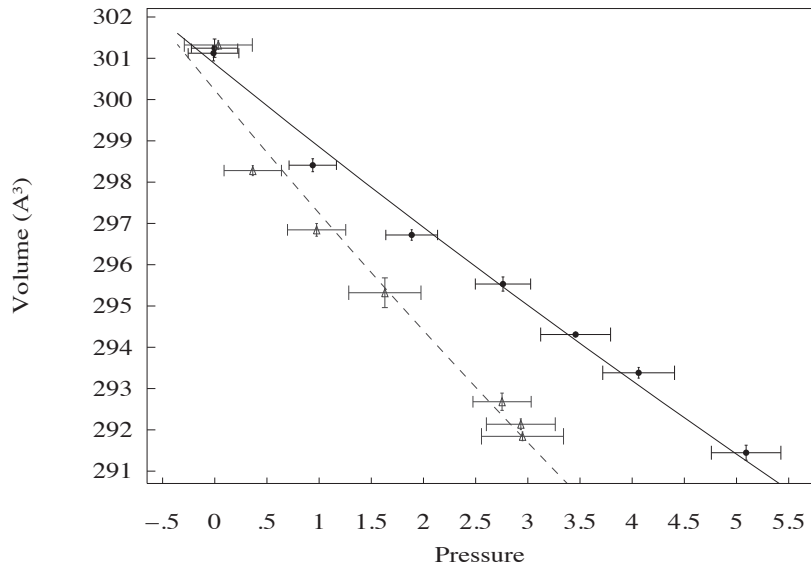
Det 5 (montée) : $V_0 = 297,05 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 117,4 \text{ GPa}$

Det 5 (descente) : $V_0 = 297,14 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 111,7 \text{ GPa}$

Det 9 (montée) : $V_0 = 297,63 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 123,2 \text{ GPa}$

Det 9 (descente) : $V_0 = 298,56 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 147,6 \text{ GPa}$

Annexe 9.A : Équations d'état de Birch-Murnaghan au deuxième ordre de l'échantillon Fa_{44} calculées pour le détecteur 5 (en haut) et le détecteur 9 (en bas) à partir des données de diffraction des rayons X. Deux équations sont ajustées pour chaque détecteur pour les points avant la première chauffe de l'échantillon (en noir) et pour les points après la première chauffe (en gris). Les pressions sont recalculées à l'aide de la valeur de la contrainte déviatorique pour estimer la pression réelle vue par le détecteur : P (det5 ou det 10) = $\sigma_1 = P$ (hydrostatique) - $(1/3) \sigma$ (échantillon) ; P (det9) = $\sigma_3 = P$ (hydrostatique) + $(2/3) \sigma$ (échantillon).



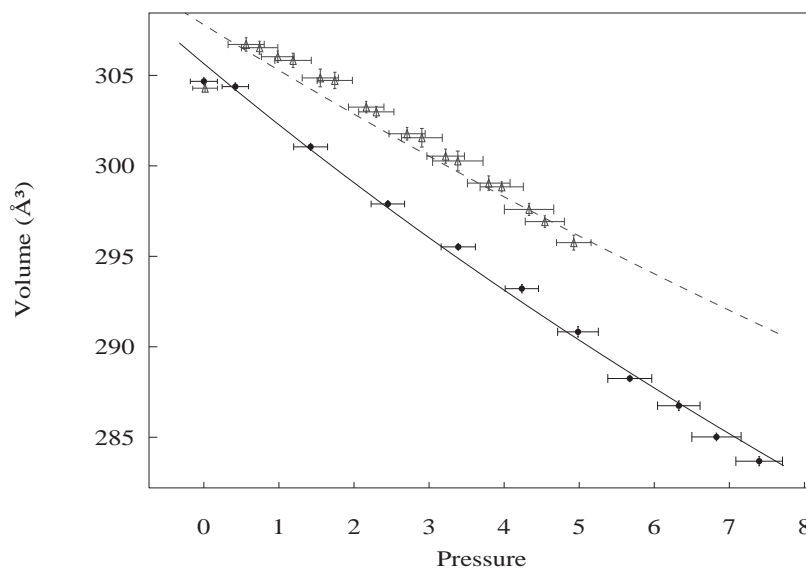
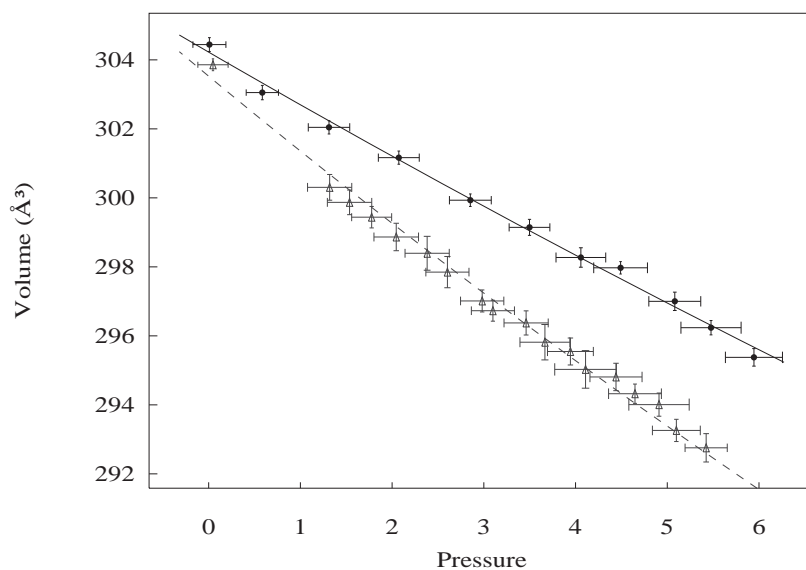
Det 10 (montée) : $V_0 = 300,87 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 146,9 \text{ GPa}$

Det 10 (descente) : $V_0 = 300,22 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 98,2 \text{ GPa}$

Det 9 (montée) : $V_0 = 301,61 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 147,7 \text{ GPa}$

Det 9 (descente) : $V_0 = 304,23 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 111,3 \text{ GPa}$

Annexe 9.B: Même légende qu'en annexe 8.A mais pour l'échantillon Fa_{63} .



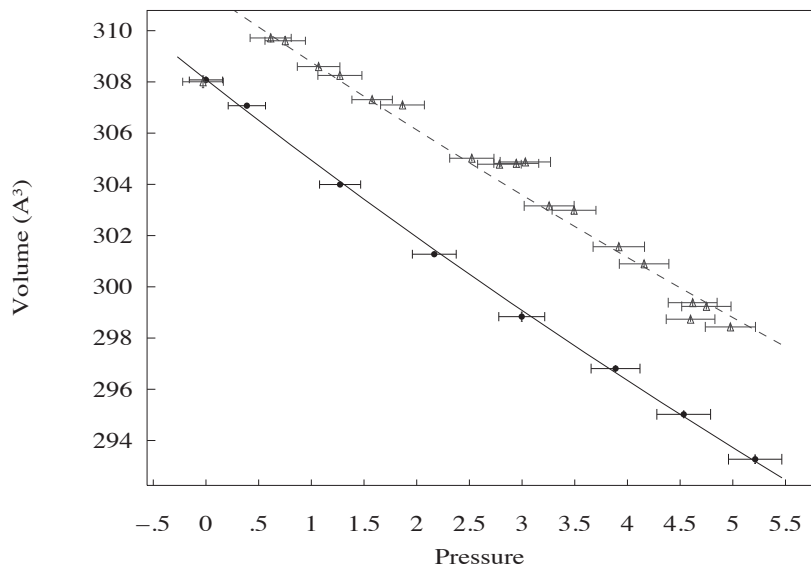
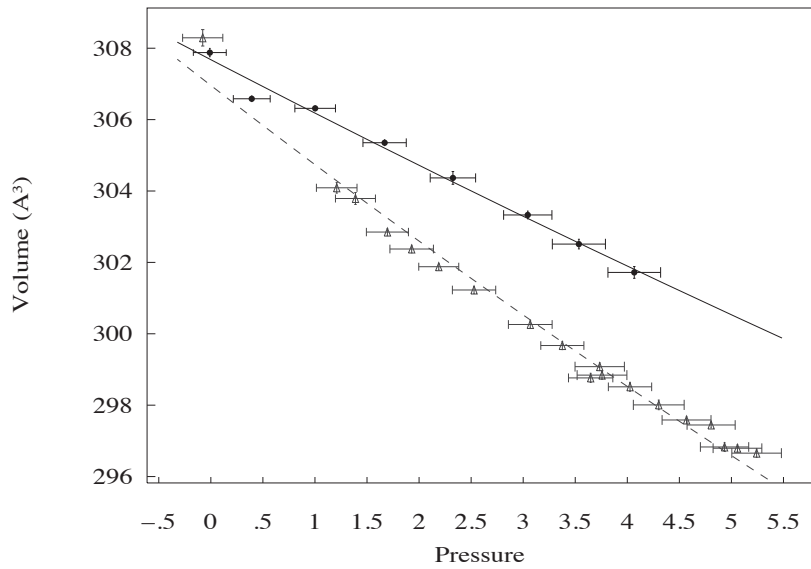
Det 5 (montée) : $V_0 = 304,22 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 196,9 \text{ GPa}$

Det 5 (descente) : $V_0 = 303,53 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 137,4 \text{ GPa}$

Det 9 (montée) : $V_0 = 305,65 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 88,0 \text{ GPa}$

Det 9 (descente) : $V_0 = 307,80 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 119,7 \text{ GPa}$

Annexe 9.C: Même légende qu'en annexe 8.A mais pour l'échantillon Fa_{81} .



Det 5 (montée) : $V_0 = 307,68 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 203,0 \text{ GPa}$

Det 5 (descente) : $V_0 = 306,96 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 135,8 \text{ GPa}$

Det 9 (montée) : $V_0 = 308,09 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 95,2 \text{ GPa}$

Det 9 (descente) : $V_0 = 311,54 \text{ \AA}^3$; $K_0 = 110,2 \text{ GPa}$

Annexe 9.D : Même légende qu'en annexe 8.A mais pour l'échantillon Fa_{100} .

Bibliographie

- Adams, L.H., 1931. The compressibility of fayalite, and the velocity of elastic waves in peridotite with different iron-magnesium ratio. *Beitr.Z. Geophysics* 31, 315–321.
- Akimoto, S., 1972. The system MgO-FeO-SiO₂, at High Pressures and Temperatures - Phase Equilibria and Elastic Properties. *Tectonophysics* 13, 161–187.
- Akimoto, S., Komada, E., Kushiro, I., 1967. Effect of pressure on the melting of olivine and spinel polymorph of Fe₂SiO₄. *J. Geophys. Res.* 72, 679–686.
doi:10.1029/JZ072i002p00679
- Anderson, D.L., 1967. A seismic equation of state. *Geophys. J. R. astr. Soc.* 13, 9–30.
- Anderson, O.L., 1995. Equations of state of solids for geophysics and ceramic science, Oxford Monographs on Geology and Geophysics. doi:10.1016/0016-7037(95)90195-7
- Andraut, D., Bouhifd, M.A., Itie, J.P., Richet, P., 1995. Compression and Amorphization of (Mg,Fe)₂SiO₄ Olivines: An X-ray Diffraction Study up to 10 GPa. *Phys. Chem. Miner.* 22, 99–107.
- Angel, R.J., 2000. Equations of State, in: Hazen, R.M., Downs, R.T. (Eds.), *High-Temperature and High Pressure Crystal Chemistry*. Mineralogical Society of America Geochemical Society, pp. 35 – 60. doi:10.2138/rmg.2000.41.2
- Angel, R.J., Gonzalez-Platas, J., Alvaro, M., 2014. EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations. *Zeitschrift fur Krist.* 229, 405–419. doi:10.1515/zkri-2013-1711
- Angel, R.J., Jackson, J.M., Reichmann, H.J., Speziale, S., 2009. Elasticity measurements on minerals: a review. *Eur. J. Mineral.* 21, 525–550. doi:10.1127/0935-1221/2009/0021-1925
- Barin, I., Knacke, O., 1973. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer-Verlag, New York.
- Bertka, C.M., Fei, Y., 1997. Mineralogy of the Martian interior up to core-mantle boundary pressures. *J. Geophys. Res.* 102, 5251–5264. doi:10.1029/96JB03270
- Birch, F., 1986. Equation of State and Thermodynamic Parameters of NaCl to 300 kbar in the High-Temperature Domain. *J. Geophys. Res.* 91, 4949–4954.
- Birch, F., 1978. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300. *J. Geophys. Res.* 83, 1257–1268.
doi:10.1029/JB083iB03p01257
- Birch, F., 1947. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.* 71, 809–824.
doi:10.1103/PhysRev.71.809
- Boffa Ballaran, T., 2010. Equations of State and Their Applications in Geosciences, in: Boldyreva, E., Przemyslaw, D. (Eds.), *High-Pressure Crystallography*. pp. 135–145.
doi:10.1007/978-90-481-9258-8_12
- Bridgman, P.W., 1948. Rough compressions of 177 substances to 40,000 Kg/cm². *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 76, 71–87.

- Bridgman, P.W., 1914. The Technique of High Pressure Experimenting. *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* 49, 627–643.
- Brodholt, J., Patel, A., Refson, K., 1996. An ab initio study of the compressional behavior of forsterite. *Am. Mineral.* 81, 257–260.
- Brown, G.E.J., 1982. Olivines and Silicate Spinels, in: Ribbe, P.H. (Ed.), *Orthosilicates*. Mineralogical Society of America, pp. 275–382.
- Brown, J.M., 1999. The NaCl pressure standard. *J. Appl. Phys.* 86, 5801. doi:10.1063/1.371596
- Chung, D.H., 1971. Elasticity and Equations of State of Olivines in the Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 System. *Geophys. J. R. Astron. Soc.* 25, 511–538.
- Cowley, E.R., Gong, Z., Horton, G.K., 1990. Theoretical study of the elastic and thermodynamic properties of sodium chloride under pressure. *Phys. Rev. B* 41, 2150–2157. doi:10.1103/PhysRevB.41.2150
- Cressey, D., 2014. Rock's power to mop up carbon revisited. *Nature* 505, 464. doi:10.1038/505464a
- Davies, A.M., Richter, F.M., 2003. Condensation and Evaporation of Solar System Materials, in: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry, Vol 1: Meteorites, Comets, and Planets*. Elsevier, pp. 1–31.
- Davies, G.F., Dziewonski, A.M., 1975. Homogeneity and constitution of the earth's lower mantle and outer core. *Phys. Earth Planet. Inter.* 10, 336–343. doi:10.1016/0031-9201(75)90060-6
- Decker, D.L., 1971. High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl. *J. Appl. Phys.* 42, 3239–3244. doi:10.1063/1.1660714
- Downs, R.T., Duffy, T.S., Finger, L.W., 1996. The equation of state of forsterite to 17.2 GPa and effects of pressure media. *Am. Mineral.* 81, 51–55.
- Drake, M.J., 2001. The eucrite/Vesta story. *Meteorit. Planet. Sci.* 36, 501–513. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Duffy, T., Shen, G., Heinz, D., Shu, J., Ma, Y., Mao, H.-K., Hemley, R., Singh, A., 1999. Lattice strains in gold and rhenium under nonhydrostatic compression to 37 GPa. *Phys. Rev. B* 60, 15063–15073. doi:10.1103/PhysRevB.60.15063
- Duffy, T.S., Zha, C., Downs, R.T., Mao, H., Hemley, R.J., 1995. Elasticity of forsterite to 16 GPa and the composition of the upper mantle. *Nature*. doi:10.1038/378170a0
- Dziewonski, A.M., Anderson, D.L., 1981. Preliminary reference Earth model. *Phys. Earth Planet. Inter.* 25, 297–356. doi:10.1016/0031-9201(81)90046-7
- Fegley Jr., B., Treiman, A.H., Sharpston, V.L., 2015. Venus Surface Mineralogy: Observational and Theoretical Constraints. *Proc. Lunar Planet. Sci.* 22, 3–19. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Fei, Y., 1995. Thermal expansion, in: Ahrens, T.J. (Ed.), *Handbook of Physical Constants*. American Geophysical Union, Washington, D. C., pp. 29–44.
- Fei, Y., Bertka, C.M., 1999. Phase transitions in Earth's mantle and mantle mineralogy, in: Fei, Y., Bertka, C.M., Mysen, B.O. (Eds.), *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation*. Special Publication n°6, Geochemical Society, pp. 189–207.
- Filiberto, J., 2014. Magmatic diversity on Venus: Constraints from terrestrial analog crystallization experiments. *Icarus* 231, 131–136. doi:10.1016/j.icarus.2013.12.003
- Fisher, G.W., Medaris Jr., L.G., 1969. Cell Dimensions and X-Ray Determinative Curve for Synthetic Mg-Fe Olivines. *Am. Mineral.* 54, 741–753.
- Fukizawa, A., Kinoshita, H., 1982. Shear wave velocity jump at the olivine-spinel transformation in Fe_2SiO_4 by ultrasonic measurements in situ. *J. Phys. Earth* 245–253.
- Gatta, G.D., Kantor, I., Boffa Ballaran, T., Dubrovinsky, L., McCammon, C., 2007. Effect of

- non-hydrostatic conditions on the elastic behaviour of magnetite: An in situ single-crystal X-ray diffraction study. *Phys. Chem. Miner.* 34, 627–635. doi:10.1007/s00269-007-0177-3
- Graham Jr., E.K., Barsch, G.R., 1969. Elastic constants of single-crystal forsterite as a function of temperature and pressure. *J. Geophys. Res.* 74, 5949–5960. doi:10.1029/SP026p0271
- Graham, E., Schwab, J.A., Sopkin, S.M., Takei, H., 1988. The pressure and temperature dependence of the elastic properties of single-crystal Fe₂SiO₄. *Phys. Chem. Miner.* 16, 186–198. doi:10.1029/JB087iB02p01061
- Grasso, S., Sakka, Y., Maizza, G., 2009. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10, 53001. doi:10.1088/1468-6996/10/5/053001
- Green, D.H., Ringwood, a. E., 1963. Mineral assemblages in a model mantle composition. *J. Geophys. Res.* 68, 937. doi:10.1029/JZ068i003p00937
- Hall, H.T., 1960. Ultra-high-pressure, high-temperature apparatus: The “belt.” *Rev. Sci. Instrum.* 31, 125–131. doi:10.1063/1.1716907
- Hamilton, V.E., Christensen, P.R., 2005. Evidence for extensive, olivine-rich bedrock on Mars. *Geology* 33, 433–436. doi:10.1130/G21258.1
- Hazen, R.M., 1976. Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite. *Am. Mineral.* 61, 1280–1293.
- Hazen, R.M., Yang, H.X., Prewitt, C.T., 2000. High-pressure crystal chemistry of Fe³⁺-wadsleyite, β-Fe_{2.33}Si_{0.67}O₄. *Am. Mineral.* 85, 778–783.
- Hearmon, R.F.S., 1979. The elastic constants of crystals and other anisotropic materials, in: Hellwege, K.H., Hellwege, A.M. (Eds.), *Landolt-Börnstein Tables*. Berlin, pp. 1–244.
- Heinz, D.L., Jeanloz, R., 1984. The equation of state of the gold calibration standard. *J. Appl. Phys.* 55, 885–893. doi:10.1063/1.333139
- Hofmeister, A.M., 1997. IR spectroscopy of alkali halides at very high pressures: Calculation of equations of state and of the response of bulk moduli to the B1-B2 phase transition. *Phys. Rev. B* 56, 5835–5855. doi:10.1103/PhysRevB.56.5835
- Hsu, L.C., 1967. Melting of fayalite up to 40 kilobars. *J. Geophys. Res.* 72, 4235–4244. doi:10.1029/JZ072i016p04235
- Hunt, S.A., Weidner, D.J., McCormack, R.J., Whitaker, M.L., Bailey, E., Li, L., Vaughan, M.T., Dobson, D.P., 2014. Deformation T-Cup: A new multi-anvil apparatus for controlled strain-rate deformation experiments at pressures above 18 GPa. *Rev. Sci. Instrum.* 85. doi:10.1063/1.4891338
- Isaak, D.G., Graham, E.K., Bass, J.D., Wang, H., 1993. The elastic properties of single-crystal fayalite as determined by dynamical measurement techniques, in: *Pure and Applied Geophysics*. pp. 393–414. doi:10.1007/BF00998337
- Isaak, G., Anderson, O.L., Goto, T., 1989. Elasticity of single-crystal forsterite measured to 1700K. *J. Geophys. Res.* 94, 5895–5906.
- Jeanloz, R., Thompson, A.B., 1983. Phase Transformations and Mantle Discontinuities. *Rev. Geophys. Sp. Phys.* 21, 51–74.
- Kaminsky, F., 2012. Mineralogy of the lower mantle: A review of “super-deep” mineral inclusions in diamond. *Earth-Science Rev.* 110, 127–147. doi:10.1016/j.earscirev.2011.10.005
- Kudoh, Y., Takéuchi, Y., 1985. The crystal structure of forsterite Mg₂SiO₄ under high pressure up to 149 kb. *Zeitschrift für Krist.* 171, 291–302.
- Kumazawa, M., Anderson, O.L., 1969. Elastic moduli, pressure derivatives, and temperature derivatives of single-crystal olivine and single-crystal forsterite. *J. Geophys. Res.* 74, 5961. doi:10.1029/JB074i025p05961

- Kung, J., Li, B., 2014. Lattice Dynamic Behavior of Orthoferrosilite (FeSiO_3) toward Phase Transition under Compression. *J. Phys. Chem. C* 118, 12410–12419.
- Kung, J., Li, B., Weidner, D.J., Zhang, J., Liebermann, R.C., 2002. Elasticity of $(\text{Mg}_{0.83}\text{Fe}_{0.17})\text{O}$ ferropericlasite at high pressure : ultrasonic measurements in conjunction with X-radiation techniques. *Earth Planet. Sci. Lett.* 203, 557–566.
- Kwon, S., 2011. Mineralization for CO_2 sequestration using olivine sorbent in the presence of water vapor.
- Li, B., Liebermann, R.C., 2014. Study of the Earth's interior using measurements of sound velocities in minerals by ultrasonic interferometry. *Phys. Earth Planet. Inter.* 233, 135–153. doi:10.1016/j.pepi.2014.05.006
- Li, B., Liebermann, R.C., 2007. Indoor seismology by probing the Earth's interior by using sound velocity measurements at high pressures and temperatures Sound Velocity Measurements at High Pressure. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 104, 9145–9150.
- Li, B., Woody, K., Kung, J., 2006. Elasticity of MgO to 11 GPa with an independent absolute pressure scale: Implications for pressure calibration. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 111, 1–10. doi:10.1029/2005JB004251
- Li, Y., Zou, Y., Chen, T., Wang, X., Qi, X., Chen, H., Du, J., Li, B., 2015. P-V-T equation of state and high-pressure behavior of CaCO_3 aragonite. *Am. Mineral.* 100, 2323–2329. doi:10.2138/am-2015-5246
- Liebermann, R.C., 2011. Multi-anvil, high pressure apparatus: a half-century of development and progress. *High Press. Res.* 31, 493–532. doi:10.1080/08957959.2011.618698
- Liu, W., Kung, J., Li, B., 2005. Elasticity of San Carlos olivine to 8 GPa and 1073 K. *Geophys. Res. Lett.* 32, 1–4. doi:10.1029/2005GL023453
- Loose, C., Kortus, J., 2013. Systematic study of the influence of different Equations of States on the calculation of elastic properties. *High Press. Res.* 33, 622–632. doi:10.1080/08957959.
- Louisnathan, S.J., Smith, J.V., 1968. Cell dimensions of olivine. *Mineral. Mag.* 36, 1123–1134. doi:10.1180/minmag.1968.036.284.08
- Ma, C., Tschauer, O., Beckett, J.R., Liu, Y., Rossman, G.R., Sinogeikin, S. V., Smith, J.S., Taylor, L.A., 2016. Ahrensite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$, a new shock-metamorphic mineral from the Tissint meteorite: Implications for the Tissint shock event on Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 184, 240–256. doi:10.1016/j.gca.2016.04.042
- Marder, R., Estournès, C., Chevallier, G., Chaim, R., 2014. Plasma in spark plasma sintering of ceramic particle compacts. *Scr. Mater.* 82, 57–60. doi:10.1016/j.scriptamat.2014.03.023
- Mizutani, H., Hamano, Y., Ida, Y., Akimoto, S., 1970. Compressional-Wave Velocities of Fayalite, Fe_2SiO_4 Spinel, and Coesite 75, 2741–2747.
- Munir, Z.A., Anselmi-Tamburini, U., Ohyanagi, M., 2006. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *J. Mater. Sci.* 41, 763–777. doi:10.1007/s10853-006-6555-2
- Murnaghan, F.D., 1937. Finite Deformations of an Elastic Solid. *Am. J. Math.* 59, 235–260. doi:10.2307/2371405
- Nestola, F., Pasqual, D., Smyth, J.R., Novella, D., Secco, L., Manghnani, M.H., Negro, a. D., 2011. New accurate elastic parameters for the forsterite-fayalite solid solution. *Am. Mineral.* 96, 1742–1747. doi:10.2138/am.2011.3829
- Nguyen, A.N., Zinner, E., 2004. Discovery of Ancient Silicate Stardust in a Meteorite. *Science* (80-). 303, 1496–1499. doi:10.1126/science.1094389
- Nitsan, U., 1974. Stability field of olivine with respect to oxidation and reduction. *J. Geophys. Res.* 79, 706. doi:10.1029/JB079i005p00706
- Nye, J.F., 1957. Physical Properties of Crystals: Their Representations by Tensors and

- Matrices. Oxford Science Publications.
- Ollinger, B., 1977. Compression studies of forsterite (Mg_2SiO_4) and enstatite (MgSiO_3), in: Manghnani, M.H., Akimoto, S. (Eds.), *High Pressure Research: Applications in Geophysics*. Academic Press, Tokyo, pp. 325–334.
- Ono, S., Kikegawa, T., Higo, Y., 2013. In situ observation of a phase transition in Fe_2SiO_4 at high pressure and high temperature. *Phys. Chem. Miner.* 40, 811–816. doi:10.1007/s00269-013-0615-3
- Poirier, J., 1991. *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*. Cambridge University Press.
- Poirier, J.P., Tarantola, A., 1998. A logarithmic equation of state. *Phys. Earth Planet. Inter.* 109, 1–8. doi:10.1016/S0031-9201(98)00112-5
- Princivalle, F., Secco, L., 1985. Crystal structure refinement of 13 olivines in the forsterite-fayalite series from volcanic rocks and ultramafic nodules. *TMPM Tschermaks Mineral. und Petrogr. Mitteilungen* 34, 105–115. doi:10.1007/BF01081555
- Proietti, A., 2016. *Rhéologie d'agrégats olivine-orthopyroxènes sous haute pression*. Université Toulouse III Paul Sabatier. doi:<tel-01320921>
- Redfern, S.A.T., Artioli, G., Rinaldi, R., Henderson, C.M.B., Knight, K.S., Wood, B.J., 2000. Octahedral cation ordering in olivine at high temperature. II: an in situ neutron powder diffraction study on synthetic MgFeSiO_4 (Fa50). *Phys. Chem. Miner.* 27, 630–637. doi:10.1007/s002690000109
- Richard, G., Richet, P., 1990. Room-temperature amorphization of Fayalite and high-pressure properties of Fe_2SiO_4 . *Geophys. Res. Lett.* 17, 2093–2096.
- Rigby, G.R., Lovell, G.H.B., Green, A.T., 1945. The reversible thermal expansion and other properties of some calcium ferrous silicates. *Trans. th Britich Ceram. Soc.* 44, 37–52.
- Rinaldi, R., Artioli, G., Wilson, C.C., McIntyre, G., 2000. Octahedral cation ordering in olivine at high temperature. I: in situ neutron single-crystal diffraction studies on natural mantle olivines (Fa12 and Fa10). *Phys. Chem. Miner.* 27, 623–629. doi:10.1007/s002690000109
- Ringwood, A.E., 1962a. Mineralogical constitution of the deep mantle. *J. Geophys. Res.* 67, 4005. doi:10.1029/JZ067i010p04005
- Ringwood, A.E., 1962b. A model for the upper mantle: 2. *J. Geophys. Res.* 67, 4473–4478. doi:10.1029/JZ067i011p04473
- Rosenholtz, J.L., Smith, D.T., 1941. Linear thermal expansion and inversions of quartz, variety rock crystal. *Am. Mineral.* 26, 103–109.
- Singh, A.K., 1993. The lattice strains in a specimen (cubic system) compressed nonhydrostatically in an opposed anvil. *J. Appl. Phys.* 73, 4278–428. doi:10.1063/1.355786
- Singh, A.K., Balasingh, C., 1994. The lattice strains in a specimen (hexagonal system) compressed nonhydrostatically in an opposed anvil high pressure setup. *J. Appl. Phys.* 75, 4956–4962. doi:10.1063/1.355786
- Singh, A.K., Balasingh, C., Mao, H., Hemley, R.J., Shu, J., 1998. Analysis of lattice strains measured under nonhydrostatic pressure. *J. Appl. Phys.* 83, 7567. doi:10.1063/1.367872
- Speziale, S., Duffy, T.S., Angel, R.J., 2004. Single-crystal elasticity of fayalite to 12 GPa. *J. Geophys. Res. B Solid Earth* 109, 1–15. doi:10.1029/2004JB003162
- Stackhouse, S., Stixrude, L., Karki, B.B., 2010. Determination of the high-pressure properties of fayalite from first-principles calculations. *Earth Planet. Sci. Lett.* 289, 449–456. doi:10.1016/j.epsl.2009.11.033
- Strässle, T., Klotz, S., Kunc, K., Pomjakushin, V., White, J.S., 2014. Equation of state of lead from high-pressure neutron diffraction up to 8.9 GPa and its implication for the NaCl pressure scale. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 90, 1–8.

doi:10.1103/PhysRevB.90.014101

- Sumino, Y., 1979. The elastic constants of Mn_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 and Co_2SiO_4 and the elastic properties of olivine group minerals at high temperature. *J. Phys. Earth* 27, 209–238.
- Suzuki, I., Seya, K., Takei, H., Sumino, Y., 1981. Thermal expansion of fayalite, Fe_2SiO_4 . *Phys. Chem. Miner.* 7, 60–63. doi:10.1007/bf00309452
- Syono, Y., Goto, T., 1982. Behavior of single-crystal forsterite under dynamic compression, in: Akimoto, S., Manghnani, M.H. (Eds.), *High Pressure Research in Geophysics*. Center for Academic Publications Japan, Tokyo, pp. 563–577.
- Takahashi, T., 1970. Isothermal compression of fayalite at room temperature, in: *EoS Trans. Am. Géophys. Union*. pp. 51, 827.
- Tarantino, S.C., Carpenter, M. a., Domeneghetti, M.C., 2003. Strain and local heterogeneity in the forsterite-fayalite solid solution. *Phys. Chem. Miner.* 30, 495–502. doi:10.1007/s00269-003-0357-8
- van Boekel, R., Min, M., Leinert, C., Waters, L.B.F.M., Richichi, a, Chesneau, O., Dominik, C., Jaffe, W., Dutrey, a, Graser, U., Henning, T., de Jong, J., Köhler, R., de Koter, a, Lopez, B., Malbet, F., Morel, S., Paresce, F., Perrin, G., Preibisch, T., Przygodda, F., Schöller, M., Wittkowski, M., 2004. The building blocks of planets within the “terrestrial” region of protoplanetary disks. *Nature* 432, 479–482. doi:10.1038/nature03088
- Vinet, P., Ferrante, J., Rose, J.H., Smith, J.R., 1987. Compressibility of solids. *J. Geophys. Res.* 92, 9319–9325. doi:10.1029/JB092iB09p09319
- Wang, X., Chen, T., Qi, X., Zou, Y., Kung, J., Yu, T., Wang, Y., Liebermann, R.C., Li, B., 2015. Acoustic travel time gauges for in-situ determination of pressure and temperature in multi-anvil apparatus. *J. Appl. Phys.* 118, 065901. doi:10.1063/1.4928147
- Watanabe, H., 1982. Thermochemical properties of synthetic high-pressure compounds relevant to the earth’s mantle, in: Akimoto, S.-I., Manghnani, M.H. (Eds.), *High Pressure Research in Geophysics*. Center Academic Publishing of Japan, pp. 411–464.
- Weidner, D., Wang, Y., Vaughan, M.T., 1994. Yield strength at high pressure and temperature. *Geophys. Res. Lett.* 21, 753–756.
- Weidner, D.J., Sawamoto, H., Sasaki, S., 1984. Single-crystal elastic properties of the spinel phase of Mg_2SiO_4 . *J. Geophys. Res.* 89, 7852–7860.
- Weidner, D.J., Vaughan, M.T., Wang, L., Long, H., Li, L., Dixon, N.A., Durham, W.B., 2010. Precise stress measurements with white synchrotron x rays. *Rev. Sci. Instrum.* 81. doi:10.1063/1.3263760
- Whitaker, M.L., Baldwin, K.J., Huebsch, W.B., Tercé, N., Béjina, F., Bystricky, M., Chen, H., Vaughan, M.T., Weidner, D.J., 2014. Introducing DIASCoPE: Directly Integrated Acoustic System Combined with Pressure Experiments - Changing the Paradigm from Product to Process.
- Will, G., Hoffbauer, W., Hinze, E., Lauterjung, J., 1986. The compressibility of forsterite up to 300 kbar measured with synchrotron radiation. *Phys. B+C* 139-140 (C), 193–197.
- Yagi, T., Akaogi, M., Shimomura, O., Suzuki, T., Akimoto, S.-I., 1987. In situ observation of the olivine-spinel phase transformation in Fe_2SiO_4 using synchrotron radiation. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 92, 6207–6213. doi:10.1029/JB092iB07p06207
- Yagi, T., Ida, Y., Sato, Y., Akimoto, S., 1975. The Effect of Hydrostatic Pressure on the lattice parameters of Fe_2SiO_4 up to 70 kbar. *Phys. Earth Planet. Inter.* 10, 348–354.
- Yoder, H., Sahama, T.G., 1957. Olivine X-Ray Determinative Curve. *Am. Mineral.* 42, 475–491.
- Yu, C., Ji, S., Li, Q., 2016. Effects of porosity on seismic velocities, elastic moduli and Poisson’s ratios of solid materials and rocks. *J. Rock Mech. Geotech. Eng.* 8, 35–49. doi:10.1016/j.jrmge.2015.07.004

- Zha, C.-S., Duffy, T.S., Downs, R.T., Mao, H.-K., Hemley, R.J., 1996. Sound velocity and elasticity of single-crystal forsterite to 16 GPa. *J. Geophys. Res.* 101, 17535. doi:10.1029/96JB01266
- Zha, C.S., Duffy, T.S., Downs, R.T., Mao, H.K., Hemley, R.J., 1998. Brillouin scattering and X-ray diffraction of San Carlos olivine: direct pressure determination to 32 GPa. *Earth Planet. Sci. Lett.* 159, 25–33. doi:10.1016/S0012-821X(98)00063-6
- Zhang, L., 1998. Single crystal hydrostatic compression of (Mg,Mn,Fe,Co)₂SiO₄ olivines. *Phys. Chem. Miner.* 25, 308–312. doi:10.1007/s002690050119