Deformation et transformations du plagioclase sous contrainte : implications pour la rhéologie de la croûte continentale inférieure à haute pression

Marie Baïsset

▶ **To cite this version:**

Marie Baïsset. Deformation et transformations du plagioclase sous contrainte : implications pour la rhéologie de la croûte continentale inférieure à haute pression. Pétrographie. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS094 . tel-04418471

HAL Id: tel-04418471
https://theses.hal.science/tel-04418471

Submitted on 26 Jan 2024

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.

ED 398 - Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

THESE de Doctorat

pour obtenir le grade de docteur en sciences de la Terre délivré par

Sorbonne Université

Spécialité Géosciences

Présenté par :

Marie Baïsset

Déformation et transformations du plagioclase sous contrainte

implications pour la rhéologie de la croûte continentale inférieure à haute pression

---

Thèse soutenue publiquement le 25 janvier 2023

Devant le jury composé de :

Jörg Hermann	(UniBE, Bern)	**Rapporteur**
Jörg Renner	(RUB, Bochum)	**Rapporteur**
Claudio Rosenberg	(ISTeP, Paris)	**Examinateur**
Laura Airaghi	(ISTO, Orléans)	**Examinatrice**
Luca Menegon	(UiO, Olso)	**Examinateur**
Nadège Hilairet	(Université de Lille)	**Examinatrice**
Loïc Labrousse	(ISTeP, Paris)	**Directeur de thèse**
Alexandre Schubnel	(ENS, Paris)	**Co-Directeur de thèse**
Julien Gasc	(ENS, Paris)	**Invité**

« Advances are made by answering questions.
Discoveries are made by questioning answers. »
Bernard Haisch

« Le doute est le commencement de la sagesse. »
Socrates

Remerciements

Merci.
Un si petit mot pour dire tant de choses.
Merci à toi lecteur, de ton temps, denrée précieuse, et de la curiosité qui t'anime et t'amène à lire ces travaux de thèse. Si tu aspires seulement à lire cette page de remerciements, c'est certainement que nous nous connaissons bien, et que nous avons partagé de bons moments, au cours de ces trois années, alors merci, merci beaucoup. Régale-toi, je l'ai faite longue, hors de question d'abréger les remerciements envers tous ceux sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. Et puisque ce moment est venu pour moi, ces mercis, tous ceux, tous ceux, tous ceux qui me viendront, je vais ici les jeter en touffe sans les mettre en bouquets :

Merci tout d'abord aux membres du jury d'avoir accepté et pris le temps de lire mon travail, et merci par avance pour les discussions à venir au 25 janvier, que j'imagine déjà animées.

Merci aux ingénieurs et aux personnels permanents responsables des plateformes analytiques qui ont peuplé mon voyage, et permis de travailler avec (et parfois lutter contre) une machine. Merci à Nicolas Wehr de l'IPGP de m'avoir présenté à ELMO, et d'avoir supporté mes craintes premières à son utilisation. Merci également à Julien Siebert d'avoir permis cette collaboration, à mon arrivée en thèse. Faisant un saut dans le temps, je remercie Keevin Beneut et Maxime Guillaumet de l'IMPMC de m'avoir formé sur le FTIR dans les derniers mois de mon aventure. Merci à l'équipe du Muséum, et tout particulièrement à Laurent Rémusat pour m'avoir fait découvrir la NanoSIMS, je n'ai malheureusement pas trouvé le temps de concrétiser les résultats de cette première approche, mais les mesures d'eau dans les plagioclases sont prometteuses (il m'a manqué une calibration, à bon entendeur, salut !). Merci à Nicolas Rividi et Michel Fialin, le couple phare de CAMPARIS, à Michel pour siffler sa bonne humeur dans le couloir (en occitan), et à Nico pour supporter Michel (pas toujours de bonne humeur en fait : « les cartos, les cartos, les cartos… »). Un grand merci à Damien Deldicque et Omar Boudouma pour les heures passées au MEB avec moi, à réaliser des cartos EBSD dans les plagios (et dans la bonne humeur bien entendu), et à accumuler des gigas de données. Vous avez été mes yeux pendant ces trois ans, sans vous je n'aurais jamais pu savoir ce qu'il s'est passé dans mes capsules ! Et enfin, merci à Julien Gasc d'avoir supporté (et partagé) mes craintes autour de la Griggs, casque anti-bruit aux oreilles. Merci d'avoir passé toutes ces commandes de matériel pour me permettre de réaliser l'assemblage de mes rêves (et oui, couturier de la princesse, ce n'est pas ce qu'il y a de plus reposant comme job). Merci également d'avoir accepté de quitter ta zone de confort pour aller explorer le comportement de cette phase ingrate qu'est le feldspath plagioclase, tellement moins bien caractérisée que l'olivine et moins réactive que les germanates.

Je remercie les personnes qui m'ont accueillie pendant mon service de monitorat. Crystèle, Laeti, Yves en particulier. J'ai beaucoup appris auprès de vous sur la forme comme sur le fond parfois, sur la pédagogie de l'enseignement, et la gestion des étudiants. J'ai beaucoup aimé enseigner, retourner en licence en quelques sortes, de l'autre côté de la caméra, j'espère que pour les étudiants aussi ce fut un bon moment ! Un grand merci également à Isabelle, d'avoir toujours été présente pour me délivrer les clés des salles de cours, parfois tôt le matin alors que j'avais oublié de passer les chercher la veille au soir. Merci pour ta bonne humeur et ton énergie matinales dans ce couloir endormi, elles valent bien un bon café noir ! Merci aux membres de mon comité de suivi de thèse, Hélène et Hugues, pour vos conseils ainsi que pour votre enthousiasme à chaque étape du parcours, il m'ont été d'une aide précieuse. Merci à tous les membres du labo avec lesquels j'ai eu l'occasion de discuter, ou de passer de bon moments : Anne, Philippe, Marc, Julie, Marco, les Benoît(s), Erwan, Hélène et Claudio. Merci à l'équipe du 4ème, qui ont animé ce couloir de leurs discussions parfois houleuses aux pauses café : Sylvie, Philippe, et un merci tout particulier pour Eric qui se souviendra longtemps je pense de mon « tu sais, je fais de la déformation expérimentale surtout, ce sont là les dernières lames que je vais te demander de faire » en début de thèse, alors que je lui en ai ensuite demandé beaucoup d'autres (je le pensais vraiment à l'époque Eric !). Merci encore pour les lames épaisses double-polies réalisées dans mes échantillons expérimentaux, je sais que ce ne fut pas facile à faire. Et merci pour les conseils et les commandes passées afin de m'aider à mettre en forme le labo de polissage.

Un immense merci à tous les doctorants, master et post-doc à l'oeuvre dans les différents labo dans lesquels j'ai travaillé. Merci à la joyeuse équipe de l'ENS, Martin, Hugo, Alexandre, Bryan, Manon. Un merci tout particulier à Arefeh, je n'aurais jamais su prendre en main la Griggs si tu n'avais pas été là. Que de souvenirs partagés me resteront : les (très/trop) longues soirées au - 2 à monter des manips, en espérant que la presse ne soit pas trop capricieuse, le japonais de 23h place de la Contrescarpe, les pizzas à emporter à Villejuif pendant le confinement, les capteurs à recoller au dernier moment,... et tant d'autres choses ! Merci de m'avoir tout appris sur le fonctionnement de la presse, et d'avoir été une amie, depuis mon arrivée en stage de master, et jusqu'aux derniers moments de cette aventure. Merci à Edith de l'IPG, pour les discussions autour d'un Rooibos, pour m'avoir laissé des dispos au piston-cylindre, et supporté avec moi les vannes de Nico (pas toujours évident). Merci à Igor de l'IMPMC avec qui j'ai pu également partager quelques moments autour du piston-cylindre, ton aide a été précieuse et discuter de recherche et de science avec toi fut un moment très agréable. Merci aux ex-masters 2 de l'ISTeP qui ont pris leur envol, Guillaume, Océane un peu de jeunesse au 4ème a fait beaucoup de bien ! Merci aux post-doc phares de l'ISTeP (ou pas), Guillaume, Mathieu, passer du temps auprès de vous a vraiment été enrichissant. D'abord pour ce qui est de la déconnade, parce ce que ce sont les moments qui viennent en premier au souvenir, à la pause de midi au 3, ou aux Sciences, on s'est bien marré quand même. Et puis scientifiquement et humainement, j'ai beaucoup appris en vous observant (ok ne flippez pas on ne parle pas de voyeurisme ni de profilage). Mathieu, trouver un allié disciplinaire dans ce domaine à la marge (sensus stricto) entre déformation expérimentale et étude des roches naturelles a été réconfortant pour moi. Ce fut vraiment intéressant de pouvoir discuter, échanger, comparer nos recherches entre Paris et Orléans, dans ce domaine si difficile a

atteindre de la haute pression. Merci de m'avoir fait rencontrer les orléanais, je garde un très bon souvenir de ce moment, et de notre soirée avec Holger, Subhajit, et Amicia. Guillaume, nos disciplines de prédilections étaient plus éloignées, mais j'ai beaucoup appris de ta façon de présenter tes travaux, lors des séminaires, des DID-G, ou encore en discutant science entre midi et deux. J'admire la pédagogie avec laquelle tu parles de ce que tu fais, la beauté de tes présentations, ainsi que la classe certaine avec laquelle tu les diffuse, une source d'inspiration en somme !

Un merci mention spéciale à mes collègues et amis doctorants (ou déjà docteurs) du labo. Pendant toute la durée de cette thèse, vous avez été pour moi la pluie et le beau temps. Merci à l'équipe du 2 : Marilou, Boubacar, Yasir, Bastien, Alana, Kevin, Agathe. La gravité est telle à l'ISTeP, entre 2ème et 4ème étage, que malheureusement nous n'avons pas eu l'occasion de passer beaucoup de temps ensemble, mais les discussions que nous avons eues, les moments autour d'une bière (ou d'un Gin To' Agathe d'accord !), ou les petits fours aux JDD que nous avons partagés m'ont laissé d'agréables souvenirs. Merci à Michael (qui est d'ores et déjà docteur), je garde de très bons souvenirs des moments où nos chemins se sont croisés au labo. Merci à Tiphaine, de m'avoir accueillie à la coloc' en cette fin de thèse. Merci pour les petits-dej à 7h30, à refaire le monde. Et merci d'être toi, tout simplement, de toujours tout remettre en question, sans aucun compromis, le monde à besoin de gens comme toi, d'être poussé dans ses retranchements, afin d'exsuder sa vérité. Merci aux doctorants (et docteurs) du 4ème : Adeline pour toutes ces soirées aux Sciences à refaire le monde (et à répéter, commenter, amplifier les rumeurs et ragots du labo !), Thiebaut pour toutes nos discussions de 8h, labo encore endormi (mais pas nous !), pour ton humour pince-sans-rire auquel il a fallu m'habituer, pour tes convictions à toute épreuve, pour tous ces moments de rigolade ! Merci d'avoir nettoyé et remis en état le labo de polissage avec moi, ça n'a pas été une mince affaire. Merci à Sarah, Quentin, et à Maylis qui partagent également ce bureau. Maylis, je suis ravie d'avoir pu te transmettre mon expérience en polissage, je pars sachant le labo entre de bonnes mains ! Tu me fais beaucoup penser à moi au début de ma thèse, si matinale, avec cette énergie débordante dès les premières lueurs de l'aube, si combattante et prête à tout donner pour ton job, sans concessions aucunes, avec ce sourire indéfectible et cette positivité même si je le sais parfois tu en as vraiment ras le bol de tout gérer ! Reste telle que tu es, et ne laisse pas la thèse ni les gens qui gravitent autour d'elle t'user et te ternir. N'oublies pas de te reposer, de lâcher prise de temps en temps, et de prendre des vacances.

Un immense merci à Manon, avec qui j'ai eu l'occasion de partager mon bureau pendant cette aventure. Je vais ici reprendre mes mots du carnet du bureau 412 (je te le lègue), pour te dire que j'ai beaucoup appris de ta présence dans ce bureau, et que j'admire plus que tout ta classe, ta curiosité sans limite, ton optimisme, ta sensibilité et ta candeur qui font de toi un être tout à fait exceptionnel. Merci pour tous ces moments et objets de partage, les thés, les bonbons, la guirlande de Noël, le puzzle de la carte géologique de France. Ta fraîcheur et ta singularité au sein du labo en font vraiment un endroit agréable à vivre.

Enfin, merci aux multiples et variables occupants des bureau de doctorants du 3ème. Merci à Kevin, Mr Coca-Kebab-Burritos, pour tous ces moments de rigolade. Merci pour ces petites chorégraphies et chansons au poil (promis c'est l'expression qui convient, aucune allusion ici à ta pilosité) ! Les pauses de midi ont bien meilleur goût avec toi. Merci aux nouveaux arrivants, Hippolyte, Louise, ça fait plaisir de voir que la relève est assurée. Louise,

je te libère un directeur de thèse, fais-en bon usage ! N'oublies pas de faire zouker et twerker le labo autant que possible. Un peu de rhum-mue ménage blond vénitien est exactement ce qui manquait dans ce bureau. Un immense merci à Clément, tu nous manque ! Merci pour tous ces moments de rigolade, au labo ou hors les murs (j'ai le souvenir d'une histoire d'arrosoir en république tchèque, et de paillettes d'argent dans une liqueur qui me font monter le sourire aux lèvres). Merci également pour les nombreuses discussions scientifiques, sans langue de bois (parfois la gueule de bois mais c'est autre chose), le café de 8h30, et pour avoir si souvent manifesté ton soutien et ta confiance en mes travaux, notamment quand j'en avait si cruellement besoin. Arrive un âge où les amitiés semblent établies de longue date, et où la confiance s'accorde de plus en plus difficilement. Merci d'avoir outrepassé cela, j'ai trouvé en toi un véritable ami, que j'espère garder aussi longtemps qu'il sera possible.

Et puis en parlant d'amis véritables, il y a Thomas. Le seul, l'unique Thomas. Tu as été ma plus belle rencontre pendant cette thèse. Je ne peux même pas imaginer ce qu'elle aurait été sans toi. Combien de repas, de soirées, de bières, de danses, de fou rires, mais aussi de conseils, de réconforts, de débats ? Je me souviens des longues soirées que nous avons passé autour d'un repas, en attendant qu'il soir l'heure d'aller éteindre nos machines respectives, bien tard dans la soirée. Merci d'avoir toujours été là, merci d'avoir participé à me nourrir le midi quand je n'arrivais plus à quitter mon écran des yeux (et même le soir finalement), merci de m'avoir écouté quand j'en avais gros sur le coeur, merci de rendre tout léger, drôle, beaucoup plus facile, merci de tant donner, sans jamais rien attendre en retour. En résumé, merci d'être. Je sais que tu vas probablement t'en aller vivre ta vie professionnelle là où les cieux sont plus cléments pour la recherche. Mais ne pars pas trop loin surtout ! Il y aura toujours un pied à terre qui t'attend à Rennes en cas de besoin.

Un grand merci à ma famille, qui s'étend bien au-delà des limites de cette thèse. Merci tout particulièrement à mes parents, qui ont toujours été présents, m'ont permis de m'engager dans cette voie parfois si géopoétique, et toujours encouragée. Merci à ma soeur Léna, avec qui j'ai eu l'occasion de partager un logement au début de ma thèse, mais surtout les doutes, les joies, les échecs, les épuisements, et les exaltations de l'entrée dans la vie professionnelle. Plus tard nous avons pu partager nos expériences respectives de thèse dans des domaines bien différents. Je te souhaite qu'elle soit aussi enrichissante que la mienne. Merci à mes grands parents, sans qui je n'aurais sans doute pas eu l'opportunité de grandir dans un tel environnement, et de faire librement mes choix pour le futur. Mamie Emilienne, papi Francis, à plus de 90 ans vous nous avez laissé la relève trop tôt à mon goût, avant même que ma thèse ne se termine. Je pense souvent à vous. Vous auriez aimé lire ce manuscrit même sans rien en comprendre, et non, je ne me suis pas fait « péter la cervelle » pendant ces trois années, même si parfois ça a chauffé quand même.

Et voici venu le temps de te remercier, Philippe, Philou, Pipo. C'est d'abord avec toi que tout à commencé. La géologie, la recherche, ces mondes auxquels tu m'as initiée et donné goût. Merci tout d'abord de m'avoir supportée, soutenue, et encouragée dans mes moments de folie scientifiques et d'exaltation, mais également quand je me suis mise à douter de tout, et de tout le monde. Merci d'avoir su vivre et composer avec mes absences, et merci d'avoir su gérer le sas de dé(com)pression de mes retours parisiens du vendredi. Merci de n'avoir jamais douté de moi (ou de ne jamais l'avoir laissé paraître). Merci de m'avoir (fortement) encouragé à retourner sur le terrain regarder les cailloux, quand mes yeux ne voyaient plus qu'en noir

et blanc, des assemblages de zoisite et de plagio. Merci enfin pour tes conseils avisés, pour toutes les discussions autour d'un verre de rouge, pour tout l'amour dont tu rayonnes, enfin, merci d'exister et de partager ma vie. Elina, tu auras peut-être un jour l'envie de lire ce manuscrit, et même de faire une thèse comme ton père et moi l'avons fait. En attendant ne grandit pas trop vite ! Merci d'être une enfant si éveillée, si belle, si enthousiaste et joyeuse, et toi aussi, d'avoir accepté mes absences pendant ces trois ans.

Il me reste à remercier mes mentors, je n'aurais jamais cru que ça arriverait si vite. Alors merci à toi Alex, aux dimensions de ta carrure si impressionnante en particulier quand tu entres dans le labo expérimental au deuxième sous-sol de l'ENS. Merci d'avoir rendu possible les expériences, sans aucunes limites et réticences aux changements, et de m'avoir accepté dans ton monde, la déformation expérimentale. Il a fallu composer avec mon caractère, bien différent du tiens, et avec mes peurs inconditionnelles de « casser » la machine (finalement, ça s'est quand même produit). Je te remercie d'avoir su garder patience, et de m'avoir fait confiance jusqu'au bout.

Et enfin, un immense merci à toi Loïc. Merci pour tout, et pour tout ce temps que tu m'as dédié. Merci d'avoir cru en moi en toutes circonstances, souvent bien plus que je n'y croyais moi-même. Merci d'avoir été présent même dans les moments compliqués, de ne jamais baisser les bras, et d'accueillir toutes les épreuves avec optimisme et sourire. Je te remercie également d'avoir si souvent « mis les mains dans le cambouis », notamment sur la partie expérimentale ! Merci pour tes théories (pas toujours !) foireuses, et pour tes averses d'idées. Grâce à toi en trois ans j'ai appris à me servir d'un parapluie (utile pour une bretonne). De ces années j'ai aussi appris qu'en randonnée il faut toujours mieux être deux, ne serait-ce que pour que l'un fasse douter suffisamment l'autre afin qu'il regarde la carte et se rende compte à temps qu'il s'est trompé d'itinéraire. En recherche, je pense vraiment que c'est pareil. Alors merci Loïc, d'avoir si souvent regardé la carte avec moi.

Résumé

Le feldspath plagioclase est un minéral dont le comportement mécanique est fondamental si l'on souhaite comprendre comment se déforme la croûte continentale inférieure, dont il constitue la majeure partie, en particulier dans les zones de convergence, où les conditions de pression, de température, ainsi que le taux d'hydratation et les vitesses de déformation varient. La présente étude a pour objectif d'apporter des contraintes sur le comportement rhéologique et la résistance effective de la croûte continentale inférieure, en particulier lorsqu'elle subit des transformations minéralogiques, via l'étude du plagioclase qui la constitue, à la fois par le biais d'observations d'échantillons naturels et d'expériences de déformation.

Nous avons dans un premier temps réalisé une étude pétrologique détaillée des réactions d'éclogitisation qui affectent les digitations éclogitiques statiques dans les anorthosites granulitiques du massif d'Holsnøy, dans les Calédonides Scandinaves de Norvège, qui constituent des blocs de croûte continentale inférieure aujourd'hui exhumés après avoir été enfouis à haute pression. La cristallisation de la zoisite a un impact majeur sur le comportement mécanique du plagioclase. Elle crée des distorsions du réseau cristallin qui agissent comme des défauts et engendrent la formation de macles de déformation, en fonction de l'orientation des cristaux dans le champ de contrainte global. Des liserés d'analcime observés aux joints de grains sont interprétés comme la trace d'une phase fondue cogénétique de ces zoisites. La réduction de la taille des grains qui fait suite aux transformations et au maclage sous contrainte ainsi que la présence de cette phase fondue, contribuent avec les changements de volume associés aux réactions, à la création de contrastes rhéologiques prédisposant ces roches à la localisation de la déformation.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des expériences de déformation à différentes conditions de pression, température et contenu en eau, à la fois hors et dans le champ de stabilité du plagioclase de ces mêmes anorthosites. Les résultats montrent que lorsque les joints de grains sont saturés en eau, la déformation des agrégats est dominée par le fluage dislocation indépendemment du taux de réaction, et que leur résistance est faible. Lorsque la quantité d'eau dans les échantillons est plus faible en revanche, deux comportements apparaissent : une déformation semi-cassante par fluage cataclastique à des contraintes élevées lorsque les taux de réaction sont très faibles, et un comportement frictionnel instable à plus faible résistance lorsque les quantités de réaction sont de l'ordre de quelques %. Ces instabilités mécaniques ne sont observées que pour des vitesses de déformation suffisamment faibles, et des taux de réaction suffisamment importants mais qui restent limités.

Enfin, une série d'expériences de réaction en conditions hydrostatiques de différentes

durées à haute pression, haute température et différents contenus en eau nous a permis d'entrevoir que le champ de conditions $P - T - t - X_{H2O}$ pour étudier la cinétique des réactions d'éclogitisation en laboratoire est très limité si on veut éviter la fusion partielle et pouvoir quantifier cette cinétique sur des durées expérimentales. Cette étude nous a permis de mettre en évidence des différences majeures entre la réactivité du système calcique et sodique du plagioclase, en particulier la difficulté de nucléation de la jadéite comparée à la zoisite, également observée dans les roches naturelles. Cette différence apparait fondamentale pour le comportement des roches riches en plagioclase hors de leur champ de stabilité, car elle induit la persistance aux joints de grain d'une phase moins résistante que le plagioclase initial (ensemble albite-zoisite et même localement phase fondue), de faible taille caractéristique, qui permet d'entretenir des contrastes de résistance dont les conséquences mécaniques peuvent être importantes.

Abstract

The mechanical and kinetic behavior of plagioclase feldspar is of major importance for the understanding of lower continental crust rheological behavior, as it constitutes the major part of its mineralogical structure. In particular in convergence zones, where it suffers pressure, temperature and water content changes, as well as strain rate increase. The present study aims at providing more constraints on the rheological behavior and effective strength of the lower continental crust, especially when it undergoes mineralogical transformations, through the study of plagioclase, one of its main rock-forming minerals. In this perspective, both petrological observations on natural samples, and deformation experiments were realized.

First, we carried out a detailed petrological study of the eclogitization reactions affecting eclogitic fingers in the granulitic anorthosites of the Holsnøy massif, in the Scandinavian Caledonides of Norway, which constitute blocks of exhumed continental lower crust that have been buried at high pressure. Crystallization of zoisite, both at grain boundaries and inside plagioclase grains, has a major impact on the mechanical behavior of plagioclase by creating distortions in the crystal lattice that act as defects and lead to the formation of mechanical twins, depending on the initial orientation of the crystals in the far field stresses of the outcrop. The initial grain boundaries of the granulite are decorated by an analcime-kyanite paragenesis that suggests a partial melting event that could have affected the transforming rocks near the $P-T$ conditions of peak metamorphism. Grain size reduction that followed transformation and twinning under stress, as well as grain recrystallization from a melt, contributes to the creation of rheological contrasts in these rocks that predispose them to potential further localization of the deformation.

Second, we performed deformation experiments at different pressure and temperature conditions and different water contents, outside and inside the plagioclase stability field of the anorthosites studied in the previous part. The results show that when grain boundaries are water-saturated, the deformation of the aggregates is dominated by dislocation creep and their strength is low, whatever the reaction rate. When the amount of water in the samples is very limited, on the other hand, two behaviors have been identified : semi-brittle deformation by cataclastic flow at high stresses when reaction kinetics are very low, and unstable frictional behavior at lower strength when the reaction rates are of the order of a few %. These mechanical instabilities are observed only for sufficiently low strain rates, and sufficiently high reaction kinetics, with reaction rates that remain limited.

Eventually, a series of reaction experiments under hydrostatic conditions of different durations at high pressure, high temperature and different water contents allowed us to see that

the range of $P-T-t-X_{H2O}$ conditions to study the kinetics of eclogitization reactions in the laboratory is very limited if we want to avoid partial melting and to be able to quantify these kinetics over experimental durations. This study also allowed us to highlight major differences between the reactivity of the calcic and sodic systems of plagioclase. In particular, the difficulty of jadeite nucleation compared to zoisite, which is also observed in natural rocks, appears fundamental for the behavior of plagioclase-rich rocks outside their stability field because it induces the persistence at grain boundaries of phases of very small grain size, weaker than initial plagioclase (albite-zoisite association plus melt locally). Strength contrasts are therefore created, that can have important mechanical consequences on the rocks.

Table des matières

1 Introduction générale **1**
1.1 La croûte continentale inférieure : quelle composition ? . . . 9
1.2 Devenir de la croûte continentale inférieure en zone de convergence . . . 10
1.2.1 Caractéristiques des zones de collision continentale . . . 10
1.2.2 Métamorphisme de haute pression de la croûte continentale en zone de convergence . . . 11
1.2.3 Rhéologie de la croûte continentale inférieure . . . 14
1.3 Le cas spécifique des granulites de l'Arc de Bergen . . . 17
1.3.1 Histoire géologique et lithologies . . . 17
1.3.2 Etat d'hydratation des anorthosites de Holsnøy . . . 20
1.3.3 Déformation et rhéologie des anorthosites . . . 21
1.4 Le feldspath plagioclase : structure et propriétés mécaniques . . . 24
1.4.1 Caractéristiques minéralogiques . . . 24
1.4.2 Déstabilisation à haute pression . . . 26
1.4.3 Rhéologie du plagioclase dans son champ de stabilité . . . 27
1.4.4 Rhéologie au cours de la déstabilisation à haute pression . . . 34
1.4.5 Mécanismes de déformation, observables caractéristiques et résistances aux fluages du plagioclase . . . 35
1.5 Objectifs et organisation de la thèse . . . 44

2 Méthodes **47**
2.1 Protocoles expérimentaux . . . 53
2.1.1 Préparation du matériel initial . . . 53
2.1.2 Préparation des échantillons . . . 54
2.1.3 Appareil de déformation : la presse de Griggs . . . 55
2.1.3.1 Description de l'appareil de déformation . . . 55
2.1.3.2 Assemblage . . . 55
2.1.3.3 Améliorations apportées à l'assemblage . . . 57
2.1.3.4 Système acoustique . . . 61
2.1.3.5 Déroulement d'une expérience . . . 62
2.1.3.6 Acquisition et traitement des données . . . 64
2.1.4 Appareil pour les expériences de cinétique : le piston-cylindre . . . 65
2.1.4.1 Description de l'appareil . . . 65
2.1.4.2 Assemblage . . . 65
2.1.4.3 Déroulement d'une expérience . . . 65

2.1.4.4 Acquisition et traitement des données . . . 66
2.2 Protocoles analytiques . . . 66
2.2.1 Analyses de diffraction d'électrons rétrodiffusés : EBSD . . . 66
2.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : FTIR . . . 66
2.2.3 Spectrométrie Raman . . . 67
2.2.4 Segmentation des grains . . . 67
2.2.5 Modélisation thermodynamique . . . 70
2.2.6 Microscope électronique . . . 71
2.3 Incertitudes et précisions . . . 71

3 Etude des mécanismes affectant la rhéologie du plagioclase en cours d'éclogitisation : exemple des granulites d'Holsnøy 74
3.1 Article : Twinning and partial melting as early weakening processes in plagioclase at high pressure : insights from Holsnøy, Scandinavian Caledonides, Norway . . . 78
3.1.1 Résumé . . . 78
3.1.2 Abstract . . . 79
3.1.3 Introduction . . . 79
3.1.4 Geological setting and outcrop description . . . 81
3.1.5 Methods . . . 83
3.1.6 Results . . . 85
3.1.6.1 Petrological evolution of a static eclogite facies finger . . . 85
3.1.6.2 Strain recorded inside plagioclase grains . . . 87
3.1.6.3 Analcime bearing textures . . . 90
3.1.7 Discussion . . . 97
3.1.7.1 Reaction sequence preserved through the static eclogitic finger 97
3.1.7.2 Twinning in plagioclase : a first deformation stage at low differential stress . . . 98
3.1.7.3 Melting of the partially eclogitized granulite . . . 99
3.1.7.4 Implications for the early mechanical alteration of the reacting granulite . . . 104
3.1.8 Conclusions . . . 106
3.2 Etude statistique préliminaire de l'orientation des zones d'éclogitisation statiques au sein du massif granulitique d'Holsnøy : le développement des digitations éclogitiques obéit-il au champ de contrainte local ? . . . 107
3.3 Supplementary material . . . 114

4 Etude expérimentale de la rhéologie du plagioclase à haute pression 117
4.1 Rheology of hydrated plagioclase at lower crustal conditions : cataclasis, creep and transformational plasticity . . . 125
4.1.1 Résumé . . . 125
4.1.2 Abstract . . . 125
4.1.3 Introduction . . . 126
4.1.4 Analytical methods and experimental procedure . . . 130
4.1.4.1 Starting material . . . 130

4.1.4.2 Sample assembly . . . 130
4.1.4.3 Acoustic monitoring system . . . 131
4.1.4.4 Experimental procedure . . . 131
4.1.4.5 Microstructural analysis . . . 133
4.1.4.6 Water content estimates by *IR* analyses . . . 134
4.1.5 Experimental results . . . 135
4.1.5.1 Mechanical data . . . 135
4.1.5.2 Microstructural observations . . . 137
4.1.5.3 Sample deformed after a long run-in period . . . 141
4.1.5.4 FTIR analysis . . . 143
4.1.5.5 EBSD mapping . . . 144
4.1.6 Discussion . . . 147
4.1.6.1 Effective water content . . . 148
4.1.6.2 Cataclastic flow dominant in dry samples . . . 149
4.1.6.3 Dislocation creep of the wet samples . . . 151
4.1.6.4 Effect of the reaction : from weakening to embrittlement . . . 153
4.1.7 Conclusions . . . 156
4.2 Résultats préliminaires d'expériences à haute pression ($\geq$ 2 GPa) et discussion étendue . . . 157
4.2.1 Expériences à forte vitesse de déformation : comportement stable . . . 158
4.2.2 Expériences à faible vitesse de déformation : propagation d'instabilités cassantes . . . 163
4.2.3 Conclusion du chapitre . . . 167
4.3 Supplementary material . . . 169

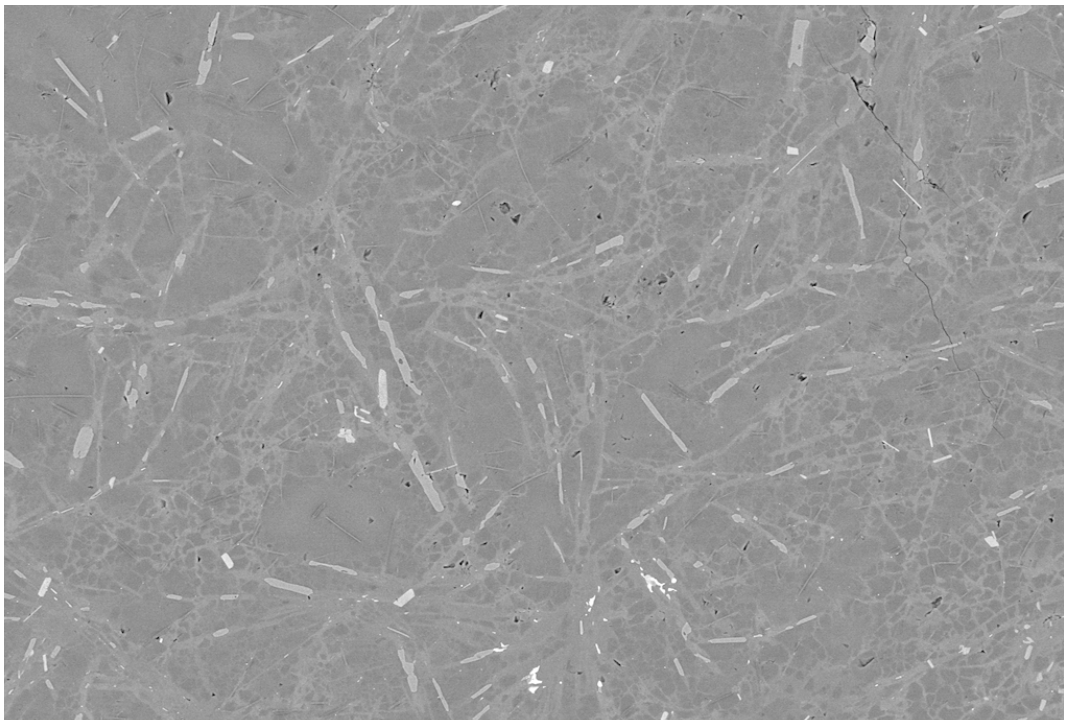
5 Expériences de cinétique en piston-cylindre : quelles conditions pour étudier la cinétique de déstabilisation du plagioclase ? 171
5.1 Considérations théoriques . . . 177
5.1.1 Méthode pour quantifier la cinétique de réaction . . . 177
5.1.2 Importance de la cinétique pour la compréhension du comportement mécanique . . . 179
5.2 Résultats des expériences de cinétique . . . 180
5.2.1 Expériences sur poudre d'albite . . . 182
5.2.2 Expériences sur le plagioclase intermédiaire sans ajout d'eau . . . 183
5.2.2.1 Synopsis des réactions observées . . . 184
5.2.2.2 Description des textures réactionnelles . . . 184
5.2.2.3 Comparaison des expériences à 3 GPa - 950°C : évolution de la réaction au cours du temps . . . 186
5.2.2.4 Comparaison des expériences de 24 h à 3 GPa : effet de la température . . . 186
5.2.2.5 Comparaison des expériences de 24 h : effet de la pression . . . 186
5.3 Discussion . . . 191
5.3.1 Cinétique de réaction en conditions sèches . . . 191
5.3.2 Problèmes expérimentaux et perpectives . . . 193

6 Synthèses et perpectives **199**
6.1 Le plagioclase sec, un minéral peu réactif et très résistant . . . 206
6.1.1 Importance de l'eau : effet cinétique, stoechiométrique et mécanique . 206
6.1.2 Fluage cataclastique du plagioclase . . . 207
6.2 Système sodique *vs* système calcique : deux systèmes chimiques aux réactivités bien différentes . . . 210
6.2.1 Difficulté de nucléation à l'état solide . . . 211
6.2.2 Le joint de grain : un environnement complexe et fondamental . . . 212
6.3 Influence mutuelle entre déformation et transformation . . . 213
6.3.1 Impact de la réaction de formation de la zoisite en présence d'eau . . 213
6.3.2 La déstabilisation du plagioclase à haute pression peut-elle générer des instabilités mécaniques ? . . . 214
6.3.3 Importance du système de maclage du plagioclase . . . 217
6.3.4 Fusion et amorphisation . . . 218
6.4 Comparaison à d'autres réactions d'importance majeure pour le comportement mécanique de la lithosphère . . . 219
6.5 Limites des conditions expérimentales . . . 221
6.6 Perspectives et suggestions en vue de futurs travaux . . . 221
6.6.1 Une meilleure qualité de matériel initial . . . 221
6.6.2 Une meilleure maîtrise et quantification de la quantité d'eau . . . 222
6.6.3 Un meilleur suivi de la cinétique des réactions . . . 223
6.6.4 Une meilleure connaissance de la rhéologie des produits de réaction . 224
6.6.5 Une meilleure caractérisation des microstructures à l'échelle des grains 224
6.6.6 Idées pour des expériences futures . . . 225
6.6.7 Poursuite de l'étude de terrain . . . 225

Annexes **255**
Annexe 1 : Bras et al., 2021 . . . 256
Annexe 2 : Moarefvand et al., 2021 . . . 274
Annexe 3 : Yamato et al., 2022 . . . 289
Annexe 4 : Incel et al., 2021 . . . 302
Annexe 5 : données supplémentaires de FTIR . . . 319
Annexe 6 : données brutes de NanoSIMS . . . 325

Chapitre 1

Introduction générale



Complex fledspar

Sommaire

1.1 La croûte continentale inférieure : quelle composition ? 9

1.2 Devenir de la croûte continentale inférieure en zone de convergence 10

1.2.1 Caractéristiques des zones de collision continentale 10

1.2.2 Métamorphisme de haute pression de la croûte continentale en zone de convergence 11

1.2.3 Rhéologie de la croûte continentale inférieure 14

1.3 Le cas spécifique des granulites de l'Arc de Bergen 17

1.3.1 Histoire géologique et lithologies 17

1.3.2 Etat d'hydratation des anorthosites de Holsnøy 20

1.3.3 Déformation et rhéologie des anorthosites 21

1.4 Le feldspath plagioclase : structure et propriétés mécaniques . . 24

1.4.1 Caractéristiques minéralogiques 24

1.4.2 Déstabilisation à haute pression 26

1.4.3 Rhéologie du plagioclase dans son champ de stabilité 27

1.4.4 Rhéologie au cours de la déstabilisation à haute pression 34

1.4.5 Mécanismes de déformation, observables caractéristiques et résistances aux fluages du plagioclase 35

1.5 Objectifs et organisation de la thèse 44

Avant propos

La Terre est une planète constituée de différentes enveloppes, solides pour la plupart, soumises à des mouvements relatifs verticaux, horizontaux et latéraux. La lithosphère est la couche la plus externe de la Terre solide, à la limite entre deux enveloppes convectives, l'atmosphère et l'asthénosphère. Elle est de ce fait le théâtre de nombreuses perturbations mécaniques, changements et mouvements, dès sa genèse magmatique et jusqu'à sa disparition et son recyclage dans les profondeurs du manteau terrestre (Fig.1.1). C'est avec l'avènement de la Tectonique des Plaques il y a soixante ans de cela (McKenzie and Parker, 1967; Morgan, 1968; Le Pichon, 1968; Isacks et al., 1968), qu'a été démontré et modélisé ce phénomène déjà suggéré par l'hypothèse de la dérive des continents au début du XXème siècle (Wegener, 1912) et d'autres modèles intégratifs (Holmes, 1913) : l'existence de plaques lithosphériques d'affinité océanique et/ou continentale en mouvement les unes par rapport aux autres (Fig. 1.2).

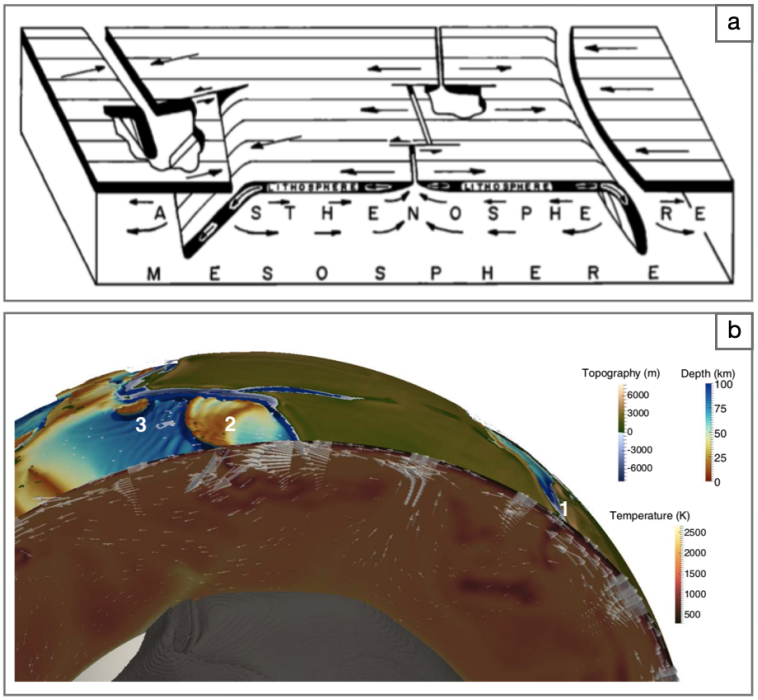


Fig. 1.1 – Deux exemples de représentations du mouvement des enveloppes terrestres. **(a)** Représentation schématique de Isacks et al. (1968). **(b)** Modèle numérique de Coltice et al. (2019) montrant une zone de collision (1), d'arrière-arc (2) et d'une zone de subduction en cours d'initiation (3).

La lithosphère est donc soumise par endroits à de fortes contraintes. Aux limites convergentes en particulier, lorsque deux plaques se rapprochent, elle est le siège de déformations importantes. La façon dont la lithosphère se déforme lorsqu'elle est soumise à ces contraintes, i.e. son comportement rhéologique, est dépendante de plusieurs paramètres qui sont : son état thermique, son épaisseur, sa composition (minéralogique, taux d'hydratation), et la vitesse à laquelle elle est déformée.

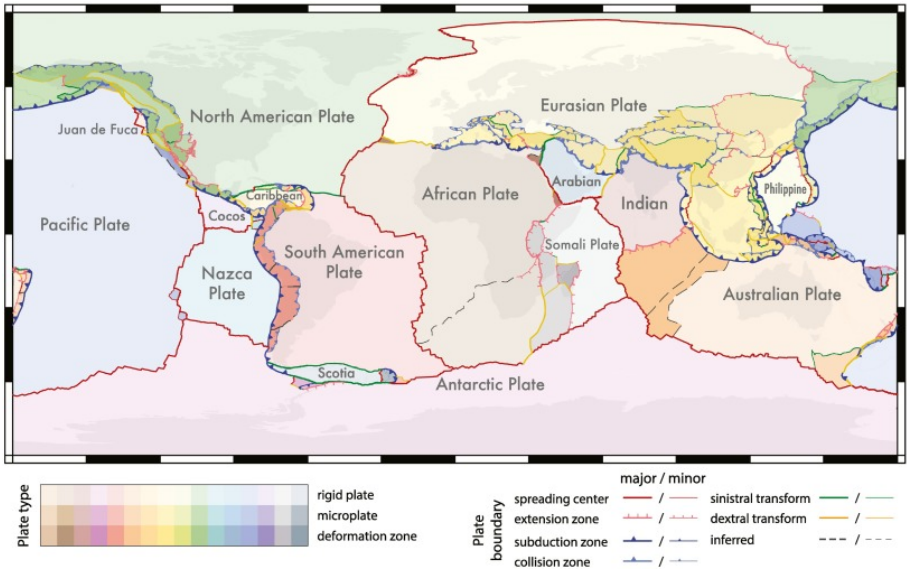


Fig. 1.2 – Un exemple de modèle des plaques tectoniques et de leurs limites. Mis à jour d'après Hasterok et al. (2022).

On parle alors de résistance de la lithosphère pour désigner le différentiel de contrainte maximal qu'elle peut supporter. On note souvent σ ou σ_{diff} cette contrainte différentielle qui s'exprime comme la différence entre la contrainte maximale σ_1 et la contrainte minimale σ_3 : $\sigma = \sigma_1 - \sigma_3$. En déformation plane (déformation nulle dans la troisième direction), les deux équations principales qui permettent de calculer la résistance des roches soumises à une déformation irréversible sont les suivantes :

$$\tau = c + \tan\phi \cdot \sigma_N \tag{1.1}$$

dite équation de Mohr-Coulomb (ou loi de friction) qui définit la résistance du matériau en comportement « cassant », avec τ la contrainte cisaillante, σ_N la contrainte normale, et les paramètres propres au matériau : c la cohésion et ϕ l'angle de friction, que l'on peut visualiser dans le diagramme de Mohr (Fig. 1.3). Par considérations géométriques dans ce diagramme, on peut transformer l'équation (1.1) en :

$$\sigma_1 - \sigma_3 = 2 \cdot (c \cdot cos\phi + P \cdot sin\phi) \tag{1.2}$$

où apparaît la résistance ainsi qu'un terme équivalent à la pression P en deux dimensions définie comme $P = \frac{\sigma_1+\sigma_3}{2}$, et :

$$\sigma_1 - \sigma_3 = \left[\frac{\dot{\varepsilon}}{A} \cdot \exp\left(\frac{Ea + P \times V}{RT}\right) \cdot d^m \cdot f_{H2O}^{-r}\right]^{\frac{1}{n}} \tag{1.3}$$

dite loi de fluage, qui définit la résistance de la roche en comportement « ductile ». $\dot{\varepsilon}$ est la vitesse de déformation, T la température, R la constante des gaz parfaits, d la taille de grain et f_{H2O} la fugacité en eau. n, m et r sont respectivement les exposants à la contrainte, la

taille de grain, et la fugacité en eau. Ce sont des paramètres qui dépendent du matériau, tout comme le facteur pré-exponentiel A et l'énergie d'activation Q qui est la somme d'un terme d'activation Ea et d'un terme de dépendance à la pression ($P \times V$) avec V le volume d'activation, $Q = Ea + P \times V$.

On peut calculer les résistances d'un matériau donné, à des conditions pression-température-vitesse de déformation connues, avec ces deux lois. En première approximation, on peut considérer que la résistance effective du matériau est la valeur la plus faible calculée, et le mécanisme de déformation à l'oeuvre (cassant ou ductile), celui qui permet d'obtenir cette valeur minimale. Comme la résistance de la lithosphère dépend de la pression (P ; et donc de la profondeur) ainsi que de la température (T), on peut tracer une enveloppe rhéologique qui représente la résistance de la lithosphère en fonction de la pression et de la température pour les différents matériaux qui la constituent (Fig. 1.4) et donc selon sa stratification lithologique.

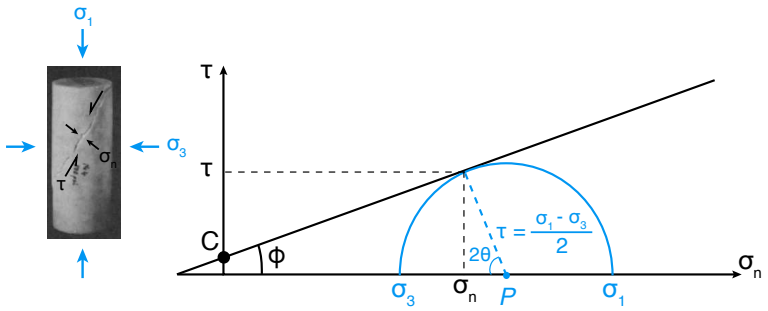


Fig. 1.3 – Diagramme de Mohr. La photo de l'échantillon déformé de manière cassante a été modifié d'après Paterson (1958).

La lithosphère continentale est en effet stratifiée avec un manteau lithosphérique à sa base, surplombé d'une croûte plus ou moins épaisse (30 à 70 km) elle-même souvent individualisée en croûte inférieure, moyenne et supérieure. Depuis les années 1980, la communauté scientifique est divisée quand à la résistance relative de la croûte continentale inférieure par rapport à la croûte supérieure, et au manteau sur lequel elle repose (Wilks and Carter, 1990; Kohlstedt et al., 1995; Handy and Brun, 2004; Afonso and Ranalli, 2004; Burov et al., 2006). Bien qu'il existe plusieurs modèles de différentes complexités, deux modèles prédominent et divisent encore les scientifiques, avec pour principal point de désaccord la résistance de la croûte inférieure (Bürgmann and Dresen, 2008 ; Fig. 1.5). Dans le modèle dit « Jelly Sandwich » (Hirth and Kohlstedf, 2003; Wang et al., 2012 ; Fig. 1.5a), la croûte inférieure est faible, et encadrée par une croûte supérieure et un manteau résistants. Au contraire, dans le modèle dit « Crème Brulée » (Maggi et al., 2000; Jackson, 2002; Jackson et al., 2004 ; Fig. 1.5b), croûte supérieure et inférieure forment une enveloppe résistante surplombant un manteau plus faible. Il apparait donc primordial d'arriver à déterminer la composition minéralogique de la lithosphère, et de mieux contraindre la rhéologie des matériaux qui la composent, si l'on veut comprendre son comportement rhéologique.

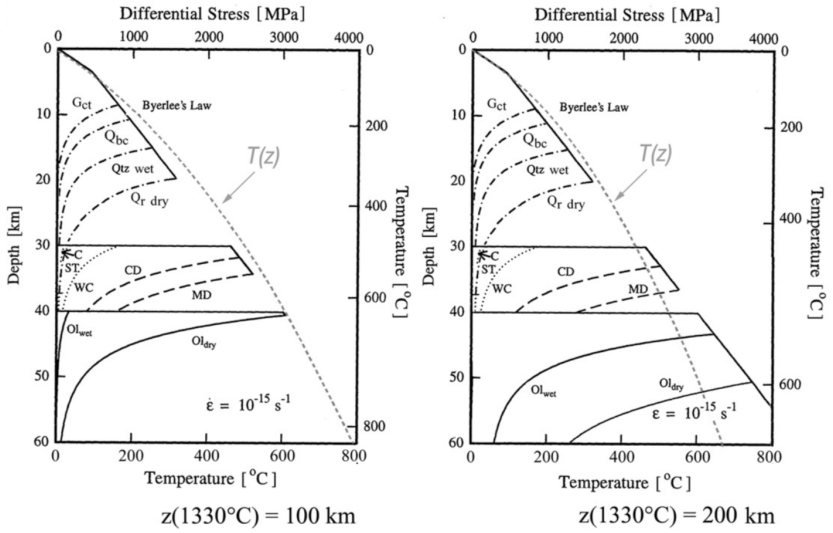


Fig. 1.4 – Exemples d'enveloppes rhéologiques pour une lithosphère jeune (à gauche) et ancienne (à droite) en fonction de leur composition minéralogique. D'après Burov (2011).

Si ce comportement n'est pas bien contraint aujourd'hui, même dans les zones où la lithosphère continentale s'est équilibrée, que penser des zones de collision continentale où elle peut être enfouie à haute pression sous une autre plaque avant d'être re-exhumée à la surface, à des vitesses comparables à celles des mouvements horizontaux des plaques, voyant de fait son environnement $P-T$ évoluer et sa composition minéralogique changer (métamorphisme) ?

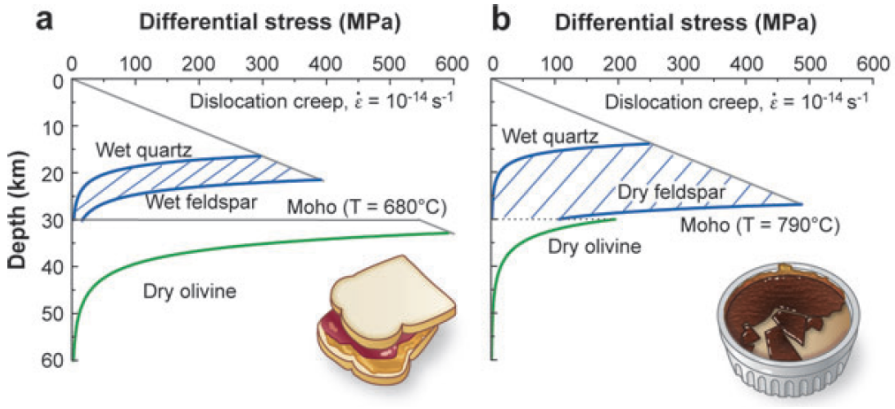


Fig. 1.5 – Deux modèles proposés d'enveloppe rhéologique de la lithosphère continentale. **(a)** Modèle « Jelly Sandwich ». **(b)** Modèle « Crème Brulée ». Modifiée d'après Bürgmann and Dresen (2008).

L'ambition de la présente étude : mieux connaître la résistance effective de la croûte continentale inférieure, en particulier lorsqu'elle subit des transformations minéralogiques, s'inscrit donc dans un débat scientifique d'actualité, qui repose sur des observations de terrain de mieux en mieux documentées auxquelles s'ajoutent des données géophysiques de plus en plus précises. On peut reformuler la question en : comment s'articulent déformation cassante, déformation ductile, et transformations métamorphiques à haute pression ? En effet, les processus qui affectent la croûte continentale à haute pression sont actifs à des profondeurs inaccessibles au carottage et ne peuvent donc être observés qu'au travers de données indirectes que sont les observations géophysiques (études sismiques, magnétiques et gravimétriques) et les observations de terrain sur des roches exhumées.

1.1 La croûte continentale inférieure : quelle composition ?

Puisqu'elle constitue ici notre objet d'étude principal, il advient de définir la croûte continentale inférieure en terme de composition. Elle est principalement constituée de roches du faciès des granulites (Wang et al., 2020; Touret et al., 2022) issues du métamorphisme d'un protolithe granitique à $\sim$ 700°C - 900°C, 0.6 - 1.2 GPa (Fig. 1.6), dont les minéraux majoritaires sont le plagioclase, le pyroxène, le grenat et le quartz.

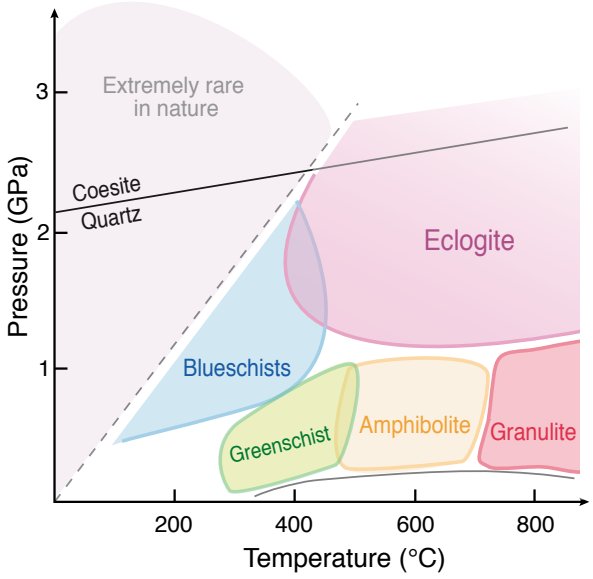


Fig. 1.6 – Diagramme des principaux faciès métamorphiques, modifié d'après Yamato and Brun (2017).

Si les premières études, basées notamment sur des analyses géochimiques d'un ensemble de roches exhumées et de xénolithes définissaient la croûte continentale comme une couche majoritairement basique (Kay and Kay, 1981, 1986; Rudnick et al., 2003), les nouvelles contraintes apportées par les vitesses des ondes dans la croûte plaident plutôt en faveur d'une composition majoritairement felsique contenant 49 à 62 % de SiO_2 (Lloyd et al., 2011; Hacker

et al., 2015). Elle a souvent été décrite comme « sèche » en terme de conditions d'hydratation (Frost and Bucher, 1994; Yardley and Valley, 1997) car les minéraux qui la constituent sont nominalement anhydres (pas de radicaux OH dans leur structure cristalline). Cependant, la définition même d'hydratation des roches a été revue, suite à la découverte de groupements hydroxyles pouvant se trouver en quantités non négligeables au sein des défauts du réseau cristallin des minéraux nominalement anhydres (Bell and Rossman, 1992; Johnson, 2006), qui peuvent contenir de quelques 100 à 1900 ppm d'eau (Wang et al., 2020). Les études sur l'état d'hydratation de la croûte inférieure restent malgré tout peu nombreuses, et il semblerait que les quantités d'eau présentes soient très variables selon les zones d'échantillonnage (Xia et al., 2006; Yang et al., 2008).

1.2 Devenir de la croûte continentale inférieure en zone de convergence

1.2.1 Caractéristiques des zones de collision continentale

Si l'enfouissement de la croûte océanique à de grandes profondeurs en zone de subduction ne fait plus débat aujourd'hui, l'enfouissement de la croûte continentale inférieure à ces mêmes profondeurs ($\geq$ 80 km) est sujet à controverse, notamment à cause de la grande flottabilité que lui confère sa faible densité par rapport au manteau dans lequel elle s'enfouit (3.07-3.27 g.cm^3 contre 3.25-3.35 g.cm^3). Cependant, comme la base de cette croûte est plus basique (les 10-20 % les plus profonds, Hacker et al., 2015), et donc plus proche de la densité du manteau, il ne semble pas si étonnant que la délamination de la croûte dans le manteau sous-jacent puisse avoir lieu, en particulier dans les zones de collision où elle s'éclogitise et se densifie avec l'augmentation de pression générée par son enfouissement ainsi que les contraintes appliquées.

Dans les orogènes actuelles, en Himalaya (Hetényi et al., 2007; Sippl et al., 2013; Schneider et al., 2013 ; Fig. 1.7a) comme dans les Alpes (Zhao et al., 2015 ; Fig. 1.7b), les études gravimétriques, tomographiques et parfois même sismiques (fonctions récepteurs) ont mis en évidence cet enfouissement de la croûte continentale inférieure en profondeur.

Il est difficile d'estimer les vitesses de déformation à ces profondeurs, et la faible résolution spatiale des données géodésiques ne permet souvent pas de mettre en évidence l'échelle de la déformation de la croûte inférieure. Cependant, basée sur des arguments microstructuraux dans des roches exhumées, en comparaison avec des études expérimentales de déformation, une récente étude de synthèse a proposé que les vitesses de déformation au sein des zones de localisation qui traversent la croûte moyenne et inférieure soient de plusieurs ordre de grandeur supérieures à la vitesse de déformation moyenne communément admise de 10^{-14} s^{-1} (Fagereng and Biggs, 2019).

Les roches de la croûte continentale inférieure, lorsqu'elles arrivent au sein d'une zone de collision, ont refroidi au cours du temps, depuis leur transformation au faciès des granulites, et sont soumises à des températures faibles de base de croûte ($\sim$ 500°C Fig 1.7a). La fréquente persistance métastable des paragenèses (i.e. assemblages minéralogiques d'équilibres)

du faciès des granulites, attestée par les xénolithes et les roches aujourd'hui exhumées, est due à leur faible taux d'hydratation qui limite leur rétromorphose au faciès des amphibolites (Fig 1.6). Lors de leur enfouissement dans le manteau chaud sous-jacent en zone de collision, elles sont alors soumises à une augmentation de température et de pression. Les meilleurs témoins de ces changements sont les portions de croûte inférieure exhumées, et les xénolithes, dans lesquels il est possible d'estimer les conditions $P-T$ subies par les roches en étudiant les paragénèses, et en les comparant aux assemblages prévus dans l'espace $P-T$ par la modélisation thermodynamique.

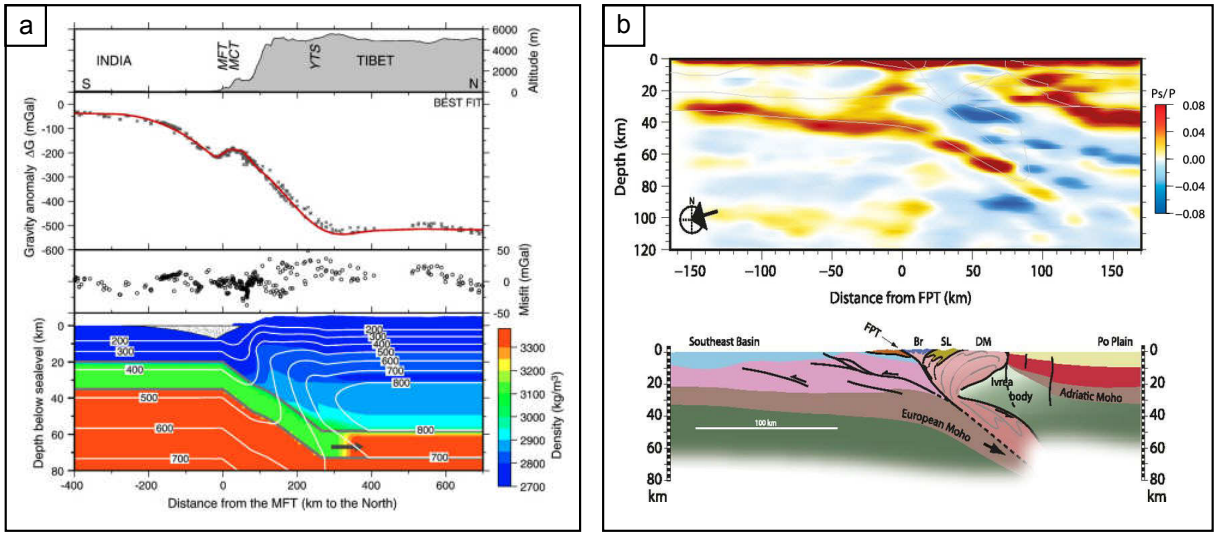


Fig. 1.7 – **(a)** Evidences gravimétriques montrant la subduction de croûte continentale inférieure en Himalaya, d'après Hetényi et al. (2007). **(b)** Evidences sismiques montrant la subduction de croûte continentale inférieure dans les Alpes (données et profil interprétatif), modifiée d'après Zhao et al. (2015).

1.2.2 Métamorphisme de haute pression de la croûte continentale en zone de convergence

L'occurence de transformations métamorphiques au cours de l'enfouissement de la croûte continentale en zone de collision est directement attestée par les changements de densité que montrent les données gravimétriques (Hetényi et al., 2007 ; Fig. 1.7), mais la résolution des images géophysiques ne permet pas d'aller plus beaucoup plus loin. Plusieurs affleurements de portions de croûte aujourd'hui exhumée après avoir été métamorphisée à haute pression (faciès des éclogites Fig. 1.8) permettent une observation directe des transformations subies par la croûte inférieure. Cependant s'ils sont continentaux, ils sont généralement issus de la croûte supérieure, comme les granites alpins du Monte Mucrone (Compagnoni et al., 1973; Früh-Green, 1994), du Monte Rosa, de Dora Maira et du Grand Paradis, par exemple. Les affleurements de croûte inférieure, eux, sont en majorité composés de roches mafiques, souvent océaniques, comme par exemple :

— les gabbros de l'unité de Zermat-Sass (Barnicoat and Cartwright, 1997) dont le gabbro de l'Allalin (Wayte et al., 1989)

— le gabbro de Koralpe en Autriche (Schorn and Diener, 2017; Schorn, 2022)

— le gabbro du massif du Lanzo (Scambelluri et al., 2017)

— le gabbro du complexe de Zambie (John and Schenk, 2003)
les gabbros du massif du Sulu au centre-est de la Chine (Zhang and Liou, 1997)

De plus rares exemples de portions de croûte continentale inférieure felsique existent (voir O'brien and Rötzler (2003) pour une liste plus complète), comme :

— les granulites du Mont Emilius (Pennacchioni, 1996)

— les granulites du Musgrave Block en Australie Centrale (Hawemann et al., 2018)

— les granulites du Massif de Bohème (Jedlicka and Faryad, 2017)

— les granulites anorthositiques des îles Lofoten, au nord de la Norvège (Menegon et al., 2017) et de l'île d'Holsnøy au sud-ouest de la Norvège (Austrheim, 1987; Jamtveit et al., 1990)

parmi lesquels les granulites de Norvège constituent un exemple unique de croûte continentale inférieure granulitique exceptionnellement préservée, et partiellement éclogitisée. Dans de nombreux autres exemples en effet, l'enfouissement des granulites felsiques en profondeur est déduit de la présence de lithologies plus mafiques et/ou plus hydratées au sein de la granulite non transformée, et qui elles, présentent, des paragénèses de haute pression. L'un des intérêts majeurs d'étudier des affleurements de croûte continentale inférieure est que la faible quantité d'eau contenue dans les minéraux constitutifs de la granulite, limite fortement la cinétique des réactions métamorphiques (Young and Kylander-Clark, 2015). Cela rend possible l'observation des étapes de transformation entre des zones préservées à l'état métastable, et des zones complètement transformées, et de discuter des relations entre ces transformations et la déformation éventuelle.

Les minéraux constitutifs de la granulite se déstabilisent à haute pression, d'abord au faciès des amphibolites, puis au faciès des éclogites (Fig. 1.6). Les principales réactions qui entrent en jeu sont :

— la déstabilisation du plagioclase : d'abord de sa partie anorthitique (calcique) puis, à plus haute pression, de sa partie albitique (sodique)

— l'enrichissement en sodium des pyroxènes granulitiques, qui évoluent vers des compositions omphacitiques selon la réaction caractéristique du système sodique : $albite = jadéite\ (dans\ le\ pyroxène) + quartz$

— l'enrichissement du grenat en magnésium, mais également en calcium suite à la désta-

bilisation de l'anorthite selon la réaction : $anorthite = grossulaire\ (dans\ le\ grenat) + disthène + quartz$

— l'apparition de zoïsite (ou clinozoïsite, on ne fera pas la distinction dans ce manuscrit) de quartz, et de disthène selon la réaction : $anorthite + H_2O = zoisite + disthène + quartz$, qui implique un apport externe de fluide.

Les paragénèses des granulites sont donc modifiées par les changements de pression et de température qui affectent la croûte continentale inférieure lorsqu'elle subducte en zones de convergence. Comme énoncé en 1.2.1, ce sont également des zones de déformation importante. Le comportement rhéologique d'une roche étant lié aux propriétés du matériau qui la constitue (eq. (1.3)), on peut s'attendre à ce que les changements de paragénèse décrits ici aient un impact majeur sur la rhéologie de la croûte continentale en subduction.

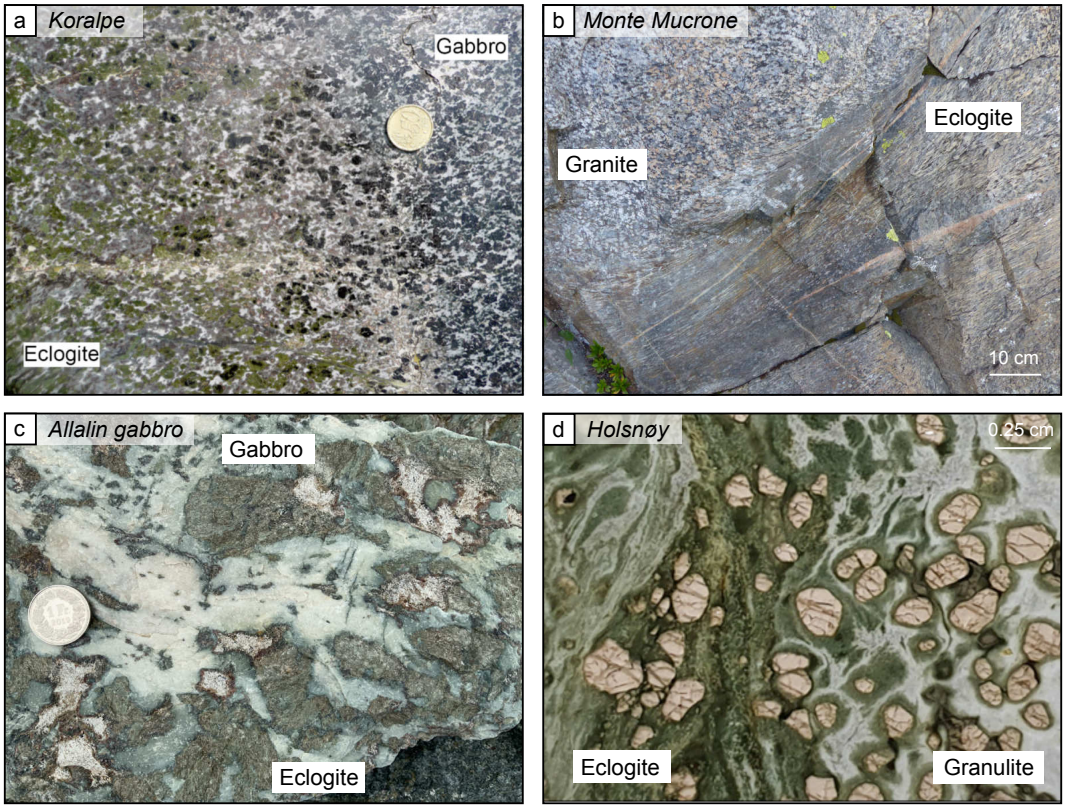


Fig. 1.8 – Divers exemples d'éclogitisation de protolithes crustaux. **(a)** Gabbro de Koralpe, alpes autrichiennes, d'après Schorn and Diener (2017). **(b)** Granite du Monte Mucrone, alpes italiennes. **(c)** Gabbro de l'Allalin, alpes suisses. **(d)** Granulite d'Holsnøy, calédonides scandinaves de Norvège, d'après Kaatz et al. (2022).

1.2.3 Rhéologie de la croûte continentale inférieure

Différentes méthodes sont employées pour essayer de caractériser la rhéologie de la croûte inférieure, parmi elles : (1) la caractérisation du type de déformation que subissent les minéraux des granulites naturelles exhumées ou des xénolithes, (2) la présence ou l'absence de sismicité (Carter and Tsenn, 1987; Wilks and Carter, 1990; Lund et al., 2004; Jackson et al., 2004, 2008), (3) les modélisations numériques contraintes par les données naturelles (Burov et al., 2006; Burov, 2010, 2011) et (4) les résultats expérimentaux de déformation de roches et minéraux caractéristiques de la croûte (Kirby and Kronenberg, 1987; Kohlstedt et al., 1995; Rybacki and Dresen, 2000; Tullis, 2002; Bürgmann and Dresen, 2008; Negrini, 2013).

Une croûte à la fois ductile et cassante

Bien que les données de re-localisation des séismes en profondeur soient encore sujet à débat (Monsalve et al., 2009; Schulte-Pelkum et al., 2019), des études récentes dans les orogènes actuelles tendent à montrer que des séismes affectent la croûte continentale inférieure enfouie en profondeur (Monsalve et al., 2006; Schulte-Pelkum et al., 2005; Hetényi et al., 2007, 2021 et compilation Fig. 1.9). Mis en comparaison avec les profils de densité évoqués en 1.2.1 (Fig. 1.7) ces séismes sont localisés dans la zone de la croûte en cours d'éclogitisation. Il semble donc que l'éclogitisation de la croûte inférieure soit concomitante d'une activité sismique profonde. Cette concomitance a été mise en évidence par plusieurs études, dans des portions de croûte aujourd'hui exhumées (Austrheim and Boundy, 1994; John and Schenk, 2006; Steltenpohl et al., 2006), grâce à l'identification de pseudotachylytes (Fig. 1.10). Définis comme résultant de la fusion causée par la chaleur libérée lors du glissement rapide le long d'un plan de faille, ces objets sont souvent qualifiés de séismes fossiles.

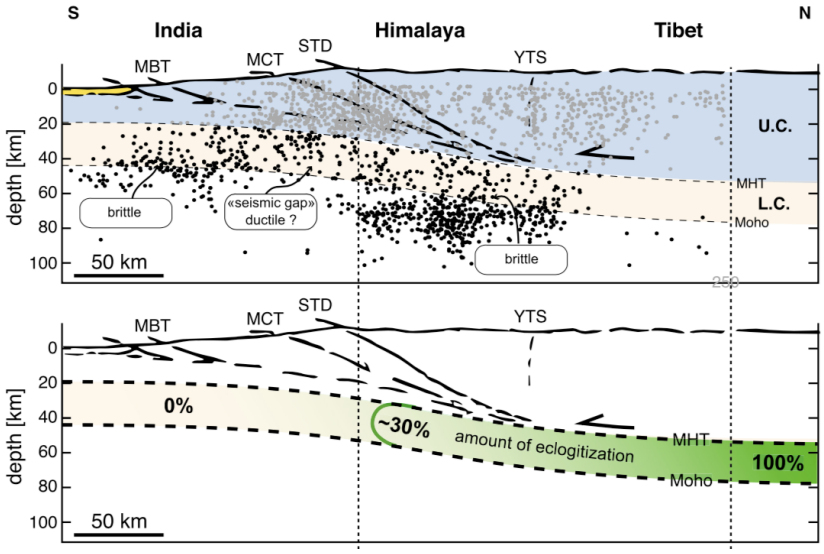


Fig. 1.9 – Compilation des re-localisations des séismes en profondeur en Himalaya, en comparaison avec le profil supposé de transformation de la croûte continentale inférieure. Modifiée d'après Yamato et al. (2022), d'après les données de Monsalve et al. (2006, 2009); Schulte-Pelkum et al. (2005, 2019); Hetényi et al. (2007, 2021).

Dans les affleurements cités précédemment, ces pseudotachylytes affectent des lithologies présentant par ailleurs un comportement ductile (zones de cisaillement, mylonites), souvent associé aux paragénèses de moyenne et haute pression. Par ailleurs, d'autres objets témoins de déformations cassantes décrits dans d'autres granulites, comme les veines et les brèches, semblent intimement associés au métamorphisme de haute pression également (Angiboust et al., 2012; Yang et al., 2014; Hertgen et al., 2017). Le lien entre cette déformation cassante et les réactions métamorphiques est l'objet de plusieurs modèles (cf. paragraphe suivant).

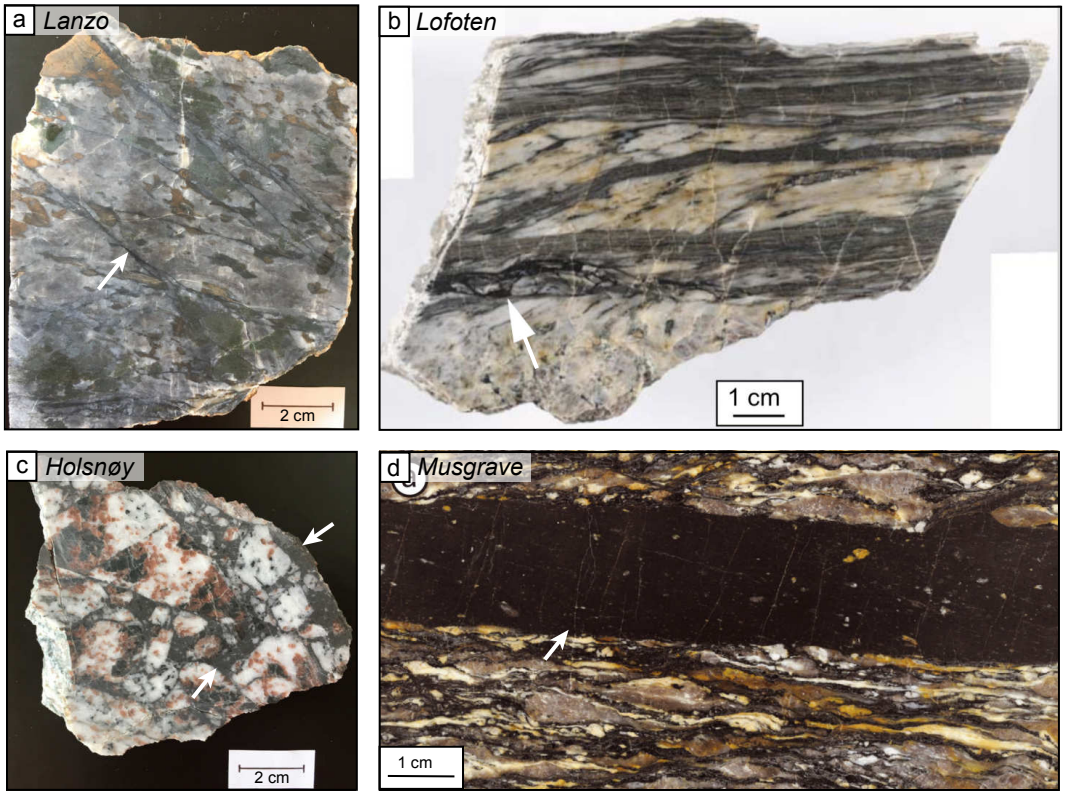


Fig. 1.10 – Divers exemples de pseudotachylytes (flèches blanches) affectant des roches de croûte inférieure océanique **(a)** et continentale **(b - d)**. Les photos b et d sont respectivement modifiées d'après Menegon et al. (2017) et Hawemann et al. (2019).

Le lien entre déformation ductile et réaction métamorphique est plus consensuel. L'infiltration d'eau, catalyseur des réactions métamorphiques, a été invoquée comme facteur de l'affaiblissement de la croûte inférieure (Getsinger et al., 2013; Tacchetto et al., 2022). En effet, elle permet de générer un contraste de rhéologie entre des zones sèches peu réactives à gros grains, et des zones hydratées et réactives où nucléent de très petits grains de nouvelles phases, dans lesquelles les mécanismes de déformation sensibles à la taille de grain sont activés, ce qui entraine une forte localisation de la déformation ductiles dans ces zones hydratées. Les relations de recoupement entre les deux types de structures précédemment décrites, cassantes et ductiles, ne sont pas toujours claires ni systématiques sur le terrain, et ont amené certains auteurs à envisager un synchronisme entre ces deux modes de déformation (Lund and Austrheim, 2003). Dans les Lofoten et dans les Musgrave Ranges, les auteurs parlent

d'alternances de cycles de déformation cassante-ductile (Menegon et al., 2021; Hawemann, 2018).

Mécanismes pour expliquer le comportement cassant à haute pression

Faisant suite aux observations de déformation cassante associée au métamorphisme de haute pression, un débat scientifique s'est initié concernant les facteurs qui pourraient expliquer la sismicité à haute pression. En effet, les connaissances actuelles en rhéologie des roches terrestres montrent que plus la pression qu'une roche subit est grande, moins elle a de faculté à se déformer de manière cassante, au sens où de très fortes contraintes différentielles sont requises pour générer ce comportement cassant (Burov, 2011, cercle de Mohr Fig. 1.3). La circulation de fluides, l'initiation d'une réaction métamorphique (entrainant des changements de viscosité, de taille de grain, de volume des grains), ainsi que la présence d'hétérogénéités initiales sont autant de facteurs qui ont été proposés pour tenter d'expliquer cette fracturation, sans consensus aujourd'hui.

Trois mécanismes principaux, ayant des implications très différentes, sont couramment invoqués dans la littérature : le thermal runaway (Kelemen and Hirth, 2007; John et al., 2009; Prieto et al., 2013), le dehydration embrittlement (Hacker et al., 2003; Jung et al., 2004; Green and Jung, 2005), et le transformational faulting (Kirby and Kronenberg, 1987; Kirby et al., 1991; Green Ii and Burnley, 1989; Burnley et al., 1991). C'est pour cette raison que l'étude des liens de causalité mutuels entre déformation et métamorphisme à haute pression est devenu un point clé vers la compréhension du comportement des roches dans les zones de convergence.

Thermal runaway

Le *thermal runaway* (Braeck and Podladchikov, 2007), qu'on pourrait traduire par « emballement thermique », est un mécanisme selon lequel la déformation ductile se localise dans des zones de cisaillement préexistantes à faible taille de grain, ce qui mène à une production de chaleur, un adoucissement thermique et un affaiblissement de la roche. Si la production de chaleur par frottement (shear heating) devient plus importante que la capacité de la roche à évacuer cette chaleur, la vitesse de déformation et la température augmentent rapidement. S'en suit une chute drastique des contraintes qui correspond au moment de la rupture. Ce mécanisme est invoqué pour être à l'origine de la sismicité à moyenne et grande profondeur dans les zones de convergence (Kelemen and Hirth, 2007; John et al., 2009; Prieto et al., 2013).

Dehydration embrittlement

Le phénomène de *dehydration embrittlement*, qu'on pourrait traduire par « fragilité induite par déshydratation » correspond à la genèse d'instabilités mécaniques et de déformation fragile, induite par les fluides relâchés lors de la déshydratation de phases minérales hydroxylées lors de l'enfouissement des roches en profondeur. En effet, la présence d'eau libre dans les pores de la roche induit une forte pression de fluide qui va à l'encontre de la pression

lithostatique et qui peut, si elle est suffisamment forte, entrainer la fracturation. Ce mécanisme est invoqué pour expliquer la sismicité et sa distribution en « double plan » dans les zones de subduction océanique où la quantité d'eau contenue dans les minéraux de la croûte et du manteau hydrorthermalisés est suffisamment grande (Yamasaki and Seno, 2003; Hacker et al., 2003; Jung et al., 2004; Green and Jung, 2005).

Transformational faulting

Le *transformational faulting* qu'on pourrait traduire par « fragilité induite par transformation » fait référence à une forme de fracturation rencontrée dans les systèmes minéralogiques qui présentent du polymorphisme (Kirby and Kronenberg, 1987; Green Ii and Burnley, 1989; Schubnel et al., 2013). Si le polymorphe de basse pression est soumis à une plus haute pression tout en persistant à l'état métastable (cinétique de réaction très faible), il peut se transformer soudainement sans perdre sa cohésion, en localisant la déformation dans son polymorphe de plus haute pression au sein d'une zone de cisaillement à faible taille de grain (Kirby et al., 1991). On peut aussi rencontrer le terme d'*anticrack faulting* (Green Ii and Burnley, 1989). Dans le contexte plus précis de la réaction d'éclogitisation, on peut aussi trouver le terme d'*eclogitization-induced instability* (Jackson et al., 2004; Shi et al., 2018; Incel et al., 2019) qui désigne un mécanisme identique.

Le comportement rhéologique de la croûte continentale inférieure, notamment lorsqu'elle est amenée à se transformer en profondeur, n'apparait donc pas simple a déterminer. Dans cette étude, nous nous basons sur des observations et travaux antérieurs réalisés sur l'île d'Holsnøy, dans les Calédonides Scandinaves, qui représente pour reprendre la formule de Putnis et al. (2017) un « laboratoire à ciel ouvert » idéal pour discuter de la rhéologie de cette croûte. L'objectif de ce travail est d'étudier, sur le terrain mais aussi expérimentalement, les liens de causalité évoqués plus haut entre réaction et déformation, afin de comprendre, et éventuellement essayer de quantifier, l'impact des paramètres mis en jeu dans ces processus.

1.3 Le cas spécifique des granulites de l'Arc de Bergen

L'île d'Holsnøy a été choisie comme terrain de prédilection pour cette étude, de par la facilité d'accès à ses affleurements, la faible quantité de rétromorphose qui permet d'observer à la fois pseudotachylytes, zones de cisaillement ductile, protolithe granulitique préservé et éclogites, ainsi que de par la bonne connaissance de ces terrains qui ont fait l'objet de nombreuses études antérieures à ce travail (datations, estimations $P-T$, caractérisation des structures).

1.3.1 Histoire géologique et lithologies

Les roches qui constituent l'île d'Holsnøy font partie de l'Arc de Bergen situé au sud-ouest de la Norvège (Fig. 1.11b). Cette région consiste en un empilement de nappe dont l'accrétion résulte de la collision entre les continents Baltica et Laurentia il y a environ 430 Ma durant la phase Scandienne de l'orogenèse Calédonienne (Fig. 1.11a, Fig. 1.12, Roberts (2003); Hacker

et al. (2010).

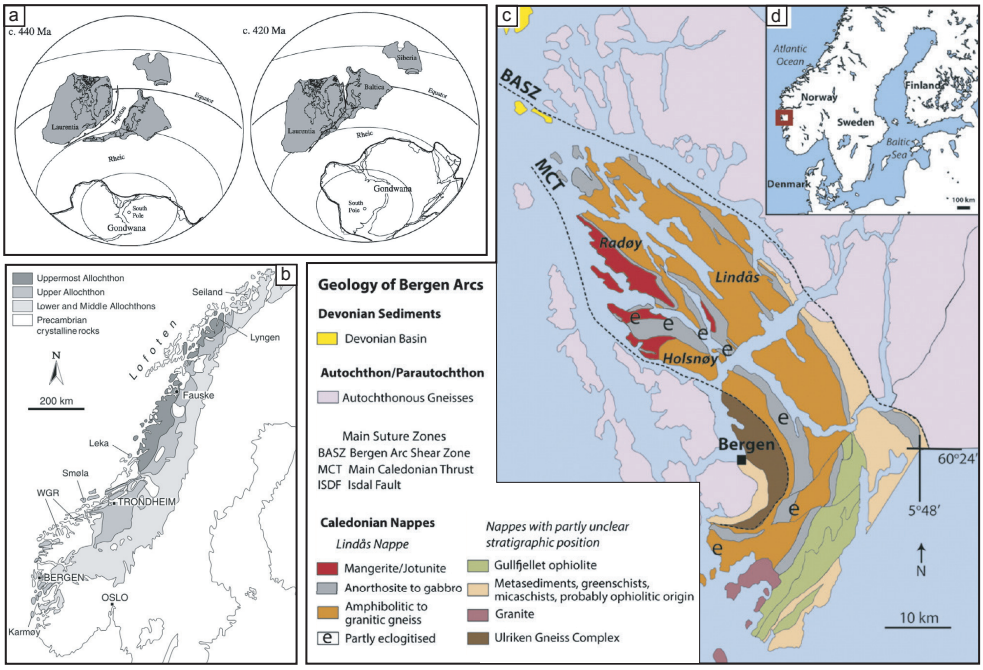


Fig. 1.11 – **(a)** Reconstruction paléomagnétique simplifiée de la fin de l'orogénèse Calédonienne, d'après Roberts (2003). **(b)** Schéma simplifié des subdivisions tectono-stratigraphiques des Calédonides Scandinaves, d'après Roberts (2003). **(c)** Carte géologique simplifiée de l'Arc de Bergen re-localisée sur la carte de la Norvège **(d)**, modifiée d'après Centrella et al. (2015).

L'île d'Holsnøy appartient plus particulièrement à la nappe de Lindås (Fig. 1.11c), majoritairement constituée de granulites anorthositiques (≥90% de feldspath plagioclase, 0-10% de minéraux mafiques) grenvilliennnes (métamorphisme granulitique à environ 930 Ma - 1 GPa - 800°C, Bingen et al., 2001) qui sont les vestiges de la croûte continentale inférieure protérozoïque du micro-continent Jotun-Lindås (Andersen et al., 2012).

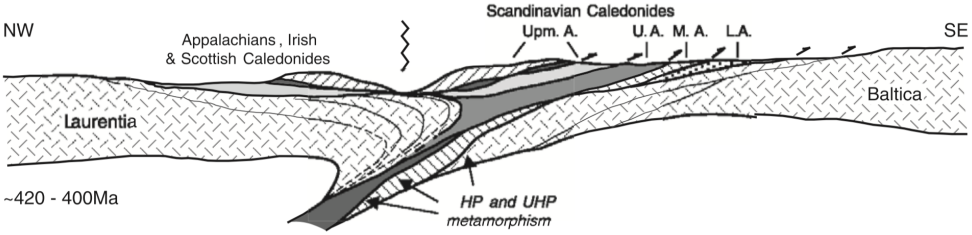


Fig. 1.12 – Profil schématique de l'événement scandien de l'orogénèse Calédonienne, d'après Roberts (2003).

Les minéraux principaux constitutifs de cette granulite sont à 70-85% du plagioclase (An_{40}), à 5-10% du pyroxène et à 5-10% du grenat (Fig. 1.13). Une partie de ce protolithe granulitique a subi du métamorphisme de moyenne et haute pression (faciès amphibolitique

et faciès éclogitique respectivement ; Fig. 1.12) lors de l'enfouissement du microcontinent Jotun-Lindås dans la zone de collision Baltica-Laurentia il y a 430 Ma. Pour plus de détail concernant les phases de cette orogenèse ainsi que la datation des différentes phases métamorphiques, se référer à Roberts (2003) et Jamtveit et al. (2019) qui dressent la liste bibliographique des datations et des estimations P, T du métamorphisme de la région.

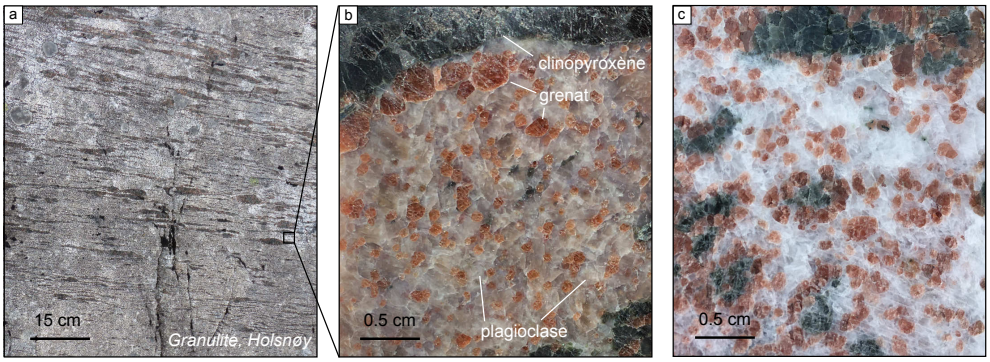


Fig. 1.13 – Photos représentant le protolithe granulitique d'Holsnøy **(a - b)** et son début de transformation suite au passage d'une fluide **(c)**. Le plagioclase initialement violacé (b) devient blanc (c) en étant progressivement remplacé à ses joints de grains par un assemblage à zo+ky+qtz.

La caractéristique principale du métamorphisme de haute pression calédonien, est qu'il n'est que partiel, et que de fait coexistent sur le terrain granulites préservées et zones transformées au faciès des amphibolites (0.8-1.0 GPa $\sim$ 600°C, Glodny et al., 2008) ou au faciès des éclogites dont les plus récentes estimations des conditions $P-T$ donnent environ 2.2 GPa - 690°C (Bhowany et al., 2018). Les deux événements métamorphiques grenvillien et calédonien sont bien préservés et les roches à l'affleurement ne présentent que peu de rétromorphose sous la forme d'assemblages facilement identifiables de Ca-pyroxène + plagioclase aux joints de grains des pyroxènes omphacitiques (symplectites) et d'amphibole + plagioclase aux joints de grain des grenats (kelyphites). La formation de ces assemblages de rétromorphose a pu avoir lieu dès les conditions du pic métamorphique et jusqu'aux conditions $P-T$ du faciès des amphibolites (de 1.8 à 1.0 GPa et de 700°C à 550°C) en présence d'un fluide externe (Martin, 2019). La granulite se transforme selon les reactions décrites en 1.2.2, avec une première déstabilisation du plagioclase en présence d'eau à ses joints de grain qui entraîne la formation de zoisite, disthène et quartz, ce qui donne au plagioclase une apparence laiteuse à l'échelle macroscopique (Fig. 1.13). Les étapes successives des réactions d'éclogitisation de la granulite sont détaillées dans le chapitre 3. Les éclogites issues de ces transformations sont principalement constituées de pyroxène omphacitique, de grenat, de phengite et d'un assemblage de zoisite, disthène et quartz. La structure granulitique initiale en coronas est souvent encore perceptible, marquée par des zones à pyroxènes et grenats enveloppées dans une matrice de zoisite, disthène et quartz. Il a été proposé que les transformations de la granulite lors de l'événement métamorphique calédonien soient restées incomplètes du fait de la faible quantité de fluide ayant réussi a percoler au sein de la roche (Austrheim, 1987; Jamtveit et al., 1990). L'infiltration de fluide à Holsnøy apparait donc comme un facteur majeur de contrôle de la réaction d'éclogitisation (Rubie, 1986; Putnis and Austrheim, 2010; Centrella et al., 2018; Moore et al., 2020a; Putnis et al., 2017) et l'île constitue une cible

idéale pour étudier les étapes initiales de la déstabilisation du plagioclase à haute pression, puisque la granulite initiale n'y est que partiellement transformée (20-30% - Boundy et al., 1992; Putnis et al., 2017.

1.3.2 Etat d'hydratation des anorthosites de Holsnøy

Compte-tenu du caractère métastable de la granulite sur une grande partie de l'île, et l'absence de rétromorphose dans sa masse, on peut affirmer que le protolithe granulitique était très faiblement hydraté. Les rares mesures de perte au feu (LOI) effectuées sur les granulites saines du massif donnent des valeurs entre 0.13 et 0.36 wt% H_2O (Boundy et al., 1992), avec des valeurs plus élevées de l'ordre de 0.5-0.6 wt% H_2O pour les éclogites. Une récente étude sur le contenu en eau des minéraux nominalement anhydres (NAMs) de la granulite (plagioclases, pyroxènes, grenats) par spectroscopie infrarouge (FTIR) est venue apporter des précisions à ces premières estimations (Kaatz et al., 2022). Ainsi une augmentation du contenu en eau de ces NAMs est observée au cours de l'éclogitisation, associée à une augmentation de la proportion en minéraux hydratés (zoisite, phengite), ce qui ferait passer la granulite de 0.04 wt% H_2O à 0.26 wt% H_2O une fois éclogitisée au sein d'une zone de cisaillement (Kaatz et al., 2022). Est également précisé que cette hydratation se fait en deux temps, avec dans un premier temps la diffusion rapide des H^+ et H_2 qui saturent les NAMs, et dans un second temps, la circulation d'un fluide riche en H_2O aux joints de grains qui cause la formation des minéraux hydratés.

La source des fluides à l'origine de l'éclogitisation reste débattue. Plusieurs études sur la géochimie de ces fluides proposent qu'ils proviennent de la déshydratation de métasédiments (schistes paléozoïques) structurellement situés sous le massif (Mattey et al., 1994; Andersen et al., 2012; Jakob et al., 2019). En terme de composition, le fluide éclogitisant est principalement aqueux (Jamtveit et al., 1990). Un autre fluide, mélange immiscible de CO_2-N_2 et saumures (Mattey et al., 1994; Andersen et al., 1991a; Touret et al., 2022) a également circulé dans la granulite avant le métamorphisme éclogitique calédonien. On en voit la trace par la précipitation aux joints de grain des plagioclases d'une association symplectitique de feldspath potassique et baguettes de zoisites. La circulation de ce fluide lors de l'événement Calédonien (600 Ma après le métamorphisme granulitique) pose encore question. Il est possible qu'elle témoigne de la libération lors de la déformation syn-éclogitique d'un fluide granulitique préservé au sein d'inclusions fluides (Touret, communication personnelle).

Un feldspathoïde, la scapolite, a également été décrit dans les granulites d'Holsnøy (Austrheim, 2013). Ce minéral est capable d'intégrer dans sa structure des anions tels que Cl^-, CO_3^{2-} ou SO_4^{2-}. C'est l'un des rares minéraux de la granulite a contenir des éléments volatils et sa déstabilisation revet donc une importance particulière dans le cycle de ces éléments au sein de la croûte inférieure. Dans le massif anorthositique d'Holsnøy, la scapolite (sulfurée en particulier, dite S-scapolite) se trouve également au sein de veines contenant de l'amphibole et du pyroxène, et qui recoupent le litage granulitique (Putnis et al., 2017). La présence de ce minéral, ainsi que les minéraux qui co-cristallisent avec (dont le zircon et l'apatite) valide un modèle de système ouvert pendant l'événement granulitique, dans lequel a circulé un fluide à faible fugacité en eau, riche en CO_2 et en sulfures (Putnis et al., 2017; Aranovich, 2017).

1.3.3 Déformation et rhéologie des anorthosites

Sur l'île d'Holsnøy, la granulite préservée est peu déformée. Les grains qui la constituent (principalement des plagioclases, grenats, et pyroxènes) sont peu allongés, avec préservation des jonctions triples (Fig. 1.13b). Seuls les coronas (amas de grenats et de pyroxènes) sont étirés dans la foliation granulitique locale qu'ils marquent (Fig. 1.13a). La déformation associée à l'événement calédonien n'affecte la granulite que dans les zones en cours de transformation, où sa foliation se trouve défléchie par des zones de cisaillement éclogitiques. Dans les zones très transformées, la granulite prend l'apparence de blocs emballés dans une matrice éclogitiques cisaillée (voir la zoologie de ces types de déformation dans Raimbourg, 2005 et Zertani et al., 2019b). L'ensemble des lithologies présentes à Holsnøy a fait l'objet d'études pétrologiques détaillées depuis la fin des années 80 (Austrheim and Griffin, 1985; Austrheim, 1987; Putnis et al., 2017; Bhowany et al., 2018; Jamtveit et al., 2018b, 2021; Zertani et al., 2019b, 2022; Bras et al., 2021) qui ont mis en évidence différentes relations entre métamorphisme et déformation. La répartition de ces différents objets a été abondamment cartée, ce qui a permis d'identifier plusieurs structures à grande échelle :

— des zones de cisaillement éclogitiques kilométriques formant un réseau anastomosé au sein de la granulite préservée, lui-même bordé par des zones moins réagies où la granulite se retrouve individualisée en blocs (*eclogite breccias*) par un fin réseau de zones de cisaillement éclogitiques de plus petite échelle (Boundy et al., 1992)

— des zones d'éclogitisation statiques (Jamtveit et al., 2000, 2016; Zertani et al., 2019b) sous forme de halos diffus ou bien sous forme d'un front de diffusion se propageant à partir d'une fracture centrale

— des pseudotachylytes (Fig. 1.14a et 1.15) bordées de zones d'endommagement qui recristallisent à des conditions de haute pression (1.5 GPa ∼ 680°C, Bhowany et al., 2018; Petley-Ragan et al., 2018), ou bien de plus basse pression (1 GPa ∼ 600°C, Petley-Ragan et al., 2019).

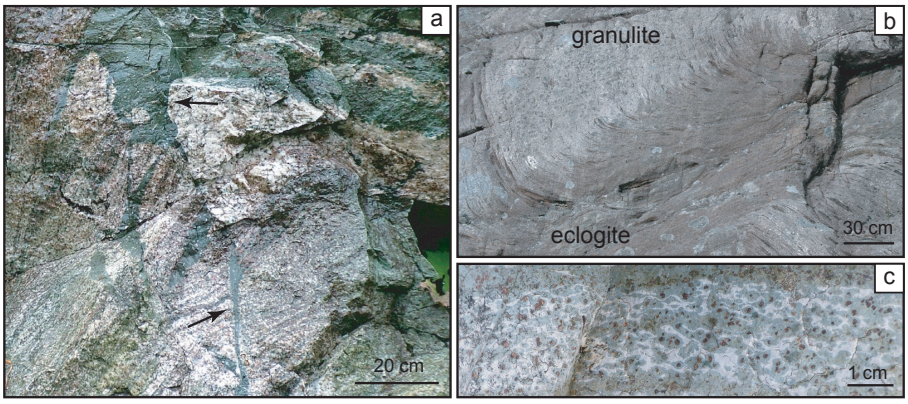


Fig. 1.14 – Photos représentant différentes lithologies et modes de déformation observables à Holsnøy. **(a)** Pseudotachylyte (flèches noires) recoupant la granulite. **(b)** Zone de cisaillement éclogitique au sein d'une granulite. **(c)** Réaction partielle d'éclogitisation (halos verts) de la granulite.

Bien que le massif ait été abondamment étudié, certaines questions fondamentales subsistent et font encore l'objet d'études récentes, parfois en désaccord les unes avec les autres. Pour en citer quelques unes :

— la question de la viscosité relative entre granulite et éclogite qui a fait l'objet de deux études récentes (Kaatz et al., 2021; Bras et al., 2021). En effet, si l'éclogite semble à première vue plus faible que la granulite, ce qui explique que s'y localise la déformation, il semble que cette baisse de viscosité soit transitoire, et que l'éclogite finale (dans laquelle toutes les réactions sont arrivées à complétion) soit finalement plus dure que l'éclogite transitoire. Cette évolution expliquerait l'élargissement sans doute progressif des bandes de cisaillement éclogitiques au cours de leur jeu.
— la question, qui découle directement du problème précédent, de l'hétérogénéité des contraintes au sein des différentes lithologies. Il a été proposé que la répartition de la pression et des contraintes soit localement hétérogène entre les différents objets, et que les conditions $P-T$ nécessaires aux réactions de plus haute pression ne soit pas atteintes partout, ce qui questionne également la métastabilité du massif granulitique (Jamtveit et al., 2018b; Moore et al., 2019; Putnis et al., 2021; Moulas et al., 2022).
— la question de la chronologie relative entre zones de cisaillement éclogitiques ductiles, zones éclogitiques statiques, et déformation cassante (pseudotachylytes) capable de promouvoir la percolation de fluides (Lund and Austrheim, 2003; Jamtveit et al., 2018a), qui a souvent été abordée sous le terme de « *chicken and egg problem* » (paradoxe de l'oeuf ou la poule). La difficulté de répondre à cette question réside en partie dans la difficulté d'identification sur le terrain, des relations de recoupement entre éclogites et pseudotachylytes qui sont des objets souvent mal préservés (Strehlau et al., 1986; Kirkpatrick and Rowe, 2013).

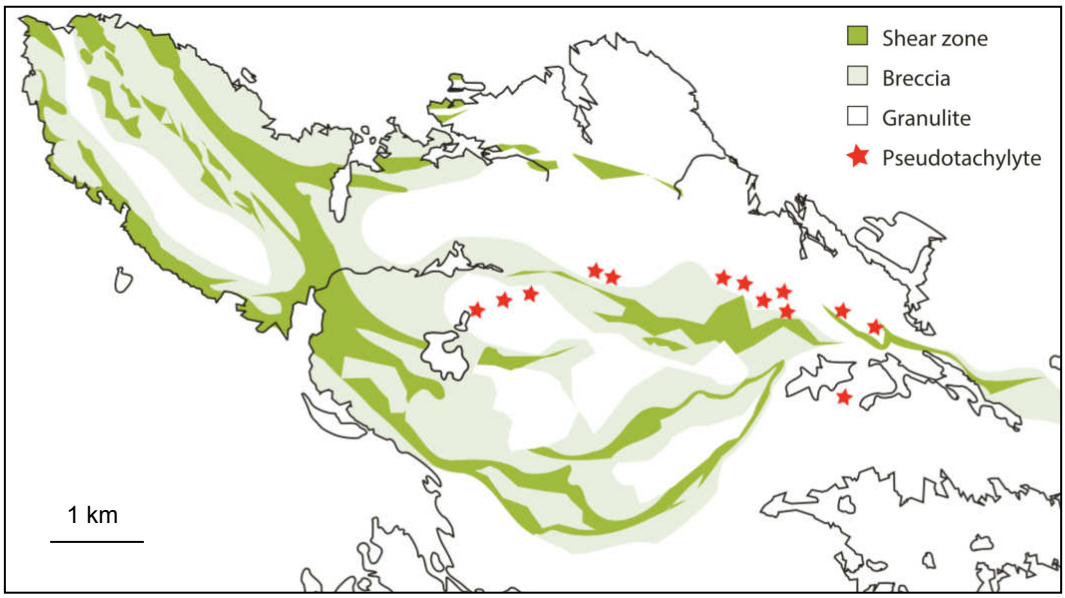


Fig. 1.15 – Localisation des pseudotachylyte identifiées sur l'île d'Holsnøy. Carte modifiée d'après Petley-Ragan et al. (2018).

La question de la rhéologie de la croûte continentale inférieure à travers le prisme des anorthosites d'Holsnøy reste donc un problème ouvert, dont l'enjeu est d'autant plus important que cette île a souvent été considérée comme un analogue ancien exhumé des portions de croûte continentale inférieure aujourd'hui enfouies à la base des orogènes de collision (sous le Tibet par exemple, Austrheim and Boundy, 1994; Jackson et al., 2004; Labrousse et al., 2010 ; Fig. 1.16). Contraindre la rhéologie d'une roche nécessite de comprendre la rhéologie individuelle de ses minéraux constitutifs. Dans le cas des anorthosites d'Holsnøy, le plagioclase constituant environ 85% du volume, il apparait fondamental de comprendre son comportement rhéologique sous contrainte, et en particulier lorsqu'il se déstabilise suite à une augmentation de pression.

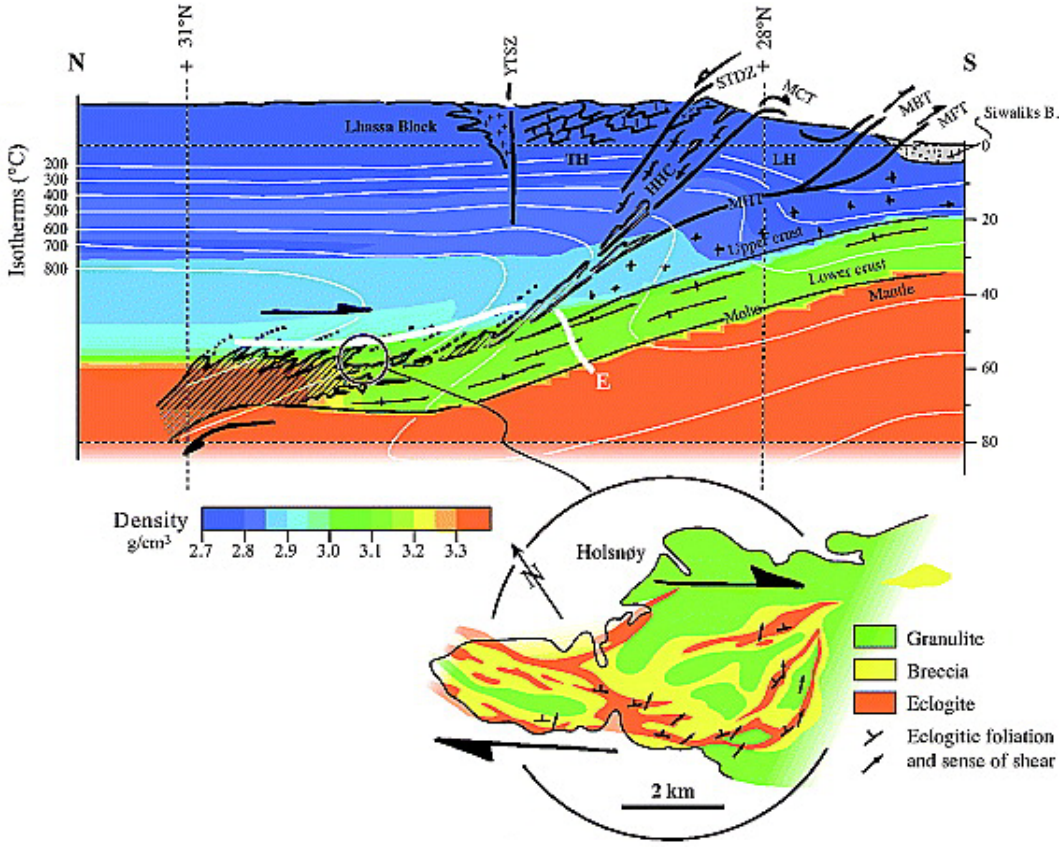


Fig. 1.16 – Analogie entre la chaîne himalayenne et les Calédonides Scandinaves, avec la position qu'aurait dans la zone de subduction himalayenne un complexe équivalent à celui d'Holsnøy. D'après Labrousse et al. (2010).

1.4 Le feldspath plagioclase : structure et propriétés mécaniques

1.4.1 Caractéristiques minéralogiques

Le feldspath est un tectosilicate d'origine magmatique ou métamrophique, que l'on trouve également dans les roches sédimentaires. Il est thermodynamiquement stable dans un large domaine de conditions $P-T$ dans lequel sa chimie peut évoluer, et est souvent conservé à l'état métastable lors du métamorphisme prograde du fait de sa faible réactivité en l'absence d'eau, causée par la difficulté de diffusion des groupements NaSi - CaAl au sein du minéral (Wayte et al., 1989; Rubie, 1998). Le feldspath forme en effet une solution solide d'une part entre deux pôles Na et K, et d'autre part entre deux pôles Na et Ca (Fig. 1.17). La première série est celle dite des feldspath alcalins, avec des chimies variables entre l'albite : $NaAlSi_3O_8$ et le feldspath potassique : $KAlSi_3O_8$. La seconde est la série dite des feldspaths plagioclases, avec des chimies variables entre l'albite et l'anorthite : $CaAl_2Si_2O_8$ généralement stable à plus haute température, et plus basse pression (Goldsmith, 1982b; Holland, 1980). A haute température ces deux solution solides communiquent par le biais d'un solvus, et des feldspaths ternaires peuvent cristalliser. Ils se dissocient à basse température en perthites et anti-perthites. Le feldspath peut parfois également intégrer du barium (série celsian-hyalophane : $BaAl_2Si_2O_8$).

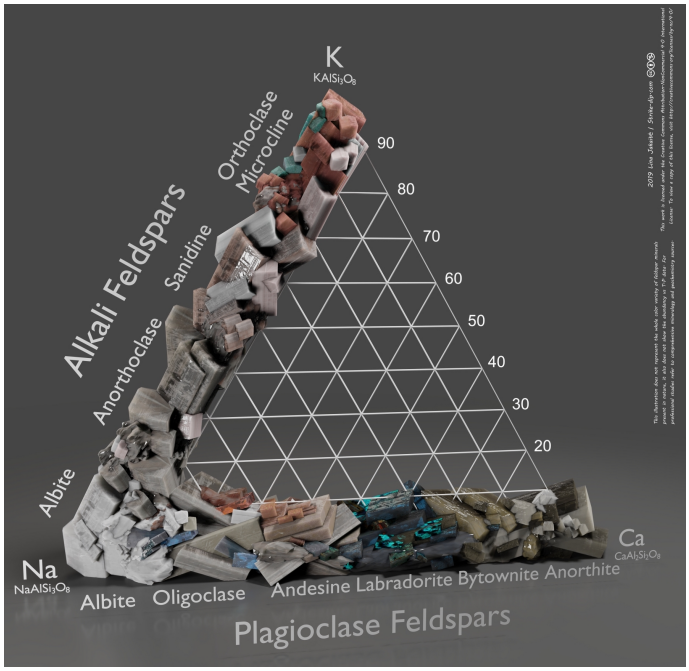


Fig. 1.17 – Vision artistique de la classification chimique des feldspath dans l'espace Na-Ca-K. Modifiée d'après une oeuvre originale de Lina Jakaité (strike-dip.com)

Dans ce travail, on étudiera principalement le feldspath plagioclase qui est le constituant majeur des granulites d'Holsnøy. On désignera par la suite les feldspaths plagioclases par le

terme de « plagioclase » uniquement ainsi que par leur proportion en anorthite, notée $An_{\%}$. Par exemple, un plagioclase contenant 40% d'anorthite (et par conséquent 60% d'albite) sera noté An_{40}. Les cristaux de plagioclase présentent une variété de couleurs en fonction de leur proportion relative de Na/Ca, et on utilise différents noms pour les désigner, comme l'illustre la vision artistique du diagramme de composition des feldspaths présentée figure 1.17 : albite (An_0-An_{10}), oligoclase (An_{10}-An_{30}), andésine (An_{30}-An_{50}), labradorite (An_{50}-An_{70}), bytownite (An_{70}-An_{90}) et anorthite (An_{90}-An_{100}).

Le plagioclase est un minéral appartenant au système cristallin triclinique, i.e. dont les trois arêtes de la maille cristalline sont de longueurs différentes, et dont les trois angles entre ces arêtes sont différents entre eux, et différents de 90°. Il présente généralement des macles de croissance, apparaissant souvent comme des macles polysynthétiques. Elles sont observables en microscopie optique avec lumière polarisée analysée, en microscopie électronique à transmission, ou encore grâce à la diffraction d'électrons rétro-diffusés (EBSD) qui permettent d'imager les orientations cristallines. Les deux systèmes principaux de maclages du plagioclase sont : la macle de l'albite définie comme une symétrie par rapport au plan (010) et souvent polysynthétique (Fig. 1.18a), et la macle du péricline définie comme une symétrie par rapport au plan irrationnel orthogonal à la direction [010] (Fig. 1.18b). Ces macles peuvent également être formées en réponse à une contrainte appliquée sur le cristal.

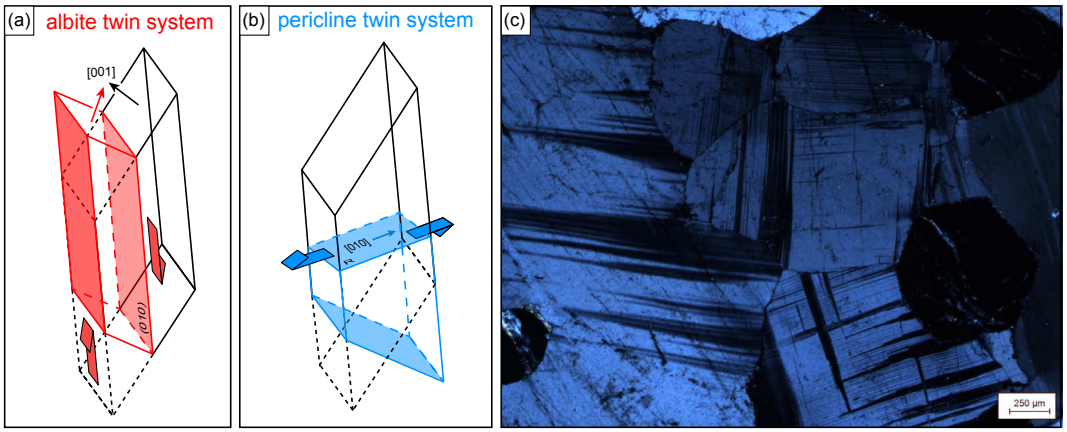


Fig. 1.18 – Schémas des systèmes de maclage du feldspath plagioclase **(a - b)** et photographie de macles dans les cristaux de plagioclase d'une granulite **(c)**, en Lumière Polarisée Analysée (LPA).

La macle de l'albite ainsi formée résulte d'un glissement le long de la direction d'indices irrationnels s = $[u0w]$ dans le plan (010), alors que la macle du péricline consiste en un glissement le long de la direction [010] dans le plan appelé section rhombique (R Fig. 1.18b). Les plans et directions de glissement de ces deux systèmes de maclage sont conjugués (Egydio-Silva and Mainprice, 1999). On les qualifie de macles de déformation, ou macles mécaniques, et on les identifie par leur aspect biseauté, ne traversant pas le cristal d'un bord à l'autre (Fig. 1.18c), ou bien par leur bordures parfois non rectilignes.

Le plagioclase possède également des systèmes de glissement de dislocation qui consistent en une direction (sur un plan) préférentiellement activée pour accommoder la déformation en réponse à une contrainte. Le principal système de glissement du plagioclase est la direction [001] sur le plan (010). Des systèmes de glissement secondaires existent aussi (Fig. 1.19) dont les [100](010) et [100](001) sont les plus favorables.

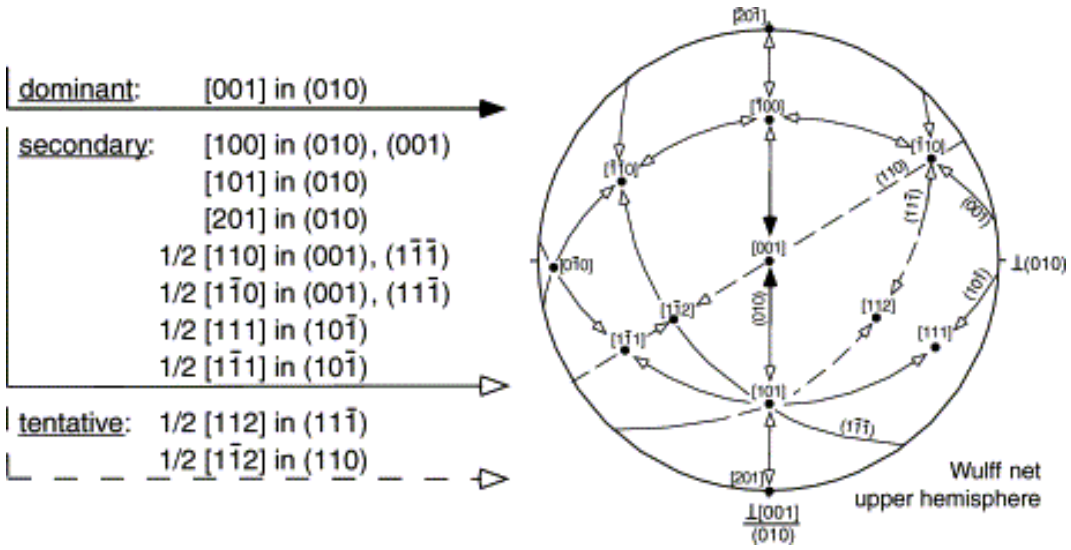


Fig. 1.19 – Principaux systèmes de glissement du plagioclase intermédiaire, dont les plans sont représentés comme des grands cercles dans une figure de pôle, et les directions (vecteurs de Burgers) comme des points. D'après Kruse et al. (2001).

1.4.2 Déstabilisation à haute pression

Le plagioclase se déstabilise avec l'augmentation de pression selon trois réactions principales (Fig. 1.20 ; Holland, 1980; Goldsmith, 1980, 1981, 1982b; Koziol and Newton, 1988) déjà évoquées en 1.2.2 et dont la position dans l'espace $P-T$ varie en fonction de la proportion Na/Ca :

$$4\ anorthite + H_2O = 2\ zoisite + disthene + quartz \tag{1.4}$$

$$3\ anorthite = grossulaire + 2\ disthene + quartz \tag{1.5}$$

$$albite = jadeite + quartz \tag{1.6}$$

Aux températures de la croûte continentale inférieure en zone de convergence (∼700°C), ces réactions ont lieu à des pressions de l'ordre de 1 - 1.5 GPa pour ce qui est de la déstabilisation de l'anorthite (eqs. (1.4) et (1.5)) et de 1.8 - 1.9 GPa pour ce qui est de la déstabilisation de l'albite (eq. (1.6)). Elles entrainent une densification notable de la roche, avec des changements de volume négatifs de l'ordre de 10% (réaction (1.6)) à 14% (réaction (1.4)) pour les phases solides.

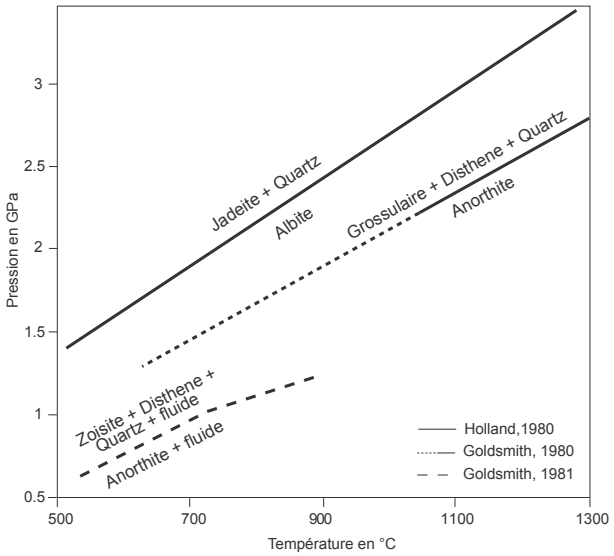


Fig. 1.20 – Positions des réactions de déstabilisation du plagioclase dans l'espace $P-T$, d'après Incel (2017).

1.4.3 Rhéologie du plagioclase dans son champ de stabilité

Depuis les années 80, de multiples études ont été menées sur la déformation du plagioclase naturel dans des roches exhumées (Olsen and Kohlstedt, 1984, 1985; Gerald and Stünitz, 1993; Stünitz and Gerald, 1993; Tullis, 2002; Rosenberg and Stünitz, 2003; Miranda et al., 2016; Petley-Ragan et al., 2019). Ces travaux ont permis d'apporter des connaissances, entre autres, sur les modes de déformation du plagioclase en fonction des conditions $P-T-\dot{\varepsilon}$, sur les principaux systèmes de glissements activés, ainsi que sur la création de macles de déformation. Avec l'avènement d'appareils de déformation expérimentale capable d'atteindre des pressions et températures lithosphériques, plusieurs études sont venues étayer ces connaissances sur le comportement mécanique du feldspath (Borg and Heard, 1969; Marshall and McLaren, 1977; Tullis and Yund, 1980, 1985, 1987, 1991 (Ab_{100}) ; Tullis and Yund, 1992 (An_{78}) ; Shelton et al., 1981 (An_{96}) ; Tullis et al., 1990 (Ab_{100}) ; Tullis, 2002 ; Stünitz et al., 2003 (An_{60}) ; Negrini et al., 2014 (Kfs)). Différents paramètres pouvant influencer cette rhéologie ont été testés : pression, température, vitesse de déformation, contenu en eau, taille de grain et chimie, dans différents appareils de déformation (machine de Paterson, D-DIA, presse de Griggs) et pour différentes formes du matériau à déformer (poudre, poudre frittée, échantillon carotté, cristaux uniques). Le tableau 1.1 regroupe les principales expériences de déformation réalisées sur le plagioclase et permet d'apercevoir la diversité des machines de déformation utilisées, des matériaux initiaux déformés, ainsi que des pressions, températures et vitesses de déformation investiguées, également synthétisées figure 1.21.

De ces expériences découle un certain nombre de connaissances quant à la rhéologie du plagioclase, en terme de :

— mode de déformation en fonction des conditions $P-T-\dot{\varepsilon}$ (Marshall and McLaren, 1977; Tullis and Yund, 1985, 1987; Tullis et al., 1990; Tullis and Yund, 1991; Tullis,

2002; Rybacki and Dresen, 2004; Rybacki et al., 2008; Wang et al., 2012) et notamment l'identification de la transition fragile-ductile dans des agrégats poly-cristallins de plagioclase et d'autres minéraux crustaux (Marti, 2017)

— principaux systèmes de glissements et fabriques associées (SPO, CPO) (Stünitz et al., 2003; Barreiro et al., 2007)

— activation des macles (Tullis, 1980)

— estimation des paramètres de la loi de fluage (voir eq. (1.3)) pour différentes compositions de ce minéral (Rybacki and Dresen, 2000, 2004 (An_{100} et An_{60} ; d'après Dimanov et al., non publié), Rybacki et al., 2006 (An_{100}), Offerhaus et al., 2001 (An_{100}) ; Chen et al., 2021 (Kfs)).

— influence de la présence de produits de fusion sur la rhéologie (Dimanov et al., 2000; Negrini, 2013)

Peu d'entre elles cependant ont étudié (Tullis and Yund, 1980, 1991; Tullis et al., 1996; Shelton et al., 1981; Fukuda et al., 2018, 2022) et quantifié (Dimanov et al., 1999; Rybacki and Dresen, 2000, 2004; Rybacki et al., 2006) l'effet de l'eau sur la rhéologie du plagioclase (voir la synthèse de Wang et al., 2020), et plus particulièrement du plagioclase intermédiaire (Tullis and Yund, 1992), qui semble pourtant être d'une importance majeure dans les zones de convergence, où des fluides sous pression circulent à travers la lithosphère (**?**). De plus, il n'est pas aisé de quantifier proprement la quantité d'eau d'échantillons dont la taille de grain n'est que de quelques microns et les différentes méthodes employées pour ce faire (FTIR, LOI) sont difficilement comparables. Enfin, parmi les expériences déjà réalisées sur le plagioclase (voir tableau 1.1), peu d'entre-elles étaient équipées d'un système d'enregistrement acoustique permettant d'obtenir des informations sur le comportement rhéologique de l'agrégat pendant la phase de déformation déformation (détaillé dans le chapitre 2).

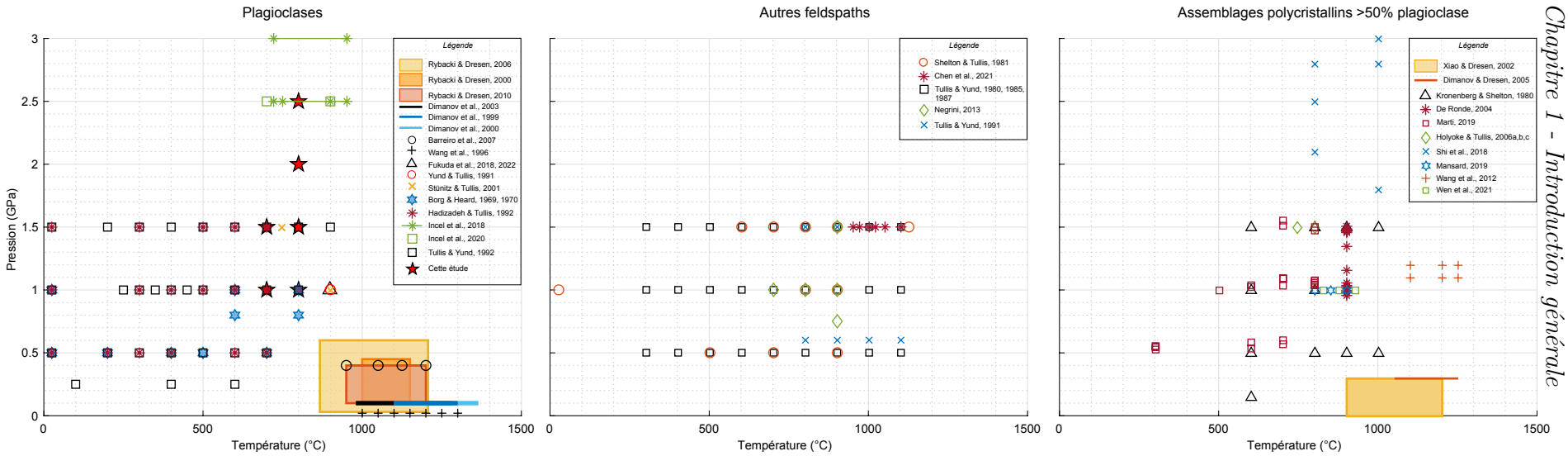


Fig. 1.21 – Synthèse des conditions $P-T$ des principales expériences de déformation ayant été réalisées sur le feldspath plagioclase, l'albite, le feldspath potassique, ainsi que sur des agrégats polyphasés contenant plus de 50% de plagioclase.

Auteur.e.s	Appareil de déformation	Matériel initial	Frittage	Taille de grain (µm)	Contenu en eau (wt%) ou méthode	P (GPa)	T (°C)	Vitesse de déformation (s^{-1})	Type de déformation	Appareillage acoustique	Reaction
Borg and Heard, 1969, 1970	Presse Triaxiale	11 plagioclases de compositions différentes entre Ab_{100} et An_{100}	non	1 seul grain + certains échantillons polycristallins	non précisé	0.5 - 1	25 - 800	2 x10^{-5} - 1 x10^{-4}	axiale	non	non
Marshall and McLaren, 1977	Presse Triaxiale	carotte dans des cristaux naturels An_1 à An_{95}	non	non précisée	non précisé	1 - 1.5	800	1-2 x 10^{-5}	axiale	non	non
Kronenberg and Shelton, 1980	Presse de Griggs	Maryland Diabase (58% cpx - 36% pl - 6% autres) - Adirondak anorthosite - Sleaford Bay clinopyroxenite	non	75 - 600	non précisé	0.5 - 1.5	600 - 1000	1 x10^{-4} - 1 x10^{-6}	axiale	non	non
Tullis and Yund, 1980, 1985, 1987	Presse de Griggs	carotte dans des cristaux d'albite naturelle	1.5 GPa - 700°C/900°C - 24h	2-10, 150-175	ajout de 0 à 0.34 wt%	0.5 / 1.0 / 1.5	300 - 1100	1 x10^{-5} - 1 x10^{-4}	axiale	non	non
Shelton et al., 1981	Presse de Griggs	carotte dans des cristaux de Hale albite (naturelle)	non	200	séchage à l'air (160°C 12h) et séchage sous vide (800°C - 24h)	0.5 - 1.5	700 - 1125	1.3 x10^{-6}	axiale	non	non
Tullis and Yund, 1991	Presse de Griggs	poudre d'albite	1.5 GPa - 900°C - 6h	2 - 10	0.1 wt % + 0.1 wt % adsorbés et + 0.7 wt % ajoutés dans certaines expériences	0.6 / 1.5	800 - 1100	2 x10^{-5} - 2 x10^{-6}	axiale	non	non
Yund and Tullis, 1991	Presse de Griggs	mélanges de cristaux An et de plagioclase An_{99} dans les mêmes proportions	non	2 - 10, 53 - 63 et 150 - 180	0.1 wt % +0.1 wt% adsorbés pour la poudre de 2-10 µm	1	900	2 x10^{-6}	axiale	non	non
Tullis and Yund, 1992	Presse de Griggs	Bushveld anorthosite An_{78}	non	100 - 900	as-is et 0.1-0.2 wt% ajoutés	0.25 - 1.5	25 - 1200	1 x10^{-5}	axiale	non	non
Hadizedeh and Tullis, 1992	Presse de Griggs	Bushveld anorthosite An_{75}	non	350	as-is	0.5 - 1.5	25 - 700	1 x10^{-5}	axiale	non	non

Tableau 1.1 – Principales expériences de déformation ayant été réalisées sur le feldspath plagioclase, mais aussi sur l'albite, le feldspath potassique, ainsi que sur des agrégats polyphasés contenant plus de 50% de plagioclase.

Wang et al., 1996	Presse de Paterson	anorthite synthétique à grains fins	non	<30	non précisé	ambiante	1000 - 1300	1 x10^{-4} - 1 x10^{-7}	axiale + en torsion	non	non
Dimanov et al., 1999	Presse uniaxiale	poudre de verre d'anorthite	300 MPa - 1170°C	~3	0.05 - 0.1	0.1 Mpa	1100 - 1300	3 x10^{-7} - 1 x10^{-4}	axiale	non	non
Dimanov et al., 2000	Presse uniaxiale	poudre de verre labradorite	300 MPa -1000°C/1150°C 5h	~ 2 + 8-15% de verre	0.1	0.1 MPa	1100 - 1365	1 x10^{-7} - 1 x10^{-5}	axiale	non	non
Rybacki and Dresen, 2000	Presse de Paterson	poudre de verre d'anorthite	300 MPa - 1050/1200°C - 4h	~3	0.004 (sec) - 0.07 (hydraté)	0.03 - 0.6	867 - 1207	1 x10^{-3} - 2 x10^{-6}	axiale	non	non
Stunitz and Tullis, 2001	Presse de Griggs	poudre de cristaux naturels An_{54} et An_{60}	1GPa - 900°C - 12h	2 - 6	0 (sec) et 0.1 - 0.4 (hydraté)	1 - 1.5	750 - 900	5x 10^{-5}	en cisaillement	non	$An_{50-60}+H_2O$ = zo+An_{35}+ms+ky+qtz
Xiao and Dresen, 2002	Presse de Paterson	An_{100} avec différentes proportions de qz	300 MPa - 850/1200°C - 1.5h-5h	2 - 6	0.04 (sec) à 0.1 - (hydraté)	0.0001 - 0.3	900 - 1200	1 x 10^{-5}	uniaxiale et triaxiale	non	non
Stunitz et al, 2003	Presse de Griggs	cristaux uniques de plagioclase An_{60}	non	1 seul grain	certains échantillons avec 0.1 wt % ajoutés et d'autres non	1	900	8x 10^{-7}	axiale	non	non
Dimanov et al., 2003	Presse uniaxiale	poudre de verre d'anorthite	300 MPa - 1100/1200°C - puis 2.2 GPa - 1200°C	< 60	0.025 - 0.055	0.1 MPa	980 - 1280	1 x10^{-7} - 1 x10^{-4}	axiale	non	non
De Ronde, 2004	Presse de Griggs	mélange de cristaux naturels d'anorthite et de forstérite	700 MPa - 965°C - 24/48h (test de plusieurs conditions)	4 - 10	0.1	1 - 1.6	900	5 x 10^{-5}	en cisaillement	non	pl+ ol = cpx + sp+ grt
Dimanov and Dresen, 2005	Presse de Paterson	mélange d'anorthite (verre) et de diopside (poudre)	HIP (Hot Isostatic Pressing)	~3	0.05 (as-is) et 0.005 (pré-séchés)	0.3	1050 - 1250	7 x10^{-4} - 6 x10^{-7}	axiale	non	non

Tableau 1.1 – (suite)

Rybacki et al., 2006	Presse de Paterson	mélange de poudre de verre et de cristaux d'anorthite	300 MPa - 1050/1200°C - 22h	~3	0.0005 (sec) - 0.3 (hydraté)	0.1 - 0.45	1000 - 1150	3×10^{-3} - 6×10^{-7}	axiale	non	non
Holyoke and Tullis, 2006a-b-c	Presse de Griggs	carotte dans un gneiss 59%qz + 28% pl+ 13% bt	non	100 - 150	sec et avec 0.18 ajoutés	1.5	745 - 800	2×10^{-5} -2×10^{-6}	en cisaillement	non	bt+pl+qz = grt+K-fsp+eau
Barreiro et al., 2007	Presse de Paterson	aggregats synthétiques d'anorthite	300 MPa - 1100°C	< 60	0.004 (sec) - 0.07 (hydraté) et 0.17 pour les manips en torsion	0.4	950 - 1200	1×10^{-3} - 1×10^{-5}	axiale + en torsion	non	non
Rybacki et al., 2008	Presse de Paterson	poudre de verre d'anorthite	300 MPa - 1100°C - 24h	~4	0.15	0.4	950 - 1200	2×10^{-4} - 2×10^{-5}	en torsion	non	non
Rybacki et al., 2010	Presse de Paterson	poudre de verre d'anorthite	Différentes conditions, dont 300 MPa - 1100°C - 24h	~4	0.1	0.1 - 0.4	950 - 1200	2×10^{-4} - 2×10^{-5} - 5×10^{-5}	en torsion	non	non
Wang et al., 2012	Presse de Griggs	poudre de granulite mafique naturelle Pl 53% - Cpx 24% - Opx 14% - opaques 5%	1 GPa - 927°C - 12h	30 - 50	0.18 - 0.28	1.1 / 1.2	1100-1250	1×10^{-4} - 1×10^{-6}	axiale	non	non
Negrini, 2013	Presse de Griggs	cristaux simples et poudres naturels de K-fsp/Ab/Labradorite	76h aux conditions expérimentales ou bien 1.5 GPa - 1000°C - 36/50h	11 - 20 et 20 -100	~ 0.2 - 0.3	0.75 - 1.5	700 - 900	1×10^{-6} - 1×10^{-7}	en cisaillement et axiale	non	produit de fusion + qz, dans les expériences à K-fsp et lamelles d'albite
Shi et al., 2018	D-DIA	poudre de grains naturels mais de différentes provenances (assemblage artificiel) 65%An_{48} + 20%qz + 15% cpx	2 GPa -1000°C pour les conditions granulitiques / 3 GPa - 800°C pour les conditions éclogitiques	20 - 50	< 0.0280	1.8 - 3	800 - 1000	1×10^{-4} - 5×10^{-5}	axiale	oui	apparition de ky+ omp + grt+ qtz
Fukuda et al., 2018	Presse de Griggs	An synthétique + 5% de Si-rich glass	1400°C sous vide, comme dans Koizumi et al., 2010	~1 - 5	0 et 0.15	1	900	$10^{-4.8}$	axiale	non	apparition de zo, ky + melt
Incel et al., 2019	D-DIA	poudre naturelle de la granulite saine d'Holsnøy (90% pl An_{50-60})	non	< 38	as-is	2.5 - 3	750 - 900 - 952	5×10^{-6}	axiale	oui	pl= zo + ky+ ab + jd

Tableau 1.1 – (suite)

Mansard, 2019	Presse de Griggs	6 poudres différentes : An_{50} pure, opx pur, et à 50-50% : Mg-opx+ An50, Fe-opx+ An50, amp, amp+ An50	65 - 190h aux conditions expérimentales	10 - 20	0.1 ajoutés	1	800 - 850 - 900	1×10^{-5}	en cisaillement	non	an_{60}+opx1(+H_2O) = an_{49}+opx2+amp
Marti, 2019	Presse de Griggs	poudre de roche naturelle 57%pl + 40%px (Maryland Diabase)	24 - 30h (pendant la période de « run-in ») aux conditions expérimentales	2 - 125	0.11 à 0.18 ajoutés	0.5 - 1.5	300 - 800	2×10^{-6} - 4×10^{-5}	en cisaillement	non	px + pl+ H_2O = amp+ qtz et pl1 + H_2O = pl2 + qtz + ky + zo
Incel et al., 2020	Presse de Griggs	carotte dans une granulite naturelle de Bergen	non	0.5 - 3	1 wt% ajoutés dans la moitié des expériences	2.5	700 - 900	5×10^{-6}	axiale	non	pl = jd + zo + qtz
Wen et al., 2021	Presse de Griggs	poudre de grains naturels mais de différentes provenances (assemblage artificiel) 65%pl + 15%qz + 9% cpx + 6% opx + 5% amp	1 GPa - 927°C - 12h	32 - 53	0.021 (as-is)	1	827 - 927	3×10^{-6}-1×10^{-4}	axiale	non	non
Chen et al., 2021	Presse de Griggs	K-fsp synthétique	1.5 GPa - 1150°C - 6h	< 53	0.0022	1.5	950 - 1100	10^{-5}-10^{-4}	axiale	non	non
Fukuda et al., 2022	Presse de Griggs	anorthite synthétique et An synthétique + 5% de Si-rich glass	1400°C sous vide comme dans Koizumi et al., 2010	~1 - 5	0 - 0.1 - 0.3 - 0.5 ajoutés pendant expérience avec déshydratation de la pyrophyllite	1	900 - 950	$10^{-3.5}$ - 10^{-5}	en cisaillement	non	apparition de zo, ky + melt

Tableau 1.1 – (fin)

1.4.4 Rhéologie au cours de la déstabilisation à haute pression

Les impacts mutuels entre réaction et déformation ont été observés dans les plagioclases naturels amenés à haute pression (Wayte et al., 1989; Rubie, 1998; Okudaira et al., 2015, 2017; Petley-Ragan et al., 2018; Soda and Okudaira, 2018; Soda et al., 2019, 2020). Dans le domaine de la déformation expérimentale, c'est seulement depuis le début du 21ème siècle que des auteurs ont commencé à s'intéresser à la déformation du plagioclase en laboratoire au cours de sa déstabilisation hors de son champ de stabilité. Si Yund and Tullis (1991) décrivent déjà des changements de compositions des grains de plagioclase déformés à 1 GPa - 900°C, ce n'est qu'en 2001 que Stünitz and Tullis (2001) présentent les premiers résultats expérimentaux sur la déstabilisation syn-déformation du plagioclase permettant de former de la zoisite à 1.5 GPa - 750°C. S'en suivent plusieurs thèses de doctorat qui s'intéressent à l'influence mutuelle réaction-déformation invoquant du plagioclase :

— sur des assemblages de labradorite pure (An_{50}), d'olivine pure, et d'un mélange olivine-anorthite, jusqu'à 1.5 GPa entre 900 et 1050°C en presse de Griggs (Ronde, 2004)

— sur une poudre de granulite naturelle (90% plagioclase - 5% pyroxène - 5% de minéraux accessoires) à 2 et 3 GPa - environ 750-950°C en D-DIA (Incel, 2017), et des carottes de granulite naturelle en Griggs (Incel et al., 2020)

— sur des assemblages de labradorite pure, pyroxène-albite, pyroxène pur, et de Maryland Diabase (plagioclase - orthopyroxène - clinopyroxène - minéraux accessoires) jusqu'à 1.5 GPa - 700 et 900°C en presse de Griggs (Marti, 2017)
— sur des assemblages à plagioclase (labradorite) - pyroxène à 1 GPa - 850 et 900°C en presse de Griggs (Mansard, 2019)

— sur un assemblage de plagioclase - quartz - pyroxène entre 2 et 3 GPa à 900 et à 1000°C en D-DIA (Shi et al., 2018)

Notre étude s'inscrit dans la continuité de ces expériences, et plus particulièrement des deux études menées sur la déformation expérimentale de granulites (Shi et al., 2018) et de plagioclase (Incel et al., 2019). Ces études ont suggéré que l'initiation soudaine d'une réaction dans des agrégats secs, amenés de manière métastable à haute pression, génère des instabilités cassantes. Il a même été identifié la présence dans l'espace $P-T$ d'un domaine précis où ce mécanisme de rupture entre en jeu (Fig. 1.22), entre deux domaines de déformation asismique, l'un à plus haute température, et le second à plus basse température, ce qui parait contre-intuitif lorsque l'on connait l'effet de la température sur la rhéologie des roches. Ce domaine est pourtant semblable a ce qui a été montré dans l'olivine (Burnley et al., 1991, Fig. 1.22) et plaide en faveur d'un nouveau mécanisme d'initation d'instabilités mécaniques impliquant les réactions métamorphiques à des températures où on s'attend à ce que la roche soit ductile. Il semble que la réduction de la taille de grain, ainsi que la réduction de volume liées à la réaction soient responsables de la genèse d'instabilités mécaniques qui pourraient, si on extrapole ces résultats aux cas naturels, être comparables à la sismicité intermédiaire enregistrée en zone de subduction continentale (Yamato et al., 2022, Fig. 1.9).

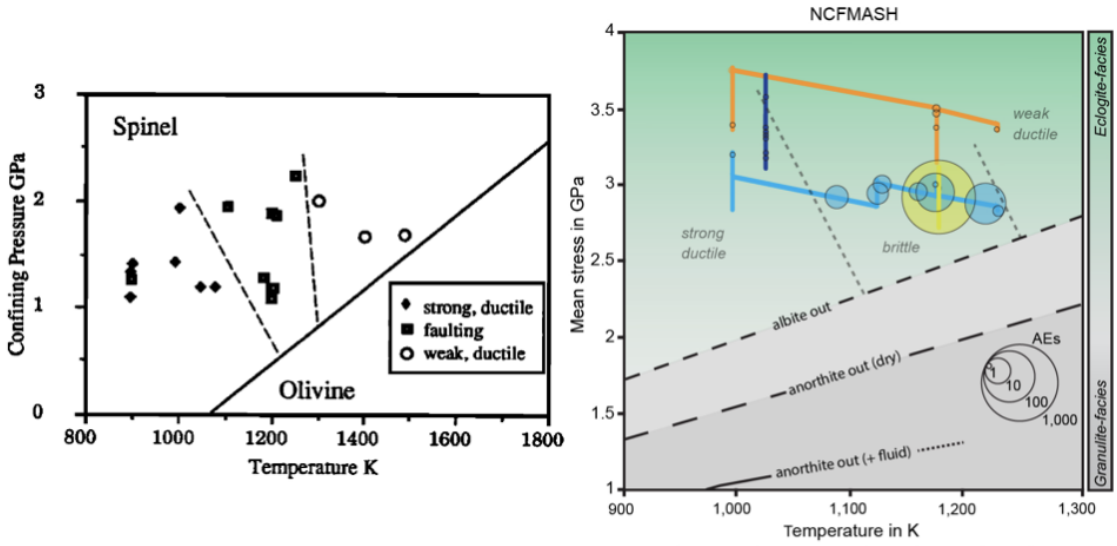


Fig. 1.22 – Identification expérimentale de trois champs de comportement rhéologique du plagioclase dans l'espace pression-température-vitesse de déformation (ductile résistant, cassant, ductile faible). A gauche, d'après Burnley et al. (1991). A droite, d'après (Incel et al., 2019).

Dans la présente étude, nous chercherons à caractériser les relations réaction-déformation qui affectent le plagioclase placé hors de son champ de stabilité, en nous focalisant sur la réaction de déstabilisation de plus basse pression impliquant la part calcique du plagioclase (eq. (1.4)) qui reste sous-étudiée et semble pourtant majeure. Notre travail différera également de ces études en terme de méthodes (décrites dans le chapitre suivant) d'une part car l'appareil de déformation utilisé est différent (presse de Griggs vs. D-DIA), ce qui permet (1) une estimation directe de la contrainte, (2) de travailler à des vitesses de déformation plus faibles, et (3) d'avoir un volume d'échantillon plus important, et d'autre part car le matériel de départ est un plagioclase naturel, par opposition aux agrégats polyphasés recomposées par tri des minéraux. Avant de détailler l'approche de la présente thèse, rappelons brièvement les différents mécanismes de déformation connus pour les silicates et le plagioclase en particulier, en précisant les observables critiques qu'il s'agit de documenter lors des expériences de déformation si l'on veut pouvoir caractériser les mécanismes à l'oeuvre dans les agrégats aux conditions expérimentales.

1.4.5 Mécanismes de déformation, observables caractéristiques et résistances aux fluages du plagioclase

La déformation d'une roche peut être accommodée à l'échelle des grains par différents mécanismes. Ces mécanismes de déformation sont plus ou moins efficaces en fonction de la taille des grains, de la vitesse de déformation, du contenu en eau, des conditions $P-T$, mais également du type de minéral déformé (Passchier and Trouw, 2005). Pour une phase donnée, on peut déterminer les domaines (P, T, taille de grain) dans lesquels chacun des mécanismes de déformation est dominant. On appelle ces représentations « carte de déformation ». L'espace dans lequel ces domaines sont placés est souvent l'espace résistance vs. taille de grain dans lequel est représentée la relation entre ces deux paramètres en fonction

de la température, de la vitesse de déformation, ou bien du contenu en eau, tous les autres paramètres étant fixés par ailleurs (Rybacki and Dresen, 2004 ; Fig. 1.23).

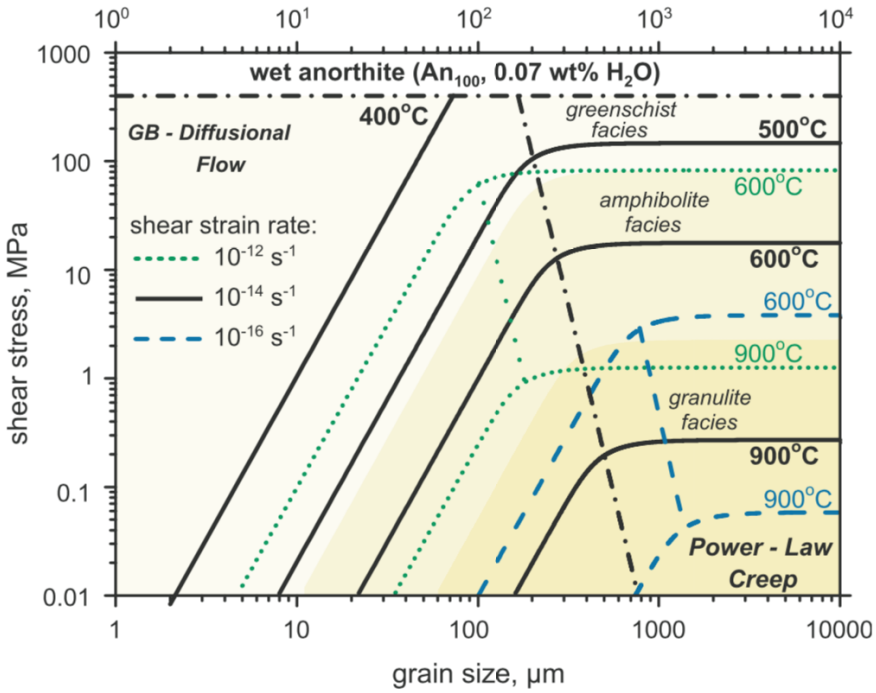


Fig. 1.23 – Exemple de carte de déformation pour un agrégat d'anorthite hydratée, d'après Rybacki and Dresen (2004).

A basse température, et forte vitesse de déformation, le comportement dominant est le comportement cassant, qui consiste en la nucléation et la propagation de fractures entre et à travers les grains. Lorsque la température est suffisamment importante, ou la vitesse de déformation suffisamment faible, la déformation est accommodée par des mécanismes dits de fluage, impliquant (1) des processus intra-grains de « récupération » (*recovery*) qui permettent d'évacuer les dislocations créées par la déformation au sein des grains (Fig. 1.24b) et (2) des processus actifs aux joints des grains (glissements, rotations, déplacements) qui accommodent les changements de forme des grains.

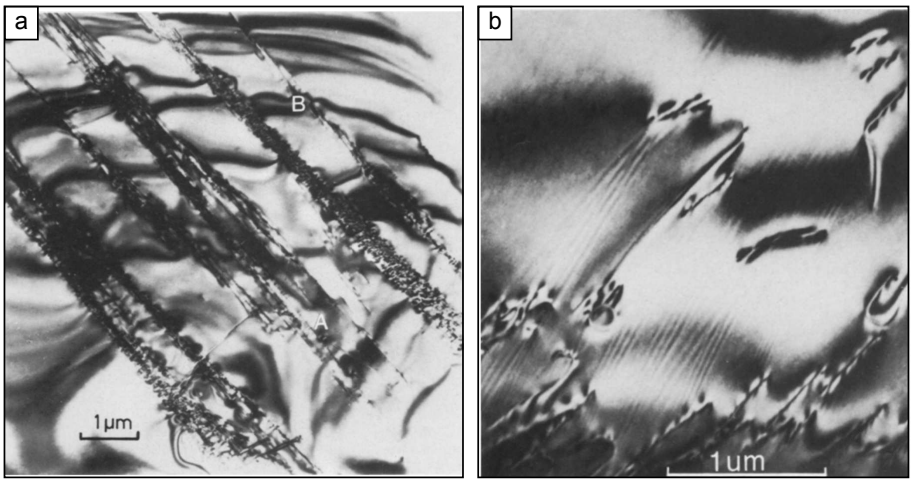


Fig. 1.24 – Images de plagioclase au microscope électronique à transmission. **(a)** Structure détaillée de faisceaux de micro-cracks parallèles au plan (010). **(b)** Dislocations et leur plans de glissement associés. D'après Marshall and McLaren (1977).

Le fluage est caractérisé par une déformation de type ductile à l'échelle macroscopique, où la déformation apparait distribuée. Les principaux mécanismes de fluage à l'oeuvre pour accommoder la déformation sont, des conditions de températures les plus faibles aux conditions de températures les plus importantes : le fluage cataclastique, le fluage dislocation, et le fluage diffusion (Passchier and Trouw, 2005). Les minéraux peuvent également accommoder la déformation par dissolution-précipitation, et par maclage. Ces mécanismes ont été particulièrement bien caractérisés et définis dans le quartz (Hirth and Tullis, 1992) mais également observés dans le plagioclase (voir la synthèse de Tullis, 2002). En voici une brève définition :

Fluage cataclastique

Le comportement cassant consiste en la création et la propagation de fentes et/ou de fractures au sein des grains, et aboutit à la formation de fragments de ces derniers. Le fluage cataclastique est caractérisé par le mouvement relatifs de ces fragments, et leur fragmentation en d'autres morceaux encore plus petits lorsque les configurations géométriques entre eux génèrent des contraintes locales plus élevées que le seuil de rupture. Il est généralement considéré comme un mécanisme instable qui se termine par la localisation de la déformation le long d'un plan de faille, i.e. par un comportement véritablement cassant. En terme de microstructures, la répartition de la taille de grain est en général fractale et les grains sont plutôt angulaires (Passchier and Trouw, 2005). Les agrégats cataclastiques ne présentent a priori pas d'orientation préférentielle de leur réseau cristallin, sauf si les fractures qui se propagent dans les grains empruntent les clivages pré-existants du minéral, ce qui empêche la rotation des fragments et permet de conserver leur orientation initiale qui dépend du champ de contrainte (Passchier and Trouw, 2005). Les critères de reconnaissances en microscopie optique sont souvent insuffisants pour distinguer les microstructures générées par fluage cataclastique des celles générées par les mécanismes de recristallisation du fluage dislocation. Il est alors souvent nécessaire de faire de la microscopie électronique à transmission pour l'identifier avec certitude, par l'absence ou la faible densité de dislocations contrairement à la densité élevée de microfractures (Tullis and Yund, 1987 ; Fig. 1.24a). Il semble que le fluage

cataclastique soit très souvent activé dans les agrégats de plagioclase, dans une large gamme de conditions $P-T$ du fait de la facilité à propager des fractures le long de ses deux plans de clivage (Tullis and Yund, 1987).

Fluage dislocation

Le fluage dislocation est caractérisé par la création et le mouvement de dislocations associés à un mécanisme de recristallisation. Basé sur des expériences de déformation et des observations naturelles dans des agrégats de quartz (Hirth and Tullis, 1992), trois régimes de recristallisation ont été définis pour le fluage dislocation, qui sont, des conditions de plus basse température aux conditions de plus haute température : la recristallisation par bourgeonnement (régime 1), la recristallisation par rotation de sous grains (régime 2) et la recristallisation par migration des joints de grain (régime 3). Il est caractérisé par un exposant à la contrainte n = 3 dans la loi de fluage (eq. (1.3)) et ne dépend pas de la taille de grain (m = 0 dans l'équation (1.3)).

Régime 1 : recristallisation par bourgeonnement (bulging recrystallization)

Le bourgeonnement s'active lorsque les montées de dislocation ne parviennent plus à accommoder la vitesse de déformation imposée. De nombreuses dislocations s'accumulent alors par endroits aux bords des grains, jusqu'à entraîner le déplacement du joint de grain lui-même, qui « bourgeonne » en direction de ces zones à forte densité de dislocation. Ces bourgeons finissent par se fermer au niveau de l'ancien joint de grain, formant ainsi de nouveaux grains, très petits (quelques microns), et dépourvus de dislocations, contrairement aux grains initiaux (Passchier and Trouw, 2005). De ce fait, la déformation accommodée par le régime 1 du fluage dislocation est souvent caractérisée par une phase de durcissement correspondant à la création de dislocations dans les grains initiaux, suivie d'une phase d'affaiblissement correspondant à l'accommodation de la déformation par ces petits grains néoformés par bourgeonnement (processus de recristallisation), qui présentent une croissance orientée et qui forment une matrice plus faible autour des gros grains initiaux (Fig. 1.25).

Régime 2 : recristallisation par rotation de sous grains (subgrain rotation recrystallization)

Le régime 2 est atteint lorsque la montée de dislocation devient suffisamment rapide pour répondre à la vitesse de déformation imposée. La densité de dislocation n'augmente pas au sein des grains, et elles ne s'entremêlent pas, mais se déplacent jusqu'à former des joints de sous-grain (i.e. ne formant pas encore un angle suffisamment grand ($\leq 2°$) avec les portions du grain qu'ils délimitent). Dans ce régime, la recristallisation s'effectue par rotation progressive de ces sous-grains (subgrain rotation), jusqu'à ce que l'angle que forme leurs bords avec le grain initial devienne suffisamment grand ($\geq 10°$) pour qu'ils soient considérés comme des grains à part entière (Passchier and Trouw, 2005). Contrairement aux grains néoformés par le régime 1, ces petits grains contiennent à peu près autant de dislocations que les grains initiaux, qui se déforment de manière orientée par glissement sur les dislocations (Fig. 1.25).

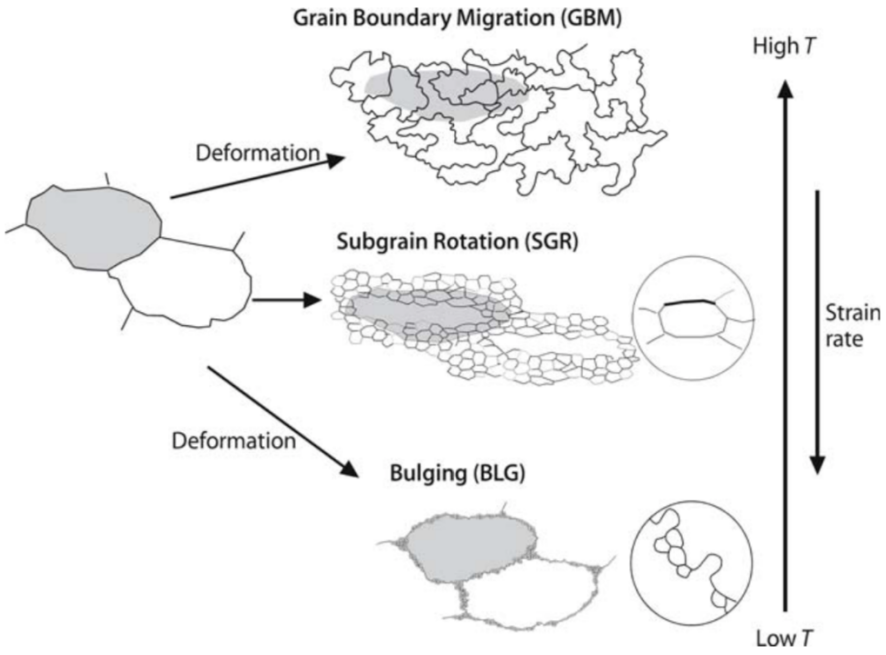


Fig. 1.25 – Schema illustrant les différents mécanismes de recristallisation du fluage dislocation. D'après Passchier and Trouw (2005).

Régime 3 : recristallisation par migration des joints de grain (grain boundary migration recrystallization)

Le régime 3 est atteint lorsque en plus de la facilité de mobiliser des dislocations, la mobilité des joints de grains devient elle aussi aisée. La recristallisation se fait par migration des joints de grain (grain boundary migration), similaire au bourgeonnement évoqué pour le régime 1, mais sans la nécessité d'un gradient de densité des dislocation pour les mobiliser. Elle est rapide et mène, même après une faible quantité de déformation accumulée, à la formation d'une matrice de petits grains, plus gros que les grains néoformés par les régimes 1 et 2. La taille des grains initiaux est réduite pendant que la croissance des grains néoformés s'effectue et rapidement, la taille de grain devient quasi-homogène (Passchier and Trouw, 2005 ; Fig. 1.25). Ce mécanisme a été observé dans les plagioclases naturellement déformés, mais jamais dans les expériences de déformation (Tullis, 2002), notamment compte tenu du fait qu'aux hautes températures requises pour son activation, les quantités d'eau adsorbées à la surface des grains que l'on met dans les capsules sont suffisamment élevées pour provoquer la fusion du plagioclase. De nombreuses incertitudes persistent quant à la position dans l'espace $P-T$ des domaines où dominent chacun des mécanismes de déformation précédemment évoqués (carte de déformation) pour le plagioclase, d'une part parce qu'il est difficile d'atteindre les régimes 2 et 3 du fluage dislocation, et d'autre part car il existe une dépendance en eau non quantifiée de la position de ces champs. Une carte a été proposée pour l'albite dans les années 2000, après synthèse des résultats expérimentaux (Tullis, 2002 ; Fig. 1.26).

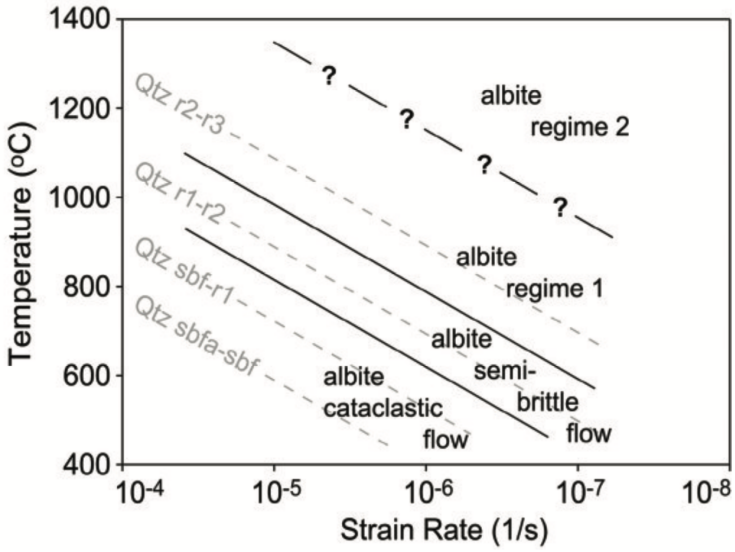


Fig. 1.26 – Mécanismes de déformation dans l'espace $P-T$ observés dans les expériences de déformation d'albite et comparaison à ces mêmes régimes identifiés dans le quartz. D'après Tullis (2002).

Pour le plagioclase de composition intermédiaire, une seule carte du même genre existe après synthèse d'expériences réalisées aux conditions $P-T$ crustales, qui présentent la position du fluage cataclastique et du fluage dislocation (Tullis and Yund, 1992 ; Fig.1.27). Les cartes plus récentes de Rybacki and Dresen (2004), obtenues à partir d'expériences réalisées à plus basse pression et à haute température ne présentent en effet que la position du fluage dislocation et du fluage diffusion (Fig. 1.23). Il est important de noter que dans toutes ces cartes, des domaines transitoires apparaissent, où fluage cataclastique et fluage plastique cohabitent.

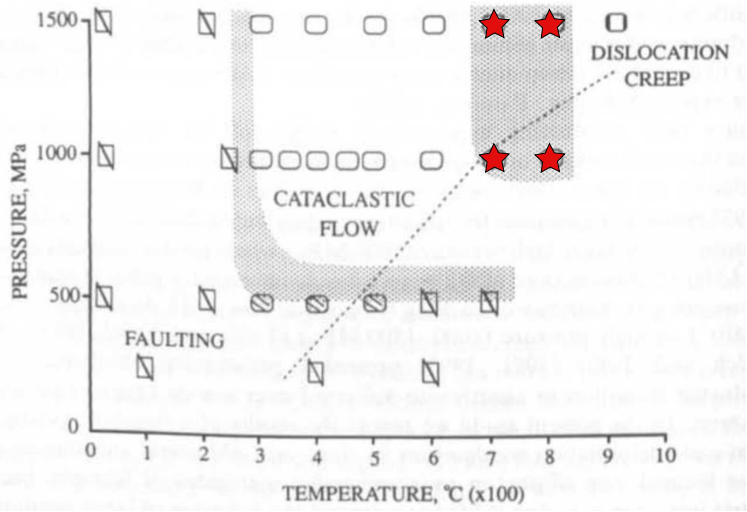


Fig. 1.27 – Mécanismes de déformation dans l'espace $P-T$ observés dans les expériences de déformation de Bushveld anorthosite. D'après Tullis and Yund (1992). Les étoiles rouges représentent les conditions expérimentales du chapitre 4 de notre étude.

Fluage diffusion

Le fluage diffusion (diffusion à l'état solide) désigne en réalité un mode de déformation activé lorsque la température est suffisamment importante ou la vitesse de déformation suffisamment faible, dans lequel plusieurs mécanismes de migration des ions à travers le réseau cristallin des minéraux sont à l'oeuvre. Il est souvent accommodé par du glissement des joints de grain (grain boundary sliding). Ses microstructures caractéristiques sont peu nombreuses mais on peut le reconnaitre par la présence de joints de grains lobés, ainsi que par la modification des zonations chimiques initiales du minéral (Passchier and Trouw, 2005). Finalement, le fluage diffusion est plutôt un mécanisme défini par défaut : absence de dislocations, absence d'orientation cristallographique préférentielle, disparition de zonation chimique, et ce à haute température. Il est caractérisé par un exposant à la contrainte n = 1 dans la loi de fluage (eq. (1.3)) est un mécanisme sensible à la taille de grain (m $\neq$ 0 dans l'équation (1.3)). Pour le plagioclase, l'exposant à la taille de grain, m, vaut généralement 3.

Dissolution-précipitation

Ce mécanisme consiste en la dissolution du minéral à ses joints de grain dans les zones de contraintes locales importantes, et nécessite la présence d'une phase fluide circulant aux joints des grains. Dans les roches métamorphiques, ce mécanisme est généralement identifié par la présences de zonations chimiques tronquées dans les minéraux (Stünitz et al., 2020). Le matériel dissout a ensuite tendance à précipiter dans les zones de faible contrainte de la roche (par exemple les ombres de pression autour des porphyroclastes). Les nouveaux minéraux ainsi formés sont dépourvus de déformations intra-cristallines, et présentent une croissance orientée en fonction du champ de contraintes ainsi que des textures de croissance comme des macles par exemple. Une CPO non-négligeable peut résulter de cette croissance orientée, et la distinction entre croissance orientée et réorientation plastique est souvent difficile (Stünitz et al., 2020).

Maclage

Le maclage sous contrainte, qui mène à la formation de ce que l'on appelle des macles de déformation (Fig. 1.18c) est également activé dans certains minéraux soumis à une contrainte, et vient généralement s'additionner à un autre des mécanismes de déformation précédemment décrits. Le maclage ne permet d'accommoder que peu de déformation, et n'entre en jeu que dans les grains présentant des orientations optimales entre le réseau cristallin et le champ de contraintes, favorables à l'activation du système de maclage, et lorsque la contrainte appliquée dépasse un certain seuil. La valeur de ce seuil nécessaire à l'activation du maclage n'est pas connue pour le plagioclase, et seule une étude a proposé une valeur de l'ordre de 100 MPa à 1 GPa - 800°C (Borg and Heard, 1969). On reconnait les macles de déformation par leur apparence biseautée et irrégulière (Incel et al., 2022).

Effet de l'eau

Peu d'études se sont attelées à caractériser et quantifier l'effet de l'eau sur le comportement du plagioclase, bien que ce minéral nominalement anhydre puisse contenir plusieurs centaines de ppm d'eau. La quantification de l'effet de l'eau sur le fluage s'exprime par un exposant r non nul au terme de fugacité en eau (f_{H2O}), qui vaut généralement 1, associé à une valeur de volume d'activation (eq. (1.3)) qui exprime la dépendance à la pression de l'effet de l'eau. Une seule étude a estimé ce couple de valeurs pour le plagioclase (Rybacki et al., 2006 ; tableau 1.2). Caractériser l'effet de l'eau sur le fluage du plagioclase n'est pas chose aisée étant donné qu'un faible ajout d'eau permet d'abaisser fortement sa température de fusion, annihilant ainsi le domaine de fluage dans lequel on aurait voulu travailler (Tullis, 2002).

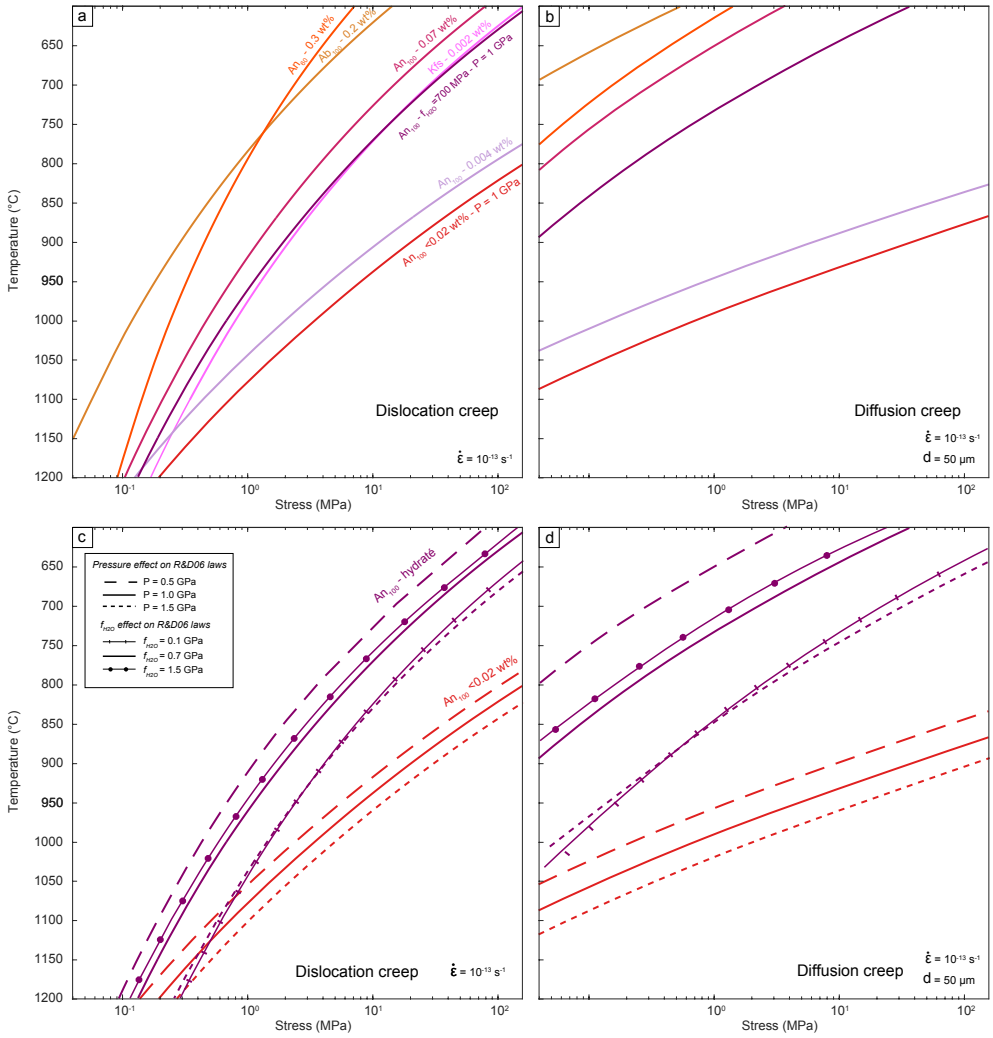


Fig. 1.28 – Résistance en fonction de la température calculée à partir des lois de fluage des différents feldspaths synthétisées dans tableau 1.2 avec un code couleur correspondant courbe de résistance - publication. **(a - c)** Dans le cas d'un mécanisme de fluage dislocation. **(b - d)** Dans le cas d'un mécanisme de fluage diffusion. **(c - d)** Effet de la pression et de la fugacité de l'eau sur les résistances calculées grâce aux lois de Rybacki et al. (2006).

Auteur.e.s	Matériel	Taille de grain (µm)	Contenu en eau (wt%)	P (GPa)	T (°C)	n	log10(A) ($MPa^{-n}.s^{-1}$)	Ea ($kJ.mol^{-1}$)	m	V ($m^3.mol^{-1}$)	r
Fluage dislocation											
Rybacki and Dresen, 2000	poudre de verre d'anorthite	~3	0.004	0.03 - 0.6	867 - 1207	3	12.7	648	0	-	-
Rybacki and Dresen, 2000	poudre de verre d'anorthite	~3	0.07	0.03 - 0.6	867 - 1207	3	2.6	356	0	-	-
Offerhaus et al., 2001 (dans Rybacji and Dresen, 2004)	albite	-	0.2	-	-	3	3.4	332	0	-	-
Rybacki et al., 2004 (d'après Dimanov unpbl.)	An_{60}	-	0.3	-	-	3	-1.5	235	0	-	-
Rybacki et al., 2006	mélange de poudre de verre et de cristaux d'anorthite	~3	<0.02	0.1 - 0.45	1000 - 1150	3	12.7	641	0	24×10^{-6}	0
Rybacki et al., 2006	mélange de poudre de verre et de cristaux d'anorthite	~3	0.33	0.1 - 0.45	1000 - 1150	3	0.2	345	0	38×10^{-6}	1
Chen et al., 2021	K-fsp synthétique	< 53	0.0022	1.5	950 - 1100	3	2.4	368	0	-	-
Fluage diffusion											
Rybacki and Dresen, 2000	poudre de verre d'anorthite	~3	0.004	0.03 - 0.6	867 - 1207	1	12.1	467	3	-	-
Rybacki and Dresen, 2000	poudre de verre d'anorthite	~3	0.07	0.03 - 0.6	867 - 1207	1	1.7	170	3	-	-
Offerhaus et al., 2001 (dans Rybacji and Dresen, 2004)	albite	-	0.2	-	-	1	3.9	193	3	-	-
Rybacki et al., 2004 (d'après Dimanov unpbl.)	An_{60}	-	0.3	-	-	1	1.1	153	3	-	-
Rybacki et al., 2006	mélange de poudre de verre et de cristaux d'anorthite	~3	<0.02	0.1 - 0.45	1000 - 1150	1	12.1	460	3	24×10^{-6}	0
Rybacki et al., 2006	mélange de poudre de verre et de cristaux d'anorthite	~3	0.33	0.1 - 0.45	1000 - 1150	1	-0.7	159	3	38×10^{-6}	1

Tableau 1.2 – Paramètres de la loi de fluage, estimés pour différents feldspaths.

1.5 Objectifs et organisation de la thèse

Cette étude a pour objectif d'apporter des connaissances et des contraintes supplémentaires à ce qui existe déjà dans la littérature, sur la résistance et le comportement mécanique du plagioclase de composition intermédiaire, et plus largement de la croûte continentale inférieure dont il constitue la structure minéralogique. Pour ce faire deux approches sont employées : une approche de terrain, via l'étude d'un affleurement de granulite en cours d'éclogitisation, et une approche expérimentale via des expériences de déformation et de cinétique à haute pression d'agrégats de plagioclase issus de cette même granulite.

Les méthodes utilisées dans ces deux approches sont détaillées dans le chapitre 2 du manuscrit, et apparaissent également dans une forme plus synthétique dans les chapitres auxquels elles sont associées, qui sont écrits sous forme d'articles scientifiques en anglais.

L'approche de terrain fait l'objet du chapitre 3 qui a été soumis sous la forme d'un article scientifique :

***Baïsset, M.**, Labrousse, L., Yamato, P., Schubnel, A. Twinning and partial melting as early weakening processes in plagioclase at high pressure : insights from Holsnøy, Scandinavian Caledonides, Norway.* ***Contributions to Mineralogy and Petrology**. Under review.*

L'approche expérimentale fait l'objet du chapitre 4 qui a pour vocation d'être valorisé sous la forme d'une publication :

***Baïsset, M.**, Labrousse, L., Schubnel, A., Gasc, G., Béneut, K., Guillaumet, M. Rheology of hydrated plagioclase at lower crustal conditions : cataclasis, creep and transformational plasticity.* ***Journal of Structural Geology**. In preparation.*

S'en suit, chapitre 5, une étude préliminaire de la cinétique de déstabilisation du plagioclase à haute pression, basée sur des expériences réalisées en piston-cylindre, qui offre de nombreuses perspectives sur la caractérisation des différentes réactions impliquées ainsi que sur l'effet de la fusion à haute pression en présence d'eau. Ce manuscrit se termine, chapitre 6, par une discussion générale sur l'ensemble des travaux, suivie des principales conclusions de cette étude, ainsi que des perspectives scientifiques et techniques qui en émanent.

Au cours de ces années de thèse, j'ai également participé à plusieurs études en lien étroit avec le sujet de ce manuscrit, et qui sont présentées en annexe :

— Bras et al. (2021). Cette étude dresse une description pétrologique détaillée des réactions d'éclogitisation des anorthosites d'Holsnøy au travers d'une zone de cisaillement, à la manière de ce que nous avons réalisé chapitre 3 au travers d'une zone d'éclogitisation statique.

— Moarefvand et al. (2021). Cet article constitue une validation technique de l'appareil de déformation que j'ai utilisé au cours de cette thèse, avec les calibrations nécessaires

(gradient de température dans l'assemblage, raideur mécanique et raideur acoustique de la machine entre autres).

— Yamato et al. (2022). Cette étude numérique se focalise sur l'effet qu'un changement de volume négatif lors d'une réaction de densification peut avoir sur le comportement rhéologique des roches, et en particulier sur la genèse d'instabilités mécaniques, en prenant pour exemple de la réaction d'éclogitisation des granulites.

— Incel et al. (2022). Cette étude expérimentale est centrée sur les interactions entre microfracturation et formation de macles de déformation dans le plagioclase, et leur impact sur les réactions et la fusion partielle intra-cristallines.

Chapitre 2

Méthodes

New generation Griggs-type apparatus

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.
La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi.
Si la pratique et la théorie sont réunies, rien ne fonctionne et on ne sait pas pourquoi. »
Albert Einstein

Sommaire

2.1 Protocoles expérimentaux 53
2.1.1 Préparation du matériel initial 53
2.1.2 Préparation des échantillons 54
2.1.3 Appareil de déformation : la presse de Griggs 55
2.1.3.1 Description de l'appareil de déformation 55
2.1.3.2 Assemblage 55
2.1.3.3 Améliorations apportées à l'assemblage 57
2.1.3.4 Système acoustique 61
2.1.3.5 Déroulement d'une expérience 62
2.1.3.6 Acquisition et traitement des données 64
2.1.4 Appareil pour les expériences de cinétique : le piston-cylindre . . . 65
2.1.4.1 Description de l'appareil 65
2.1.4.2 Assemblage 65
2.1.4.3 Déroulement d'une expérience 65
2.1.4.4 Acquisition et traitement des données 66
2.2 Protocoles analytiques 66
2.2.1 Analyses de diffraction d'électrons rétrodiffusés : EBSD 66
2.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : FTIR 66
2.2.3 Spectrométrie Raman 67
2.2.4 Segmentation des grains 67
2.2.5 Modélisation thermodynamique 70
2.2.6 Microscope électronique 71
2.3 Incertitudes et précisions 71

Ce chapitre présente les méthodes de préparation des matériaux expérimentaux, la mise en oeuvre des expériences et les méthodes de traitement des données qui en sont issues.

2.1 Protocoles expérimentaux

2.1.1 Préparation du matériel initial

Le matériel utilisé dans cette étude pour les expériences de déformation et de réaction provient d'un échantillon de granulite anorthositique saine (non éclogitisée ni rétromorphosée) issu d'une ancienne carrière norvégienne située à Rossland, sur l'île d'Holsnøy, dans l'Arc de Bergen (Fig. 2.1a). Cette roche a été choisie pour effectuer les expériences de rhéologie du plagioclase, d'une part parce qu'elle est majoritairement constituée de ce minéral (Fig. 2.1b,c), et d'autre part afin d'étudier la déformation d'un plagioclase naturel et non synthétique, avec ses impuretés, son contenu en eau, ses hétérogénéités, et qui présente sur le terrain différents comportements rhéologiques et différents degrés de transformation (cf. section 1.3 du chapitre 1).

Fig. 2.1 – Echantillonnage du matériel initial pour les expériences de déformation et de réaction. (a) Localisation de la carrière où ont été échantillonnées les granulites servant de matériel initial. **(b - c)** Différentes vues macroscopiques des échantillons et de leurs minéraux constitutifs.

L'échantillon de granulite a tout d'abord été cassé en plusieurs morceaux à l'aide d'un marteau, puis seules les parties les plus riches en plagioclase ont été réduite dans une broyeuse à mâchoires en grains de quelques millimètres. Cette poudre grossière a de nouveau été triée pour ne conserver qu'un maximum de grains de plagioclase (An_{40}), puis a été réduite à une poudre de quelques centaines de microns à l'aide d'une broyeuse à agate. La dernière étape de séparation entre les phases ferro-magnésiennes (majoritairement pyroxènes et grenats) et les

plagioclases a été effectuée à l'aide d'un séparateur magnétique de Frantz, puis les grains triés ont à nouveau été broyés à la broyeuse à agate jusqu'à obtention d'une poudre de taille de grain inférieure à 80 μm. Enfin, une poudre fine de grains entre 10 et 20 μm a été obtenue par un protocole de filtration similaire à celui décrit dans Minoletti et al. (2009). Cette technique consiste en différentes étapes de filtration au travers de membranes dont les mailles sont de plus en plus fines, assisté par traitements ultrasons. La fraction de taille inférieure à 20 μ m a été obtenue par filtration à travers une membrane de nylon d'une maille de 20 μm, et la fraction plus fine que 10 μm a été éliminée par filtration à travers une membrane en polycarbonate d'une maille de 10 μm (n'a été gardé que le refus de la membrane 10 μm). La poudre ainsi obtenue a d'abord été séchée, puis a été mélangée à l'aide d'acétone dans un bain à ultrasons et rapidement étuvée à $\sim$ 120°C après évaporation de la majorité de l'acétone afin d'éviter que ne s'opère un tri des grains par densité. Nous avons en effet observé cette hétérogénéité dans la répartition de la taille de grain, suite à la préparation des poudres lors des premiers essais de synthèse, avant d'effectuer le traitement à l'acétone (Fig. 2.2) et elle a également décrite dans le travail de thèse de Ronde (2004). Cette étape de mélange avant étuvage est donc capitale pour la préparation d'une poudre homogène. La poudre finale contient 95% de plagioclase et environ 5% d'impuretés, qui sont principalement des grains de pyroxène et de grenat.

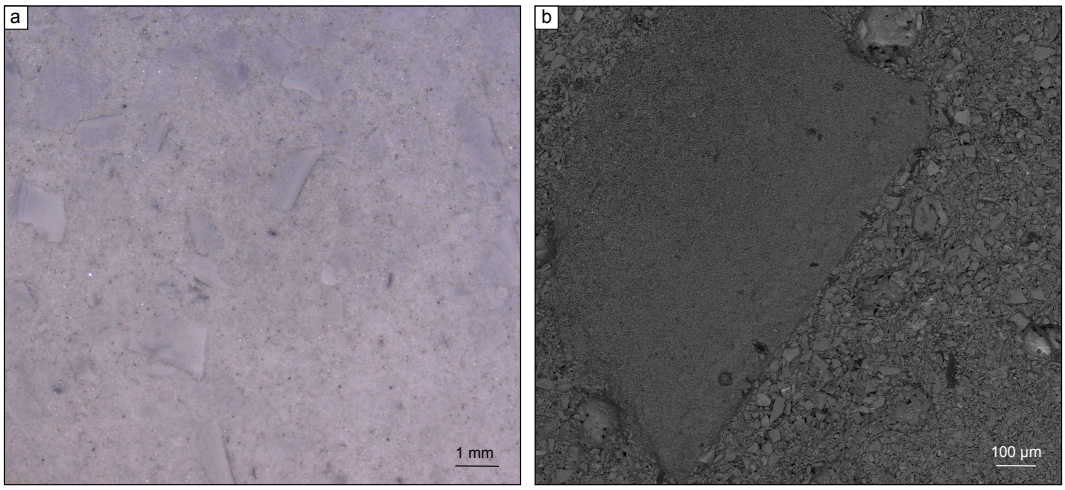


Fig. 2.2 – Résultats d'expériences de synthèse à partir d'une poudre non mélangée à l'acétone. On y reconnait des zones granoclassées à grains fins qui sont les restes d'une croûte de sédimentation qui se forme par décantation lorsqu'on laisse sécher la poudre. **(a)** Photographie au microscope optique. **(b)** Photographie au microscope électronique.

2.1.2 Préparation des échantillons

La poudre de plagioclase a été conservée dans une étuve à environ 120°C tout au long de cette étude, et la préparation des capsules a été effectué plus d'une semaine après le début de la période d'étuvage. La première étape de préparation des échantillons a été la confection des capsules destinées à recevoir la poudre. Elle s'effectue à partir de tubes de platine (pour les expériences de déformation principalement) ou d'or. Les tubes, longs de quelques dizaines de mm, ont été fermés à une extrémité par soudure à l'arc, soit « en étoile », soit par quelques

points de soudure au bout du tube préalablement en fermé en ogive, à l'aide d'un poste à soudure à micro-implusion Lampert PUK. Le fond des capsules a ensuite été aplati et aplani entre un piston et un tube de carbure de tungstène de diamètres respectivement plus petit et plus grand que le tube de la capsule. Cette étape est particulièrement importante dans le cas des expériences de déformation, afin d'appliquer des contraintes sur une surface bien plane et éviter ainsi que l'échantillon ne se désaxe au cours de l'expérience. Les capsules, de 4 mm de diamètre pour les expériences en piston-cylindre, et de 5 mm pour les expériences en presse de Griggs, ont ensuite été remplies avec la poudre décrite en 2.1.1 tout juste sortie de l'étuve, tassée au fur et à mesure du remplissage à l'aide d'une petite presse uniaxiale, afin de réduire au maximum la porosité et de générer une capsule la plus compacte possible. Cela évite que la capsule ne se déforme trop lors de la phase de pressurisation qui permet d'atteindre les hautes pressions des expériences. Dans les expériences hydratées, la quantité d'eau désirée a été ajoutée à la poudre à mi-remplissage à l'aide d'une micropipette et d'eau distillée. Quand le remplissage est terminé, les capsules sont refermées et soudées à nouveau, soit par soudure « en étoile » pour les expériences en piston-cylindre, soit par soudure au pourtour d'un bouchon de platine à fond plat préalablement enfoncé dans la capsule, pour les expériences en presse de Griggs. Les capsules ainsi préparées mesurent 14 mm de haut pour les expériences de déformation, et 6 mm de haut, ou 3 mm (lorsque deux capsules sont mise l'une sur l'autre dans un même assemblage) pour les expériences en piston-cylindre.

2.1.3 Appareil de déformation : la presse de Griggs

2.1.3.1 Description de l'appareil de déformation

La presse de Griggs est un appareil de déformation de type piston-cylindre modifié afin de pressuriser des échantillons de manière anisotrope, à haute pression et haute température. Son fonctionnement est décrit de manière détaillée dans Moarefvand et al. (2021), en annexe de ce manuscrit. Le modèle de l'Ecole Normale Supérieure de Paris (ENS) conçu par Sanchez Technologies consiste, pour le décrire brièvement, en un système de vérins hydrauliques activés par des pompes (Fig. 2.3a,b) qui permettent d'appliquer des contraintes anisotropes sur un assemblage placé au sein d'une enceinte de confinement (pressure vessel). La presse de Griggs de l'ENS a été conçue pour atteindre des pressions allant jusqu'à 5 GPa et des températures allant jusqu'à 1200°C.

2.1.3.2 Assemblage

L'assemblage de déformation est constitué d'un ensemble de cylindres emboités les uns dans les autres (Fig. 2.4). Au centre, la capsule de platine dont la préparation a été décrite en 2.1.2 entourée d'un cylindre de NaCl qui joue le rôle de milieu de confinement. Vient ensuite un cylindre de graphite qui constitue un « four » au cours de l'expérience, en produisant de la chaleur par effet Joule au passage d'un courant électrique. Il est isolé de la pièce de sel par un cylindre de pyrophyllite. Le four en graphite est lui-même inséré dans un second cylindre en pyrophyllite qui l'isole du cylindre de sel le plus externe.

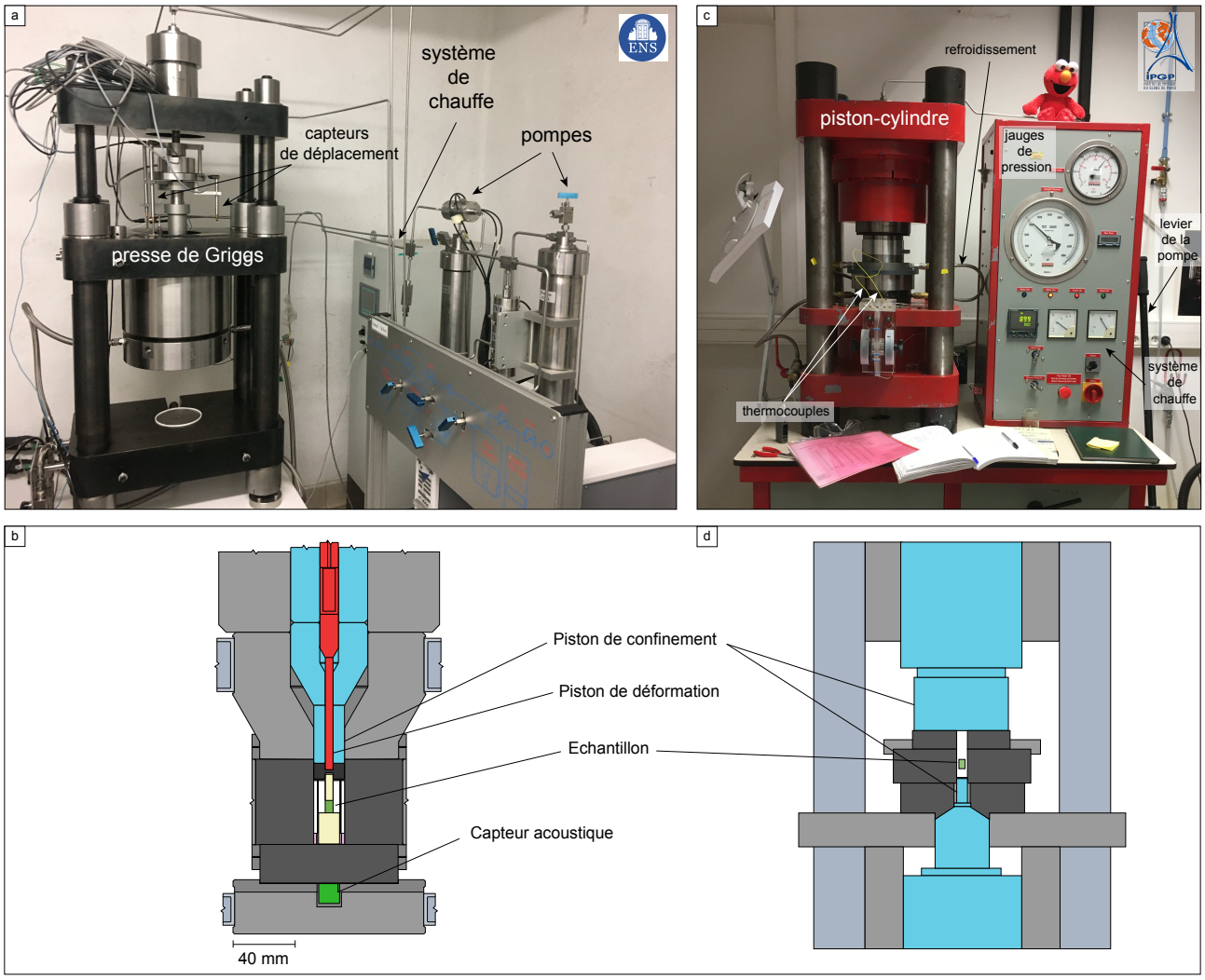


Fig. 2.3 – Présentation des presses utilisées. (a - c) Photographies de la presse de Griggs et du piston-cylindre avec les schémas de leur cellule de confinement respectives **(b - d)**. En bleu, les pistons de confinement, en rouge les pistons de déformation.

La circulation du courant au travers du cylindre en graphite est assurée par un disque de cuivre qui repose dessus. Le cylindre en graphite est plus long de quelques millimètres que les cylindres de pyrophyllite et de sel qui l'entourent afin d'assurer le contact avec ce disque de cuivre. La charge axiale est transmise à l'échantillon via un piston en alumine de 12 mm × 5 mm, lui-même isolé par un disque de plomb des pistons en carbure de tungstène, qui permettent d'appliquer la contrainte axiale mais aussi la pression de confinement sur le matériau « de confinement », du NaCl en l'occurrence. Ce disque de plomb est épais de 2-3 mm avant le début de l'expérience, et a pour objectif (1) d'assurer le maintien de l'échantillon dans des conditions hydrostatiques pendant la phase de pressurisation et (2) de marquer le début de la séquence de déformation (détermination du hit point, voir Fig. 2.10).

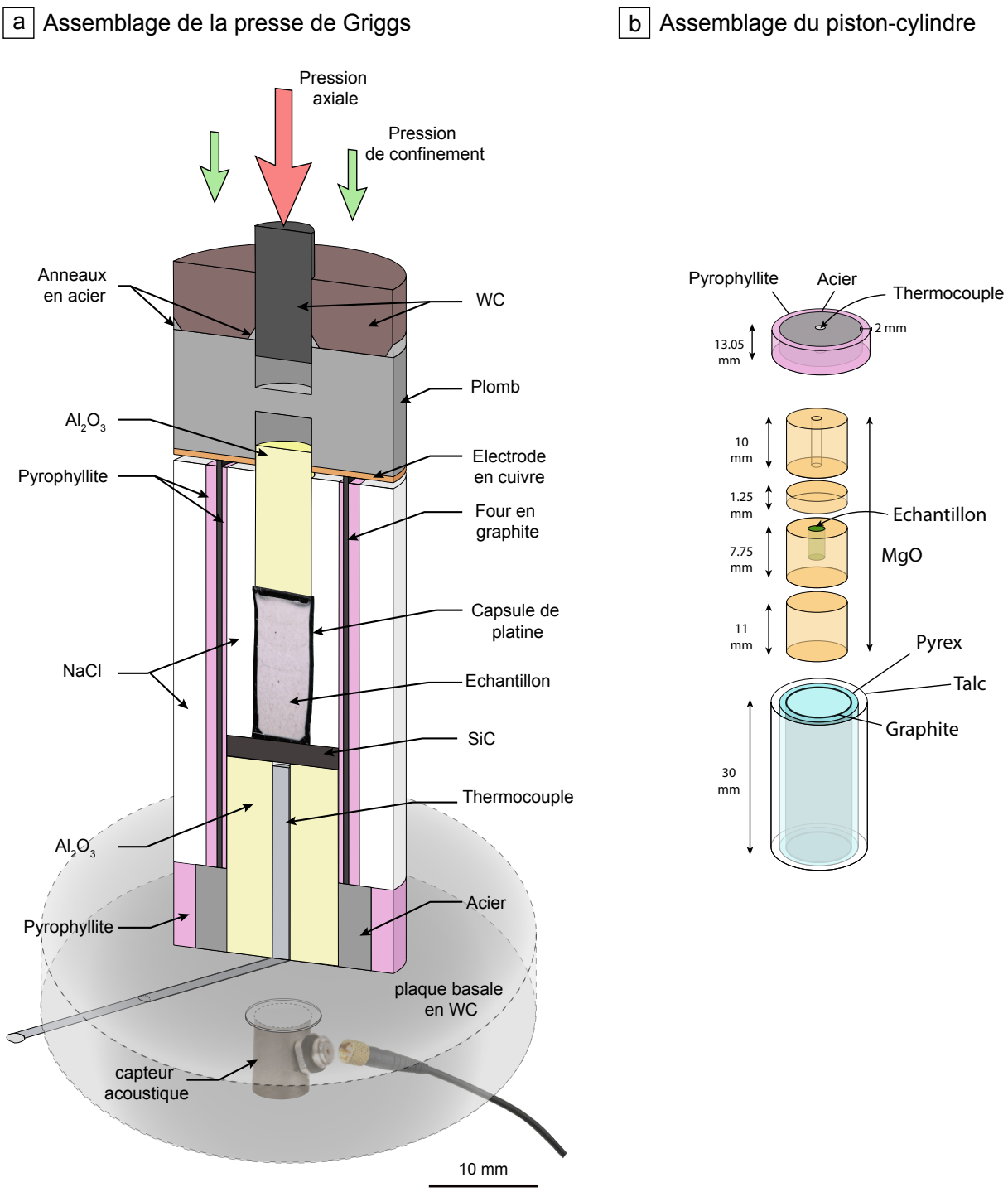


Fig. 2.4 – Schémas de l'assemblage de la presse de Griggs **(a)**, et du piston-cylindre **(b)**.

2.1.3.3 Améliorations apportées à l'assemblage

Suite aux premières expériences réalisées dans la presse de Griggs dans le cadre de cette thèse, venant s'ajouter aux données collectées par Moarefvand et al. (2021), nous avons observé l'existence d'un gradient de température radial important entre le four en graphite et

l'échantillon. Suite à ces observations, j'ai modélisé numériquement la distribution de température au sein de l'assemblage (voir détails du modèle dans Moarefvand et al., 2021). Les résultats de ces simulations numériques ont confirmé l'existence d'un tel gradient (Fig. 2.5). Les problèmes que posent ce gradient pour les expériences que nous souhaitons réaliser dans le cadre de cette étude sont (1) les grandes quantités d'énergie qu'il faut fournir pour atteindre de hautes températures au niveau de l'échantillon, et (2) que pour de telles températures, les environs du cylindre en graphite chauffent fortement, et en particulier le coeur en carbure de l'enceinte de confinement qui n'est séparé du graphite que par deux minces cylindres de pyrophyllite et de sel (Moarefvand et al., 2021).

Ce deuxième problème est à la fois à l'origine d'une usure plus rapide du carbure de tungstène, qui ne supporte pas bien les hautes températures, mais également de la fusion du sel lorsque les températures au niveau de l'échantillon dépassent les 810°C pour une pression de l'ordre du gigapascal. Dans cette configuration, le sel commence à convecter et devient conducteur, ce qui a pour effet de conduire le courant jusqu'à la capsule de platine, qui peut fondre. Le système « thermique » s'emballe et il faut alors arrêter l'expérience pour éviter des dommages trop importants de la cellule de déformation. Les températures envisagées dans cette étude étant à la limite avec ce point d'emballement (800°C), il a donc fallu concevoir un nouvel assemblage pour réduire le gradient entre le four en graphite et l'échantillon.

Le nouvel assemblage diffère donc de celui décrit par Moarefvand et al. (2021) par des pièces externes de sel et de pyrophyllite plus épaisses entre le four en graphite et le coeur en carbure, dont le but est d'augmenter le gradient de température entre le four et l'enceinte de confinement pour éviter qu'elle ne chauffe trop pendant les expériences. Inversement, la nouvelle pièce de sel interne est plus fine entre le four en graphite et l'échantillon, avec pour objectif de réduire le gradient de température radial. Cette réduction d'épaisseur est rendue possible par le fait que dans cette nouvelle configuration, la température n'est plus mesurée par deux thermocouples situés dans la pièce de sel interne, mais sous l'échantillon (Fig. 2.4 et 2.5). Il n'y a donc plus besoin de percer cette pièce de sel, ce qui est délicat lorsque les parois du cylindre sont très fines. La température est mesurée sous l'échantillon par un thermocouple de type K qui passe au travers du piédestal en alumine percé en son centre, et n'est séparé de l'échantillon que par un disque de carbure de silicium (SiC) de 2 mm d'épaisseur (Fig. 2.4). Cette configuration permet une mesure de la température très proche de celle de l'échantillon lui-même (moins de 20°C d'écart, Fig. 2.5) contrairement à la mesure dans l'assemblage précédent qui était 0,8 fois moins importante que la température de l'échantillon (Moarefvand et al., 2021). Cette position du thermocouple au sein d'une pièce d'alumine déjà percée et rigide permet également d'éviter que les changements de température parfois rapides et les étapes de pressurisation-dépressurisation ne le brisent au cours de l'expérience. Cet endommagement des thermocouples a en effet été observé dans le cas de thermocouples coudés, positionnés contre la paroi de l'échantillon après passage au travers de l'ensemble four-pyrophyllite-sel préalablement percés (Ronde, 2004). L'objectif de la pièce en SiC est à la fois d'isoler le sel sous pression du trou dans la pièce en alumine afin d'éviter qu'il ne sorte de l'assemblage au cours de l'expérience (blow out), mais sa forte conductivité thermique permet également d'homogénéiser la température au sein de l'échantillon et entre l'échantillon et le thermocouple (Fig. 2.5).

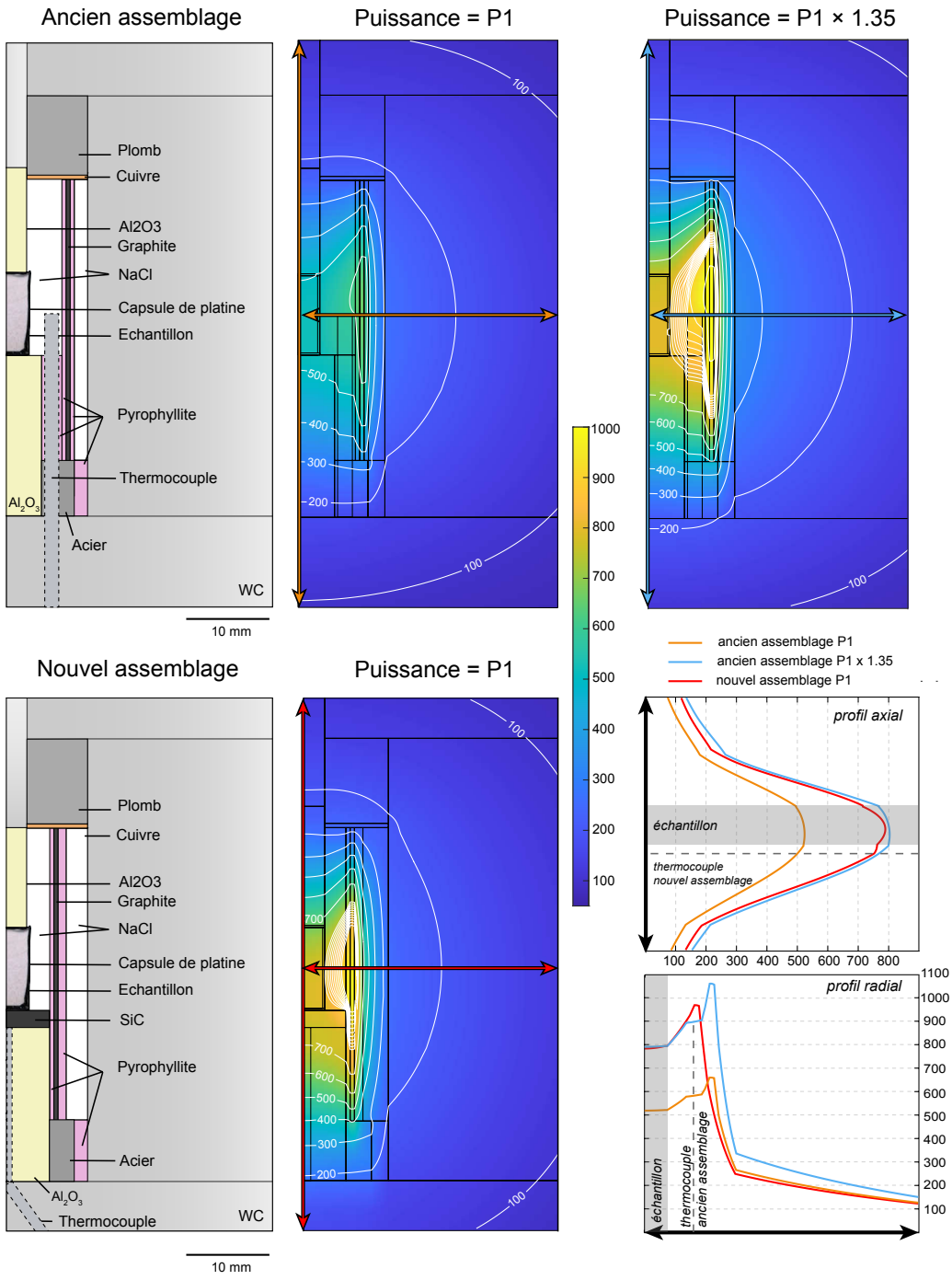


Fig. 2.5 – Résultats de modélisation numérique du gradient de température au sein de l'assemblage. En haut, pour l'ancien assemblage, en bas pour le nouvel assemblage.

Pour permettre le passage du thermocouple à travers la plaque en carbure de base (*base-plate*), il a fallu modifier le dessin initial de cette plaque pour y faire un seul trou et non deux comme dans la précédente configuration, mais avec un angle plus fort imposé par la position centrale du capteur acoustique sous la plaque (Fig. 2.4a et 2.6). Cependant, une rupture de

la plaque de base, caractérisée par des fractures à partir du trou prévu pour le thermocouple a été observée pour des pressions supérieures à 1.8 GPa (Fig. 2.6b).

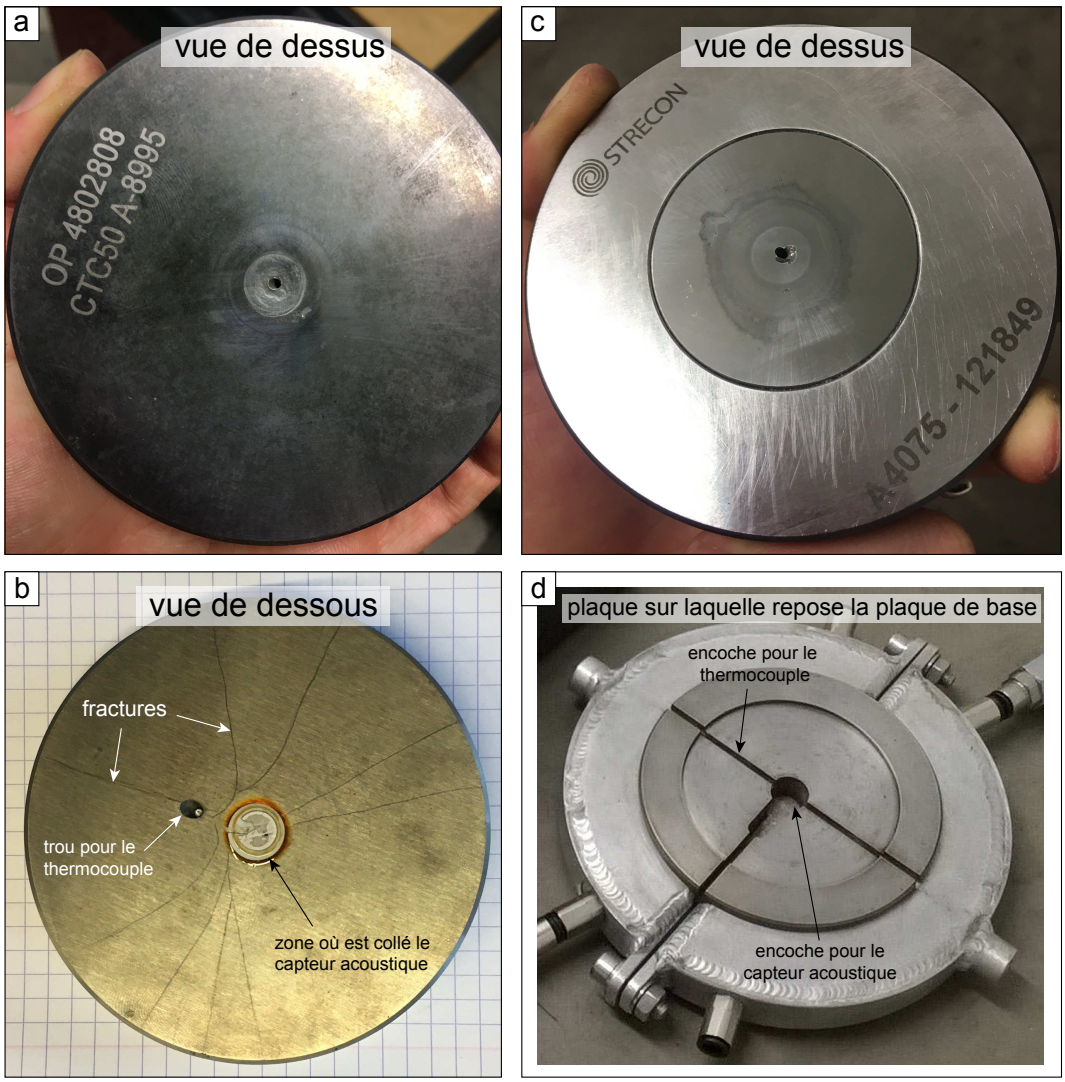


Fig. 2.6 – Photographies des différentes plaques de bases utilisées. (a) Vue de dessus de l'ancien modèle de plaque de base, entièrement en WC, qui n'a pas supporté les trop hautes contraintes générées par le trou unique destiné au passage du thermocouple **(b)**. **(c)** Nouvelle plaque de base, avec un coeur en WC pré-contraint dans un cerclage d'acier. **(d)** Pièce en acier sur laquelle repose la plaque de base, qui contient en son centre une cavité destinée à recevoir le capteur acoustique, et trois rainures dans lesquelles sont placés les fils des thermocouples et du capteur acoustique pendant les expériences.

J'ai donc modélisé les contraintes appliquées sur cette plaque à l'aide du logiciel FreeCAD. Les résultats de ces modèles, dont l'un est présenté figure 2.7, montrent que c'est bien le trou prévu pour le thermocouple, qui est à l'origine de contraintes locales très forte à ses abords. Finalement, après cette étape de modélisation, et échange avec les ingénieurs de l'entreprise Strecon qui nous fournit ces plaques de base, nous avons opté pour un nouveau type de plaque, dont seul le coeur est en carbure de tungstène à grains fins mélangé à 11-12% de cobalt (Fig. 2.6c). Ces proportions Co-SiC et la faible taille de grain en font un carbure résistant (entre

3200 et 4900 MPa de résistance à la compression) mais suffisamment flexible pour ne pas être trop fragile sous contrainte.. Avec cette plaque, nous avons réalisé des expériences jusqu'à ~ 5 GPa de contrainte maximale et 2.5 GPa de pression de confinement sur l'échantillon.

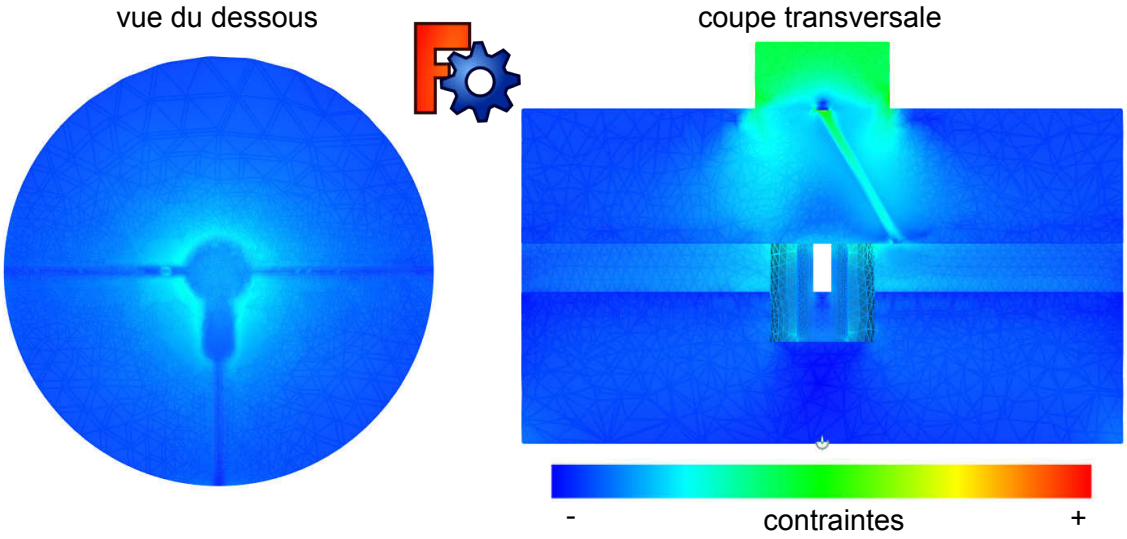


Fig. 2.7 – Résultats des modélisations de contrainte sur la plaque de base, réalisées à l'aide du logiciel FreeCad.

2.1.3.4 Système acoustique

Une des particularités de la presse que nous avons utilisé dans cette étude, est le système d'enregistrement acoustique dont elle est dotée (décrit dans Gasc et al., 2022). Nous avons utilisé un capteur Olympus® V156 avec une fréquence centrale de 5 MHz placé sous la plaque de base (Fig. 2.4a). Il est composé d'une céramique piézoélectrique en titano-zirconate de plomb (PZT) isolée électriquement des matériaux conducteurs de la presse par un disque d'alumine de 0.25 mm. Ce capteur est destiné a enregistrer les micro-cracks d'échelle millimétrique (taille de l'échantillon) à micrométrique (taille du grain) qui se propagent dans l'échantillon pendant les expériences. Les ondes acoustiques générées traversent le disque de SiC, le piédestal en alumine, et la plaque de base en carbure jusqu'à arriver au niveau du capteur où elles sont enregistrées à une fréquence d'échantillonnage de 50 MHz sur 8192 points à l'aide d'un oscilloscope USB 16 bit (Cecchie, Tipie engineering®). Leurs formes d'onde sont enregistrées sur trois canaux : l'un pour le signal brut, un second pour le signal amplifié à 30 dB, et le dernier pour le signal amplifié à 60 dB puis filtré par un filtre passe-haut à 500 kHz (Fig. 2.8). Les émissions acoustiques sont enregistrées lorsque l'amplitude maximale du signal (amplifié à 60 dB et filtré) dépasse un certain seuil que nous déterminons manuellement pour chaque expérience afin qu'il soit au dessus du bruit électrique ambiant, généralement à 12-15% d'une fenêtre de $\pm$ 4 V.

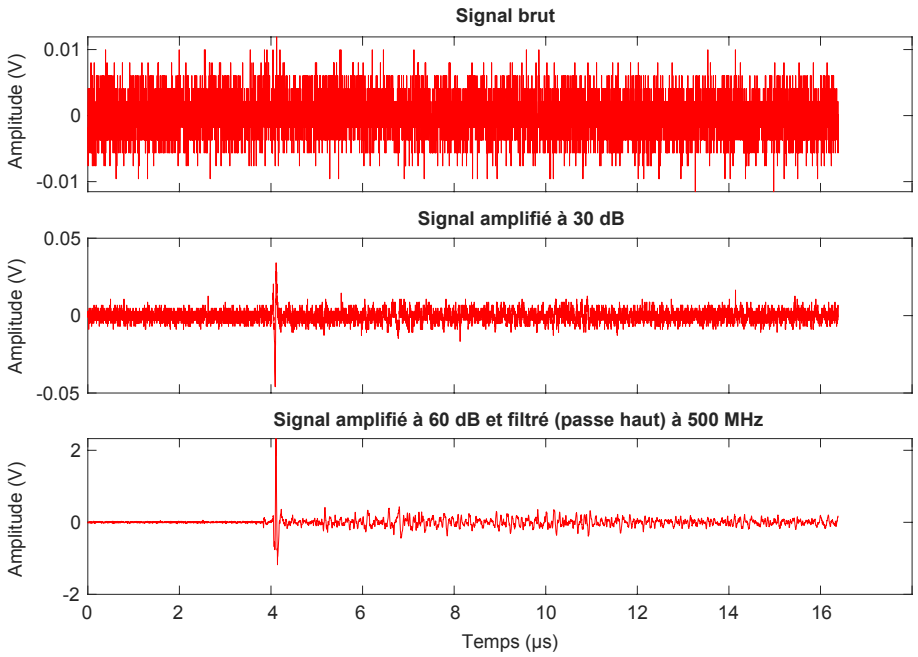


Fig. 2.8 – Exemple de signaux acoustiques enregistrés pendant une expérience.

2.1.3.5 Déroulement d'une expérience

Chaque expérience de déformation débute par une phase de pressurisation à haute température en conditions hydrostatiques (*hot pressing*) que nous appellerons improprement « frittage » dans ce manuscrit pour plus de simplicité. Cette phase d'une durée de 18h est identique pour tous les échantillons et se fait à 1 GPa - 800°C dans le champ de stabilité du plagioclase (Fig. 2.9). Elle a pour but de réduire la porosité du matériel de départ à moins de 10%, et permet de stabiliser les conditions $P-T$ dans l'assemblage avant la phase de déformation.

En fonction des conditions $P-T$ désirées, les échantillons sont soit déformés directement aux conditions du frittage, ou bien re-pressurisés (jusqu'à 1.5, 2.0 ou 2.5 GPa) et/ou refroidis (jusqu'à 700°C). Quand ces conditions sont atteintes, le piston de déformation (σ_1) est avancé alors que le déplacement du piston de confinement est régulé pour assurer une pression de confinement (σ_3) constante dans l'échantillon. Ce premier déplacement du piston de déformation se fait en appuyant sur la pièce de plomb (Fig. 2.4), et ce jusqu'à ce que tout le plomb ait flué et que le piston en carbure entre en contact avec le piston en alumine directement au dessus de l'échantillon. Pendant cette phase dite de « *run-in* », l'évolution de la contrainte au cours du temps est gouvernée par le fluage du plomb, jusqu'à ce que le piston atteigne l'échantillon, qui commence alors à se déformer de manière élastique avant d'entrer dans sa phase de déformation irréversible. C'est ce point de bascule (*hit point*) qui sert à définir le début réel de la déformation de l'échantillon (Précigout et al., 2018; Moarefvand et al., 2021, Fig. 2.10).

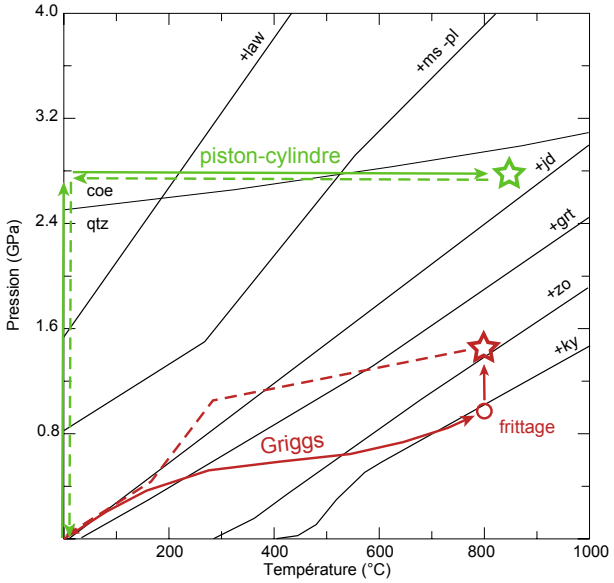


Fig. 2.9 – Chemins $P-T$ suivis par les échantillons pendant la phase de pressurisation du début de l'expérience (flèches pleines), et de dépressurisation de la fin de l'expérience (flèches pointillées), en presse de Griggs et en piston-cylindre.

A la fin de la phase de déformation de l'échantillon, les moteurs des pompes sont coupés, et on laisse le système se ré-équilibrer sous contrainte pendant 30 minutes à une heure, contrairement à ce qui est généralement fait dans les expériences de déformation où on initie directement la dépressurisation. On appellera cette période la phase de relaxation (Fig. 2.10). Pendant cette phase, la colonne de déformation se détend alors que l'échantillon continue de se raccourcir pendant que la contrainte différentielle et la vitesse de déformation diminuent progressivement. La phase de relaxation a pour objectif de nous permettre d'explorer les relations contrainte-déformation à de plus basses vitesses que durant les expériences, et d'ainsi mieux contraindre les paramètres de fluage du matériel étudié (eq. 1.3).

A la fin de la période de relaxation, le piston de déformation est rapidement rétracté pour ramener l'échantillon à des conditions hydrostatiques en quelques minutes. L'échantillon est ensuite dépressurisé et refroidi simultanément jusqu'aux conditions ambiantes en veillant à garder σ_1 à environ 100 MPa au dessus de σ_3 pour éviter la création de fractures de décompression. Pendant cette phase, la température est réduite à 300°C en quelques minutes afin de préserver les microstructures générées par la déformation.

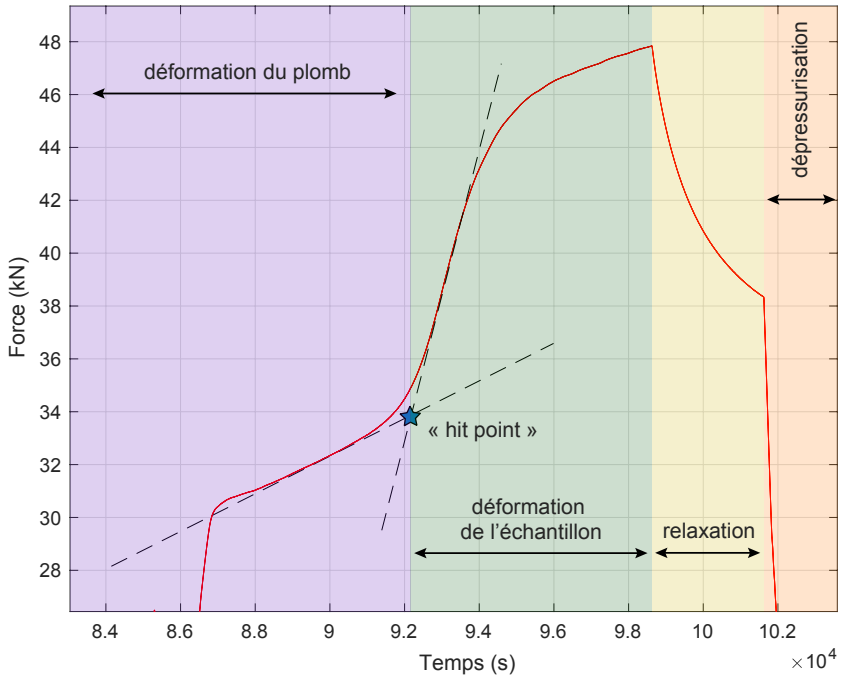


Fig. 2.10 – Différentes étapes d'une expérience de déformation.

2.1.3.6 Acquisition et traitement des données

Les mesures de déplacement, de force et de température réalisées pendant les expériences sont numérisées à l'aide du logiciel d'enregistrement QuantumX (HBM®)et pré-traitées à l'aide du logiciel d'acquisition Catman Easy (HBM®). Les données sont ensuite traitées sous Matlab®. Deux types de corrections sont appliquées aux données, qui sont décrites en détail dans Moarefvand et al. (2021). Pour les décrire brièvement :

1. Une correction de « *hit point* » qui consiste à remettre à 0 la valeur de contrainte différentielle, à l'endroit où est déterminée la fin du fluage du plomb, et le début de la déformation de l'échantillon (*hit point*, étoile bleue, Fig. 2.10).

2. Une correction de raideur élastique de la colonne de déformation. Cette correction consiste à appliquer un facteur correctif au déplacement du piston de déformation mesuré pendant l'expérience, qui tient compte du raccourcissement élastique de la colonne. Ce facteur correctif appelé raideur est souvent noté K_m et vaut pour la presse de Griggs utilisée dans cette étude 52 kN/mm (calibration dans Moarefvand et al., 2021). On corrige le déplacement du piston de déformation dl à chaque pas de temps en fonction de la force mesurée F au même temps par $dl_{vrai}(t) = dl(t) - F(t) \times K_m$.

Une fois l'expérience terminée, les échantillons sont imprégnés dans de la résine époxy conductrice, puis coupés en deux dans l'axe de la capsule cylindrique. Si l'échantillon présente une zone de localisation plane, la coupe se fait perpendiculairement à la direction de pendage de ce plan. Les échantillons sont ensuite polis jusqu'au quart de micron à l'aide de

pâtes diamantées, puis un polissage final très fin est réalisé à l'aide d'une suspension de silice colloïdale. Des observations, et cartographies des échantillons sont ensuite réalisées au microscope électronique à balayage (MEB/SEM) équipé d'un détecteur d'électron rétrodiffusés (BSE). La chimie des minéraux est analysée qualitativement par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et parfois quantitativement à la microsonde électronique (EPMA). Les caractéristiques et les déformations à l'échelle du cristal sont analysées par l'imagerie de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD). Nous avons également réalisé des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Pour ces analyses, des sections épaisses ($\sim$ 100 μm) double-polies des échantillons ont été préparées.

2.1.4 Appareil pour les expériences de cinétique : le piston-cylindre

2.1.4.1 Description de l'appareil

Le piston-cylindre est un appareil qui permet de pressuriser des échantillons de manière isotrope, à de hautes pressions et températures. Son fonctionnement est très similaire à celui décrit dans le cas de la presse de Griggs en 2.1.3 et consiste également en un système de vérins hydrauliques activés par des pompes qui permettent d'appliquer une pression sur un assemblage placé au sein d'une enceinte de confinement. Dans cette étude, nous avons utilisé un piston-cylindre pré-contraint (*end-loaded*) à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) en association avec Julien Siebert. Les incertitudes sur la pression et la température ont été estimées à 0.1 GPa et 50°C respectivement (Siebert et al., 2011) et la pression a été calibrée selon la méthode de Perkins and Newton (1981) en utilisant la concentration en alumine dans l'orthopyroxène en équilibre avec le grenat (Kubik, 2020). Deux expériences ont également été réalisées en piston-cylindre à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matérieux et de Cosmochimie de Paris (IMPMC) en association avec Chrystèle Sanloup sur un appareil similaire.

2.1.4.2 Assemblage

Semblable à l'assemblage destiné aux expériences de déformation, l'assemblage destiné aux expériences en piston-cylindre est constitué d'un ensemble de cylindres emboités les uns dans les autres formant un assemblage d'un demi pouce de diamètre (Fig. 2.4b). Au centre, la capsule d'or ou de platine dont la préparation a été décrite en 2.1.2 entourée cette fois par un cylindre de MgO qui, comme le NaCl, joue le rôle de milieu de confinement. Un cylindre de MgO est également placé au-dessus et en-dessous de l'échantillon. Vient ensuite un cylindre de graphite qui constitue le four, entouré d'un cylindre de pyrex, puis d'un cylindre de talc, et finalement d'une fine feuille de plomb qui joue le rôle de lubrifiant entre l'assemblage et le coeur en carbure dans lequel il est placé. Au dessus du cylindre en graphite, un disque épais en acier lui même entouré d'un anneau de pyrophyllite vient assurer le passage du courant. La température est mesurée par un thermocouple, environ 1 mm au dessus de l'échantillon.

2.1.4.3 Déroulement d'une expérience

Les expériences de piston-cylindre consistent en une phase de pressurisation à froid jusqu'à la pression désirée, suivie d'une phase de chauffe jusqu'à la température voulue (Fig.

2.9). L'échantillon est ensuite maintenu à ces conditions pendant un certaine durée. L'expérience se termine par une trempe (arrêt du système de chauffe) puis une rapide phase de dé-pressurisation.

2.1.4.4 Acquisition et traitement des données

Il n'y a pas de données numériques associées aux expériences en piston cylindre, mais uniquement des données microstructurales et texturales des échantillons après expérience, qui sont préparés de la même manière que les échantillons déformés dans la presse de Griggs.

2.2 Protocoles analytiques

2.2.1 Analyses de diffraction d'électrons rétrodiffusés : EBSD

Les analyses EBSD ont été effectuées à l'Institut des Sciences de la Terre de Paris (ISTeP) à l'aide d'un MEB-FEG (Field Emission Gun) ZEISS supra 55 VP et à l'Ecole normale supérieure de Paris (ENS) à l'aide d'un MEB-FEG ZEISS sigma 55 VP, équipés d'un détecteur EBSD. Les échantillons (naturels ou expérimentaux) analysés sont inclinés à 70° pendant l'acquisition des cartographies. Le faisceau d'électron est réglé sur 15 kV, un courant de 10 nA à une distance de travail de 15 mm. Le logiciel Quantax® Esprit 2.2 software a été utilisé à l'ISTeP pour l'acquisition et le post-traitement des données. A l'ENS c'est le logiciel Oxford® Instrument Aztec qui a été utilisé pour l'acquisition des données et le logiciel Oxford® Instruments Channel 5.12 Tango pour le post-traitement. Cette étape de post-traitement consiste en l'application de corrections visant à affecter aux pixels isolés non ou mal indexés la valeur de ses plus proches voisins. Les données sont ensuite traitées à l'aide du logiciel Matlab® en utilisant la suite MTEX (version 5.3.1) élaborée pour la reconstruction de grains et les analyses d'orientation des cristaux (Bachmann et al., 2010).

2.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : FTIR

Des analyses du contenu en eau des échantillons expérimentaux déformés dans la presse de Griggs ont été réalisées post-expérience en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Pour ce faire, un micro-spectromètre Nicolet 6700 ThermoFisher® équipé d'une source en SiC (Globar), d'un séparateur en KBr et d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide a été utilisé à l'Institut de Minéralogie et de Cosmochimie de Paris (IMPMC) avec Keevin Béneut et Maxime Guillaumet. Les analyses ont été réalisées sur des sections double-polies d'environ 100 μm, dont l'épaisseur a été précisément mesurée pour chaque échantillon. Des spectres en lumière transmise non polarisée ont été acquis entre 600 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et moyennés sur 300 scans. La taille des zones analysés est de 100 x 100 μm^2 et comprend de nombreux grains (qui sont plus petits que 20 μm) et joints de grains. Les spectres sont corrigés (1) du bruit de fond mesuré au début de chaque journée d'analyse, et (2) d'une ligne de base entre 3800 et 2600 cm^{-1}. Les analyses ont d'abord été réalisées sur des échantillons après préparation aux conditions ambiantes, avant d'être étuvés à 120°C pendant 72h, puis ré-analysés. Les résultats de ces différents tests sur tous les échantillons

analysés au cours de cette étude se trouvent en annexe 5 de ce manuscrit. Les quantités d'eau sont ensuite calculées selon la loi de Bouguer-Beer-Lambert par :

$$X_{H2O}\ (wt\%) = \frac{M_{H2O}\ (g.mol^{-1}) \times A_{int}\ (cm^{-1})}{\rho\ (g.L^{-1}) \times d\ (cm) \times \varepsilon\ (L.mol^{-1}.cm^{-1})} \tag{2.1}$$

avec M_{H_2O} la masse molaire de l'eau (18.02 g.mol^{-1}), ρ la densité de l'anorthite (2750 g.L^{-1}), et d l'épaisseur de l'échantillon. A_{int} est l'absorbance intégrée (en cm^{-1}) de la bande de l'eau entre 2600 et 3800 cm^{-1}, et ε est le coefficient d'absorption molaire (en L.mol H_2O^{-1}.cm^{-2}). Il existe plusieurs valeurs de ce coefficient, qui est valable pour des analyses dans le feldspath uniquement, ou bien pour un ensemble de grains quelqu'ils soient. Il a été fait le choix dans cette étude de réaliser les calculs avec le coefficient de Paterson (1982) simplifié d'après Libowitzky and Rossman (1997) par ajout d'une longueur d'onde moyenne (V_{mean} ; Fukuda and Shimizu, 2019), et multiplié par 2 pour obtenir une valeur en L.mol H_2O^{-1}.cm^{-2}, défini comme suit :

$$\varepsilon = 150 \times \gamma \times (3780 - V_{mean}) \times 2 \tag{2.2}$$

γ est un facteur d'orientation d'une valeur de 1/3 si l'on fait l'hypothèse d'une distribution isotrope des groupements OH. V_{mean} vaut 3350 cm^{-1} pour les groupements OH dans le plagioclase, dont l'eau moléculaire (H_2O) est l'espèce dominante. Parmi les autres études de calibrations qui proposent différentes valeurs de ε pour les feldspaths, il faut citer Beran (1987); Libowitzky and Rossman (1997); Johnson and Rossman (2003). Les valeurs proposées donnent des calculs de quantité d'eau 1,3 à 3,2 fois supérieures à celles calculées avec la calibration de Paterson que nous avons choisi d'utiliser ici car elle est la plus communément utilisée. Ces différentes valeurs de coefficient d'absorption sont discutées en détail dans Fukuda and Shimizu (2019) et Fukuda et al. (2022).

2.2.3 Spectrométrie Raman

Des analyses en microspectrométrie Raman ont été réalisées dans des échantillons naturels à l'ENS sur un microspectromètre Raman Renishaw® Invia équipé d'un laser Cobolt d'une longueur d'onde de 514 nm. Les spectres ont été acquis avec un objectif 50x et une résolution de 1.8 cm^{-1} entre 175 cm^{-1} and 2062 cm^{-1} dans la zone de vibration des minéraux, mais également entre 2432 cm^{-1} and 3886 cm^{-1} dans la zone de vibration des liaisons de l'eau, et intégrés sur 90 s. Les spectres des minéraux analysés ont été identifiés à l'aide de la base de donnée de la lithothèque de l'ENS de Lyon https://lithotheque.ens-lyon.fr/Raman/raman.php.

2.2.4 Segmentation des grains

Dans les différentes travaux de cette thèse, il est rapidement advenu qu'il fallait estimer le plus précisément possible la quantité de chaque phase minérale en présence dans les échantillons, en particulier dans les études expérimentales où l'on discute de cinétique et d'avancement de réaction. Deux démarches ont été envisagées pour ce faire : (1) par segmentation d'images noir et blanc acquises au MEB, assez grandes pour être représentatives de l'échantillon dans son ensemble, et (2) par acquisition systématique de cartographies EBSD.

La seconde méthode a été abandonnée car il est trop coûteux en temps et en quantité de données d'acquérir des cartographies EBSD qui soient à la fois suffisamment grandes pour être représentatives de l'échantillon dans son ensemble et suffisamment résolues pour permettre de détecter de très petits grains, comme les baguettes de disthène et de zoisite qui se forment dans nos expériences (voir les résultats d'estimations dans le tableau 5.3 du chapitre 5, et comparaison entre les figures 2.11 et 2.12).

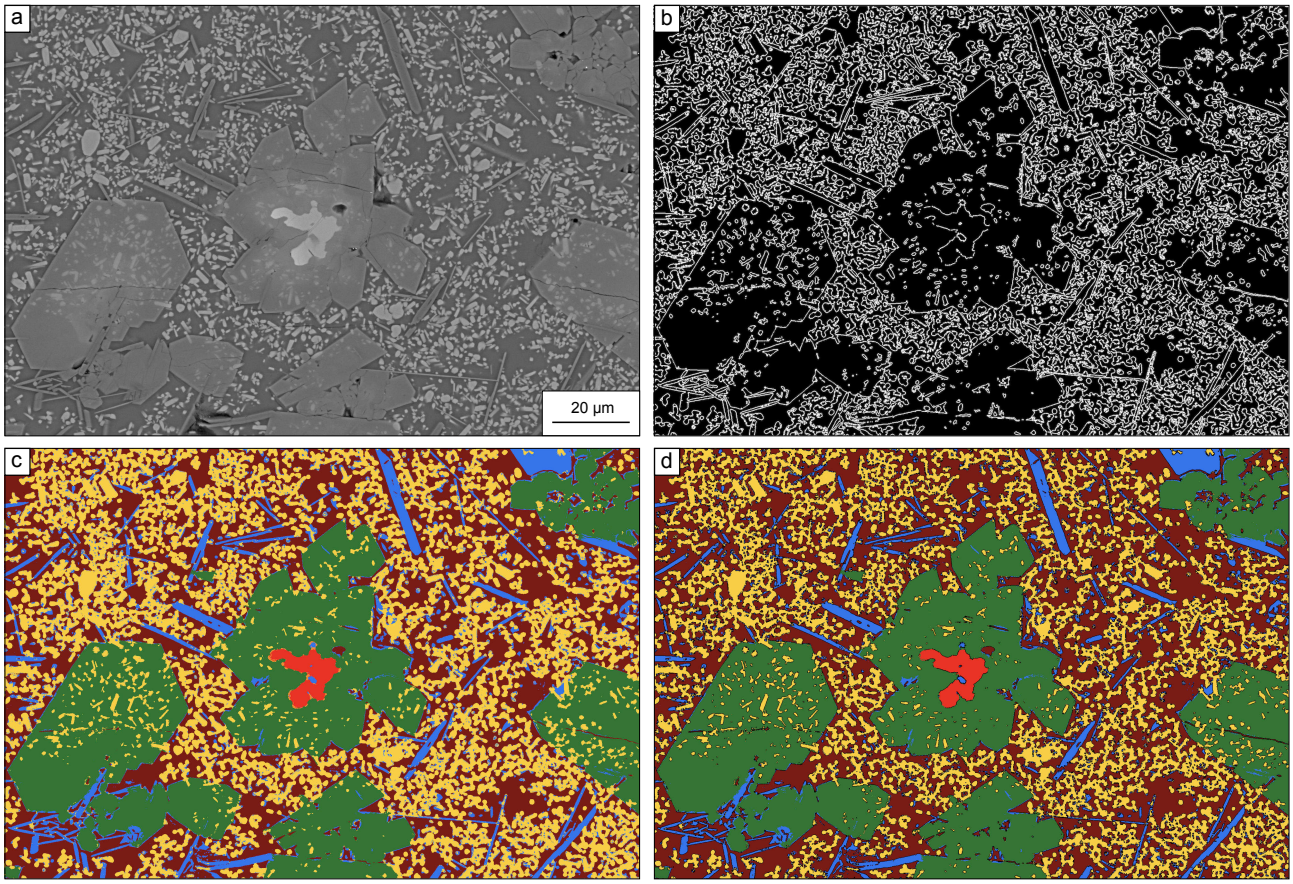


Fig. 2.11 – Exemple de résultat de segmentation. (a) Photographie BSE de la zone à segmenter, dont la luminosité et le contraste ont été améliorés. **(b)** Identification des frontières (joints) de grain avec la fonction « Image Edge » du logiciel ImageJ®. **(c)** Résultat de segmentation des phases à partir des nuances de gris de l'image **(a)** avec la fonction « Trainable Weka Segmentation » d'ImageJ®. **(d)** Résultat final avec superposition des joints de grains identifiés en **(b)** et des phases segmentées en **(c)**. En vert l'omphacite, en bleu le disthène, en jaune la zoisite, en rouge le grenat et en bordeaux le verre.

La première méthode est effectuée à l'aide de la boite à outil « Trainable Weka Segmentation » du logiciel imageJ®, puis les résultats de cette première étape de segmentation sont vérifiés et nettoyés à la main quand nécessaire. Un exemple de résultat de segmentation réalisé avec cartographie EBSD et segmentation ImageJ® est présenté figures 2.11 et 2.13. Le traitement consiste en différentes étapes :

— une correction de la luminosité et du contraste afin d'obtenir une image en nuances de gris sur laquelle les différentes phases minérales présentent des teintes les plus dif-

férente possibles

— la création dans l'interface « Trainable Weka Segmentation » du logiciel ImageJ d'objets de type « classe » pour chaque phase minérale. Ces classes contiennent des zones de pixels correspondant aux minéraux qu'elles définissent, choisies par l'utilisateur en au moins trois endroits de l'image

— l'utilisation de l'algorithme « Train Classifier » qui associe chaque pixel de l'image à l'une des classes en fonction de son degré de similitude avec les pixels qu'elles contiennent déjà

— une répétition des deux étapes précédentes si nécessaire, en choisissant des zones plus représentatives des minéraux pour les classes associées en fonction des problèmes observés dans les résultats en sortie de l'algorithme. Le résultat obtenu est une image en couleur RVB.

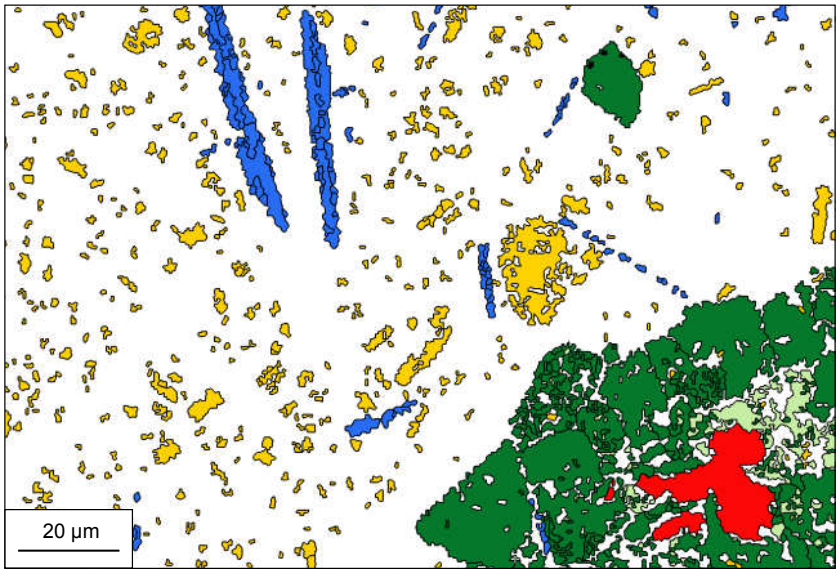


Fig. 2.12 – Exemple de cartographies EBSD qui montrent les phases et leurs joints de grain, sur le même échantillon qu'en figure 2.11. Les zones blanches représentent les pixels non indexés, qui correspondent ici à les analyses réalisées dans le verre.

Pour réaliser ensuite des calculs sur les grains, il faut les individualiser, ce qui n'est pas toujours le cas après ces étapes de segmentation où les phases apparaissent parfois comme des aplats de couleurs lorsque les grains sont très proches les uns des autres (exemple des grains de zoisite Fig. 2.11c). On applique alors la fonction « Image Edge » sur l'image initiale en nuances de gris, qui permet de détecter les joints de grains comme des alignements de pixels de même teinte faiblement connectés entre eux (pixels voisins deux par deux) où la teinte des pixels situés de part et d'autre est très différente (Figs. 2.11b et 2.13b). L'image ainsi obtenue est soustraite à l'image RVB créée par segmentation, ce qui permet d'obtenir une image RVB finale où les grains sont individualisés (Figs. 2.11d et 2.13c). Cette image est

ensuite traitée dans le logiciel Matlab® où les grains sont individualisés en objets à l'aide de la fonction « regionprops ». Chaque grain d'une phase est alors caractérisé par une aire en pixels, une frontière (joint de grain), et une ellipse d'aire équivalente. On peut ensuite faire des statistiques de taille (via l'aire), de forme (via la connectivité des pixels de la frontière de grain) et d'orientation (via l'angle entre le grand axe des ellipses et l'horizontale) des grains.

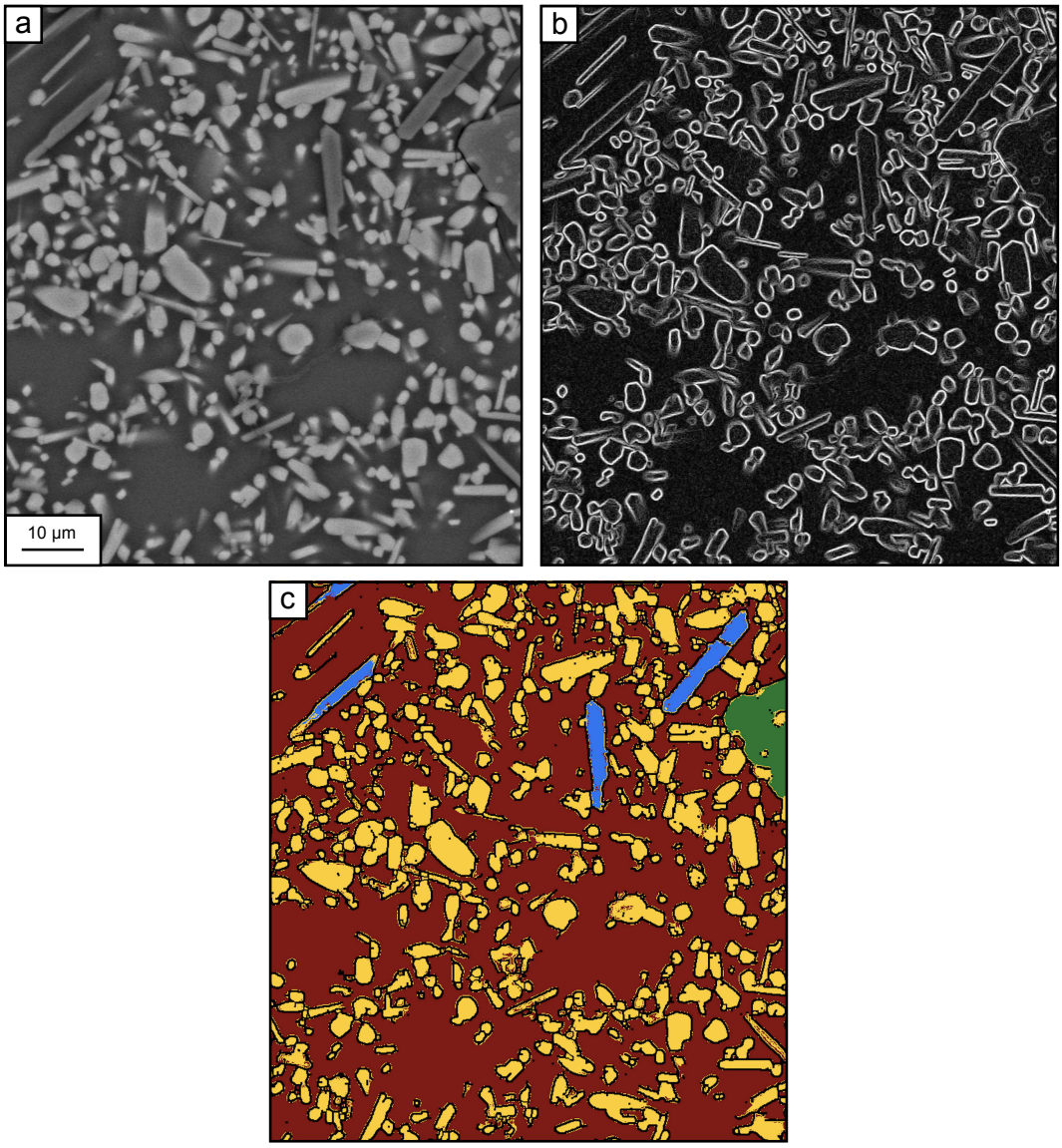


Fig. 2.13 – Autre exemple de segmentation réalisée comme en figure 2.11, mais sur une image BSE initiale à plus fort grossissement **(a)**.

2.2.5 Modélisation thermodynamique

Des modèles thermodynamiques (pseudosections) ont été réalisés dans les différentes parties de cette étude afin d'estimer les conditions $P-T-XH_2O$ les plus probables pour la cristallisation des assemblages observés. Pour ce faire, le logiciel *Perple_X*_6.9.1 (Connolly,

1990, 2009) a été utilisé. Pour comparaisons et discussions des résultats, notamment en ce qui concerne la position du champ de la fusion (au chapitre 3) dans les systèmes felsiques étudiés, deux bases de données auto-corrélées différentes avec leurs modèles de solution associés ont été utilisées. Premièrement, la base de données hp11ver.dat (Holland and Powell, 2011) avec pour modèles de solution : le liquide silicaté haplogranitique (Holland and Powell, 2001; White et al., 2001), le feldspath ternaire (Fuhrman and Lindsley, 1988), l'épidote (Holland and Powell, 2011), le grenat (Holland and Powell, 1998), le clinopyroxène (Holland and Powell, 1996), la clinoamphibole (Diener and Powell, 2012), et le mica blanc (Coggon and Holland, 2002; Auzanneau et al., 2010). Deuxièmement, la base de données hp62ver.dat (Holland and Powell, 2011) avec comme modèles de solution : le feldspath ternaire (Holland and Powell, 2003), l'épidote (Holland and Powell, 2011), le grenat (White et al., 2014), le clinopyroxène (Green et al., 2007), la clinoamphibole (Green et al., 2016), le mica blanc (White et al., 2014) et le liquide silicaté (Green et al., 2016).

2.2.6 Microscope électronique

La composition chimique des minéraux des échantillons naturels comme expérimentaux a été mesurée à l'aide des microsondes électroniques CAMECA SX-100 et SX-FIVE de la plateforme CAMPARIS (Sorbonne Université, Paris). Les conditions d'acquisition sont les suivantes : une tension d'accélération de 15 kV et un courant de 10 nA pour l'analyse des éléments majeurs réalisées dans les phases minérales principales. Pour les analyses réalisées dans des verres et de l'analcime (voir détails au chapitre 3), le courant est fixé à 4 nA et le temps de comptage du Na, K et Si, éléments analysés en premier, est abaissé à 5 s (au lieu des 10 s pour les autres éléments) avec un faisceau défocalisé à 5 μm de façon à éviter les pertes en ces éléments attendues lorsque l'on analyse des verres ou des phases peu cristallisées (Morgan and London, 1996, 2005). Les verres de référence BCR-2G, BHVO-2G, et BIR-1G ont été également analysés afin de corriger les analyses d'éventuelles perte en ces éléments.

2.3 Incertitudes et précisions

A l'issu de ce chapitre, qui décrit les méthodes utilisées pour l'acquisition et le traitement des résultats produits au cours de cette étude, on voit que ces derniers présentent différentes sources d'incertitudes et divers degrés de précision. Résumons-les ici :

— les expériences en presse présentent des incertitudes quant à la température, causées d'une part par la précision de lecture du thermocouple, et d'autre part par la position du thermocouple qui n'est pas situé directement au contact de l'échantillon. Ces deux sources d'erreur nous permettent d'estimer une température à ± 50°C.

— les incertitudes sur la mesure de contrainte différentielle ont été estimées par Moarefvand et al. (2021) à ± 50 MPa dans la presse de Griggs utilisée. Les incertitudes sur la mesure de pression dans le piston-cylindre utilisé ont été estimées par Siebert et al. (2011) à ± 100 MPa.

— compte tenu de la variabilité des spectres FTIR réalisés en différents endroits des échantillons, l'erreur standard sur la quantité d'eau estimée dans chaque échantillon est en moyenne de ± 0.02 wt%. Si on compare les résultats obtenus à l'aide des différentes calibrations existantes pour le plagioclase, les valeur de quantité d'eau peuvent être jusqu'à trois fois supérieures à celles obtenues à l'aide de la calibration de Paterson que nous avons choisi d'utiliser.

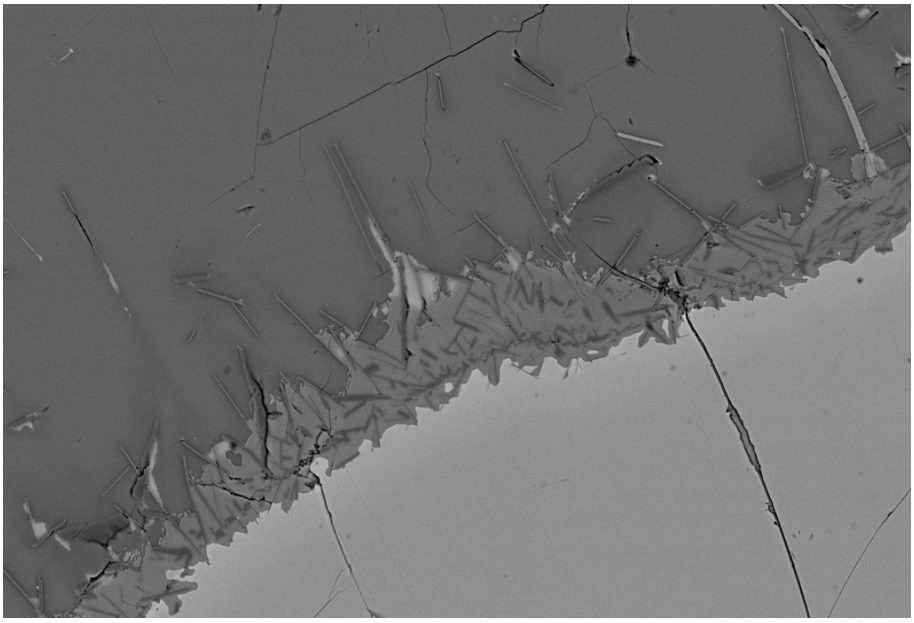
— les erreurs d'estimation de la quantité de produit de réaction après segmentation des phases par la méthode présentée dans ce chapitre sont difficiles à estimer, mais compte tenu des différents essais réalisés pour chaque phase, en considérant différentes gammes de teinte de pixels plus ou moins larges, il semble difficile d'obtenir une précision sur l'estimation inférieure au %. Dans les expériences où les taux de réaction sont importants, comme les expériences hydratées des chapitres 4 et 5, cette précision est acceptable. Dans les expériences sèches cependant, où les taux de réaction (volumiques) sont très faibles, on ne peut que donner une approximation du taux de réaction aux alentours de 1%, et il apparait souvent plus raisonnable de comparer qualitativement les taux de réaction entre les différentes expériences, que l'oeil arrive à classifier entre des expériences plus ou moins réagies, car il n'est pas possible de quantifier ces différences avec la méthode employée.

Chapitre 3

Etude des mécanismes affectant la rhéologie du plagioclase en cours d'éclogitisation : exemple des granulites d'Holsnøy

---

Ce chapitre est basé sur le manuscrit « Twinning and melting as early weakening processes in plagioclase at high pressure : insights from Holsnøy, Norway » soumis à *Contributions to Mineralogy and Petrology*.



Eclogitization at garnet-plagioclase grain boundaries

Sommaire

3.1 Article : Twinning and partial melting as early weakening processes in plagioclase at high pressure : insights from Holsnøy, Scandinavian Caledonides, Norway 78

3.1.1 Résumé 78

3.1.2 Abstract 79

3.1.3 Introduction 79

3.1.4 Geological setting and outcrop description 81

3.1.5 Methods 83

3.1.6 Results 85

3.1.6.1 Petrological evolution of a static eclogite facies finger . . 85

3.1.6.2 Strain recorded inside plagioclase grains 87

3.1.6.3 Analcime bearing textures 90

3.1.7 Discussion 97

3.1.7.1 Reaction sequence preserved through the static eclogitic finger 97

3.1.7.2 Twinning in plagioclase : a first deformation stage at low differential stress 98

3.1.7.3 Melting of the partially eclogitized granulite 99

3.1.7.4 Implications for the early mechanical alteration of the reacting granulite 104

3.1.8 Conclusions 106

3.2 Etude statistique préliminaire de l'orientation des zones d'éclogitisation statiques au sein du massif granulitique d'Holsnøy : le développement des digitations éclogitiques obéit-il au champ de contrainte local ? 107

3.3 Supplementary material 114

Avant propos

Ce chapitre constitue une étude de terrain réalisée dans le massif granulitique partiellement éclogitisé de l'ile d'Holsnøy, dans les Calédonides Scandinaves de Norvège. Il porte plus particulièrement sur les zones d'éclogitisation statiques que l'on peut rencontrer au sein du massif, souvent appelées « digitations » (*fingers* en anglais). Le chapitre est organisé en (1) une étude des réactions et déformations intracristallines qui affectent les grains aux bordures de ces digitations, qui est présenté ici sous la forme d'un manuscrit en anglais en révision dans la revue *Contributions to Mineralogy and Petrology*, et (2) une étude préliminaire de terrain qui consiste principalement en l'analyse de mesures systématiques d'orientations relatives de la foliation granulitique et des zones de cisaillement éclogitiques sur des affleurements présentant des digitations ou non.

3.1 Article : Twinning and partial melting as early weakening processes in plagioclase at high pressure : insights from Holsnøy, Scandinavian Caledonides, Norway

Marie Baïsset[a,*], Loïc Labrousse[a], Philippe Yamato[b,c], Alexandre Schubnel[d]

[a] *Sorbonne Université, CNRS-INSU, Institut des Sciences de la Terre de Paris, ISTeP UMR 7193, F-75005 Paris, France*
[b] *Univ Rennes, CNRS, Géosciences Rennes - UMR 6118, F-35000 Rennes, France*
[c] *Institut Universitaire de France, Paris, France*
[d] *Laboratoire de Géologie de l'ENS - PSL University - UMR8538 du CNRS, France*
[*] *Corresponding author (email : marie.baisset@sorbonne-universite.fr ; postal address : ISTeP - 4, Place Jussieu 75252 PARIS Cedex 05, France)*

3.1.1 Résumé

Les réactions d'éclogitisation des roches plagioclases dans les environnements limités en eau sont souvent incomplètes. Dans de tels domaines, le métamorphisme déformation interagissent, donnant lieu à des schémas complexes de zones transformées et plus ou moins déformées sur le terrain. C'est le cas dans les anorthosites du faciès des granulites d'Holsnøy, où l'éclogitisation partielle a lieu par endroits le long de digitations dans les domaines les moins déformés. Ces zones sont parmi les rares exemples de textures d'éclogitisation précoce préservées. Grâce à une étude pétrologique détaillée d'une de ces zones apparemment non déformées, nous évaluons l'altération mécanique induite par les réactions de déstabilisation du plagioclase. Les observations pétrologiques montrent que la réaction de formation de la zoisite au sein des grains de plagioclase se produit de manière hors de l'état d'équilibre et initie du maclage mécanique ainsi qu'une individualisation des sous-grains. L'association disthène-analcime aux limites des grains de plagioclase témoigne d'un événement de fusion partielle, qui pourrait avoir affecté la roche au pic en réponse à une infiltration précoce d'eau.

Cette étape de fusion transitoire entraîne la recristallisation de grains de plagioclase de taille micrométrique. Les transformations intra-grains et aux limites des grains induisent donc une réduction effective de la taille des grains. Cela constitue une altération des propriétés globales des agrégats des roches continentales enfouies, avant même qu'elles subissent une déformation significative, à de potentiellement faibles contraintes différentielles. Des considérations quantitatives basées sur l'impact du changement de volume de la réaction ainsi que sur le seuil de résistance du maclage comparé au fluage, donnent un aperçu de l'équilibre local des contraintes et des conditions régionales de vitesse de déformation. Les granulites partiellement transformées sont finalement plus faibles que les granulites initiales et sont sujettes à une localisation ultérieure de la déformation.

3.1.2 Abstract

Eclogitization reactions of plagioclase-bearing rocks in water-limited environments are often incomplete. In such domains, metamorphism and strain localization interact, yielding complex strain-transformation patterns in the field. This is the case in the granulite facies anorthosites of Holsnøy, where partial eclogitization proceeds along digitations in the least strained domains. These areas are among the rare examples of preserved early eclogitization textures. Through a detailed petrological study of one of these apparently undeformed zones, we assess the mechanical alteration induced by plagioclase breakdown reactions. Petrological observations evidence that the clinozoisite-forming reaction within plagioclase grains occurs unbalanced and initiates mechanical twinning, and subgrains individualization. Kyanite-analcime association at plagioclase grain boundaries gives evidence of partial melting, which might have affected the rock near the peak P-T conditions in response to early water infiltration. This transient melting stage results in the re-crystallization of μ m-scale plagioclase grains. Intra-grain and grain boundary transformations therefore induce an effective grain size reduction. It constitutes an alteration of the overall aggregate properties of the burying continental rocks, prior to any significant deformation, at potentially low differential stress. Quantitative considerations based on reaction volume change impact and twinning versus creep strengths, yield insights on local stress balance and regional strain rate conditions. Partially transformed granulites are eventually weaker than initial granulites and are prone to later strain localization.

3.1.3 Introduction

Eclogitization is known to trigger important changes in mechanical properties of rocks (i.e., strength and density), and is therefore considered as a key process for the dynamics of convergence zones at short time scales (seismicity - Austrheim and Boundy, 1994; Lund and Austrheim, 2003; Hacker et al., 2003) as well as on the long-term (plate tectonics - Kirby et al., 1996; Jung et al., 2004; Jackson et al., 2004; Hetényi et al., 2021). Concomitance between eclogitization reactions and deformation localization in ductile shear-zones or in pseudotachylytes has been extensively described (Austrheim and Boundy, 1994; Früh-Green, 1994; Lund and Austrheim, 2003; John and Schenk, 2006; Steltenpohl et al., 2006; Scambelluri et al., 2017). Although eclogitization is acknowledged as a trigger for changes in the effective strength of rocks, how eclogitization reactions induce these rheological changes is

still under investigation today. Indeed, eclogitization of rocks consists in a set of reactions of variable kinetics, that successively take place with increasing pressure and lead to the eventual formation of garnet and omphacite as index phases, but also secondary phases depending on the chemical system of the rock. These reactions can be responsible for grain size reduction, for the release or consumption of fluids, and can also lead to the nucleation of newly formed weaker or stronger phases, all these processes being able to strongly affect the mechanical properties of the rock. However, as several progressive transformations are involved in the eclogitization process, the first reactions may generate transient phases and textures later obliterated by the subsequent reactions. In particular, within deformed zones where reactions usually reached completion, these transient steps are not visible anymore. It is therefore crucial to study undeformed and partially transformed zones where the first steps of mineral breakdown may have been preserved (Wayte et al., 1989). It is indeed possible that these first reaction steps play a major role in the ultimate localization of deformation (Brodie and Rutter, 1985).

Eclogitization of the continental lower crust constitutes a perfect case study for depicting these first reaction stages, due to the low reactivity of dry plagioclase, one of its main rock-forming mineral (Wain et al., 2001; John and Schenk, 2003; Young and Kylander-Clark, 2015; Schorn and Diener, 2017; Shi et al., 2018; Incel et al., 2019). The breakdown of this phase with increasing pressure involves two chemical systems that present contrasted stoechiometries (Holland, 1980; Goldsmith, 1982a) and decoupled kinetics due to slow interdiffusion of NaSi and CaAl (Wayte et al., 1989) : (1) the hydrated Ca-system (clinozoisite formation from the reaction anorthite + H_2O = clinozoisite + kyanite + quartz), and (2) the Na-system (jadeite formation from reaction albite = jadeite + quartz). If reaction (2) has often been considered of major importance in the eclogitization process and its mechanical consequences (Shi et al., 2018; Incel et al., 2019), reaction (1) that initiates earlier along the prograde $P-T$ path is still an underrated transformation. For instance, the crystallization kinetics and mechanical properties of epidote are still poorly known, although being one of the most ubiquitous minerals of metamorphism. However, because fluids are involved in its balance, reaction kinetics can be very fast as soon as fluids enter the system (Wayte et al., 1989; Rubie, 1998; Pattison et al., 2011). This reaction is also characterized by a sensible volume change (∼15%). It is therefore expected to generate fast changes of the state of stress inside the grains themselves, then mechanically destabilizing the rock at an early stage (Stünitz and Tullis, 2001). The island of Holsnøy (Scandinavian Caledonides) is ideal for studying the initial steps of plagioclase breakdown at high pressure, because initial granulite is only partially transformed (20-30% - Boundy et al., 1992; Putnis et al., 2017). Zones of ongoing eclogitization of the granulite have been described and mapped (Boundy et al., 1992) in shear-zones (Austrheim and Griffin, 1985; Kaatz et al., 2021; Bras et al., 2021), in pseudotachylytes and their damage zones (Austrheim and Boundy, 1994; Petley-Ragan et al., 2018, 2019), as well as in undeformed haloes spreading around a central vein, or in the form of diffuse patches (so-called eclogitic fingers - Jamtveit et al., 2000; Zertani et al., 2019b; Putnis et al., 2021).

In order to discuss the potential importance of early plagioclase breakdown on the mechanical behavior of its host-rock, we here present a detailed petrological analysis of the first

steps of the breakdown processes affecting plagioclase grains at their boundaries as well as at their interior, through a transect into the tip of an eclogite finger. Through the study of plagioclase crystallographic orientation patterns around newly formed clinozoisite, we elaborate on the stresses recorded within the partially reacted plagioclase grains that can be accommodated by the activation of twin systems although the granulite remains macroscopically undeformed. At plagioclase-plagioclase grain boundaries, transient products formed after plagioclase breakdown have been identified, such as kyanite-analcime-bearing associations that may result from crystallization after a melt. We use thermodynamic modelling to state that melting is possible at pressure and temperature (P-T) conditions close to the one acknowledged for Holsnøy rocks. Eventually, we elaborate on the importance of these initial stages of reaction and how they possibly contribute to mechanical alteration of the plagioclase matrix (grain size reduction, melt production) even before strain localization.

3.1.4 Geological setting and outcrop description

The area studied here is situated in the island of Holsnøy, Bergen Arcs, Norway, and is composed of anorthosites that underwent granulite facies metamorphism 930 Ma ago (Bingen et al., 2001) at temperatures of 800-850°C and pressures lower than 1 GPa (Austrheim and Griffin, 1985). The Bergen Arcs (inset Fig.3.1a) have been formed by the nappe stacking of different units, which accretion results from the collision between Baltica and Laurentia during the Caledonian orogeny (Roberts, 2003). This complex is considered as an ancient analogue, now exhumed to the surface, of lower continental crust portions buried at depth under collisional orogens (like below Tibet for example Austrheim and Boundy, 1994; Jackson et al., 2004; Labrousse et al., 2010 and references therein).

The island of Holsnøy precisely belongs to the Lindås nappe (Andersen et al., 1991b), and is composed of rocks that underwent high-pressure metamorphism during the collisional Scandian phase at 430 Ma (Austrheim, 1991; Kühn et al., 2002; Bingen et al., 2004; Glodny et al., 2008; Jamtveit et al., 2019). This metamorphism is characterized by incomplete reactions that lead to the development of amphibolite facies imprint (0.8-1.0 GPa $\sim$ 600-650°C (Glodny et al., 2008; Centrella, 2019; Moore et al., 2019) and eclogite facies imprint (2.2 GPa - 690°C ; Bhowany et al., 2018) disseminated inside a preceding grenvilian granulite facies anorthositic and gabbroic complex. The two events (grenvilian and caledonian) are well preserved and outcrops only present few traces of retrogression, apart from the km-size amphibolite shear zones that surround the granulite-eclogite massif (Boundy et al., 1992). Within eclogite facies rocks, this retrogression appears as easily recognizable assemblages of Ca-clinopyroxene+plagioclase (symplectite) at omphacite grain boundaries or amphibole+plagioclase (kelyphite) at garnet grain boundaries. Their formation has been possible from the peak P-T conditions to the lower P-T conditions of amphibolite facies (from 1.8 to 1.0 GPa and from 700°C to 550°C) in the presence of an external fluid during retrogression (Martin 2019). All the lithologies present in Holsnøy have been described in several petrological studies since the 1980s (Austrheim and Griffin, 1985; Austrheim, 1987; Putnis et al., 2017, 2021; Bhowany et al., 2018; Bras et al., 2021; Jamtveit et al., 2018b, 2021; Zertani et al., 2022) and large scale structures have been identified and mapped : (1) up to

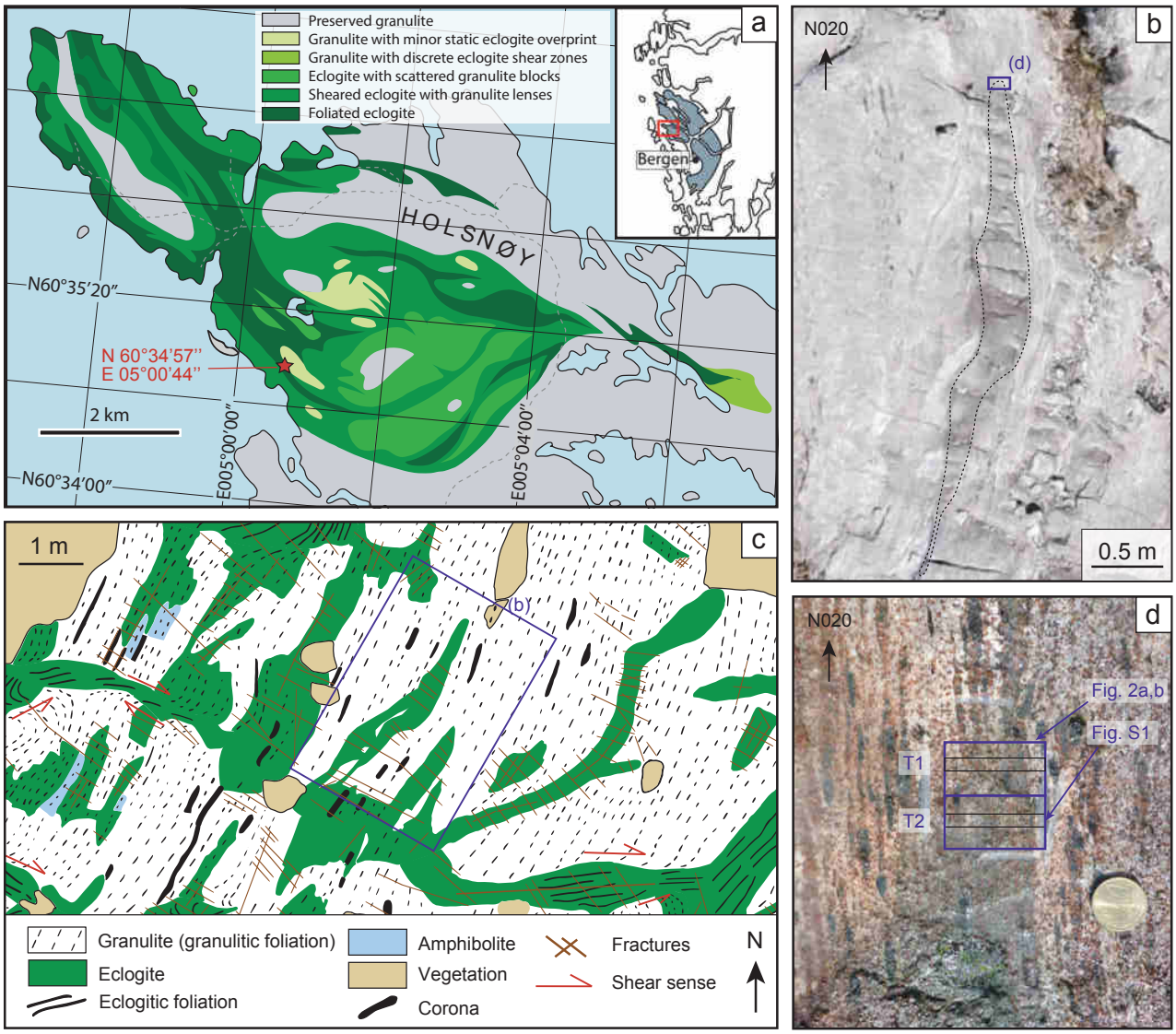


Fig. 3.1 – Sample location. (a) Geological map of northern Holsnøy, Norway, modified from Bras et al. (2021) after Austrheim (2013) and Zertani et al. (2019a). Red star : location of the outcrop studied. **(b)** Field photograph of the eclogite finger sampled. **(c)** Lithological map of the outcrop studied. The blue rectangle corresponds to photograph displayed in **b**. **(d)** Detailed field photograph of the finger (enlargement from **b**). Blue rectangles : location of the thin sections. T1 and T2 black rectangles : studied transects presented in Fig. 3.2 and Fig. S3.1.

km-wide eclogitic shear zones that constitute an anastomosed network inside the pristine granulite, surrounded by less reacted zones where the granulite becomes individualized into blocks by a network of thin m-wide eclogite facies shear zones (breccia zones - Boundy et al., 1992), (2) zones of static eclogitization (Jamtveit et al., 2000, 2016; Zertani et al., 2019b, 2022; Putnis et al., 2021) appearing as diffuse halos sometimes from a central fracture, but also (3) pseudotachylytes and their damage zones that recrystallize into high-pressure paragenesis (1.5 GPa 680°C Bhowany et al., 2018; Petley-Ragan et al., 2018), or into lower pressure paragenesis (1.0 GPa 600°C, Petley-Ragan et al., 2019).

It has been proposed that transformations of granulites during the Caledonian metamorphism remained partial because of the lack of fluids involved in the reactions (Austrheim, 1987; Jamtveit et al., 1990). Fluid supply is therefore a major controlling factor for the eclogitization reaction in Holsnøy (Rubie, 1986; Putnis and Austrheim, 2010; Putnis et al., 2017; Centrella, 2019; Moore et al., 2020b; Zertani et al., 2022) but it has also been proposed that pressure and stress distribution were not homogeneous at the time of metamorphism (Jamtveit et al., 2018b; Moore et al., 2019; Putnis et al., 2021). As a consequence, P-T conditions required for the high-pressure reactions may not have been reached everywhere in the island. The relative chronology between development of ductile eclogite facies shear zones, spreading of static eclogite facies halos, and brittle deformation (pseudotachylytes) as well as the ability of these localized strain zones to promote fluid percolation is still debated (Lund and Austrheim, 2003; Jamtveit et al., 2018a) as is the source of metamorphic fluids (Andersen et al., 1990, 1991a, 1993; Bhowany et al., 2018; Jamtveit et al., 2021).

The rocks studied here have been sampled at the tip of an eclogite finger (Figs. 3.1b-d) that develops into the granulite along its foliation, underlined in the field by elongated coronas of garnet, orthopyroxene and clinopyroxene (red and black Fig. 3.1d ; red zones Fig. 3.2b). This finger is rooted in a dextral eclogitic shear zone with an orientation to N110, oblique to the granulitic foliation, which strikes N020 (Fig. 3.1c) and belongs to the outcrop studied in Bras et al. (2021) (their SZ1). The orientation of this shear zone is consistent with the global orientation of the shear at the scale of the whole massif (i.e., parallel to the major Hundskjeften shear zone - Boundy et al., 1992; Zertani et al., 2019b and Fig. 3.1a). Two thin sections have been prepared through the finger, from the less reacted granulite to more eclogitized zones and are localized in Fig. 3.1d and in the inset of Fig. 3.2a (transect T1 at the tip of the finger contains unreacted granulite whereas transect T2 is more internal, and therefore more eclogitized).

3.1.5 Methods

Thin sections were analyzed with scanning electron microscopy (SEM) to obtain backscattered (BSE) images and energy dispersive spectroscopy (EDS) maps. Analyses were performed at ISTeP (Sorbonne Université, Paris) with a ZEISS Supra 55 VP SEM-FEG (Field Emission Gun) and at ENS (Paris) with a ZEISS Sigma SEM-FEG. Operations conditions for EDS maps were set at 15 kV with a spot size of 2.27 μm for large-scale maps, and 10 kV with a spot size of 0.45 μm for small-scale maps, with a working distance of 15 mm.

Quantitative mineral compositions were measured by electron probe micro-analysis (EPMA) at CAMPARIS facility (Sorbonne Université, Paris) using a CAMECA SX-100 and SX-FIVE electron microprobes. Working conditions were set to 15 kV accelerating voltage, 10 nA specimen current for major mineral analysis. For analcime analysis, they were set to 15 kV accelerating voltage, 4 nA specimen current, a counting time of 5 s on the peak for Na, K and Si instead of 10 s for other elements, and a defocussed beam size of 5 μm in order to avoid Na and K losses that are expected while analyzing weakly crystallized phases or glasses (Morgan and London, 1996, 2005). These two elements were measured first in that respect.

The following reference glasses were used for alkali-loss correction : BCR-2G, BHVO-2G, BIR-1G. H2O concentrations in analcime and amorphous pools are calculated by difference of chemical analyses totals from 100%.

For Electron back-scatter diffraction (EBSD) mapping, thin sections were additionally polished with colloidal silica. EBSD analyses were carried out at ISTeP (Sorbonne Université, Paris) using a ZEISS Supra 55 VP SEM-FEG and at ENS (Paris) using a ZEISS Sigma SEM-FEG, both equipped with an EBSD detector. Samples were tilted to 70° during acquisition, with electron beam set to 15 kV, and a beam current of 10 nA at a working distance of 15 mm. At ISTeP, data acquisition was performed with a Quantax® Esprit 2.2 software and post-processing done with the same sample software, whereas at ENS data acquisition was performed with an Oxford® Instrument Aztec software and post-processing done using Oxford® Instruments Channel 5.12 software Tango. Post-processing consisted in applying a wild spike and iterative nearest neighbour corrections. EBSD data were processed with the Matlab® Toolbox MTEX (version 5.3.1) for grain reconstruction and crystal orientation analysis (Bachmann et al., 2010). Data sets were cleaned from points with mean angular deviation (MAD) index > 1. Grain boundaries are defined by misorientations $\geq 10°$. Grains ≤ 3 pixels were removed. Grain size is calculated from grain areas (A) by the equivalent diameter equation :

$$d = 2 \times \sqrt{\frac{A}{\pi}} \tag{3.1}$$

Raman analysis were performed at ENS with a Renishaw® Invia Raman microspectrometer equipped with a 514 nm Cobolt laser. The Lithothèque ENS de Lyon database (https://lithotheque.ens-lyon.fr/Raman/raman.php) was used for mineral identification by peak comparison between reference mineral spectra and spectra that have been acquired with a 50x objective between 175 cm^{-1} and 2062 cm^{-1}. Intensities between 2432 cm^{-1} and 3886 cm^{-1} were additionally collected for water band observation. Resolution was 1.8 cm^{-1}, spectra were integrated over 90 s, and the laser power was 5 mW on the sample. Acquired spectra were normalized to their maximum intensity.

Thermodynamic modeling was used to estimate possible P-T conditions for melting, for three different chemical systems and with variable water contents. Perple_X_6.9.1 (Connolly, 1990, 2009) was used for this purpose, with the internally consistent thermodynamic database hp62ver.dat (Holland and Powell, 2011). The solution models are for ternary feldspar (Holland and Powell, 2003), epidote (Holland and Powell, 2011), garnet (White et al., 2014), clinopyroxene (Green et al., 2007), clinoamphibole (Green et al., 2016), white mica (White et al., 2014) and melt (Green et al., 2016). We also performed calculations with the thermodynamic database hp11ver.dat (Holland and Powell, 2011) with the solution model for haplogranitic melt (Holland and Powell, 2001; White et al., 2001) for comparison with the tonalitic melt solution model of Green et al. (2016). This solution model for the melt is more consistent with our chemical system but not well constrained at high pressures. Consistent solution models for the other minerals are for ternary feldspar (Fuhrman and Lindsley, 1988), epidote (Holland and Powell, 2011), garnet (Holland and Powell, 1998), clinopyroxene (Holland and Powell, 1996), clinoamphibole (Diener and Powell, 2012), and white mica (Coggon

and Holland, 2002; Auzanneau et al., 2010).

3.1.6 Results

This section describes first the petrological evolution of the finger from its edge to its core. It also presents analcime-bearing textures described for the first time in Holsnøy. Eventually, results from strain analysis inferred from plagioclase twinning are also presented allowing to elaborate on the potential ability of grains to record their stress environment, even in "undeformed" zones.

3.1.6.1 Petrological evolution of a static eclogite facies finger

The granulite away from the finger

The less reacted granulite analyzed here consists of ferro-magnesian elongated coronas ($\sim$ 30%) that mark the granulitic foliation in an anorthositic matrix (Fig. 3.2c). Chemical compositions are given in Table 3.1 and phase abbreviations are after Kretz (1983). Coronas are composed of millimeter-sized euhedral grains of garnet ($Alm_{25}Grs_{19}Py_{56}$), slightly jadeitized clinopyroxenes ($Di_{64}Hd_{17}Jd_{19}$) and amphiboles. Garnets are pervasively fractured within a predominant network of $\sim$ N040 to N045 fractures (red arrows in T1, Fig. 3.2a). Fractures perpendicular to the finger elongation are also discernable on the more internal transect (red arrows in T2, Fig. S3.1a). Matrix is composed of millimeter-sized euhedral grains of plagioclase ($An_{41}Ab_{58}Or_{01}$) with minor isolated garnets. Other minor phases can be identified within the granulite as Fe-Ti oxydes and apatite (bright minerals Figs. 3.2a, S3.1a). This low-transformed area constitutes the first 5 mm from the western part of transect T1, and is almost not present in transect T2. Eclogitization in this area is limited and is marked by the nucleation of clinozoisite + K-feldspar at plagioclase-plagioclase grain boundaries that are 10-20 μm thick (orange arrows in Figs. 3.2a, 3.2c, 3.3a). Clinozoisite form sheaves of needles often elongated perpendicular to the grain boundary, inside diffuse patches of potassium feldspar. The initiation of the reaction is also characterized by the growth of a thin rim (20-30 μm) of omphacite at plagioclase-garnet grain boundaries (Figs. 3.2c,3.3d). Some μm-thick needles of clinozoisite and minor kyanite needles also nucleate inside the plagioclase grains.

Evolution toward the finger

The amount of clinozoisite and kyanite found inside plagioclase grains increases toward the center of the finger, with preferential growth guided by plagioclase crystal orientations as inclusions coarsen into prismatic shape minerals (5-10 μm thick, Fig. 3.2d). Plagioclase grains in this region are more albitic ($An_{13}Ab_{86}Or_{01}$). Quartz is rarely observed. The omphacite rim around garnets is thicker than in the less transformed area described in the previous section and takes the form of an outer rim of hundreds of microns thick and an inner thinner rim, separated by kyanite grains that underline the former plagioclase-garnet grain boundary (Fig. 3.2d). These kyanite grains are therefore considered as the remnants of an early crystallization stage. Clinopyroxene-plagioclase symplectites at grain boundaries in both rims mark limited retrogression. Omphacite grain-size in these rims is $\sim$ 100 μm

(Figs. 3.2d, 3.3f). Slight zoning in garnet is visible in BSE images (Figs. 3.2d, 3.3e) with a Fe-enriched / Mg-depleted rim ($Alm_{43}Grs_{17}Py_{40}$) free of inclusions and with a tortuous boundary toward the inner omphacite rim. Although not further elaborated, it is to be noted that garnet in this area re-equilibrated to eclogite facies conditions as described by Raimbourg et al. (2007) (equivalent to re-equilibrated garnet II) while the growth of a Ca-richer eclogitic garnet (garnet III from same authors) is not observed, except as exsolutions along clinopyroxene crystal planes (as described by Raimbourg, 2005). Jadeite component in clinopyroxene increased to $Di_{34}Hd_{10}Jd_{53}Ts_{03}$. Chemical evolution of clinopyroxene as well as fluid flow through the finger have been precisely described in analogue lithologies (Putnis et al., 2021; Zertani et al., 2022 ; respectively), and are therefore not detailed here.

Paragenesis	Granulite (as in Figure 2a)				Partially eclogitized (as in Figure 2b)			
Mineral	Plagioclase	Garnet	Pyroxene	Amphibole	Plagioclase	Clinozoisite	Garnet rim	Pyroxene
Number of analysis	4	10	9	4	12	16	8	3
SiO_2	58.3	41.3	46.8	41.2	64.5	39.2	36.4	55.7
TiO_2	0.0	0.2	1.6	1.6	0.0	b.d.l	0.5	0.1
Al_2O_3	27.6	23.8	13.8	18.3	22.0	33.3	22.6	14.9
FeO	0.0	14.1	5.1	5.8	0.0	0.9	23.2	3.4
MnO	0.0	0.2	b.d.l	b.d.l	0.0	b.d.l	0.9	b.d.l
MgO	b.d.l	15.4	10.5	14.6	0.0	b.d.l	11.3	6.7
CaO	8.6	7.4	21.2	12.2	2.8	24.1	6.5	11.8
Na_2O	6.6	b.d.l	2.3	2.6	10.4	b.d.l	b.d.l	7.4
K_2O	0.3	b.d.l	b.d.l	2.2	0.3	b.d.l	b.d.l	b.d.l
Cr_2O_3	0.0	b.d.l	b.d.l	b.d.l	0.0	b.d.l	b.d.l	b.d.l
P_2O_5	0.0	b.d.l	b.d.l	b.d.l	n.a	n.a	n.a	n.a
SO_2	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l	n.a	n.a	n.a	n.a
Cl	0.0	b.d.l	b.d.l	0.1	n.a	n.a	n.a	n.a
BaO	0.1	b.d.l	b.d.l	b.d.l	0.1	b.d.l	n.a	n.a
Total	101.6	102.4	101.3	98.6	100.1	97.5	101.4	100.0
	An 41 Ab 58 Or 01	Py 56 Alm 25 Grs 19	Ts 00 Di 64 Hd 17 Jd 19		An 13 Ab 86 Or 01		Py 40 Alm 43 Grs 17	Ts 03 Di 34 Hd 10 Jd 53

Tableau 3.1 – Representative mineral composition (wt%) of the granulite to eclogite paragenesis. The structural formulae of plagioclase, garnet and pyroxene were calculated based on 8 oxygens, 12 oxygens and 6 oxygens, respectively. b.d.l = below detection limit. n.a = not analysed. All Fe is counted as Fe^{2+}.

In the core of the finger

Complete breakdown of plagioclase grains is only reached in the center of the finger, in zones where the distance between garnet grains is limited ($\leq$1-2 mm) and therefore allowed diffusion of Na-Si and Ca-Al between garnet and plagioclase (Fig. S3.1a). In these zones (Fig. 3.2e), plagioclase has been totally replaced by an assemblage of omphacite ($Di_{35}Hd_{10}Jd_{49}Ts_{06}$) and phengite + kyanite + clinozoisite + apatite + rutile as minor phases. Kyanite grains underline former grain boundaries between plagioclase and ferro-magnesian phases (green arrows in Fig. 3.2a).

3.1.6.2 Strain recorded inside plagioclase grains

In order to process EBSD data, plagioclase crystal lattice has been defined from labradorite of the American Mineralogist's crystal structure database (Wenk et al., 1980) as follows : a = 8.17 å, b = 12.87 å, c = 7.10 å, $\alpha = 93.43°$, $\beta = 116.05°$, $\gamma = 116.05°$, and space group is $\bar{P}$. Twin boundaries are defined by misorientations > 178° between adjacent plagioclase grains, i.e., ± 2° away from the theoretical 180° around b-axis rotation associated to albite and pericline twinning (Figs. 3.4a, b). Preferential orientation of maximal finite shortening (Z) and stretching (X) directions for each plagioclase grain were plotted in stereodiagrams after calculation from plagioclase crystal theory (Lawrence, 1970; Egydio-Silva and Mainprice, 1999) using pixel orientations in twinned and un-twinned regions (e.g., Fig. 3.4c). As albite and pericline twinning systems are orthogonal and contain each other Burgers vector, focal mechanism-like "beachballs" could be drawn after the aforementioned stereodiagrams by coloring compression quadrants in white and extensional quadrants in black (e.g., inset Fig. 3.4c). Best stress orientation for activation of plagioclase twinning system can also be inferred from Schmid factor (SF) calculations. SF is the coefficient that links the component of externally applied stresses normal to the slip plane (σ_0, Fig. 3.4a) to the resulting shear stresses acting on the slip plane in the slip direction (τ, Fig. 3.4a), as expressed by the Schmid law : $= \sigma_0 \times$ SF with SF $= \cos(\alpha) \times \cos(\beta)$, with α the angle between σ_0 and the externally applied force, and β the angle between τ and the externally applied force (Fig. 3.4a). Maximum value of SF is 0.5 at 45° of slip direction and slip plane pole, as inferred from geometrical considerations (Fig. 3.4a), and because twinning system not only has a direction but also a sense for sliding, minimum SF value is -0.5. For each plagioclase grain analyzed by EBSD, SF was color-plotted as a spherical function (e.g., Fig. 3.4c), by calculating the best stress tensor orientations for each pixel of un-twinned regions in order to activate albite or pericline twinning systems.

Intragranular plastic deformation inside plagioclase grains in partially transformed zone was estimated by calculating the angular difference between average orientation of each plagioclase grain and individual orientation of pixels belonging to this grain (Mis2Mean, Fig. 3.4d). High misorientation angle domains (up to 6°) are observed within plagioclase grains and seem limited by clinozoisite and kyanite inclusions (Fig. 3.4d), implying that they arise from strain cumulated during or after inclusions development. Although albite and pericline twinning in plagioclase can arise both from growth and plastic deformation. (Borg and Heard, 1969; Marshall and McLaren, 1977; Smith and Brown, 1988), deformation twins can be identified by morphological criteria. They are usually irregular, present lenticular forms, and are limited by lattice defects in the grain (as cracks for example), in opposition to growth twins that have parallel boundaries and strike through the entire grain (Incel et al. in press). In the studied plagioclase crystal, we can therefore infer that twins are related to strain because (i) they are limited by clinozoisite inclusions (Fig. 3.4e), (ii) they are of variable thickness and some are lenticular, and (iii) they correspond to low misorientation areas (Fig. 3.4d) and individualize domains of high misorientation, i.e., they also accommodate intragranular deformation. Most of the activated twins are albite twins. Some grains show pericline twins associated with albite twins, but none of the observed grains show pericline twinning activated only.

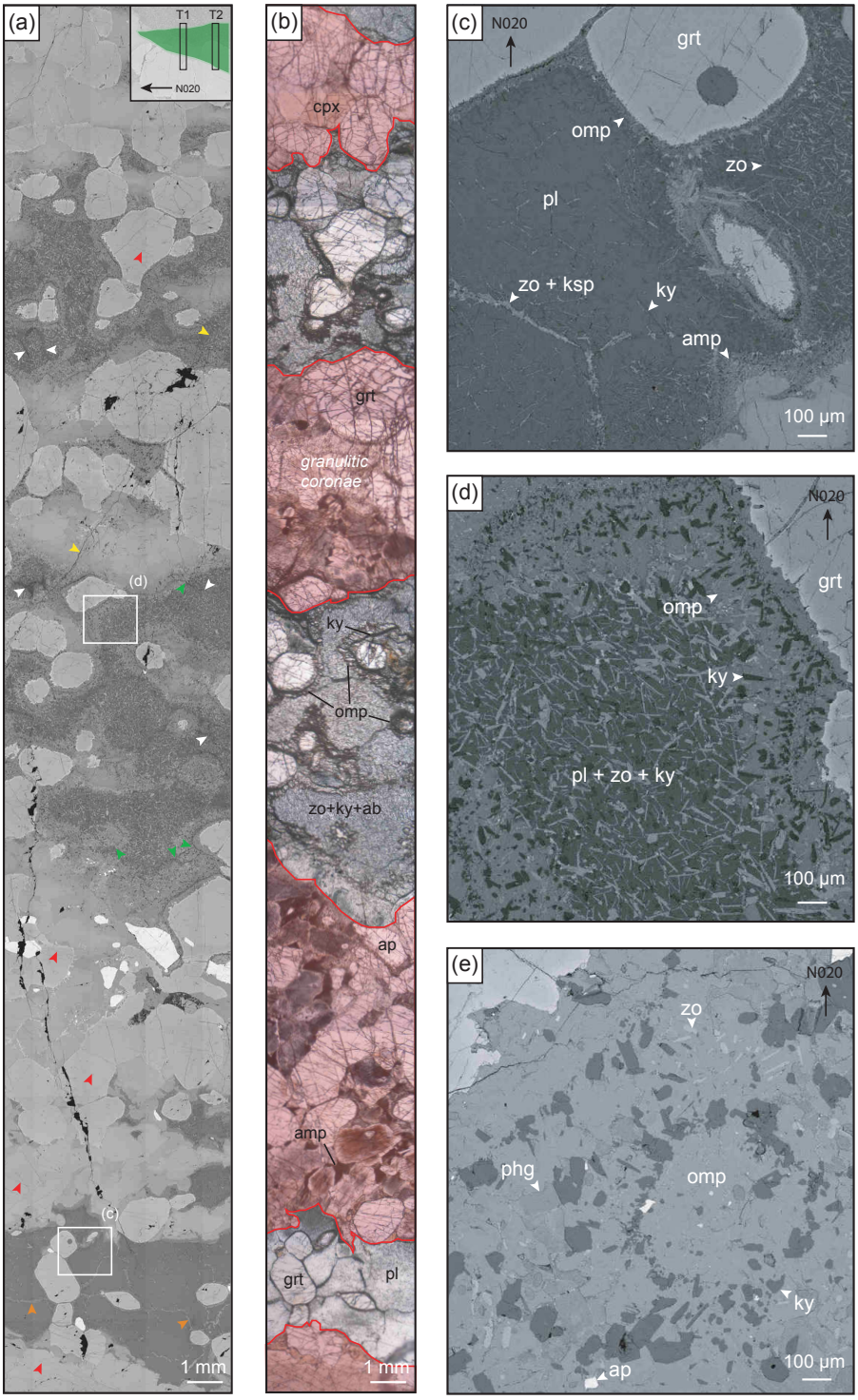


Fig. 3.2 – Ongoing eclogitization through the finger. BSE images (**a, c - e**) and photomicrograph in unanalyzed polarized light **b** of transect T1 (see location in Fig. 3.1). Red zones in **b** : corona structures that define the granulitic foliation. Orange arrows : plagioclase-plagioclase grain boundaries in low transformed areas. White arrows : analcime-kyanite decorated grain boundaries. Yellow arrows : analcime-bearing injectite vein. Green arrows : intersection of kyanite-bearing ferromagnesian rims and analcime-kyanite decorated plagioclase grain boundaries. Red arrows : fractures inside garnet. BSE image **e** is localized in Fig. S3.1a.

Plagioclase grains from poorly transformed areas were chosen for SF calculation (see location on T1 Fig. 3.5a). They present a various but limited quantity of clinozoisite and kyanite grains growing in their interiors. Best orientation for maximum shortening at the time of twinning formation was deduced from twinned and un-twinned regions orientation (as in the example of Figs. 3.4d-f, where deformation twins most probably formed in response to a shortening of NNE-SSW orientation). This orientation, approximatively N182, 42°, is visible on the focal mechanism-like "beachballs" stack (Fig. 3.5b), and quantitatively specified by the synthetic SF spherical function (Fig. 3.5c) that was calculated by stacking and averaging the SF of the regions of Fig. 3.5a.

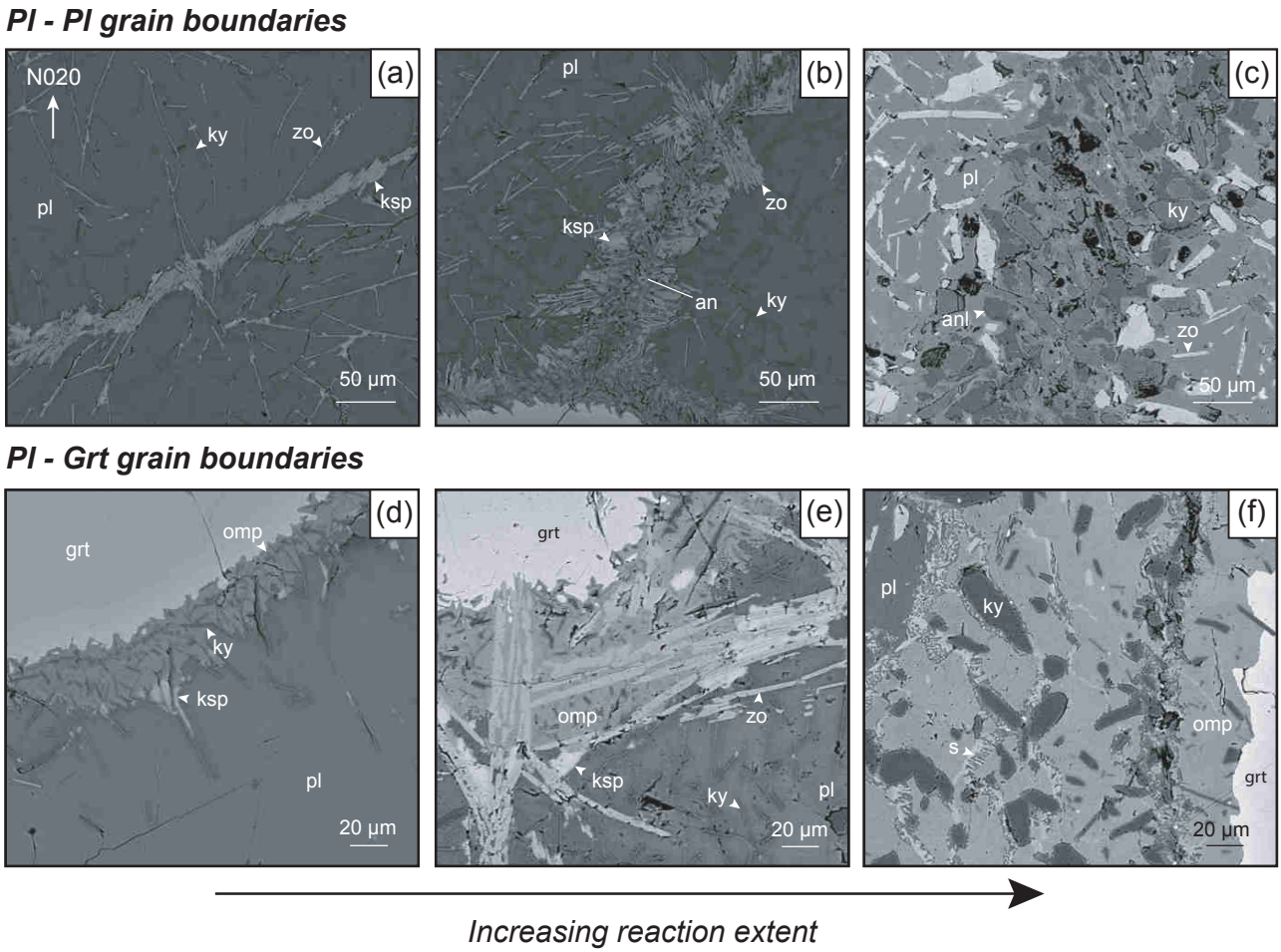


Fig. 3.3 – Successive textures at grain boundaries. BSE images illustrating plagioclase-plagioclase grain boundaries **(a - c)** and plagioclase-garnet grain boundaries **(d - f)**. **(f)** minor retrogression of omphacite into a fine-grained symplectite (s).

SF color map for a plagioclase grain in a region where the reaction is more advanced (location on Fig. 3.5a) has been plotted over band contrast image in Fig. 3.6, for a maximal shortening direction at N182, 42°. We can see that in this region, plagioclase has been dismantled in small 10 μm-scale plagioclase and clinozoisite grains (Fig. 3.6c). However, two former plagioclase grains can be recognized according to their SF values, i.e., a blue-yellow

region at the SE of the map, and a greenish larger region at the NW. Blue-yellow neighbor grains can also be found within the greenish region (e.g., inset Fig. 3.6b). When plotting grain size against SF computed for average orientation of each grain, a bimodal distribution appears (Fig. 3.6d), showing that grains with highest or lowest SF (i.e., prone to twinning or twinned respectively) have statistically lower sizes than grains with unfavorable orientation for twinning.

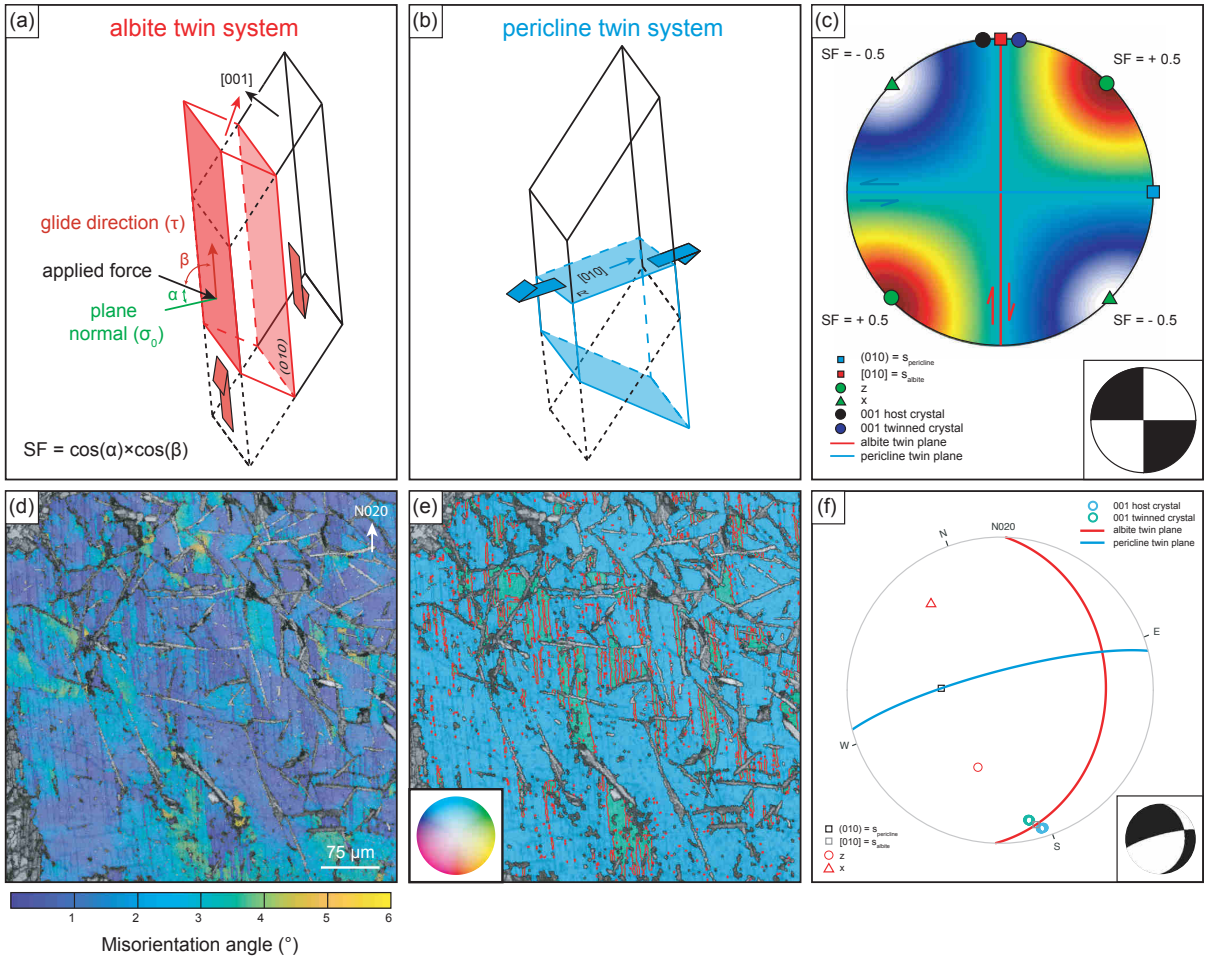


Fig. 3.4 – Plagioclase twinning systems : principle and application. 3D representation of the albite **(a)** and of the pericline **(b)** twin systems. R : rhombic section. **(c)** Color plot of the Schmid factor (SF) with geometric elements of albite (red symbols) and pericline (light blue symbols) twin systems represented. Inset : corresponding focal mechanism-like "beachball". **(d)** Map of misorientation angle of a plagioclase grain in a partially transformed zone of the finger. **(e)** Orientation map of the same area as in **d** plotted with a colormap (inset) corresponding to the angle between X direction, here defined as parallel to the [100] direction, and the thin section plane. Y perpendicular to the plane (010). Blue : untwinned, green : twinned, red contours : twin boundaries. **(f)** Stereogram of twins in the plagioclase crystal from **d**. Inset : corresponding focal mechanism-like "beachball".

3.1.6.3 Analcime bearing textures

Analcime pools have been identified at former plagioclase-plagioclase grain boundaries (Fig. 3.7) in partially transformed zones (white arrows Figs. 3.2a, S3.1a), as inferred from

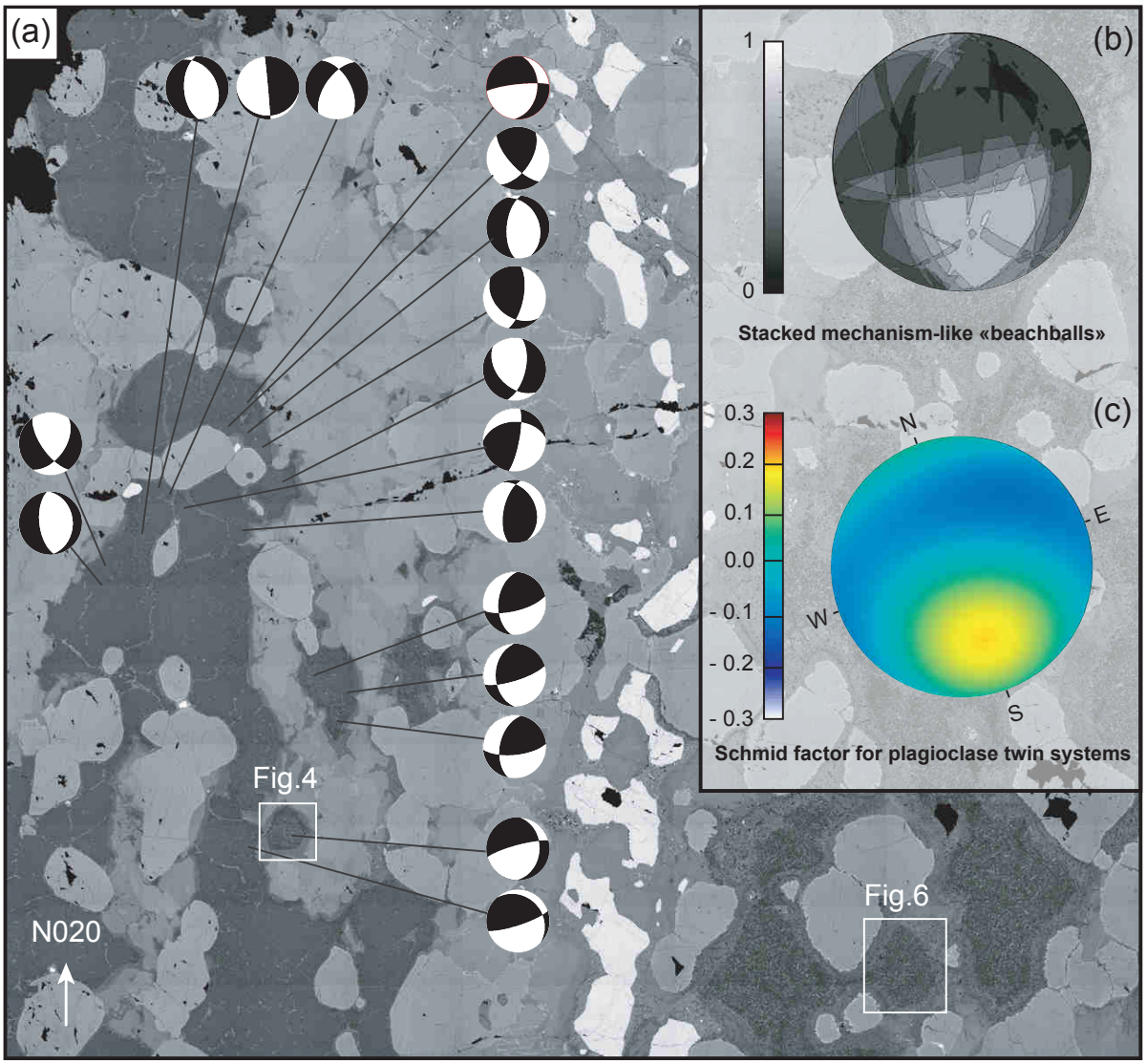


Fig. 3.5 – **(a)** BSE image of the low transformed area of transect T1, showing location of grains where focal mechanism-like "beachball" have been extracted. **(b)** Stacked "beachball" of plagioclase grains indicated in **a**. **(c)** Spherical functions of stacked and averaged Schmid factor.

the association with clinozoisite sheaves of needles typical from former plagioclase-plagioclase grain boundaries (Fig. 3.7a). Analcime was identified by Raman analysis (Fig. 3.8, see also Velde and Besson (1981) for spectra comparison), consistent with microprobe chemical analysis (Table 3.2) and EBSD indexing in some limited regions (Fig. S3.2). Non-indexing in other regions (Fig. 3.9) may be due to the high electron beam sensitivity of such zeolite crystals (Greer and Zhou, 2011), or poor crystallinity. Analcime pools are often porous (red arrow Fig. 3.7c) and electron beam creates a hole inside them (red arrow Figs. 3.7b, S3.3a).

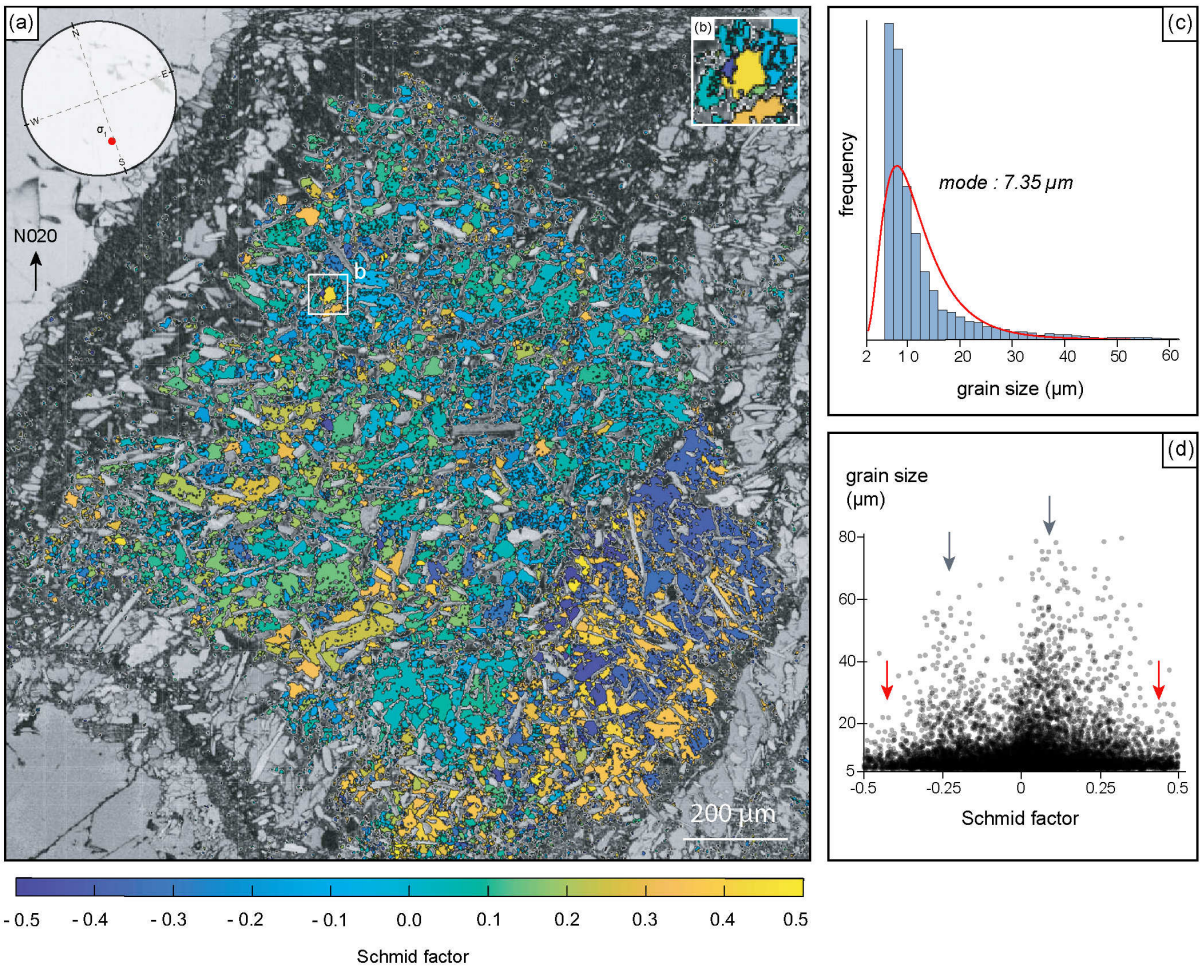


Fig. 3.6 – Twinning induced grain size reduction of plagioclase. (a) Twin system Schmid factor colormap of a former plagioclase grain from a reacted area (see location in Fig. 3.5a), calculated for a maximal principal stress oriented σ_1 as shown by the top-left stereodiagram. **(b)** Enlargement showing small neighbor grains. **(c)** Grain size histogram. **(d)** Schmid factor as a function of plagioclase grain size. Grey arrows : large grain sizes with initial orientations unsuitable for mechanical twinning activation. Red arrows : small grain sizes resulting of twinning induced grain size reduction.

Analcime pools which have a diameter of $\sim$ 10-80 μm, present different morphologies within the sample, but are always associated with kyanite grains. Indeed, analcime can form a thin rim (< 5 μm) around kyanite (10-20 μm grain size) that crosscut initial plagioclase grains forming an alignment of minerals (Figs. 3.7a,b). When in contact with plagioclase, analcime pools form cusps with low dihedral angles pointing into plagioclase (red arrows Figs. 3.9b,c). Sometimes fine-grained plagioclase (< 1 μm) crystallized between kyanite grains and analcime pools (Figs. 3.7a, 3.9b-e).

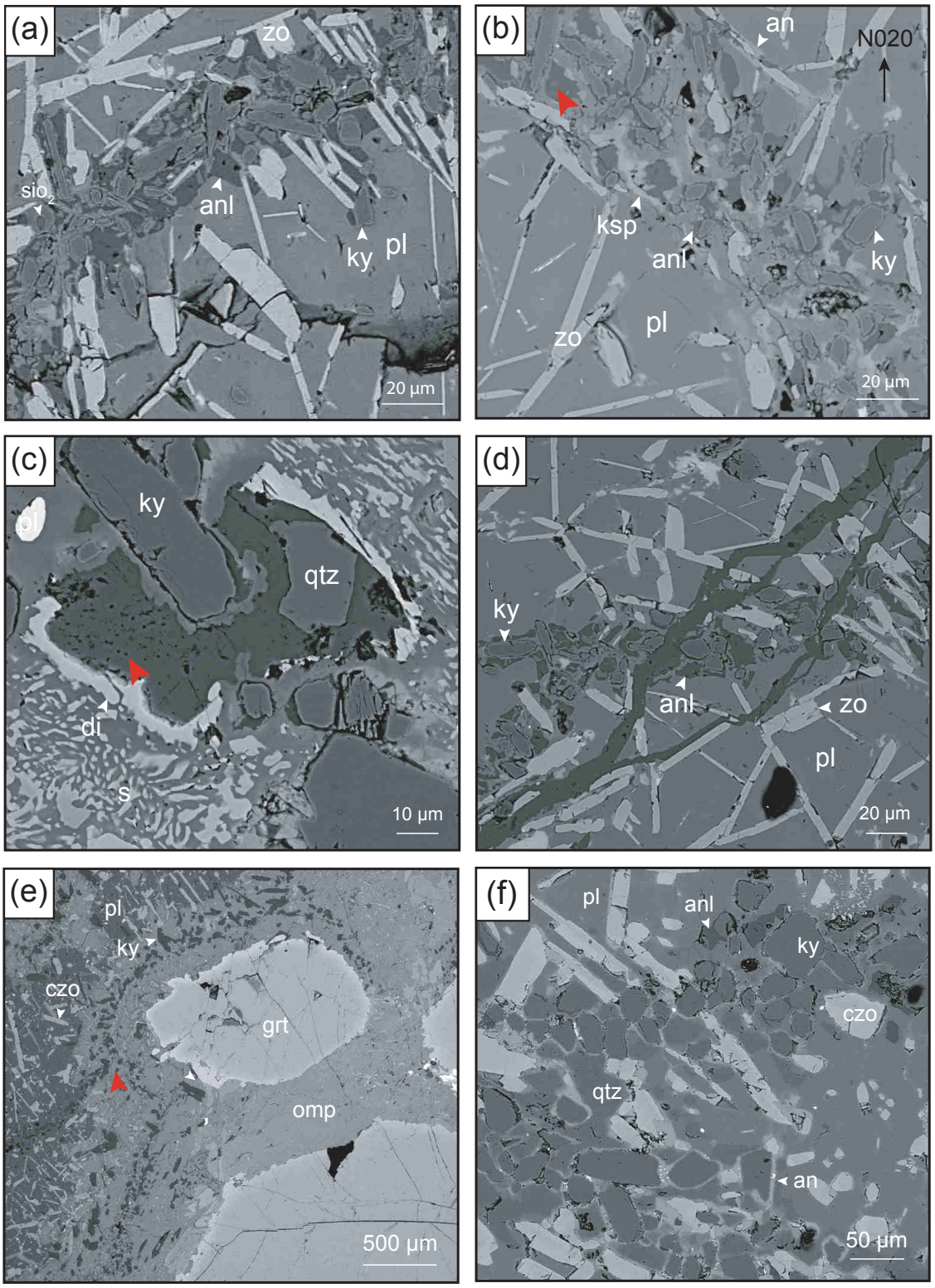


Fig. 3.7 – Chronological and textural relations in analcime-bearing grain boundaries. N020 orientation in **b** is valid for all other panels of this figure. Red arrow in **b** : hole created by the EPMA electron beam. Red arrow in **c** : porosity in an analcime pool. Red arrow in **e** : intersection of kyanite-bearing ferromagnesian rims and analcime-kyanite decorated plagioclase grain boundaries

These late grains are more calcic ($An_{26\text{-}29}Ab_{70\text{-}72}Or_{01\text{-}02}$,Table 3.2) than plagioclase surrounding the analcime-kyanite-bearing grain boundary ($An_{15}Ab_{83}Or_{02}$, "plagioclase in matrix" in Table 3.2). Several kyanite grains associated with analcime contain 1-2 μm rounded inclusions of quartz (Figs. 3.7a, 3.9c). In zones where analcime areas really form pools, we can observe the syntaxial crystallization of K-feldspar (Fig. 3.7b). Rarely, some euhedral quartz grains also grow inside the analcime pools (Fig. 3.7c). Where these particular grain boundaries reach a ferro-magnesian mineral as garnet or clinopyroxene, analcime pools are not present and the unique remnants of former grain boundary with plagioclase are kyanite grains inside the double omphacite rims (green arrows Fig. 3.2 ; red arrow Fig. 3.7e). The zones where analcime-bearing grain boundaries join omphacite rims are often affected by some retrogression under the form of a Ca-clinopyroxene+plagioclase symplectite, and analcime pools there appear surrounded by a thin layer (∼4-5 μm) of the Ca-clinopyroxene, which indicates that the symplectite develops after formation of these pools (Fig. 3.7c). Analcime can also be found associated with clinozoisite needles (Figs. 3.7a, 3.9a). In some of these regions, clinozoisite is directly in contact with analcime pools and presents straight grain boundaries (Fig. 3.7a). In other regions (Fig. 3.9), clinozoisite is surrounded by fine-grained plagioclase grains (<1 μm, as described above for kyanite).

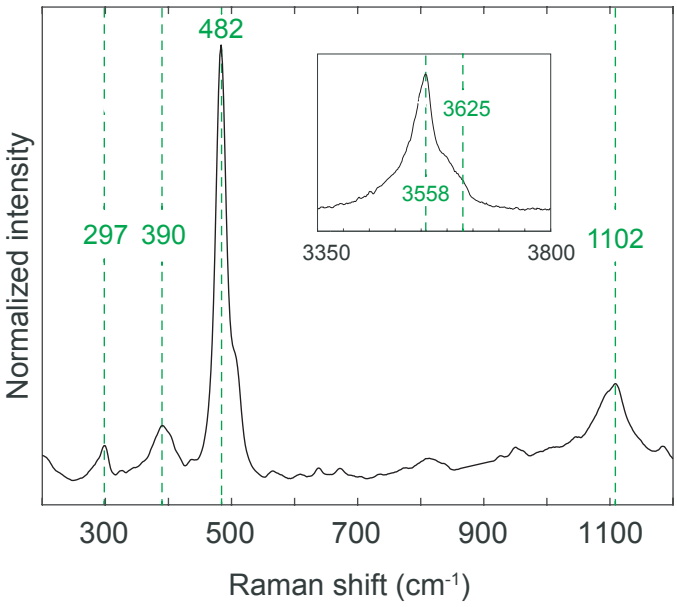


Fig. 3.8 – Raman spectrum of analcime. Characteristic peaks are indicated in green. Inset : water peaks of the mineral.

However, in contrast to kyanite which presents straight boundaries, plagioclase grains surrounding clinozoisite form cusps pointing into it with low dihedral angles, so that clinozoisite boundaries appear tortuous (Fig. 3.9b). In some places, clinozoisite ultimately breaks down into anorthite-rich plagioclase. In these areas, analcime around kyanite progressively transforms into anorthite-rich plagioclase forming a continuous network from clinozoisite to kyanite grains, while analcime pools seem pseudomorphosed by quartz (Fig. 3.7f). Analcime also crystallized inside injectite-like veins that crosscut all the paragenesis (yellow arrows

Figs. 3.2, 3.7d), and even the symplectite after omphacite. Chemical composition of analcime in these veins is reported in Table 3.2. We did not find any textures indicating that a liquid of analcime composition could have been injected from the veins into the former plagioclase-plagioclase grain boundaries, rather the veins seem to crosscut these grain boundaries (Fig. 3.7d). Reaction between the veins and the minerals they crosscut is never observed.While the development of complex textures involving clinozoisite, kyanite and analcime is observed at plagioclase-plagioclase boundaries, the inner part of plagioclase grains is also altered by the growth of clinozoisite mainly.

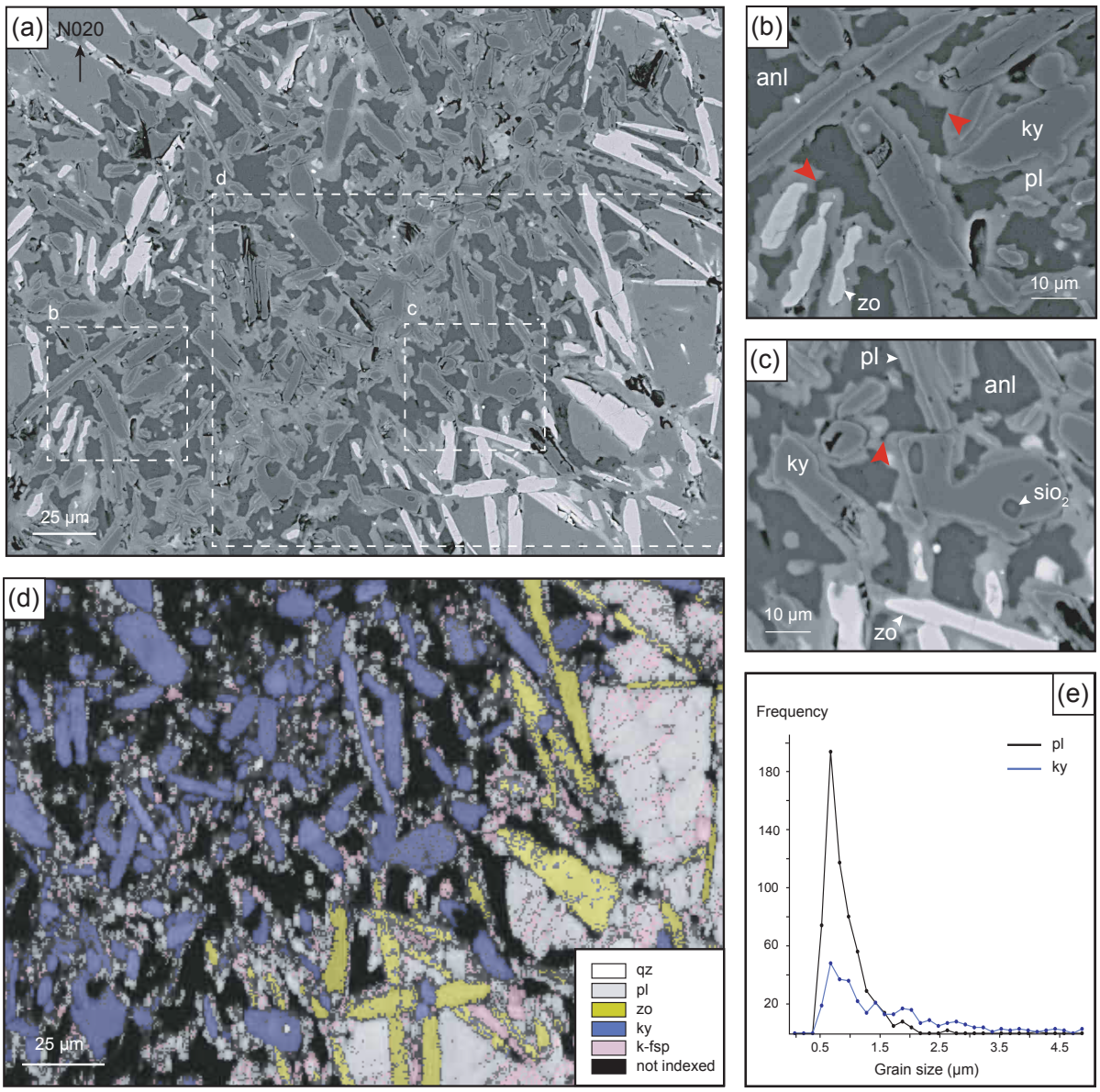


Fig. 3.9 – Plagioclase grain size reduction in a kyanite-analcime-bearing grain boundary. BSE image **a** : location of the EBSD phase map **d**, and additionnal details **(b,c)**. Red arrows : low dihedral angles of the analcime pools toward recrystallized plagioclase grains. **e** Grain size distribution of plagioclase and kyanite grains from the EBSD map shown in **d**.

Figure	Figure 7a		Figure 7c	Figure 7d				Figure S3 a		
Mineral / Texture	analcime pools	plagioclase in matrix	analcime pools	analcime pools	analcime in vein	plagioclase in matrix	plagioclase around ky	analcime pools	analcime in matrix	plagioclase around ky
Number of analysis	7	4	7	8	7	3	1	2	1	3
SiO_2	57.8	63.1	57.3	57.9	57.3	64.0	64.1	57.5	64.1	60.5
TiO_2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Al_2O_3	23.1	23.3	22.8	22.7	22.8	22.3	22.0	22.2	22.1	25.3
FeO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
MnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MgO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CaO	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0	3.3	3.2	0.0	3.2	5.6
Na_2O	10.0	9.2	11.6	9.8	11.9	10.2	10.3	11.6	10.1	8.4
K_2O	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.3	0.4	0.0	0.3	0.3
Cr_2O_3	n.a	0.0	n.a	n.a	n.a	0.0	0.0	n.a	0.0	0.1
P_2O_5	n.a	0.1	n.a	n.a	n.a	0.0	0.0	n.a	0.0	0.0
SO_2	n.a	0.0	n.a	n.a	n.a	0.0	0.0	n.a	0.0	0.0
Cl	n.a	0.0	n.a	n.a	n.a	0.0	0.0	n.a	0.0	0.0
BaO	n.a	0.1	n.a	n.a	n.a	0.0	0.1	n.a	0.2	0.0
Total	91.0	100.2	91.7	90.4	92.0	100.1	100.1	91.3	100.1	100.2
		An 19				An 15	An 29		An 14,5	An 26
		Ab 79				Ab 83	Ab 70		Ab 83,5	Ab 72
		Or 02				Or 02	Or 01		Or 02	Or 02

Tableau 3.2 – Representative mineral composition (wt%) of analcime, matrix plagioclase, and plagioclase around kyanite in analcime-kyanite grain boundaries. The structural formulae of plagioclase were calculated based on 8 oxygens. b.d.l = below detection limit. n.a = not analysed.

3.1.7 Discussion

Our results show that a reaction sequence can be inferred from successive observations from the pristine granulite (out of the finger) to the core of the "static" eclogite finger. Such spatial evolution can be interpreted as the time sequence of successive reactions leading to eclogitization. As no significant deformation occurred in our static eclogite facies finger, the petrological record we describe here is interpreted as the earliest stage of the eclogitization process, prior any feedback of strain on reactions. Analcime-bearing textures and twinning observed within plagioclase could therefore correspond to remnants of the early eclogitization history. We here discuss this point in the light of previous work.

3.1.7.1 Reaction sequence preserved through the static eclogitic finger

Assuming homogeneous P-T conditions through the whole finger, it is very likely that the edge-to-core petrological evolution described in Section 3.1.6.1 corresponds to a temporal evolution of the eclogitization. The very beginning stages of reaction would then have been fossilized at the finger edge, whereas more advanced stages would have been preserved when approaching the center. This could be due to hydration proceeding from the core to the boundaries of the eclogite finger, with percolation of fluids creating a reaction front progressively spreading from the center of the finger (Austrheim, 1987; Jamtveit et al., 1990, 2000; Zertani et al., 2022). In that prospect, we can propose a reaction sequence for the static eclogitization of the granulite as already proposed by Bras et al. (2021) for eclogitic shear zones. The reaction begins at grain boundaries involving first the Ca chemical system with the nucleation of clinozoisite needles intergrown with K-feldspar (Figs. 3.2c, 3.3a,b). Then, reaction starts inside plagioclase grains by the nucleation of clinozoisite and kyanite needles, which leads to an albitization of the former plagioclase (Fig. 3.2d). This first stage of reaction corresponds to the anorthite breakdown reaction under the form of :

$$pl + H_2O = czo + ky + qtz + (NaSiCa_{-1}Al_{-1})_{\mathrm{pl}} \tag{3.2}$$

(Goldsmith, 1982a; Wayte et al., 1989). Na diffusion at plagioclase-ferromagnesian phases grain boundaries then triggers the formation of omphacite grains, intergrown with kyanite and minor clinozoisite (Figs. 3.2d, 3.3d,e,f), following the reactions :

$$cpx + ab = jd(incpx) + ky + grs + qtz \tag{3.3}$$

$$ab + czo + prp = omp + ky + qtz + H_2O \tag{3.4}$$

at plagioclase-clinopyroxene and plagioclase-garnet grain boundaries respectively (Mattey et al., 1994; Schneider et al., 2007). Grossular is only found in exsolutions inside clinopyroxene as already described by Raimbourg (2005). The double omphacite rims separated by a thin layer of kyanite observed around the ferromagnesian phases (Figs. 3.2, 3.3), indicate a first event of kyanite nucleation at plagioclase-clinopyroxene and plagioclase-garnet grain boundaries that preceded the Na-diffusion related formation of omphacite. Undulose boundaries of the garnet (Fig. 3.3d-f) attest for destabilization of this phase at time of omphacite formation, while its rims evolve toward the almandine end-member (Table 3.1) governed by

reaction (3.4). Reactions (3.2), (3.3), and (3.4) proceed until total breakdown of former plagioclase and Na-Ca equilibration in omphacite (Fig. 3.2e), which is rarely the case in our samples. The eclogitization reaction has therefore been stopped in a transient stage. Paragenesis in partially transformed zones (and particularly the amount of the different phases observed) can then be considered as transient products. The reaction sequence is similar to the one already described for the shear zones (Mattey et al., 1994; Bras et al., 2021). It has been emphasized that plagioclase breakdown reactions during eclogitization produce large amounts of SiO_2 (as inferred from the simple reactions 4 anorthite + H_2O = 2 clinozoisite + kyanite + quartz and albite = jadeite + quartz) but quartz is lacking in our samples. It is only found in limited amount around kyanite, in some kyanite-bearing grain boundaries of partially transformed zones, where it seems to pseudomorphically replace analcime pools (Fig. S3.3b). It can also be found as rounded inclusions in kyanite (Fig. 3.9) and rarely as euhedral grains growing inside analcime pools (Fig. 3.7c). It is possible that SiO_2 has been removed from the rock, following fluid infiltration, and carried away for further precipitation in veins (Jamtveit et al., 1990). Such quartz veins have already been described in eclogites and granulites in Holsnøy (Austrheim and Griffin, 1985; Andersen et al., 1990, 1991a, 1993; Jamtveit et al., 1990; Boundy et al., 1992; Kühn et al., 2002; Schneider et al., 2007).

3.1.7.2 Twinning in plagioclase : a first deformation stage at low differential stress

The very first step of plagioclase breakdown during pressure increase and fluid influx seems to be the nucleation and growth of clinozoisite. We have shown that it is associated with strain-related twinning inside plagioclase grains (Fig. 3.4). While twinning associated with grain-scale stresses is expected to yield an isotropic SF density function, our mechanical analysis of these twins yield a significant anisotropy with a $\sim$ N-S dipping to the south maximal stress at the time of twinning (Fig. 3.5b). No clear direction of minimal stress is defined, implying a uniaxial pure shear regime. Most of the twins are bounded by clinozoisite-filled cracks, and we interpret them as driven by the sum of external stress state and distortion of plagioclase crystallographic network due to the negative volume change associated with clinozoisite growth at the expense of plagioclase. While the complete reaction anorthite + H_2O = clinozoisite + kyanite + quartz, has a -15% solid reaction change, the observed crystallization of clinozoisite or kyanite alone in their host grain and the necessary export of silica toward grain boundaries implies an even larger local contraction. What is the effective stress state of a grain subject to both regional and grain-scale stresses is beyond the scope of the present study, but the resulting stress orientation deduced from twinning is consistent with the pole of the eclogite foliation (i.e., maximal principal shortening) measured for the nearby Hundskjeften zone (Zertani et al., 2019b), at the termination of which the studied finger has been sampled. Moreover, such orientation of the stress is also in agreement with the orientation of shear along eclogite-facies shear zones described by Raimbourg (2005). The well defined maximal stress and poorly defined minimal stress also echoes the axial compression-related finite strain deduced from Crystallographic Preferred Orientation (CPO) analysis in omphacite from Holsnøy sheared eclogites (Bascou et al., 2001). It is thus likely that plagioclase affected by this so-called "static" eclogitization process registered the far-field stresses of the region, presumably on top of local intra-granular stresses due to clinozoisite

nucleation and growth. In regions where the reaction is more advanced (see location Figs. 3.5a, 3.6), plagioclase grain size has been reduced to a few micrometers, as twin boundaries became new grain boundaries. As best oriented grains for twinning statistically show a narrower population at smaller grain size (Fig. 3.6d), we infer that twinning is actually an effective grain-size reducing process active in the yet macroscopically undeformed reacting granulite. It is to note that the lowest yield plagioclase slip system, [001](010) (Stünitz et al., 2003) has an orientation very close to the twinning system, so that grains best oriented for twinning also have favorable orientations for sliding on plagioclase slip system. Some dislocation creep and grain rotation may also occur in plagioclase and explain complex SF patterns in grains initially unfavorable to twinning, implying consequent rotation that twinning cannot explain (Fig. 3.6 inset b). While clinozoisite inclusions are closely associated to grain reshaping within destabilized plagioclase, effects of the same clinozoisite-forming reactions can be tracked within grain boundaries.

3.1.7.3 Melting of the partially eclogitized granulite

In order to assess an eventual melting stage in the eclogitization process developing at the edge of the studied finger, we develop here the textural evidences supporting the occurrence of a melt at grain boundaries, the P-T-X_{H2O} conditions prone to melting compared to acknowledged P-T path for the Holsnøy granulites, the expected composition of melt, how it compares with paragenesis remaining at grain boundaries, and eventually to what reactions such a melting stage can be attributed.

Analcime pools : remnants of a former melt ?

To our knowledge, it is the first time that analcime pools are described in Holsnøy. Only rare studies already mentioned zeolite in irregularly shaped pools replacing a former melt (Kiseeva et al., 2017 in mantle xenolites). The recent paper of Liu and Massonne (2022) constitutes the first study that truly associates analcime pools to crystallization of a nepheline normative melt, in a garnet clinopyroxenite of the Western Gneiss Region, at around 600-650°C. Several characteristics of these analcime pools described in Section 3.2.6.3 constitute arguments for the presence of a former melt, and appear to be very similar to those described by Liu and Massonne (2022). Indeed, the pools have wedge-like offshoots, i.e., they form cusps with low dihedral angles toward the host plagioclase (Figs. S3.3a, 3.9b,c), sometimes dendritic morphologies (Fig. 3.9), and present wavy pool-plagioclase boundaries (Figs. 3.7, 3.9) that are textures typical for crystallization products from melt (e.g., Tsuchiyama and Takahashi, 1983; Holness and Sawyer, 2008; Vernon, 2011; Ferrero et al., 2012; Liu et al., 2014; Cao et al., 2019). Other textures are similar to what Liu and Massonne (2022) already described as : (i) the euhedral crystals of quartz that grew in some of the analcime pools (Fig. 3.7c), (ii) the thin rim of micro-metric plagioclase that recrystallized between analcime and kyanite (Fig. 3.9), (iii) the rim of diopside that surround the analcime pools when they are in contact with the symplectite after omphacite (Fig. 3.7c), and (iv) the euhedral K-feldspar crystals that are growing from the host plagioclase-pools interface toward the center of analcime pools (Figs. 3.7b, S3.3a,b). This last texture between associated analcime, K-feldspar and albite is common for magmatic crystallization of hydrous Na-rich melts as described in natural

case studies (e.g., Markl, 2001 Analcime I from Pe-Piper et al., 2019) and also stated by experimental studies that estimated the conditions of analcime crystallization at <650°C, 0.5-1.3 GPa (Peters et al., 1966; Newton and Kennedy, 1968; Boettcher and Wyllie, 1969; Kim and Burley, 1971a,b,a, 1980; Liou, 1971; Thompson, 1973; Roux and Hamilton, 1976; Johnson et al., 1982). Moreover, a subsolidus assemblage analcime + albite + vapor was observed after crystallization of melt produced at 2 GPa, 750°C in the NASH system (Boettcher and Wyllie, 1969). All these aforementioned characteristics of analcime as found in our samples allow us to exclude a metasomatic replacement origin of this mineral after albite or jadeite as it has been observed in some Na-rich environment (Harlow, 1994; Harlow et al., 2011; Tsujimori and Harlow, 2012). The close association of kyanite surrounded by analcime (Figs. 3.7, 3.9) and quartz surrounded by a thin film of K-feldspar in some plagioclase-plagioclase grain boundaries (Fig. S3.3b) is an additional argument for crystallization from a former melt. Similar quartz-K-feldspar textures have indeed been characterized as melt filled pores pseudomorphs in migmatites by several studies (Holness and Sawyer, 2008; Vernon, 2011). We suggest that the rim of kyanite that separates the double omphacite rim around ferromagnesian phases could be the remnant of analcime-kyanite bearing grain boundaries as described between plagioclase-plagioclase grains.

P-T-X_{H2O} conditions prone to melting

To elaborate on the possible conditions for melting of our partially transformed granulite, we calculated *P-T* and *P-X_{H2O}* pseudosections with the tonalitic melt solution model from Green et al. (2016) which is the only one constrained at pressures up to 1.3 GPa and often used for calculations at these pressures (e.g., Putnis et al., 2021; Liu and Massonne, 2022). Results of the calculations are presented in Fig. 3.10 (see Method section for details). Calculations with the haplogranitic melt solution model from Holland and Powell (2001) and White et al. (2001) have also been performed (Fig. S3.4) but considered as poorly constrained for our samples in the eclogite *P-T* range. We performed the calculation for three different effective compositions in order to examine the possibility for melting of our samples at different stages of equilibration during the ongoing eclogitization. For whole rock modelling (i.e., considering that diffusion of the elements is not limited at the outcrop scale at the time of melting) we use the bulk-rock anorthositic composition (Figs. 3.10 , S3.4) of Kühn et al. (2002) for chemical consistency as mentioned in Putnis et al. (2021). For local equilibrium at different stages of plagioclase breakdown in matrix domains, we use (1) the pristine plagioclase composition of our granulite facies area (Granulite Table 3.1, and Pl0 Figs. 3.10 , S3.4) and (2) the more albite-rich composition of plagioclase in partially eclogitized area (Table 3.1 and Pl1 Figs. 3.10 , S3.4) in the CKNASH system. Depending on the effective local chemical system considered, thermodynamic modeling indicates that melting is possible near the peak *P-T-X_{H2O}* conditions experienced by our samples provided that : (i) the local water content is 1 wt% for albitized plagioclase chemical system, (ii) pressure drops down to 1.6 GPa or temperature rises to 730°C for initial plagioclase chemical system, or (iii) temperature rises up to 770°C if the whole rock is considered as reactive. As already asserted by Liu and Massonne (2022) according to experimental studies (Peters et al., 1966; Roux and Hamilton, 1976) analcime can coexist with melt at temperatures $\leq$ 650°C at eclogite facies pressures and could therefore have crystallized just below 650°C at the time of symplectite crystallization. Injectite-like

veins filled by analcime as described in Section 3.1.6.3, crosscut all the paragenesis, and even the analcime-kyanite grain boundaries as well as the symplectite after omphacite (yellow arrows Figs. 3.2, 3.7d). We have no idea of either the temporal or the genetic relationships between these analcime veins and analcime-kyanite grain boundaries, but it is obvious that injection of the veins corresponds to a late event, at least post-dating the retrogression into symplectite, while the analcime-kyanite grain boundaries constitute an early stage in the rock evolution. Veins could on one hand correspond to a late injection of a melt of analcime composition, formed at higher pressures and maintained liquid during the retrograde path. Volume increase caused by the melt decompression could have fractured the host rock. It is on the other hand unlikely that injection veins came from a low pressure pseudotachylyte further away in the outcrop that we did not see while sampling since, to our knowledge, no analcime-bearing pseudotachylyte remnants has ever been described in Holsnøy, and melt produced in pseudotachylytes have initial compositions close to their host-rock (Zhong et al., 2021).

Expected composition of the melt

Melt compositions from thermodynamic calculations are roughly constant on the whole range of P-T-X_{H2O} conditions, and regardless of the solution model chosen for melt. All compositions cluster close to 58 SiO_2 ; 16 Al_2O_3 ; 1 CaO ; 7 Na_2O ; 1.5 K_2O ; 16.5 H_2O in wt% so they are quartz and corindon normative (9 and 1 wt% respectively) instead of being-nepheline normative as expected if considering analcime pools as a crystallized former melt. This inconsistency was also highlighted by Liu and Massonne (2022) but as they stated, very few studies already described this type of melting phenomena, particularly in K-poor high-pressure rocks like those described here. Moreover, melt models are not well constrained at such high pressures so compositions extracted from thermodynamic modeling should be cautiously handled. It is also highly possible that analcime only represents the final crystallization of the last liquid phase and that initial melt composition was different. It is also possible that some chemical components of the melt, in particular SiO_2 in that case, were extracted from the initial liquid, and transported away as already mentioned in Section 3.2.7.1 In addition, compilation from both natural and experimental data (Labrousse et al., 2011) emphasized that high-pressure melts evolve toward more Na-rich compositions (i.e., trondhjemitic) with increasing pressure. Hence, it is probable that a melt formed at 2 GPa would be Na-rich, and possibly enough to lead to the eventual crystallization of such a Na-rich phase as analcime.

Melting reactions

Textural observations as described in Section 3.1.6.3 emphasized the association of kyanite, clinozoisite, plagioclase and analcime in the melting textures. In regions where analcime pools are present, clinozoisite grain boundaries are tortuous, and they are only found at initial plagioclase-analcime contact zones but totally absent from the center of these regions (Fig. 3.9). Thus, it appears highly possible that clinozoisite was consumed by the melting reaction. While textures evidence that analcime and plagioclase recrystallized grains around

kyanite result from crystallization after a melt, it is more difficult to decipher the implication of kyanite in the melting process. Kyanite grains are generally rounded, but they present straight boundaries. In some places, they are directly surrounded by analcime pools (Fig. S3.1a) whereas in others, a rim of μm-scale plagioclase grains separates them from the analcime pools (Fig. 3.9). Even if kyanite is a product of anorthite destabilization (reaction (3.2)) it appears unrealistic that such quantity of kyanite nucleated at plagioclase-plagioclase grain boundaries before any melting event. Indeed, initial plagioclase-plagioclase grain boundaries are decorated by K-feldspar-clinozoisite and very few kyanite, which instead crystallized inside plagioclase grains (Fig. 3.3a,b). Kyanite in the analcime-bearing plagioclase-plagioclase grain boundaries seems therefore to be intimately linked with the melting event. It is possible that at first, kyanite results from the crystallization after an Al-rich liquid, potentially a melt, and then reacts in a second time with the primary melt to form plagioclase grains at its contact with the liquid. This would have led to the formation of a "restitic" liquid of different composition from the primary melt, which is now pseudomorphed by analcime. Such "two-steps" reactions have already been described in experiments (Liu et al., 2009). Melting of eclogite through the initial reaction kyanite + omphacite + quartz + H_2O $\rightarrow$ melt was followed by kyanite + melt $\rightarrow$ oligoclase at 1.5-2.0 GPa 800-850°C. A similar secondary reaction between melt and clinozoisite is also probable as inferred from the crystallization of a thin rim of plagioclase around this phase, similar to the one described around kyanite (Fig. 3.9).

Thermodynamic modelling (Fig. 3.10) indicates that in the system where the Fe-end member of epidote is present, clinozoisite is consumed by melting at 2 GPa - 1wt% H2O for temperatures above 750°C. At 2 GPa-700°C, melting is possible with an increase of the H_2O content above 1.2 wt%, and in that case, kyanite is also consumed by melting. These results are consistent with the aforementioned hypothesis of initial melting consuming clinozoisite and involving kyanite. At water present conditions, Tang et al. (2021) and Huang and Wyllie (1974) thermodynamically constrained phengite and paragonite consuming melting respectively to 1.5 - 2.0 GPa and 700-750°C. Vapor-present melting of high pressure micas cannot therefore be totally ruled out, even though these phases are absent from the partially transformed domain. The presence of K-feldspar crystallizing inside analcime pools could have been an argument for phengite breakdown and further K release, but it is also probable that K comes from exsolution from initial tertiary plagioclase, or from the release of a K-bearing fluid at the onset of eclogitization (brines and CO_2-rich fluids infiltrated at the time of granulitic metamorphism and enclosed in fluid inclusions until remobilization during caledonian metamorphism, J. Touret, personal communication ; Andersen et al., 1990, 1991b, 1993). Clinozoisite dehydration melting is much more probable as inferred from clinozoisite textures in analcime bearing areas (Fig. 3.9). As for phengite melting reactions, clinozoisite dehydration melting in water absent conditions is reached at temperatures much higher than the one reached by our samples (Skjerlie and Patiño Douce, 2002; Cao et al., 2019). However, in water present conditions, melting of clinozoisite has been described at reasonable temperatures at 2 GPa ($\sim$ 800°C for clinozoisite + kyanite + quartz + vapor = melt, Schmidt and Poli, 2004), depending on the chemical system involved. Schmidt and Poli (2004) also showed that in the presence of a K-bearing phase, clinozoisite melting reactions would take place at even lower temperatures, e.g., the reaction clinozoisite + white mica + quartz + vapor =

kyanite + melt at 725°C at 2 GPa. Eventually, metastable plagioclase itself can be involved in melting reactions in the presence of free fluid, as suggested by experimental studies in the NASH system (Boettcher and Wyllie, 1969).

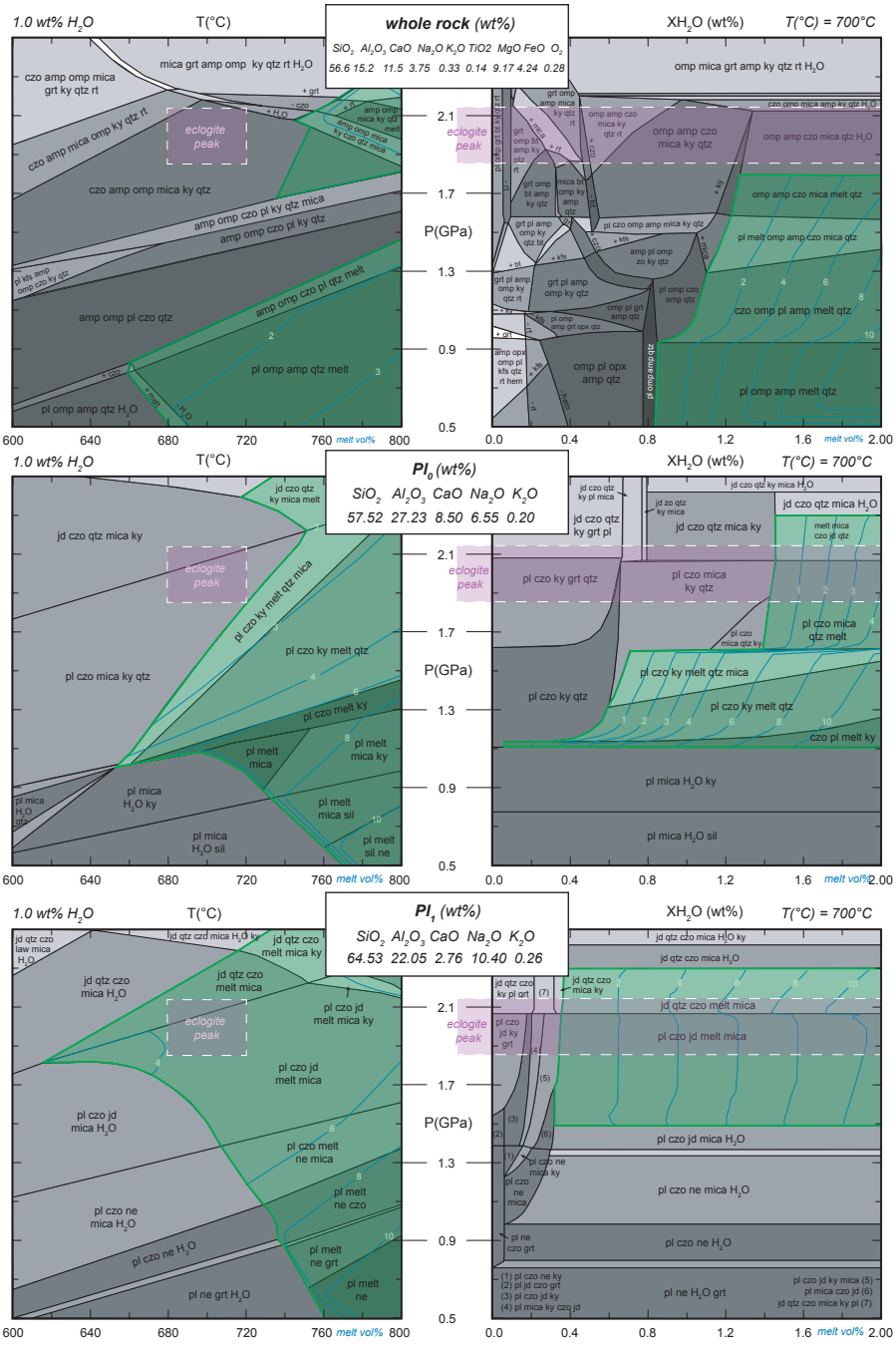


Fig. 3.10 – *P-T* pseudosections at $X_{H2O} = 1$ wt% (left) and *P-*X_{H2O} pseudosections at $T = 700$°C (right). From top to bottom : for the anorthositic granulite composition of Kühn et al. (2002), for the initial granulitic plagioclase composition, and for the albitized plagioclase composition (Fig. 3.2d). Calculations have been performed using the melt solution model of Green et al. (2016), see Method section for details. Zones where melt is predicted are highlighted in green.

As a conclusion, we propose that textural evidences point toward a limited melting stage, due to clinozoisite and possibly phengite melting in the presence of a free fluid, in conditions close the acknowledged peak in the eclogite facies with a transient hydration level higher than 1 wt% and/or a limited temperature increase or pressure decrease. Analcime - kyanite - small grain size plagioclase associations constitute a restitic paragenesis after loss of at least SiO_2 from the melt.

3.1.7.4 Implications for the early mechanical alteration of the reacting granulite

Our structural analysis of twins in plagioclase with no shape preferred orientation (i.e., not significantly strained) implies that differential stress for twinning was lower than the creep strength of plagioclase. Twinning activation threshold in plagioclase is poorly documented but experiments indicate a plastic yield close to 100 MPa at 800°C, 1 GPa (Borg and Heard, 1969). Assuming that twinning in plagioclase only depends on critical shear stress along twinning plane and direction, and not on pressure, strain rate or temperature, as acknowledged for other minerals (Tullis, 1980), this value can be used together with flow laws for plagioclase to infer the minimum regional strain rate. As plagioclase suffered incipient hydration (Zertani et al., 2022) creep parameters for wet plagioclase (Rybacki and Dresen, 2000) seem the most relevant. Stress - strain rate conditions for activating twinning only in a 100 μm imply a minimum background strain rate of 2.10^{-11} s^{-1}. Strain rate in neighboring shear zones is therefore higher than this background value (i.e. less than 1000 yrs to reach $\gamma = 1$) while strain rate in granulite between shear zones is lower.

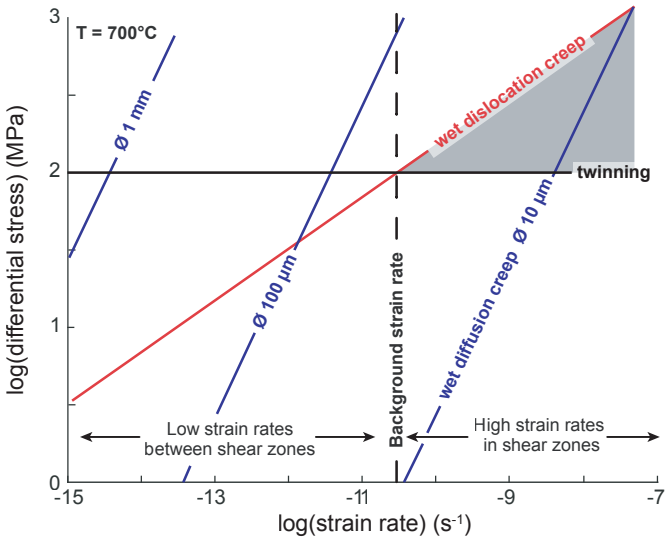


Fig. 3.11 – Strength of different creep mechanisms compared to twinning threshold. Twinning threshold in plagioclase from Borg and Heard (1969). Creep parameters for wet (0.07 wt%) plagioclase from Rybacki and Dresen (2000). Shaded area : conditions for the studied area.

This value is about 1000 times higher than the acknowledged regional strain rate in convergent zones (Fagereng and Biggs, 2019). A grain size reduction subsequent to twinning of less than one order of magnitude would activate diffusion creep in the same stress strain

rate conditions (Fig. 3.11), hence constituting transformation weakening process as already evidenced in comparable contexts (Stünitz et al., 2020). These considerations highly rely on the estimate of twinning yield in plagioclase, by far the less constrained of all used parameters. A renewed estimate would ultimately constitute a missing paleopiezometer for high confining pressure strain in the lower crust.

Partial melting at high pressure in the presence of H_2O-rich fluids has already been described in the Western Gneiss Region (Labrousse et al., 2002; Ganzhorn et al., 2014; Liu and Massonne, 2022). Major implications on the rheology and strength of the continental crust have been highlighted, like the important weakening the presence of such a melt could induce (Rosenberg and Handy, 2005; Vanderhaeghe, 2009; Brown, 2010; Wang et al., 2014). Following decoupling of the lower crust with the subducting slab and exhumation initiation has also been emphasized. In the island of Holsnøy, felsic pegmatite veins intruding the high-pressure eclogites have already been described and associated with the crystallization after partial melting of the eclogites (of felsic to intermediate composition) at peak P-T conditions and in the presence of a H_2O-rich fluid (Andersen et al., 1991a). A recent study of Jamtveit et al. (2021) also described pegmatites and dykes intrusions in the Lindås nappe and proposed the anorthositic granulites of Holsnøy as possible source for the melts that crystallized in these intrusions. 1.3-1.5 GPa, 710-750°C and 2-4 wt% H_2O conditions were proposed for melting with temperature increase driven by shear heating at the base of the Lindås nappe. Melting is possible in plagioclase after clinozoisite formation at the same temperature as proposed by Jamtveit et al. (2021), even at pressures and water contents that have been estimated for the eclogite peak conditions. A slight increase in temperature due reaction enthalpy release (Zertani et al., 2022) or a transient pressure drop cannot be excluded. Indeed, both stress and pressure field at the tip of the propagating eclogite finger are expected to be transiently disturbed by (i) the volume change associated to plagioclase breakdown, as at the tip of a propagating anticrack (Sternlof et al., 2005; Yamato et al., 2022), or (ii) strength drop due to eclogitization (Mancktelow, 2008; Moulas et al., 2014), the combination of the two being also possible. The part of the rock located at the tip of the finger (Fig. 3.12) may transiently pass from an over-pressurized domain to an under-pressurized domain while the finger propagates. The estimated 0.4 GPa decompression necessary for melting at constant temperature (Fig. 3.10) can therefore be reached at a background pressure of 2.0 GPa. It is to be noted that while the over-pressurized domain remains limited to the very tip of the propagating finger, under-pressure is expected to affect a much wider area along the finger walls. Once initiated, partial melting, if occurring at fluid present conditions (as proposed in Section 3.1.7.3), can also enhance the negative volume change already initiated by the eclogitization reaction (Clemens and Droop, 1998) and further amplify the stress/pressure field disturbance at the tip of the finger.

Even though observations and thermodynamic modeling in the present study point toward limited partial melting extent, well below any Rheologically Critical Melt Percentage (RCMP $\sim$ 7%, Rosenberg and Handy, 2001, the transient presence of a melt phase in the plagioclase matrix at grain boundaries may also activate deformation mechanisms, such as melt-assisted switch from dislocation creep to diffusion creep (Dimanov et al., 2000; Nasipuri and Bhattacharya, 2007) just like proposed for twinning in the above discussion. If fluid in-

filtration precedes the development of eclogite facies shear zones, as currently acknowledged (Austrheim, 1987, 2013; Jamtveit et al., 1990), such processes could also be part of the transient weakening mechanisms needed to explain widening of eclogite facies shear zones during their development (Bras et al., 2021; Kaatz et al., 2021).

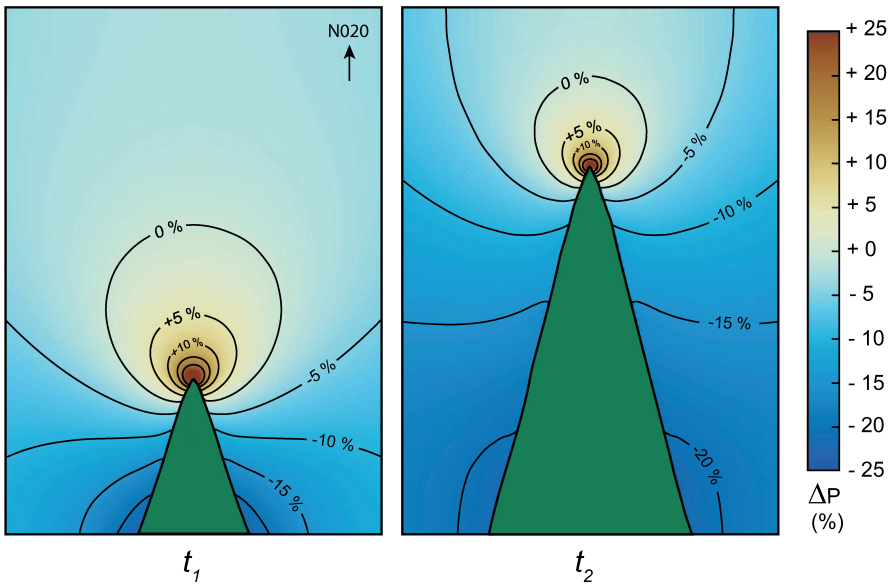


Fig. 3.12 – Finger Propagation. Pressure field evolution at the tip of a reacting and propagating finger (modified from Yamato et al., 2022). ΔP corresponds to variation of pressure P relative to background pressure P_{bg} such as $\Delta\ P = (P - P_{bg})/P$.

3.1.8 Conclusions

Eclogitization of rocks is a continuous process that involves multiple breakdown reactions of different kinetics and mechanical implications, during increasing pressure. In anorthosites where plagioclase constitutes the principal reactive system, these reactions are often delayed because of the sluggishness of NaSi-CaAl interdiffusion in water-limited environments. Transient parageneses and textures can therefore persist metastably through the whole P-T history of the rock, and control its mechanical behavior. Early stages of these plagioclase breakdown reactions have been preserved within the undeformed partially eclogitized granulites studied. Transformation proceeds differently inside the protolith plagioclase grains and at their boundaries. In both cases, clinozoisite crystallization has a first order impact. Indeed, clinozoisite nucleation and growth inside the grains distort the plagioclase crystal lattice acting as defects for the activation of twinning in response to far field stresses. At former grain boundaries, kyanite-analcime association attests of a partial melting event that could have affected the rocks near the peak P-T conditions in response to water infiltration, local P-T changes, or transient changes in the effective chemical system due to clinozoisite crystallization. Grain size reduction takes place in the whole transforming rock via small grain crystallization from a melt as well as twinning under stress that triggers the creation of new grain boundaries. This may contribute to mechanical alteration of the reacting granulite over probably short timescales, not mentioning effective viscosity drop induced by even small

volumes of melt production at grain boundaries. Rheological contrasts generated between partially transformed and preserved granulite then predispose the rock to potential further localization of the deformation.

3.2 Etude statistique préliminaire de l'orientation des zones d'éclogitisation statiques au sein du massif granulitique d'Holsnøy : le développement des digitations éclogitiques obéit-il au champ de contrainte local ?

Nous avons montré en section 3.1, que des déformations intracristallines affectent les grains de plagioclase des zones statiques en cours d'éclogitisation (digitations) et révèlent la part déviatorique de l'état de contrainte. En faisant l'hypothèse qu'à l'échelle du terrain, les digitations éclogitiques et les bandes de cisaillement elles aussi éclogitiques sont contemporaines, alors l'état de contrainte local déduit du jeu et de l'orientation des bandes de cisaillement est celui qui prévalait lors du développement des digitations. Il est alors possible de savoir si ces digitations ne sont guidées que par les anisotropies des granulites, ou si elles sont aussi contrôlées par l'orientation de celles-ci par rapport à l'état de contrainte instantané. En effet, dans la configuration idéale où la foliation granulitique serait orientée perpendiculairement à la contrainte maximale principale σ_1, le front de transformation pourrait alors se propager le long de cette foliation, dans la direction de σ_3. Dans toutes les autres configurations possible d'orientation de la foliation granulitique (S_0), la propagation de la digitation le long de la S_0 est freinée par les contraintes qui s'appliquent dans cette direction, et elle ne peut se propager aisément. Si ce raisonnement est juste, l'orientation de la foliation granulitique des affleurements présentant des digitations devrait être proche de la direction de σ_3.

Les directions des contraintes peuvent être appréhendées en 3D si des zones de cisaillement éclogitiques sont présentes sur les affleurements, et si l'on peut mesurer l'orientation du plan de la foliation éclogitique, la direction et le sens du cisaillement associés. Deux configurations extrêmes devraient alors apparaitre : une dans laquelle le pôle de la foliation granulitique (S_0) est orienté parallèlement à la direction de σ_1 déduite de l'orientation de la schitosité éclogitique (S_1) (Fig.3.13a,b), configuration dans laquelle les affleurements présentent des digitations éclogitiques bien développées, et l'autre dans laquelle la foliation granulitique au contraire n'est pas bien orientée par rapport au champ de contrainte local (à l'extrême, le pôle de la S_0 est parallèle à σ_3) pour permettre la propagation de ces digitations (Fig.3.13c,d). Sur les affleurements observés, mesurer l'orientation de la linéation n'a souvent pas été possible. Nous nous sommes donc, dans cette première approche de terrain, contentés de mesurer l'orientation de la schistosité éclogitique ainsi que les sens de cisaillement associés et de comparer l'orientation apparente de σ_1 déduite de ces observations avec l'orientation de la foliation granulitique.

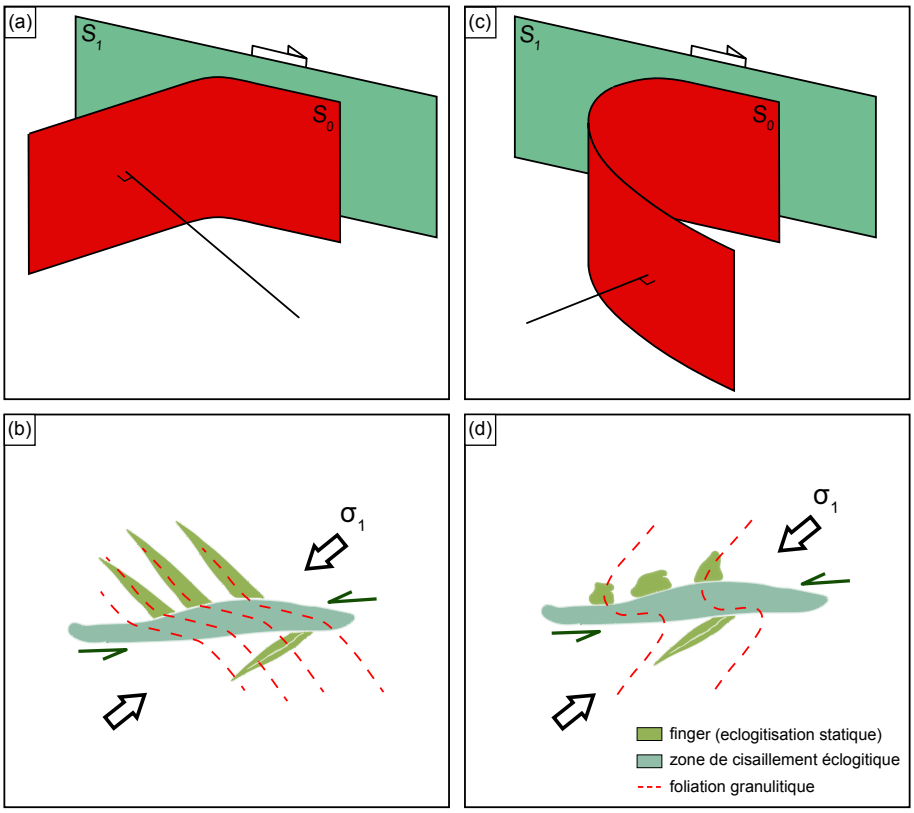


Fig. 3.13 – Schéma des deux configurations extrêmes envisagées d'orientation entre la foliation granulitique (S_0) et les contraintes locales **(a, b)** Cas où le pôle de la foliation granulitique est parallèle à σ_1, « idéal » pour la propagation des digitations, **(c, d)** Cas où le pôle de la foliation granulitique est parallèle à σ_1, non idéal pour la propagation des digitations qui restent diffuses ou bien se propagent par diffusion à partir d'une fente centrale.

Nous avons observé une vingtaine d'affleurements similaires au sein du massif d'Holsnøy, certains présentant des digitations et des zones de cisaillement (Fig. 3.14, 3.15), et d'autres seulement des zones de cisaillement (3.16). Nous avons confirmé que dans la majeure partie des affleurements, les digitations se développent dans la foliation granulitique initiale (S_0), celle-ci représentant une hétérogénéité planaire dans laquelle il est plus aisé de propager un front de circulation de fluide. Les digitations qui se développent parfois dans d'autres directions se propagent souvent à partir d'une fente centrale, et sont de faible dimension (3.15). Elles sont généralement moins allongées, plus diffuses, et semblent donc avoir plus de difficulté à se propager que les digitations qui se développent parallèlement à la foliation granulitique.

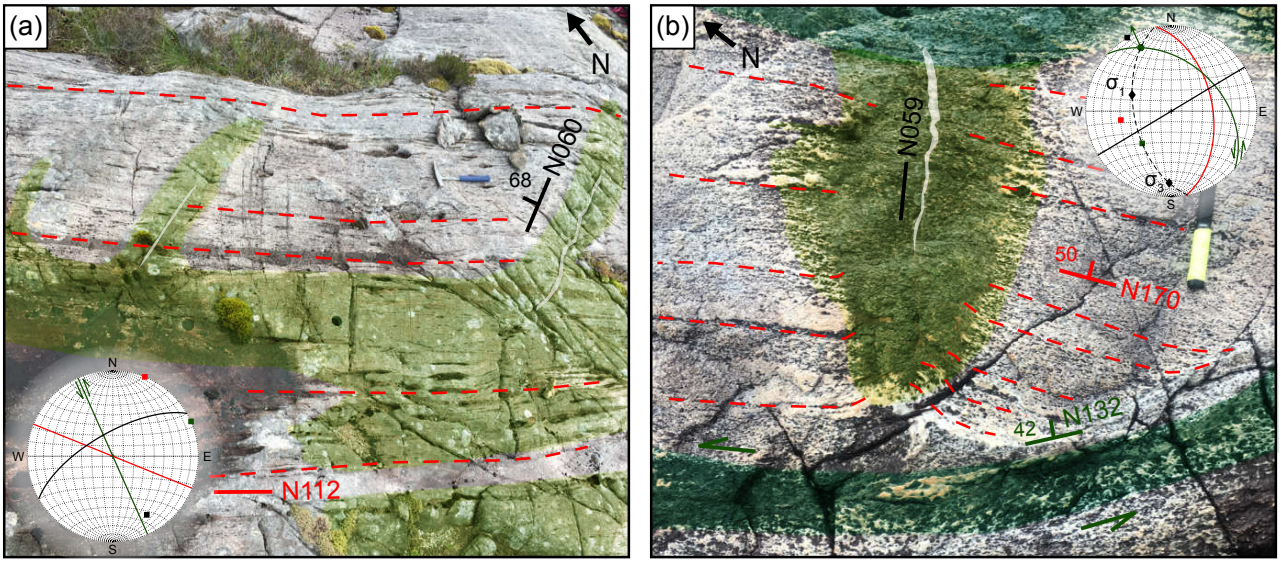


Fig. 3.14 – Photographies de terrain de digitations éclogitiques se propageant à partir d'une fente centrale perpendicualirement à la foliation granulitique. L'image (a) montre également une zone d'éclogitisation statique diffuse qui se développe dans le plan de la foliation granulitique. Les orientations des plans de la foliation granulitique, et des zones de cisaillement (plans, sens de cisaillement et pitch de la strie quand cela est possible) sont représentées dans des diagrammes stéréographiques pour chacun des affleurements.

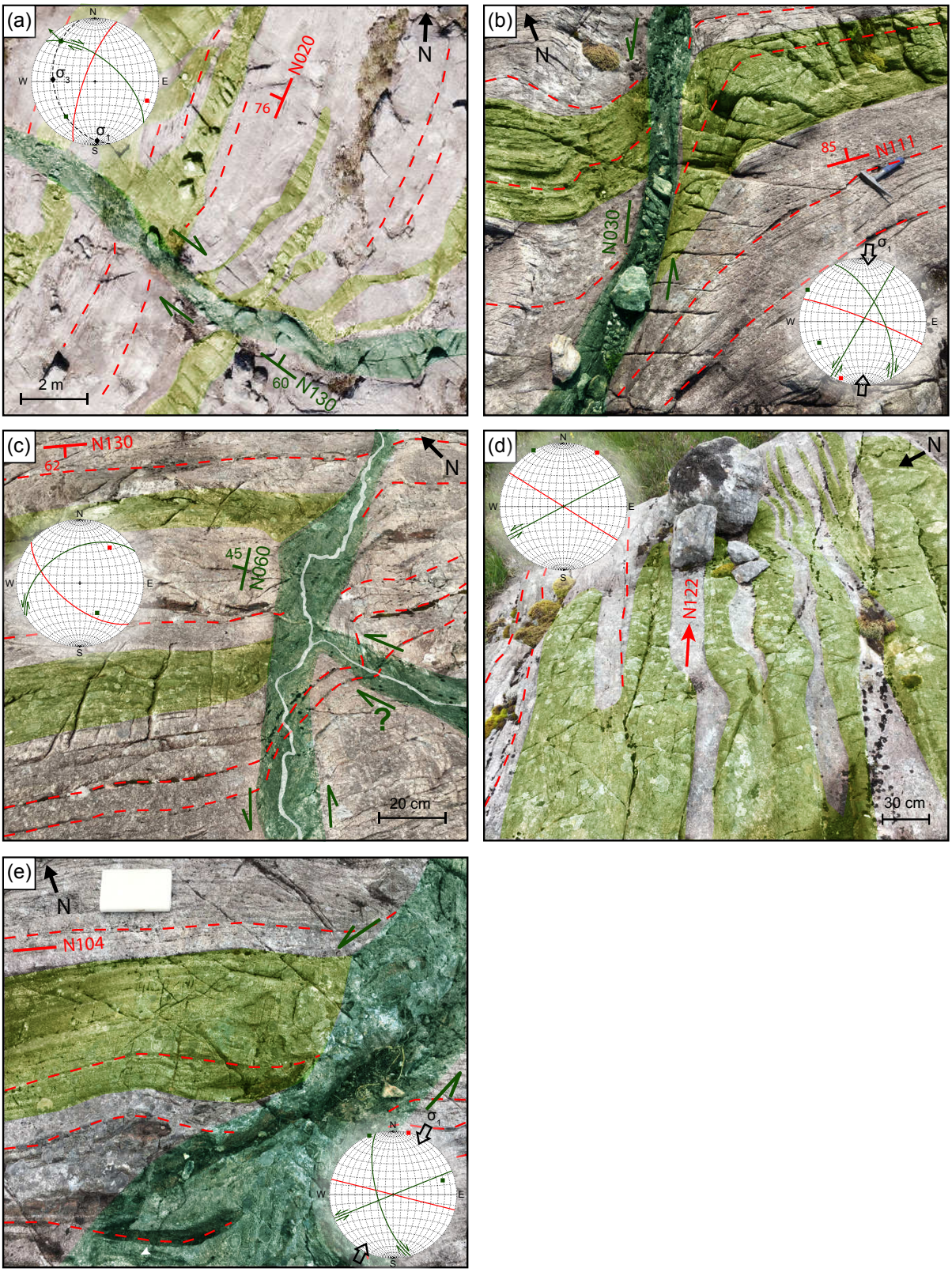


Fig. 3.15 – Photographies de terrain de digitations éclogitiques se propageant dans la foliation granulitique. Les orientations des plans de la foliation granulitique, et des zones de cisaillement (plans, sens de cisaillement et pitch de la strie quand cela est possible) sont représentées dans des diagrammes stéréographiques pour chacun des affleurements.

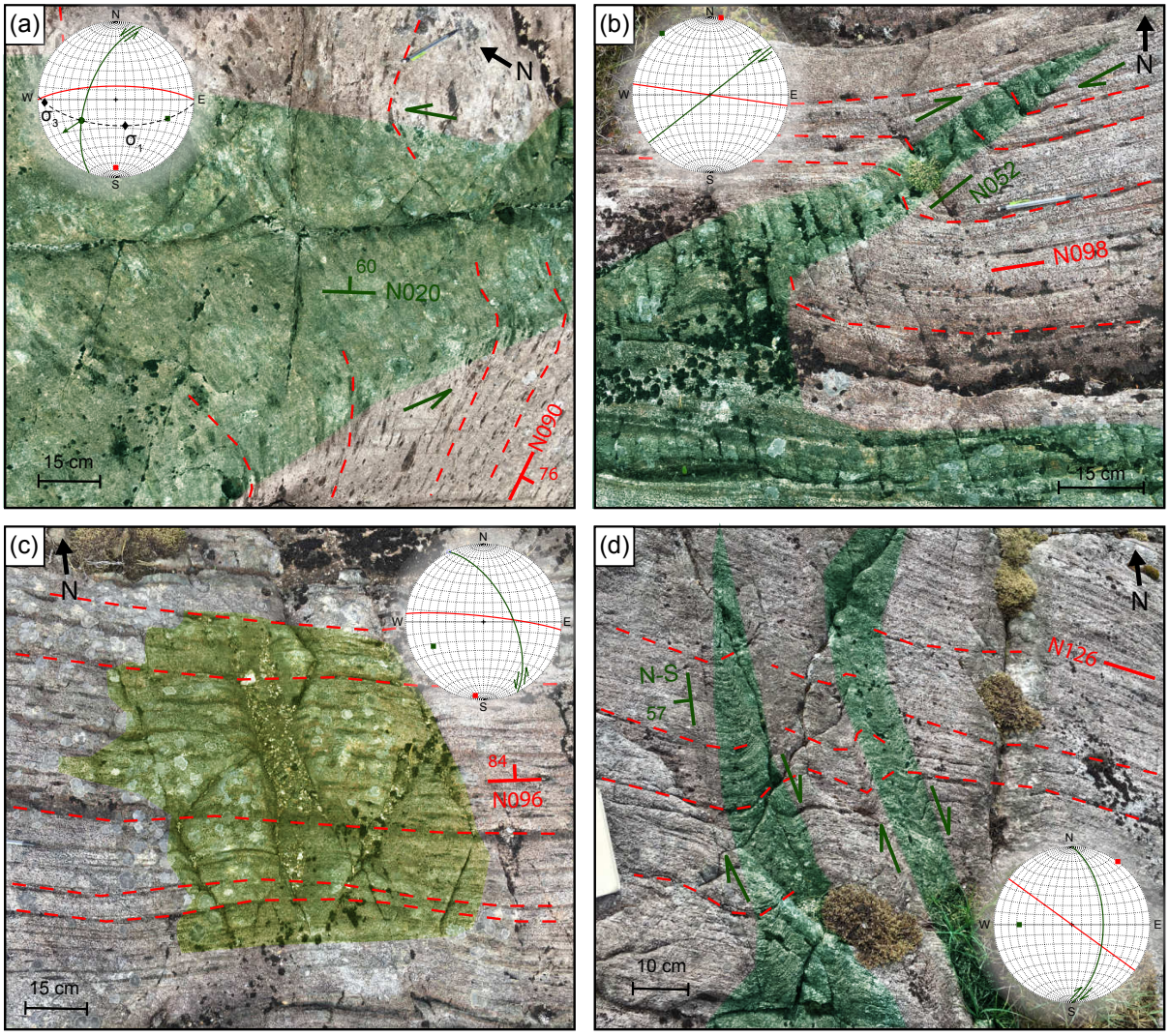


Fig. 3.16 – Photographies d'affleurements ne présentant pas de digitations éclogitiques, ou seulement des digitations peu développées. Les orientations des plans de la foliation granulitique, et des zones de cisaillement (plans, sens de cisaillement et pitch de la strie quand cela est possible) sont représentées dans des diagrammes stéréographiques pour chacun des affleurements.

Nous avons ensuite réalisé des mesures sur 17 paires S_0 - S_1 dont les orientations sont données dans le tableau 3.3 pour des affleurements présentant des digitations éclogitiques (cellules violettes), et des affleurements sans digitations (cellules vertes). En tournant tous les plans de cisaillement à la verticale, et de façon à ce que les zones de cisaillement soient toutes sénestres, nous avons positionné dans un diagramme stéréographique (entre 0 et 180° Fig. 3.17) l'orientation des pôles des plans de foliation granulitique (S_0 Fig. 3.13a,c). Si le modèle proposé est juste, on s'attend à ce que les pôles de la S_0 des affleurements présentant des digitations bien développées (ronds violets 3.17) soient situés dans le quadrant NE (où se trouve σ_1) du diagramme stéréographique, alors que les pôles de la S_0 des affleurements ne présentant pas de digitations (ronds verts 3.17) devraient se trouver dans le quadrant NW (où se trouve σ_3).

Plan S_0	Plan S_1	Sens de cisaillement
N021, 76°W	N130, 60°NE, pitch 20°W	dextre
	N69, 67°NW	?
N111, 85°NE	N30, 90°	sénestre
	N154, 65°NE	dextre
N130, 62°SW	N60, 45°NW	sénestre
N122, 90°	N62, 90°	sénestre
N104, 90°	N68, 90°	sénestre
	N164, 70°W	dextre
N102, 74°N	N79, 60°N	sénestre
N112, 90°	N156, 90°	sénestre
N170, 50°E	N132, 42°NE	sénestre
N90, 76°N	N20, 60°W	sénestre
N98,90°	N52, 90°	dextre
N96, 84°N	N154, 60°NE	sénestre
N126, 90°	N00, 57°E	dextre
N128, 64°SW	N28, 70°NW	dextre
	N43, 54°SE	sénestre
N108, 90°	N144, 52°NE	dextre
	N46, 72°NW	sénestre
N104, 90°	N158, 76°E	sénestre

Tableau 3.3 – Orientations de la foliation granulitique et des plans de cisaillement des affleurements étudiés. Cellules en violet : affleurements présentant des digitations, cellules en vert : affleurements ne présentant pas de digitations.

Les résultats présentés figure 3.17 montrent que statistiquement c'est bien le cas. Sur les 17 paires S_0 - S_1 représentées, 12 sont bien dans le quadrant attendu, avec 7 sur 10 des affleurements présentant des digitations dans le quadrant NE et 5 sur 7 des affleurements ne présentant pas de digitations dans le quadrant NW. Ces résultats offrent des perspectives intéressantes et donnent envie de poursuivre ce travail de terrain afin de déterminer avec une statistique plus importante (un plus grand nombre d'affleurements avec si possible l'orien-

tation de la linéation éclogitique) la validité ou non de ce modèle. On pourrait également discuter ces résultats au regard d'un modèle numérique de propagation des digitations éclogitiques comme proposé par (Yamato et al., 2022), avec différentes configurations initiales de la foliation granulitique par rapport au champ de contrainte imposé (à coder comme une vitesse de diffusion de la réaction plus forte dans une certaine direction ou en introduisant une diffusivité variable en bandes dans le matériau initial, ce qui permet de garder la diffusivité comme une grandeur scalaire ?).

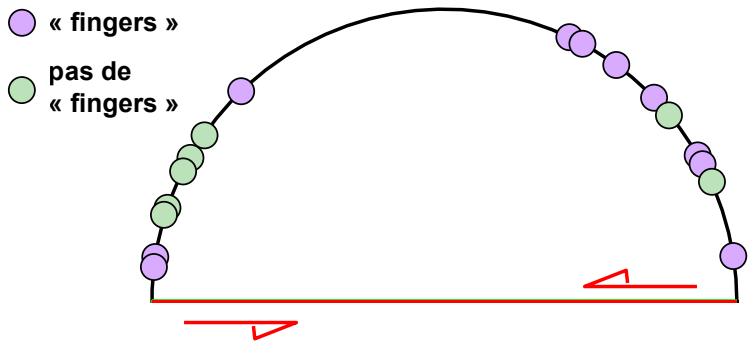


Fig. 3.17 – Diagramme stéréographique représentant l'orientation des pôles de la foliation granulitique des affleurements étudiés, en replaçant les zones de cisaillements dans la direction verticale avec un sens de cisaillement sénestre. Points violets : affleurements présentant des digitations, points verts : affleurements ne présentant pas de digitations.

3.3 Supplementary material

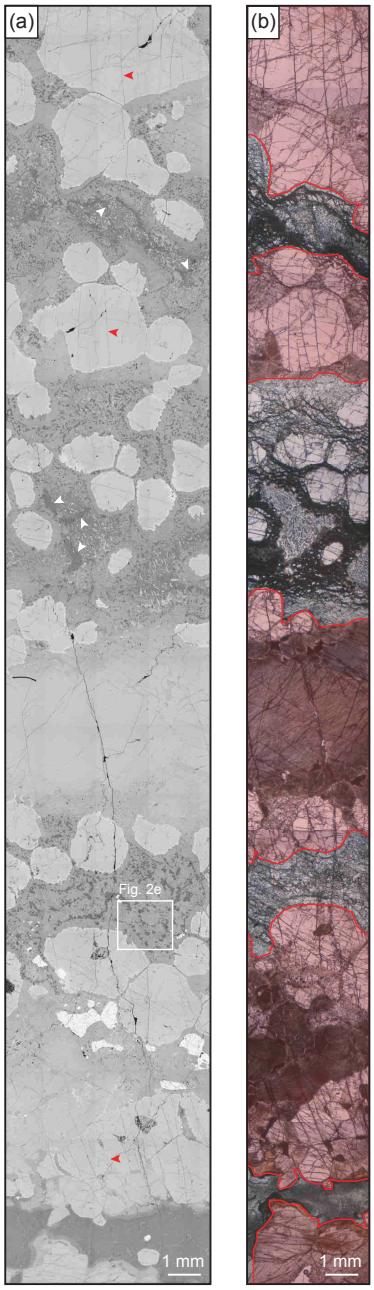


Fig. S3.1 – Transect T2 through the eclogitic finger. BSE image **(a)** and photomicrograph in unanalyzed polarized light **(b)**, see location in Fig. 3.1d. Red zones in **(b)** : corona structures that define the granu- litic foliation. Orange arrows : plagioclase-plagioclase grain boundaries in low transformed areas. White arrows : analcime-kyanite decorated grain boundaries. Red arrows : fractures inside garnet.

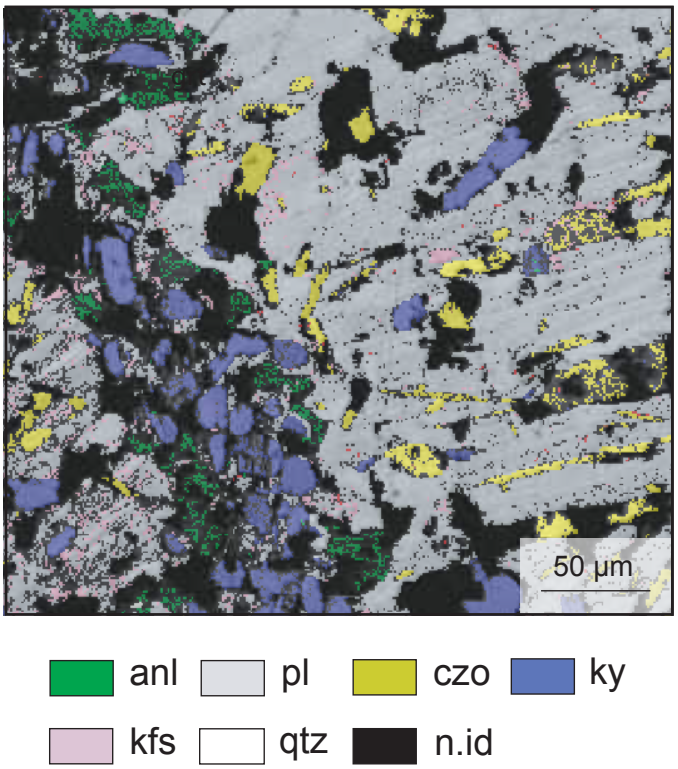


Fig. S3.2 – EBSD image of an analcime-kyanite bearing grain boundary. In this map, analcime has been indexed.

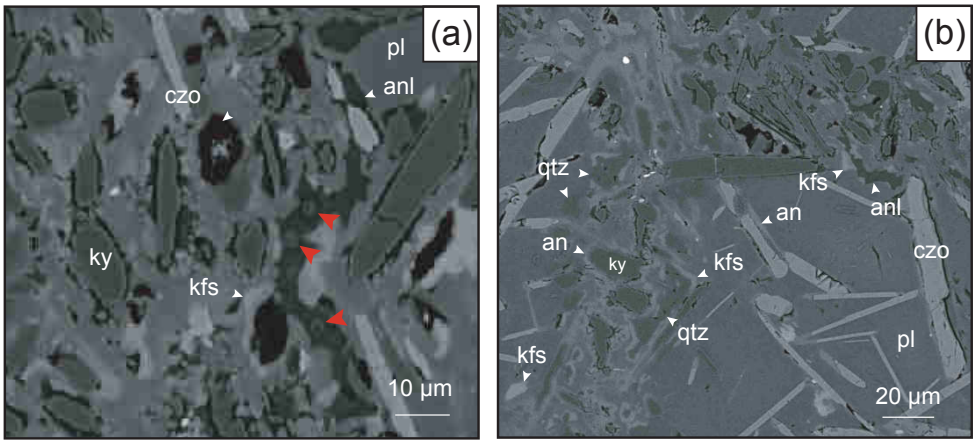


Fig. S3.3 – Textures of analcime-bearing grain boundaries (a) BSE image of an anal- cime bearing plagioclase-plagioclase grain boundary. Red arrows : holes created by the electron beam in an analcime pool. **(b)** BSE image of the intersection of two analcime-kyanite bearing plagioclase grain boundaries.

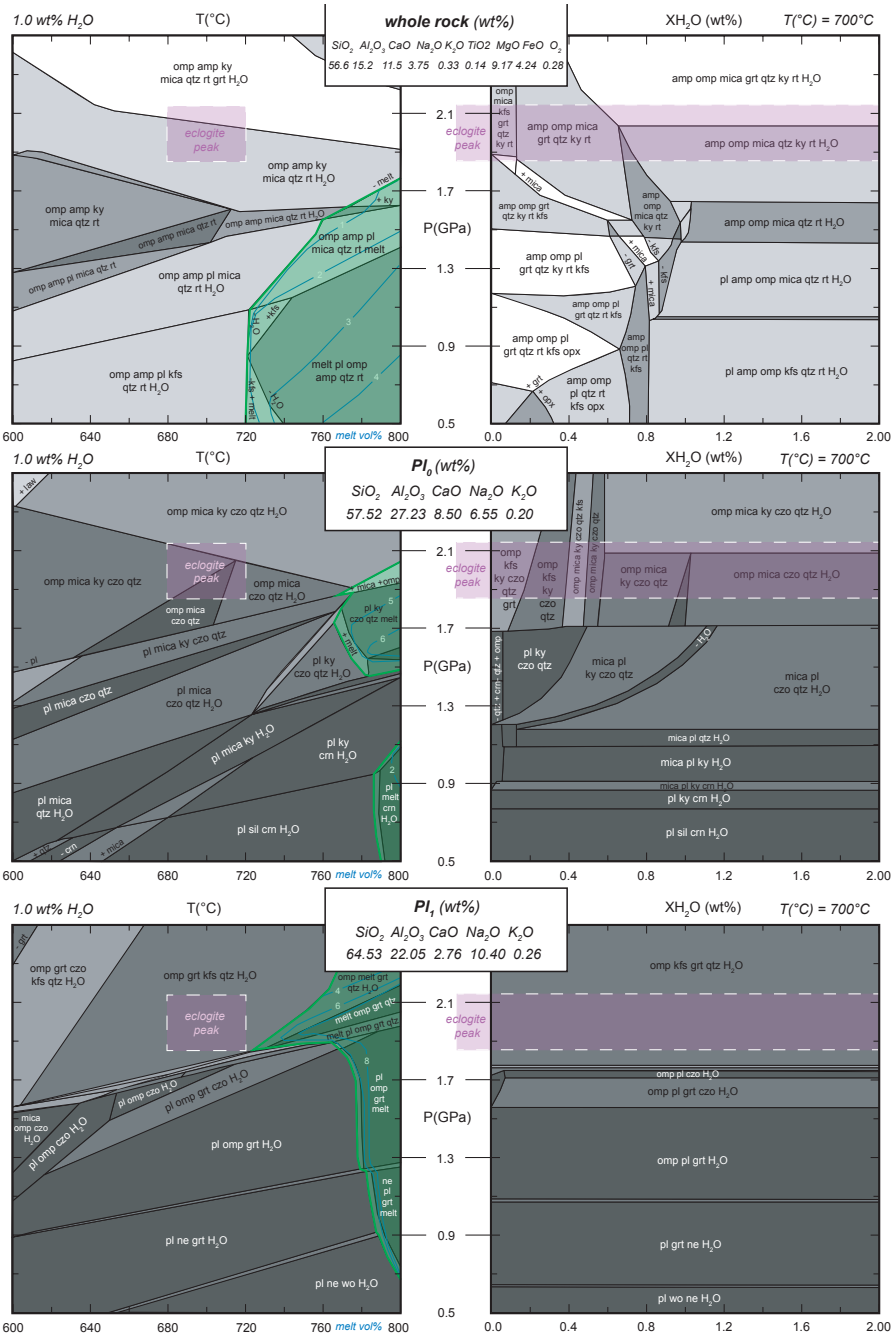


Fig. S3.4 – *P-T* pseudosections at $X_{H2O} = 1$ wt% (left) and *P-*X_{H2O} pseudosections at $T =$ 700°C (right). From top to bottom : for the anorthositic granulite composition of Kühn et al. (2002), for the initial granulitic plagioclase composition, and from the albitized plagioclase composition of Fig. 3.2d. Calculations have been performed using the melt solution model of Holland and Powell (2011) see Method section for details. Results from haplogranitic melt solution model indicate that melting is never observed at 700°C whatever the water content. With 1 wt% H_2O, as it has been estimated for Holsnøy' eclogites by LOI (loss on ignition) measurements (Boundy et al., 1992), melting is possible at the pressure of regional eclogite-facies metamorphism (∼2 GPa) above 765°C for initial plagioclase compositions, and above 730°C for albitized plagioclase compositions.

Chapitre 4

Etude expérimentale de la rhéologie du plagioclase à haute pression

---

Ce chapitre est basé sur le manuscrit « Rheology of hydrated plagioclase at lower crustal conditions : cataclasis, creep and transformational plasticity » en préparation pour *Journal of Structural Geology*.

A sample after deformation

« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information. »
Albert Einstein

Sommaire

4.1 Rheology of hydrated plagioclase at lower crustal conditions : cataclasis, creep and transformational plasticity 125
4.1.1 Résumé 125
4.1.2 Abstract 125
4.1.3 Introduction 126
4.1.4 Analytical methods and experimental procedure 130
4.1.4.1 Starting material 130
4.1.4.2 Sample assembly 130
4.1.4.3 Acoustic monitoring system 131
4.1.4.4 Experimental procedure 131
4.1.4.5 Microstructural analysis 133
4.1.4.6 Water content estimates by *IR* analyses 134
4.1.5 Experimental results 135
4.1.5.1 Mechanical data 135
4.1.5.2 Microstructural observations 137
4.1.5.3 Sample deformed after a long run-in period 141
4.1.5.4 FTIR analysis 143
4.1.5.5 EBSD mapping 144
4.1.6 Discussion 147
4.1.6.1 Effective water content 148
4.1.6.2 Cataclastic flow dominant in dry samples 149
4.1.6.3 Dislocation creep of the wet samples 151
4.1.6.4 Effect of the reaction : from weakening to embrittlement 153
4.1.7 Conclusions 156
4.2 Résultats préliminaires d'expériences à haute pression ($\geq$ 2 GPa) et discussion étendue 157
4.2.1 Expériences à forte vitesse de déformation : comportement stable . 158
4.2.2 Expériences à faible vitesse de déformation : propagation d'instabilités cassantes 163
4.2.3 Conclusion du chapitre 167
4.3 Supplementary material 169

Avant propos

Afin de mieux comprendre les processus mécaniques qui affectent la croûte continentale inférieure dans les zones de convergence, nous avons réalisé des expériences de déformation à haute pression sur des échantillons de plagioclase, qui en est le minéral constitutif principal. Ces expériences ont été réalisées à l'aide d'une presse de Griggs équipée d'un capteur acoustique permettant « d'écouter » la déformation, i.e. d'enregistrer les signaux acoustiques émis par la propagation de fractures à différentes échelles au sein des échantillons pendant qu'ils se déforment aux conditions fixées par l'utilisateur. Ce chapitre a pour objectif d'apporter des connaissances et des contraintes sur la rhéologie de la croûte continentale inférieure lorsqu'elle se déforme sous contrainte, et se transforme en présence de fluide, à travers l'étude de la rhéologie du plagioclase dans différentes conditions $P - T - \dot{\varepsilon} - X_{H2O}$. Les résultats présentés permettent de discuter des mécanismes de déformation mis en jeu, en fonction du taux d'hydratation et de la cinétique de réaction. Toutes les expériences de déformation réalisées au cours de cette thèse sont listées dans le tableau 4.1. Ce chapitre est organisé en deux parties. La première partie est rédigée sous la forme d'un manuscrit en anglais, qui a vocation à être valorisé sous la forme d'une publication dans la revue *Journal of Structural Geology*. Sont présentés les résultats d'expériences réalisées à 1.0 et 1.5 GPa hors et dans le champ de stabilité du plagioclase. La seconde partie présente les résultats d'expériences préliminaires réalisées à plus haute pression (2.0 et 2.5 GPa), dont les observations microtexturales offrent des perspectives intéressantes sur le lien entre cinétique de réaction et comportement mécanique des roches à plagioclase.

Expérience #	P (GPa)	T(°C)	Contenu en eau (wt%) *	Vitesse de déformation (s^{-1})	Raccourcissement (%)	Temps total aux conditions (h)	Résistance au pic ou sur le plateau de fluage (MPa)	Comportement mécanique	Nombre d'émissions acoustiques	RMS cumulée des émissions acoustiques (V)	Taux de réaction (%)	Remarques
G113	1	800	0,06 ± 0.02	-	-	18	-	-	-	-	0	expérience de « frittage »
G134	1	700	0,10 ± 0.01	2.8×10^{-6}	33,0	28,0	1330	cataclastic	116	11,91	0	
G105	1	700	*as-is*	3.7×10^{-5}	32,8	4,5	1408	cataclastic	14	2,24	0	
G135	1	700	0,18 ± 0.03	4.1×10^{-6}	42,7	27,0	311	ductile	4	0,26	0	
G114	1	700	0,17 ± 0.02	3.6×10^{-5}	31,7	4,0	672	ductile	14	0,93	0	
G107	1	750	*hydraté*	3.9×10^{-5}	32,9	4,0	326	ductile	1	0,07	0	frittage à 750°C seulement ; pas de filtre dans le système acoustique
G138	1	800	*as-is*	3.0×10^{-5}	34,7	5,5	989	cataclastic	11	1,94	0	
G104	1	800	*hydraté*	5.9×10^{-5}	59,5	4,5	344	cataclastic	5	0,34	0	pas de filtre dans le système acoustique
G111	1	800	*hydraté*	4.0×10^{-5}	31,3	4,0	352	ductile	4	1,43	0	
G110	1,5	700	*hydraté*	3.9×10^{-5}	31,1	5,0	441	ductile	4	0,34	~ 15% (7% zo - 1% qzt - 5% ab – 2% mica)	frittage à 700°C seulement
G137	1,5	700	0,12 ± 0.01	3.0×10^{-6}	26,7	32,0	1129	cataclastic	21	4,14	< 2% (zo)	
G133	1,5	700	0,09 ± 0.001	2.3×10^{-5}	16,3	4,3	1471	cataclastic	22	7,44	0	
G128	1,5	700	0,27 ± 0.05	3.9×10^{-6}	19,0	26,0	308	ductile	9	0,68	~ 17% (7% zo - 1% qzt - 6% ab - 3% mica)	
G112	1,5	700	0,24 ± 0.03	4.1×10^{-5}	35,2	4,0	659	ductile	sensor failure	sensor failure	~ 15% (6% zo - 7% ab - 1%qtz - 1% mica)	
G108	1,5	750	*hydraté*	3.5×10^{-5}	39,5	4,0	747	ductile	3,00	0,36	~ 2-4% (zo)	frittage à 750°C seulement ; perte de l'eau ?
G139	1,5	800	0,11 ± 0.02	3.0×10^{-5}	23,7	5,5	1171	cataclastic	23	4,18	0	
G109	1,5	800	0,17 ± 0.04	4.1×10^{-5}	33,4	4,0	269	ductile	0	0	~21% (8% zo - 7% ab - 1%qtz - 5% mica)	
G126 **	1,5	700	*as-is*	5.0×10^{-6}	20,1	27,0	557	cassant	102	21,24	~2-3% (zo)	
G127**	2,0	800	0,09 ± 0.02	2.4×10^{-6}	33	30,0	932***	cassant	279	29,49	~ 3% de zo dans l'ensemble de l'échantillon + 6% de zo et 8 % de (qtz+jd) sous le piston de déformation	Perte totale de la cohésion de l'échantillon
G136	2,0	800	0,08 ± 0.02	3.0×10^{-6}	31 ,9	28,8	1122***	durcissant	45	13,36	?	
G115	2,0	800	0,08 ± 0.01	3.2×10^{-5}	32,7	4,0	1084***	durcissant	32	3,82	~2-3% (zo)	
G140	2,5	800	0,09 ± 0.03	2.4×10^{-5}	36,8	4,5	2003***	durcissant	10	1,23	~2-3% de zo et ~5 %d'une phase à très petits grains (<µm) qui pousse aux joints de grain sous le piston de déformation	

* estimé par mesures FTIR. S'il n'a pas pu être mesuré, est indiqué si de l'eau a été ajoutée (hydraté) ou non (as-is).

** expérience réalisée avec une longue période de chargement aux conditions *P-T* avant d'atteindre le Hit Point (14h).

*** résistance au moment de l'arrêt de la déformation, dans les expériences en cours de durcissement

Tableau 4.1 – Résumé des conditions expérimentales de toutes les expériences de déformation réalisées en presse de Griggs au cours de cette thèse (hors expériences de calibration).

4.1 Rheology of hydrated plagioclase at lower crustal conditions : cataclasis, creep and transformational plasticity

4.1.1 Résumé

Le feldspath plagioclase est l'un des principaux minéraux qui composent les roches de la croûte continentale inférieure. Contraindre sa rhéologie est donc particulièrement important pour comprendre les processus mécaniques à l'oeuvre dans les zones de convergence, où l'augmentation de la pression et de la vitesse de déformation est souvent associée à des réactions métamorphiques et à des circulations de fluides. Dans cette perspective, nous avons réalisé des expériences de raccourcissement axial sur des échantillons de plagioclase naturel « sec » ($\sim$ 0.1 wt% H_2O) et hydraté ($\sim$ 0.2 wt% H_2O) dans une presse de Griggs équipée d'un système d'enregistrement d'émissions acoustiques. Les échantillons ont été déformés à $\sim 10^{-6}$ s^{-1} et $\sim 10^{-5}$ s^{-1}, 700 - 800°C, et 1,0 GPa dans le champ de stabilité du plagioclase. Des expériences ont également été réalisées à 1,5 GPa afin d'étudier l'impact rhéologique de la réaction de déstabilisation : plagioclase calcique + eau $\longrightarrow$ zoisite + disthène + quartz + plagioclase sodique. Les données mécaniques indiquent que dans les conditions étudiées, la rhéologie du plagioclase est fortement affectée par la teneur en eau. Les observations microstructurales confirment que dans des conditions sèches, les agrégats de plagioclase se déforment par fluage cataclastique. En conditions hydratées le fluage dislocation semble être le mécanisme de déformation dominant, et la rhéologie du plagioclase suit l'équation $\dot{\varepsilon} = 10^{-3.9}\ \sigma^3\ \exp(\frac{-168\ kJ.mol^{-1}}{RT})$. A 1,5 GPa, la réaction est plus rapide en présence d'eau, mais la rhéologie observée reste identique à celle du plagioclase hydraté dans son champ de stabilité. Dans les expériences à faible teneur en eau, la déstabilisation du plagioclase peut induire un affaiblissement transitoire dû à la nucléation rapide de la zoisite ainsi qu'à des changements de volumes importants générés par la réaction.

4.1.2 Abstract

Plagioclase feldspar is one of the main rock-forming minerals of the lower continental crust. Assessing its rheology is therefore of particular importance for understanding the mechanical processes acting in convergence zones, where pressure and strain rate increase are often associated with metamorphic reactions and fluid fluxes. In this prospect, we performed axial shortening experiments on "as-is" ($\sim$ 0.1 wt% H_2O) and water-added ($\sim$ 0.2 wt% H_2O) natural plagioclase samples in a Griggs-type apparatus equipped with an acoustic emission monitoring system. Samples were deformed at $\sim 10^{-6}$ s^{-1} and $\sim 10^{-5}$ s^{-1}, 700 - 800°C, and 1.0 GPa in the plagioclase stability field. Experiments have also been performed at 1.5 GPa in order to study the rheological impact of the breakdown reaction Ca-rich plagioclase + water $\longrightarrow$ zoisite + kyanite + quartz + Na-rich plagioclase. Mechanical data indicate that at the conditions studied, the rheology of plagioclase is strongly affected by water content. Microstructural observations confirm that under dry conditions, plagioclase aggregates deform by cataclastic flow. Under wet conditions, dislocation creep appears to be the dominant deformation mechanism, and plagioclase rheology follows the equation of

$\dot{\varepsilon} = 10^{-3.9}\ \sigma^3\ \exp(\frac{-168\ kJ.mol^{-1}}{RT})$. At 1.5 GPa, the reaction is faster under wet conditions but the rheology observed remains identical to that of wet plagioclase in its stability field. In the low water content experiments, plagioclase breakdown may induce transient weakening due to fast zoisite nucleation and significant reaction volume change.

Abbreviations

P : Pressure, T : Temperature, LOI : Loss On Ignition, $FTIR$: Fourier Transform InfraRed, SEM : Scanning Electron Microscope, $EBSD$: Electron Backscatter Diffraction, EDS : Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, BSE : Backscattered Electrons, AEs : Acoustic Emissions, RMS : Root Mean Square, $EPMA$: Electron Probe Microanalysis, CPO : Crystallographic Preferred Orientation

Mineral abbreviations : pl : plagioclase, an : anorthite, czo : clinozoisite, qtz : quartz, ky : kyanite, grt : garnet, cpx : clinopyroxene, amp : amphibole, ms : muscovite, pg : paragonite, scp : scapolite

4.1.3 Introduction

Lower continental crust rheology plays a major role in the dynamics of plate tectonics. Indeed, the mechanical behaviour of this interface area between upper crust and upper mantle is of particular importance for the understanding of the processes acting under stress at plate boundaries, in particular in convergence zones, where continental subduction is associated with varying $P-T$ and hydrous content. Integrated strength of the continental lithosphere highly depends on the nature and thermal state of this enigmatic lower crust layer (Burov et al., 2006). Despite some remaining debates on lower continental crust composition, recent studies state that it could be dominantly felsic (Hacker et al., 2015 and references therein). In several exhumed slices of middle-to-lower continental crust, intermediate plagioclase feldspar constitutes the mineral framework of the rocks ($\sim 45\%$ in the anorthosites of western Norway, Austrheim and Griffin, 1985 ; anorthosites from southwestern Greenland, Owens and Dymek, 1997 ; high pressure granulites from the western Canadian shield, O'brien and Rötzler, 2003 ; anorthosites of east Antarctica, Mukerji et al., 2006). Constraining its rheology is therefore essential for the understanding of crustal geodynamics.

The rheology of the lower continental crust has been investigated since the development of deformation apparatuses able to reach lower lithospheric $P-T$, about sixty years ago (Kirby, 1985; Wilks and Carter, 1990; Jackson, 2002; Afonso and Ranalli, 2004; Burov et al., 2006; Bürgmann and Dresen, 2008 and references therin ; Wang et al., 2012, 2020). In that respect, several studies focussed on feldspar mechanical behavior at crustal $P-T$ conditions (Borg and Heard, 1969, 1970; Marshall and McLaren, 1977; Tullis and Yund, 1980, 1985, 1987, 1991 (Ab100) ; Shelton et al., 1981 (An96) ; Tullis et al., 1990 (Ab100) ; Tullis and Yund, 1992 (An78) ; Tullis, 2002; Stünitz et al., 2003 (An60) ; Negrini et al., 2014 (Kfs)) and some estimated flow law parameters for different compositions of this mineral (Dimanov et al., 1999, 2003 (An100) ; Rybacki and Dresen, 2000, 2004 (An100 and An60 ; from Dimanov et al., unpublished), Rybacki et al., 2006 (An100), Offerhaus et al., 2001 (Ab100) ; Chen et al.,

2021 (Kfs)).

Under lower crustal $P-T$ conditions, plagioclase may deform either by intracristalline plasticity mechanisms such as dislocation and diffusion creep deformation at low stress, low strain rate, high temperatures (references above), or by cataclastic flow at lower temperature, higher stresses and strain rates (Hadizadeh and Tullis, 1992; Tullis and Yund, 1992). In (natural) plagioclase, cataclastic flow seems to be active under a wide range of $P-T$ conditions, mainly because crack nucleation and propagation is facilitated along the (001) and (010) clivage planes, while dislocations are not mobile inside the grains in the absence of climb. However, low temperature plasticity of plagioclase has seldom been investigated in the laboratory, maybe due to the difficulty of distinguishing its optical microstructures from the ones induced by other deformation mechanisms (Tullis and Yund, 1987). Nevertheless, experiments on albite performed under the same $P-T$ conditions have showed that the addition of water lowers the temperature of the transition from cataclastic flow to dislocation creep by about 150 - 200°C (Tullis and Yund, 1980).

Numerous studies (Tullis and Yund, 1980, 1991; Tullis et al., 1996; Shelton et al., 1981; Fukuda et al., 2018, 2022; Dimanov et al., 1999; Rybacki and Dresen, 2000, 2004; Rybacki et al., 2006) have tried to quantify the effect of water on feldspar rheology (Wang et al., 2020 as a review), and more specifically on the intermediate plagioclase rheology (Tullis and Yund, 1992), which should be of particular importance in convergence zones, where pressurized fluids are expected to percolate through the subducting lithosphere. They showed that water can affect plagioclase rheological behavior in several ways (Tullis and Yund, 1980) : (i) by enhancing fluid pressure induced crack propagation, (ii) by increasing element mobility and thus promoting solution transfer processes, and even (iii) by lowering the temperature required for reaching high temperature deformation regimes, i.e. inducing a change in the deformation mechanism acting at given $P-T$ conditions. However, properly quantify the water content of μm grain-sized samples remains a technical challenge. For instance, studies with water contents measured by LOI methods are hardly comparable with studies using FTIR spectroscopy, because the comparison is hampered by the choice of a calibration method.

In the presence of water, plagioclase solid-solutions are also known to breakdown at 700°C and pressures above 1.0 GPa, into an assemblage of zoisite, kyanite, quartz, and a more albitic plagioclase (Goldsmith, 1982a ; Fig. 4.1). This reaction is expected to be of paramount importance at laboratory timescales because of the fast nucleation of Ca-Al silicates. Indeed, Stünitz and Tullis (2001) reported a weakening in their samples deformed out of the plagioclase stability field, caused by the development of shear zones localized on fine-grained reaction products, which are prone to diffusion-accommodated grain boundary sliding. Mechanical impacts of this low pressure plagioclase breakdown reaction on the lower crust buried in convergence zones has also been highlighted in natural cases, e.g. in the anorthositic granulites of Holsnøy, Norway (Wayte et al., 1989 ; Baïsset et al., subm).

In the present study, a dozen deformation experiments were performed on natural intermediate (An_{50}) plagioclase aggregates at different $P-T$ conditions in and out of the plagioclase stability field (1.0 GPa and 1.5 GPa respectively, Fig. 4.1), and with varying initial amounts

of water. The mechanical response and reaction rate were investigated independently as a function of pressure, temperature, strain-rate and water content, precisely measured by FTIR spectroscopy. Acoustic emissions were monitored in real time and microstructures, assessed by SEM observations and EBSD data are compared between the samples. Extrapolations of the results to natural conditions are then discussed to bring new constraints on the rheological behavior of the continental lower crust in convergence zones.

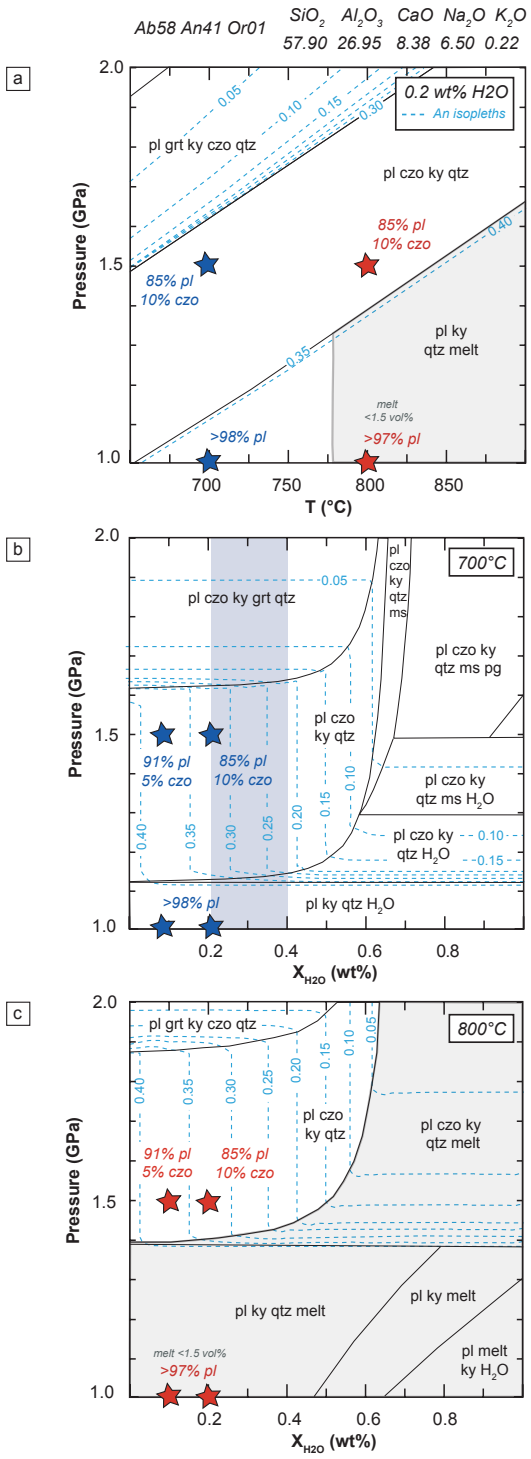


Fig. 4.1 – Phase diagrams of the starting material. Calculations were made using Perple_X_6.9.1 (Connolly, 1990, 2009), with the internally consistent thermodynamic database hp62ver.dat (Holland and Powell, 2011). Solution models are for ternary feldspar (Holland and Powell, 2003), epidote (Holland and Powell, 2011), garnet (White et al., 2014), clinopyroxene (Green et al., 2007), clinoamphibole (Green et al., 2016), white mica (White et al., 2014) and melt (Holland and Powell, 2001). Domains where melt is present are greyish and melt is composed of $\sim$ 70 mol% H_2O, 20 mol% of an albitic liquid, 5 mol% of SiO_2 and 5 mol% of a K-feldspar liquid. Only phases present in volume proportions above 0.1% are indicated. Blue and red stars represent P-T-H_20 conditions for the cold and hot experiments, respectively. Blue domain in (b) indicates the possible water contents for measured plagioclase composition of An_{32} to An_{22} (see Result section).

4.1.4 Analytical methods and experimental procedure

4.1.4.1 Starting material

The starting material used for the experiments comes from an anorthositic granulite sampled in a norwegian quarry in Rossland, island of Holsnøy, Bergen Arcs. The original anorthosite samples, composed of mm-sized plagioclase grains, also contains clinopyroxene, orthopyroxene and garnet. Ninety-five percent pure An_{40} powder was obtained by hammer crushing, hand-picking and grinding of the plagioclase-dominant parts of the samples, followed by mineral separation with a Frantz magnetic separator. The obtained material was then crushed again within an alumina mortar, and a powder of 10-20 μm grain size was extracted following a sieving protocol similar to the one described in Minoletti et al. (2009), which consists in several microfiltering steps eased by ultrasonic treatment. The > 20 μm fraction was eliminated by sieving the powder through a 20 μm nylon mesh, and the < 10 μm fraction was eliminated by filtration through a polycarbonate membrane of 10 μm nominal aperture. The final plagioclase powder was eventually mixed in acetone using an ultrasonic stirrer and quickly dried in an oven at $\sim$ 110°C just before total evaporation of the acetone, to avoid density sorting (Ronde, 2004).

Plagioclase powder was stored more than a week in the oven until final insertion of $\sim$ 0.37 g of it into bottom welded cylindrical platinum jackets. For the wet experiments, 1 wt% of distilled H_2O was added to the powder at half-filling of the jackets, while for the others, which will be referred to as "dry", the powder was encapsulated "as-is" after drying. The top of the jackets was then sealed with a millisecond-pulsed Lampert PUK welding system. Jackets were weighed before and after welding, and again 24 h after sample preparation to ensure the quality of the welded seam and effective conservation of the water into the jacket.

4.1.4.2 Sample assembly

The 14 mm $\times$ 5 mm cylindrical platinum jackets were inserted into a solid NaCl confining pressure medium. Joule heating of the assembly was performed through a graphite sleeve connected to the conductive steel pieces of the apparatus by a copper disk and surrounded by inner and outer pyrophyllite sleeves (Fig. S4.1). Axial load was transmitted to the sample via an alumina piston of 12 mm $\times$ 5 mm separated from the σ_1 and σ_3 tungstene carbide (WC) pistons by a 3 mm thick lead disk to preserve the sample hydrostatic conditions during pressurization. Temperature was measured using a K-type thermocouple, located within a central hole in the alumina pedestal, 2 mm underneath the sample. Above the thermocouple and the pedestal, we placed a disk of silicon carbide (SiC) whose high thermal conductivity allows a precise measurement of the temperature close to the sample bottom ($<$ 20°C difference between the thermocouple tip and the sample). This configuration revealed itself to be extremely stable under high-pressure and we chose to not use the right-angled thermocouples configuration, as often done in classic Griggs experiments, because of their time-consuming preparation and in order to avoid thermocouple failure often observed during pressurization of the sample assembly (Ronde, 2004). Apart from these changes, the sample's assembly is similar to the one used by Moarefvand et al. (2021), where further details can be found.

4.1.4.3 Acoustic monitoring system

Deformation experiments were performed in a new-generation Griggs apparatus installed at the Ecole Normale Supérieure de Paris (Moarefvand et al., 2021) and equipped with an Acoustic Emission (AE) monitoring system (Gasc et al., 2022). The AE transducer (Olympus® V156 acoustic transducer with a centre frequency of 5 MHz) consists in a lead zirconate titanate (PZT) ceramic, glued below the sample assembly, under the carbide baseplate (Fig. S4.1). It is electrically isolated from the apparatus by a 0.25 mm thick alumina disk glued between the transducer and the baseplate. This acoustic transducer enables the recording of AEs generated by the propagation of grain- to sample-scale microcracks and fractures in our samples during the experiments. After travelling through the sample, the SiC disk, the alumina pedestal, and the WC baseplate, waveforms are recorded at 50 MHz sampling rate over 8192 data points by a 16-bit USB oscilloscope (Cecchie, Tipie engineering®) at three different gains : (i) raw, (ii) amplified at 30 dB, and (iii) amplified at 60 dB. The 60dB channel is high-pass filtered at 500 kHz and used for triggering. Triggering threshold values for AE recording were manually set just above the background electrical noise, and were typically of 12 - 15% of the ± 4 V full-scale window. Finally, the energy of each AE was computed as the cumulative Root Mean Square (RMS), expressed for each AE signal of data points as :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{n} S_n^2} \tag{4.1}$$

which enabled the comparison of the energy released by AEs during the different experiments.

4.1.4.4 Experimental procedure

Before deformation, samples were hot pressed within the Griggs apparatus. Samples remained at hot pressing conditions of 800°C - 1 GPa during 18 h, within the plagioclase stability-field. This procedure allowed porosity reduction (Fig. S4.2) and helped stabilizing the $P-T$ conditions inside the assembly before the beginning of the deformation stage. After the hot pressing stage, samples were brought to their deformation conditions, i.e. some of them were slowly cooled to 700°C by manually reducing the electric power of the heating system, while others were pressurized to 1.5 GPa. Samples were deformed at constant strain rate of $\sim 10^{-6} s^{-1}$ (slow experiments) or $\sim 10^{-5} s^{-1}$ (fast experiments) to $\sim$ 30% axial strain (experimental conditions are summarized in Table 4.2).

	Experiment #	Water content (wt%) *	P (GPa)	T(°C)	Strain rate (s^{-1})	Strain (%)	Time at conditions (h)	Peak stress (MPa)	Mechanical behavior	Number of AEs	AEs cumulated RMS (V)	Reaction extent (%)
" dry"	G134	0.10 ± 0.01	1	700	2.8×10^{-6}	33.0	28.0	1330	cataclastic	116	11.91	0
	G105	*0.09 ± 0.03***	1	700	3.7×10^{-5}	32.8	4.5	1408	cataclastic	14	2.24	0
	G138	*0.09 ± 0.03***	1	800	3.0×10^{-5}	34.7	5.5	989	cataclastic	11	1.94	0
	G137	0.12 ± 0.01	1.5	700	3.0×10^{-6}	26.7	32.0	1129	cataclastic ?	21	4.14	< 2% (zo)
	G133	0.09 ± 0.001	1.5	700	2.3×10^{-5}	16.3	4.3	> 1471	cataclastic	22	7.44	0
	G139	0.11 ± 0.02	1.5	800	3.0×10^{-5}	23.7	5.5	1171	cataclastic	23	4.18	0
	G126 ***	*0.09 ± 0.03***	1.5	700	5.0×10^{-6}	20.1	27.0	557	brittle	102	21.24	~2-3% (zo)
"wet"	G135	0.18 ± 0.03	1	700	4.1×10^{-6}	42.7	27.0	311	ductile	4	0.26	0
	G114	0.17 ± 0.02	1	700	3.6×10^{-5}	31.7	4.0	672	ductile	14	0.93	0
	G111	*0.21 ± 0.06***	1	800	4.0×10^{-5}	31.3	4.0	352	ductile	4	1.43	0
	G128	0.27 ± 0.05	1.5	700	3.9×10^{-6}	19.0	26.0	308	ductile	9	0.68	~17% (7% zo - 1% qzt - 6% ab - 3% mica)
	G112	0.24 ± 0.03	1.5	700	4.1×10^{-5}	35.2	4.0	659	ductile	sensor failure	sensor failure	~15% (6% zo - 7% ab - 1%qtz - 1% mica)
	G109	0.17 ± 0.04	1.5	800	4.1×10^{-5}	33.4	4.0	269	ductile	0	0	~21% (8% zo - 7% ab - 1%qtz - 5% mica)

* as assessed by FTIR measurements, if not measured, a probable range is indicated

** sample where thin section preparation failed, this value is averaged from samples with identical water addition procedure

*** experiment performed with a long run-in period at *P-T* conditions (14 h) before deformation

Tableau 4.2 – Experimental conditions for all the experiments.

Once the experimental $P-T$ conditions reached, the σ_1-piston was slowly advanced through the lead disk until reaching the upper alumina piston, which defines the hit point, i.e. the beginning of the sample deformation (Précigout et al., 2018; Moarefvand et al., 2021). This so-called "run-in" period lasted $\sim$ 4 h in all of the experiments in order to begin the deformation stage with the same starting material, especially when deformation conditions were out of the plagioclase stability field (same amount of reaction products at the beginning of the deformation stage). Only one experiment was performed with a long ($\sim$ 14 h) run-in period to study the potential effects of reaction products present before deformation on the plagioclase rheological behavior (see G126, Table 4.2).

At the end of the deformation stage, instead of immediately unloading the deviatoric stress as performed in most deformation experiments, the σ_1-pump was stopped and the sample was left under deviatoric stress for an additional $\sim$ 30 min - 1 h. During this "relaxation" stage, the samples kept on shortening while deviatoric stress and strain rate progressively decreased. This allowed us to investigate the stress-strain relationships of our samples at lower strain rates than during the deformation stage of the experiments, in order to help constrain flow-law parameters. At the end of the relaxation stage, samples were quickly brought back to nearly hydrostatic conditions by retracting the deformation piston, with σ_1 maintained at $\sim$ 100 MPa above σ_3 to avoid unloading cracks. Temperature was then decreased to 300°C in less than one minute, in order to preserve the deformation microstructures.

Experimental data (displacement, forces and temperature) were digitized using a QuantumX (HBM®) data recorder and pre-processed using the Catman Easy data acquisition system (HBM®). Data were then processed with Matlab®. Mechanical stiffness correction, as well as hit-point determination and correction were achieved following the calibrations and procedures described in Moarefvand et al. (2021).

4.1.4.5 Microstructural analysis

After the experiment, samples were impregnated within epoxy and cut into two half cylinders along their axial direction before being polished down to 0.25 μm with diamond pastes of decreasing grain size. Final polishing was achieved with colloidal silica suspension. Quantitative mineral compositions were measured at CAMPARIS facility (Sorbonne Université, Paris) using a CAMECA SX-100 electron microprobe. Samples were also analysed with scanning electron microscopy (SEM) to obtain backscattered (BSE) images of the microtextures and energy dispersive spectroscopy (EDS) maps for some of the reacted samples. Analyses were performed at ENS (Paris) with a ZEISS Sigma SEM-FEG equipped with an Electron back-scatter diffraction (EBSD) detector.

EBSD maps were collected using the Aztec software by Oxford® Instrument, with a step size of 0.5 μm. Post-processing was carried out using Oxford® Instruments Channel 5.12 software Tango and consisted in applying a wild spike and iterative 8 nearest neighbour corrections. The Matlab® Toolbox MTEX (version 5.3.1) was then used for grain reconstruction and characterization (Bachmann et al., 2010). Points with mean angular deviation (MAD) index $>$ 1.4 were removed before grain reconstruction as well as grains $\leq$ 4 pixels.

Grain boundaries were defined as misorientations $\geq 10°$ and subgrain boundaries as misorientations of 2-10°. Pole figures of orientation distribution functions for plagioclase were calculated using one point per grain densities, in order to avoid large grains overrepresentation. Twin-boundary curvature was calculated by applying MTeX "curvature" function to grain boundaries. The curvature of a segment is defined by a local fit of the segment with a circle of radius r and calculated by taking the inverse of r. Grain orientation spread was calculated using the MTeX "GOS" function that averages each grain internal misorientation.

4.1.4.6 Water content estimates by *IR* analyses

Additional double-polished slabs of ~ 100 μm thickness were realized for FTIR analysis of our samples. Water contents were measured using a Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) micro-spectrometer (Nicolet 6700, ThermoFisher®) equipped with a silicon carbide rod (Globar) source, a KBr beamsplitter and a liquid nitrogen cooled MCT detector, at the spectroscopy platform of the Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux, et de Cosmochimie (IMPMC, Paris). The double-polished slabs of ~ 100 μm were oven-dried at 120°C for 72h before the measurements to remove possible loosely adsorbed atmospheric water. Transmission spectra with non-polarized light were obtained under ambient conditions between 600 and 4000 cm^{-1} by averaging 300 scans with a frequency resolution of 4 cm^{-1} and a square aperture of $\sim$100 $\times$ 100 μm^2 that covers several grains (< 20 μm) and their grain boundaries. A background was recorded at the beginning and at the end of each day of analysis. Each spectrum was corrected for a linear baseline between 3800 and 2600 cm^{-1}.

Water contents in plagioclase were calculated following the Bouguer-Beer-Lambert law :

$$X_{H2O}\ (wt\%) = \frac{M_{H2O}\ (g.mol^{-1}) \times A_{int}\ (cm^{-1})}{\rho\ (g.L^{-1}) \times d\ (cm) \times \varepsilon\ (L.mol^{-1}.cm^{-1})} \tag{4.2}$$

with M_{H_2O} the molecular weight of (18.02 $g.mol^{-1}$), ρ the density of anorthite (2750 $g.L^{-1}$), and d the sample thickness independently measured for each sample. A_{int} is the integrated absorbance (cm^{-1}) of water stretching bands between 2600 and 3800 cm^{-1}, and ε is the molar absorption coefficient (in L.mol H_2O^{-1}.cm^{-2}) taken from the calibration of Paterson (1982), and simplified after Libowitzky and Rossman (1997) through addition of a mean wavenumber value (V_{mean} ; Fukuda and Shimizu, 2019) expressed as :

$$\varepsilon = 150 \times \gamma \times (3780 - V_{mean}) \times 2 \tag{4.3}$$

with γ an orientation factor set to 1/3 assuming an isotropic OH distribution, and V_{mean}= 3350 cm^{-1} for OH species in plagioclase, with molecular H_2O being the dominant species. Several other calibrations exist for water stretching bands in feldspars (Beran, 1987; Libowitzky and Rossman, 1997; Johnson and Rossman, 2003), yielding water contents between 1.3 times lower to 3.2 times higher than the one calculated with this simplified Paterson (1982) calibration (see Fukuda and Shimizu, 2019, and the discussion in Supplementary Material of Fukuda et al., 2022). In the following, water contents are calculated with the most commonly used Paterson's (1982) calibration, so that our results can be directly compared

to previous studies. Note however that FTIR measurements in this study are mainly used for a comparison between "as-is" and "water-added" samples, and their water content difference would remain whatever the calibration.

In the reacted samples (deformed at 1.5 GPa), two zoisite bands at $\sim$ 3180 and 3300 cm^{-1} (Fukuda and Shimizu, 2019) and a mica band at 3630 cm^{-1} were recognizable. In that case, spectra between 2600 and 3800 cm^{-1} were fitted by superposition of four gaussian curves and integrated absorbance calculations were performed using only gaussian fits of the plagioclase broad absorption band. Obtained plagioclase water contents were in agreement with calculations on unreacted samples. A total of 58 spectra were measured in "as-is" samples and 26 spectra in "water-added" samples. Finally, plagioclase water contents (summarized in Table 4.2) were estimated by averaging $\sim$ 9 local estimates per sample, in the hot-pressed sample, as well as in all samples whose preparation did not fail during lapping.

4.1.5 Experimental results

4.1.5.1 Mechanical data

A total of six dry and six water-added axial compression experiments were performed at conditions of 700 - 800°C, 1.0 - 1.5 GPa and strain rates of $\sim 10^{-6}$-$10^{-5} s^{-1}$. Stress vs. strain curves of these twelve experiments are presented in Fig. 4.2a-b with associated AEs cumulative RMS during deformation (Fig. 4.2c-d). An additional experiment, G126, performed with a longer run-in time, yielded unique results that are presented separately in section 4.1.5.3. Deformation conditions, mechanical and acoustic behavior are all summarized in Table 4.2.

Dry experiments present bell-shaped stress vs. strain curves (Fig. 4.2a), with a peak stress reached between 15 and 25% strain, followed by strain-weakening for the majority of the experiments. At 1.5 GPa and 700°C, the peak stress could not be reached due to the limitation of the apparatus in terms of applied axial stress σ_1. Temperature softening, strain-rate weakening and pressure hardening are observed. Indeed, samples deformed at 800°C or $\sim 10^{-6}$ s^{-1} are weaker than those deformed at 700°C or $\sim 10^{-5}$ s^{-1}, while those deformed at 1.5 GPa are stronger than those deformed at 1.0 GPa. More precisely, a weakening of $\Delta\sigma \simeq 420$ MPa is observed at 1.0 GPa between peak stresses at 700°C and 800°C. Similarly, a minimum weakening of $\Delta\sigma > 300$ MPa is observed at 1.5 GPa between the experiments performed at 700°C and 800°C. A limited strain-rate weakening is also observed since experiments performed at $\sim 10^{-6}$ s^{-1} present peak stresses slightly lower than experiments performed at $\sim 10^{-5}$ s^{-1} ($\Delta\sigma \simeq 80$ MPa at 1.0 GPa, and $\Delta\sigma > 340$ MPa at 1.5 GPa). Pressure hardening between experiments performed at 1.5 and 1.0 GPa is > 80 and $\simeq 180$ MPa at 700 and 800°C respectively. Note that the loading portions of the curves are also steeper at 1.5 GPa than at 1.0 GPa (Fig. 4.2a), while strain hardening (i.e. stress increase with increasing strain) is lower for the 1.0 GPa experiments, and peak stresses at 700°C are therefore reached after a higher finite strain. Finally, the number of AEs detected is between 10 and 23 for these dry experiments, except for one of them (1.0 GPa, 700°C, 10^{-6} s^{-1}), where 114 AEs have been recorded, for which the maximum cumulative acoustic emission energy (RMS) was 12 V (Fig. 4.2c).

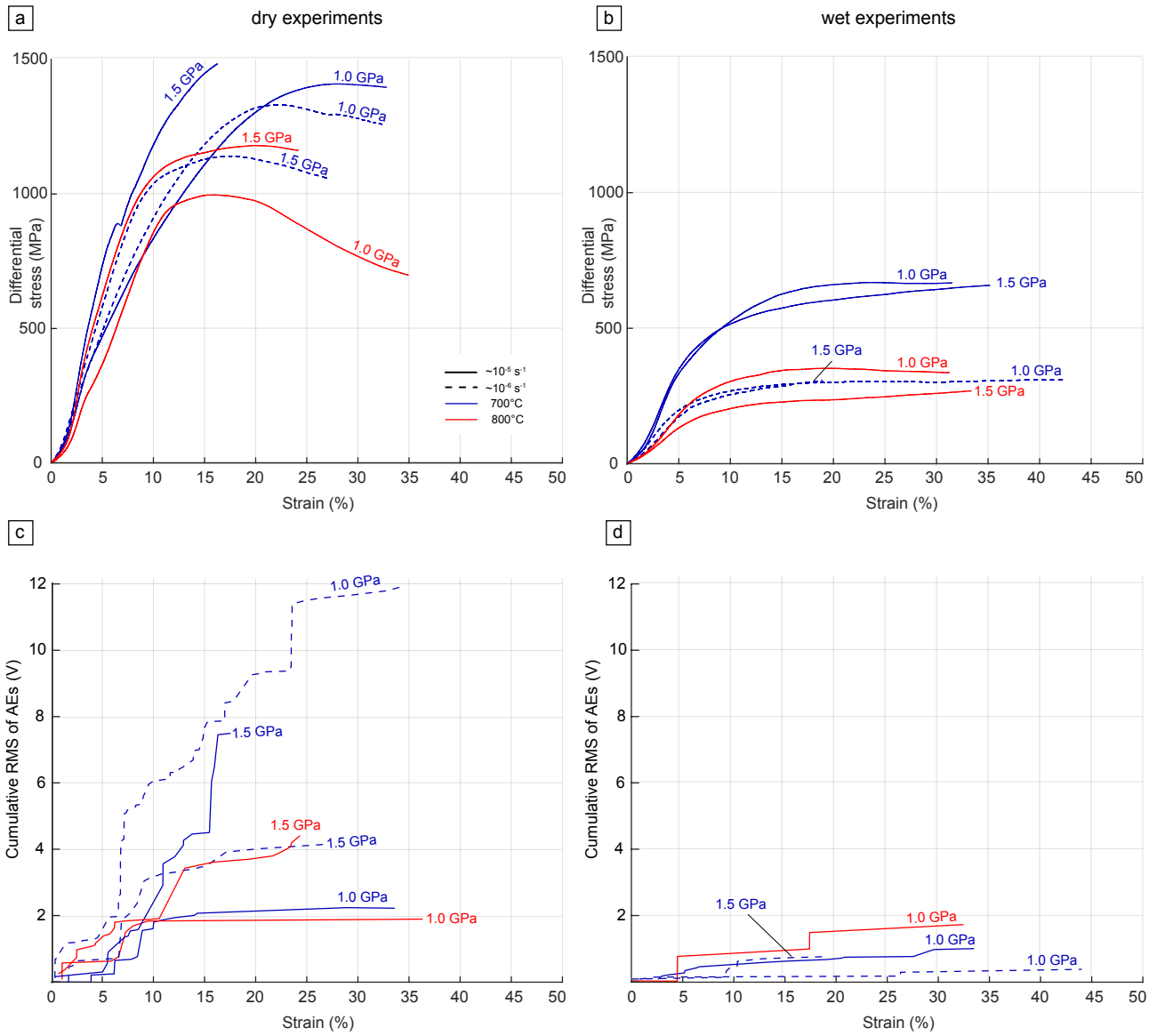


Fig. 4.2 – Mechanical and acoustic data. (a-b) Stress vs. strain curves for dry and wet experiments, respectively. **(c-d)** Cumulative RMS of AEs for each 1% of strain, for dry and wet experiments, respectively. Because of sensor failure during experiment, AEs have not been recorded during experiment G112 (1.5 GPa - 700°C-fast-wet). No AEs were recorded during experiment G109 (1.5 GPa-800°C-wet).

In contrast, wet experiments present a mechanical behavior typical of steady-state flow after $\sim$ 15% strain (Fig. 4.2b), with flow stresses at least twice lower than the peak stresses measured in the dry experiments performed under similar conditions. Under wet conditions, both strain rate and temperature weakening are observed, with no (or limited) pressure dependence. Indeed, flow stresses decrease from $\sim$ 660 MPa to $\sim$ 300 MPa either when the strain-rate is lowered from 10^{-5} s^{-1} to 10^{-6} s^{-1} or when temperature is raised by 100°C (from 700°C to 800°C). In contrast, pressure has a limited effect and wet experiments at 1.0 and 1.5 GPa present similar mechanical behavior and strengths at 700°C, while at 800°C the

flow stress is $\sim$ 50 MPa lower at 1.5 GPa than at 1.0 GPa. Only 11 AEs have been recorded during these experiments and the maximum cumulative acoustic emission energy (RMS) was lower than 2 V (Fig. 4.2d).

4.1.5.2 Microstructural observations

Distinct features can be identified in optical light micrographs of dry and wet samples (Fig. 4.3). Dry samples appear macroscopically heterogeneous in color (Fig. 4.3a,c), with dark corners mimicking an asymmetric stress front progressing toward the centre of the specimen. These dark corners delimit a white sigmoidal band of varying thickness that joins the opposite corners at initially $\sim$ 45° from σ_1. Appearance of these dark corners initiates before peak stress, as inferred from sample G133 that did not reach its peak stress (Fig. 4.3a) but nevertheless presents one dark corner (Fig. 4.3c). The diagonal white shear-band is responsible for strain weakening after peak stress, as inferred from samples G137, G134 and G138 that have sheared and rotated at the macroscopic scale, and are also the only ones that present weakening. Sample G138 in particular exhibits the largest rotation, and its strain-stress curve also presents the strongest weakening after peak stress. SEM observations highlight that the white shear-band in dry samples presents a high density of microcracks and porosity (Fig. 4.4a,c,e,g) compared to the black corners that are non porous and crack free (except from unloading cracks perpendicular to σ_1, Fig. 4.4b,d,f,h).

In contrast, wet samples (Fig. 4.3b,d) are homogeneously deformed and present typical cylindrical barrelled shapes, with material flowing at the macroscopic scale around the alumina piston on top of the sample. Samples appear white to gray. In the samples deformed 1.5 GPa, zoisite is sometimes visible even at large scale as white dots or needles within a darker matrix (e.g. sample G109 in Fig. 4.3d). Reaction products concentration is slightly higher within the pressure shadow of top deformation piston, i.e. the zone of higher stress heterogeneities at piston-sample interface (Cionoiu et al., 2019, 2022; Gasc et al., 2022, their figure 19). Regions of localized deformation at 60° to 45° from σ_1 are recognizable in most of the samples (G114, G135, G111, G112 in Fig. 4.3b-d and Fig. 4.5a-b-e).

The zoisite forming reaction after plagioclase breakdown, which is expected at 1.5 GPa from thermodynamic modelling (Fig. 4.1), effectively took place during our experiments, as inferred from SEM images (Fig. 4.4f,h Fig. 4.5; Fig. 4.6c,d). In dry samples, no reaction products have been observed in samples deformed at 10^{-5} s^{-1} that only remained $\sim$ 4 h at $P-T$ conditions, but up to 2% of zoisite have been estimated from black and white thresholding on BSE images in the sample deformed at 10^{-6} s^{-1} that remained $\sim$ 30 h at $P-T$ conditions (Table 4.2). In wet samples deformed at 1.5 GPa, around 6-8% of zoisite have been estimated in long (slow) as well as in short (fast) experiments. The zoisite forming reaction, which is based on Ca mobility at plagioclase grain boundaries, leads to Na enrichment of plagioclase rims compared to its cores (Fig. 4.5d,f). X_{An} from 0.32 to locally 0.22 have been measured by Electron Probe Microanalysis (EMPA) in plagioclase rims of wet samples (Fig. 4.5d). Muscovite has also been identified in reacted samples (Fig. 4.5d,f). In the wet sample deformed at 800°C-1.5 GPa, a thin film of melt has been observed at some grain boundaries, highlighted by the presence of μm-sized vesicles (inset of Fig. 4.6d).

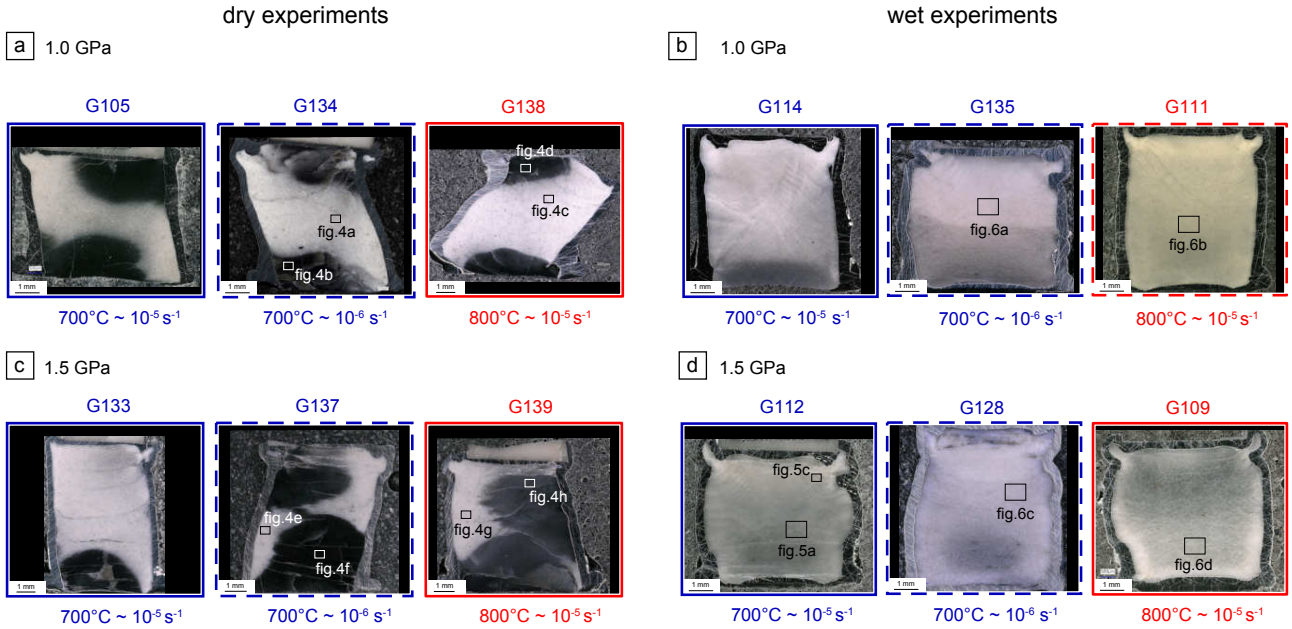


Fig. 4.3 – Microphotographs of the deformed samples. (a) 1.0 GPa - dry samples, **(b)** 1.0 GPa - wet samples, **(c)** 1.5 GPa - dry samples and **(d)** 1.5 GPa - wet samples.

In the BSE images, deformation inside the samples is highlighted by the few percentage of clinopyroxene, garnet, amphibole and scapolite grains initially present in the powder, as well as by the neoformed zoisite grains in the reacted samples (Fig. 4.4 - 4.6). This is particularly well visible in sample G112 deformed at 1.5 GPa - 700°C - $10^{-5}s^{-1}$ where zoisite grains of $\sim$ 50 μm in size are elongated and aligned at 45° from σ_1 at the sample top corners, flattening to 0° from σ_1 lower in the sample (Fig. 4.5b,c). At the top of the sample, zoisite grains of sigmoidal shape also appear offset by synthetic shear bands at 60° from σ_1 (low angle from the horizontal, Fig. 4.5b,e,f). Grains of mica, also formed during plagioclase breakdown, are deformed similarly (Fig. 4.5f). Shear bands are also highlighted in EDS maps by a higher proportion of sodic plagioclase (Fig. 4.5f). In the rest of the specimen, far from the stress heterogeneities, reaction extent is lower and zoisite grains appear isotropically distributed (e.g. Fig. 4.6c). In the sample deformed at the same conditions but at a strain rate of 10^{-6} s^{-1}, zoisite grains are bigger (up to 100 μm). Wet samples also exhibit some porosity at grain boundaries (Fig. 4.6) as well as microporosity inside the grains (red arrows Fig. 4.5d).

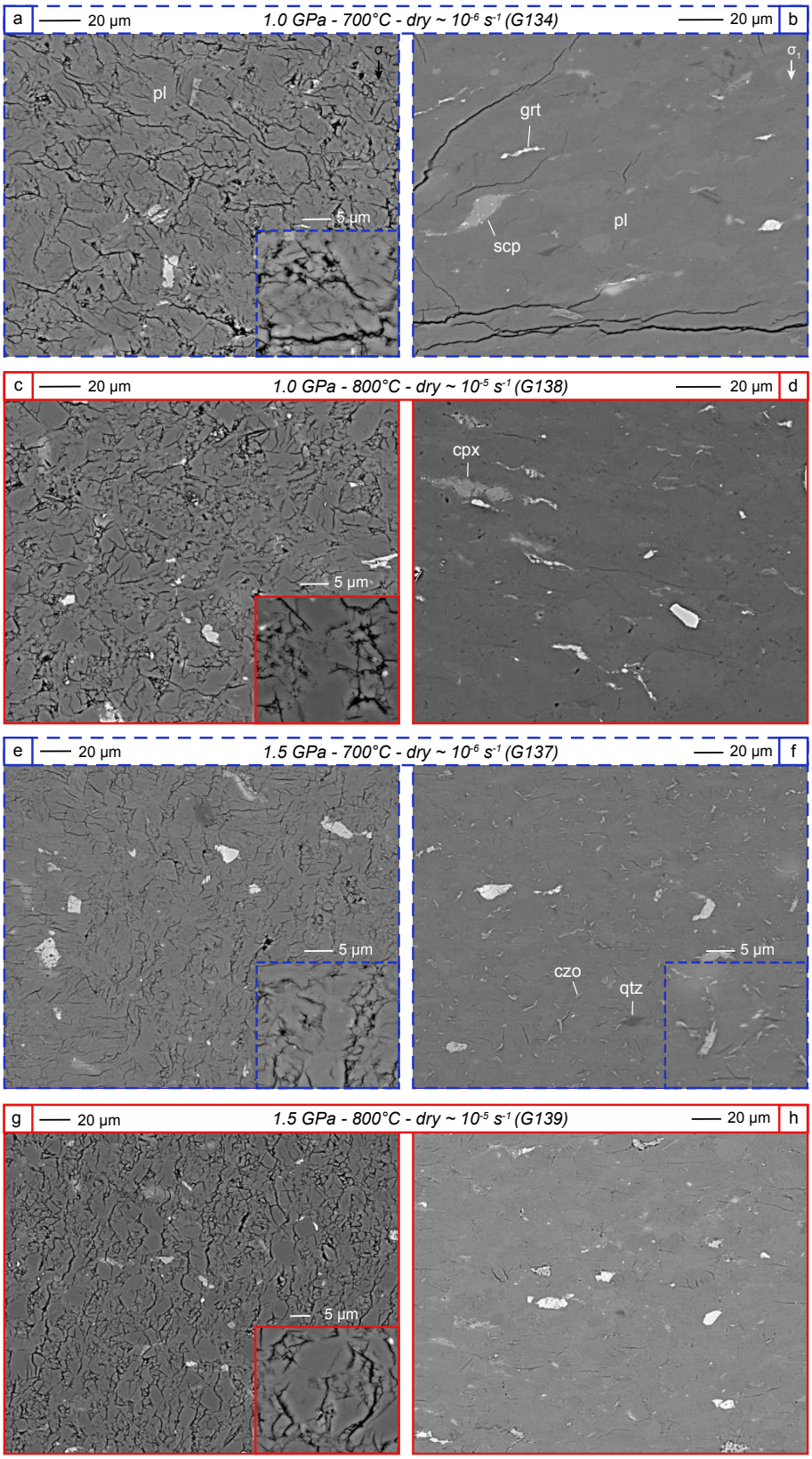


Fig. 4.4 – BSE images showing cataclastic microstructures of dry samples. For each sample, white zone (left : a-c-e-g) and black zone (right : b-d-f-h) are shown with their location indicated in Fig. 4.3. Orientation of maximal principal stress as indicated in (b) is valid for all the images.

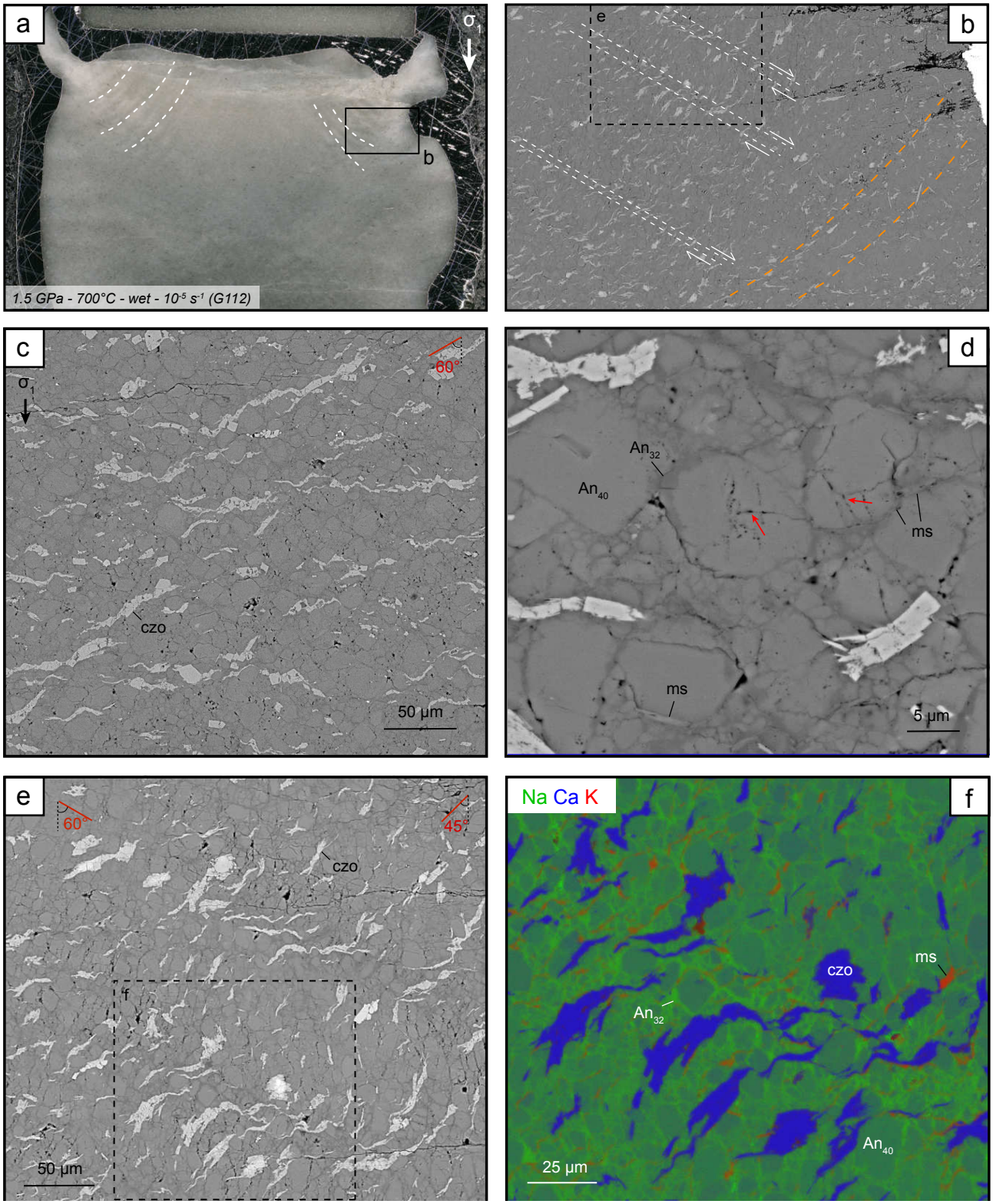


Fig. 4.5 – Reaction products in sample G112 (1.5 GPa - 700°C - 0.2 wt% H_2O ~ 10^{-5} s^{-1}). (a) Microphotograph of the top of sample, where iso-strain lines are highlighted by clinozoisite micro shear zones (white dotted lines). **(b - e)** BSE images located in Fig. 4.3. Red arrows indicate micropores along cracks or subgrain boundaries inside plagioclase grains ; **(f)** Combination of Na-Ca-K element maps. Orientation of maximal principal stress as indicated in (a) is valid for all the images.

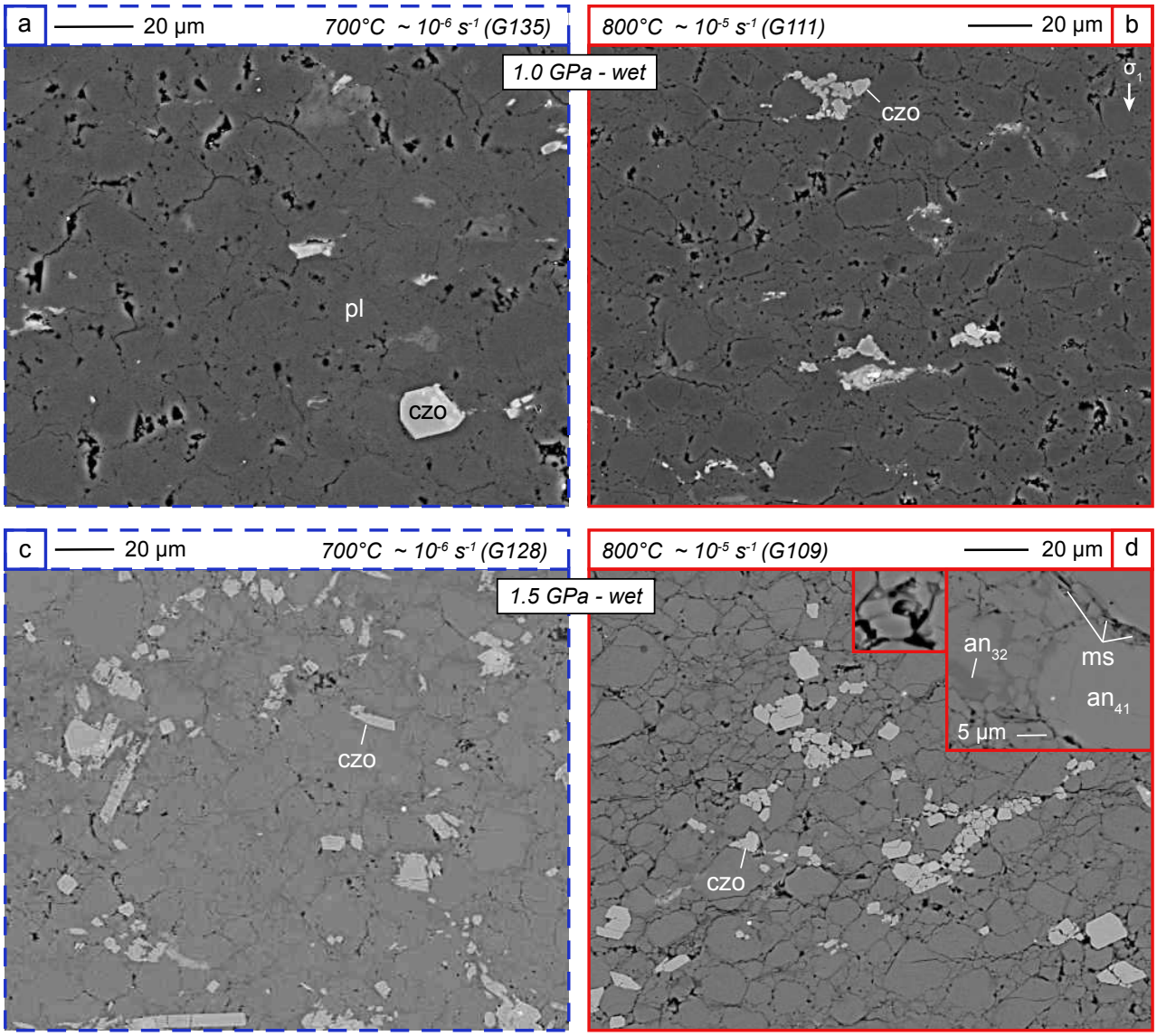


Fig. 4.6 – BSE images showing microstructures of wet samples. Approximate location of the images in the sample are indicated in Fig. 4.3. Orientation of maximal principal stress as indicated in **(b)** is valid for all the images. White scale in **(d)** is valid for the two insets.

4.1.5.3 Sample deformed after a long run-in period

One experiment was performed on a dry sample at 1.5 GPa - 700°C - 10^{-6} s^{-1}, i.e. at same conditions than experiment G137, but with a 14 h (instead of 4 h) long run-in period at $P-T$ conditions, i.e. 14 h before hit point. Data for this experiment are summarized in Table 1 and presented in Fig. 4.7. Upon loading, this sample presented an unusual stick-slip behavior, as inferred from the several stress drops displayed on the stress-strain curve (Fig. 4.7a). The loading portion of the curve is identical to that of the equivalent dry experiment with the short run-in until $\sim$ 3% strain, after which it began to flatten to reach a maximum of $\sim$ 560 MPa differential stress at 7 - 8% strain. A minor stress drop is visible on this portion of the curve at $\sim$ 6% strain. After 7% strain, the sample weakened, and re-hardened until

reaching again a maximum of 560 MPa at 16% strain. After that, a series of stick-slip affected the sample (see enlargement in Fig. 4.7a) until ∼ 17% strain where a larger stress drop of ∼ 300 MPa occurred. Further hardening was observed when deformation was stopped. During this experiment, 102 AEs were recorded and the cumulative RMS of AEs (Fig. 4.7b) built up more quickly for the same increments of strain in this long run-in case than in the equivalent sample with a short run-in period. The final value of 21 V is far higher than the 4 V recorded in sample G137. Cumulative RMS increased all along the deformation stage, with AEs recorded throughout the entire shortening of the sample. However, two main bursts of AEs occurred at about 3 - 5% and 15 - 20% strain, which correlates well with the occurrence of stick-slips on the stress-strain curve.

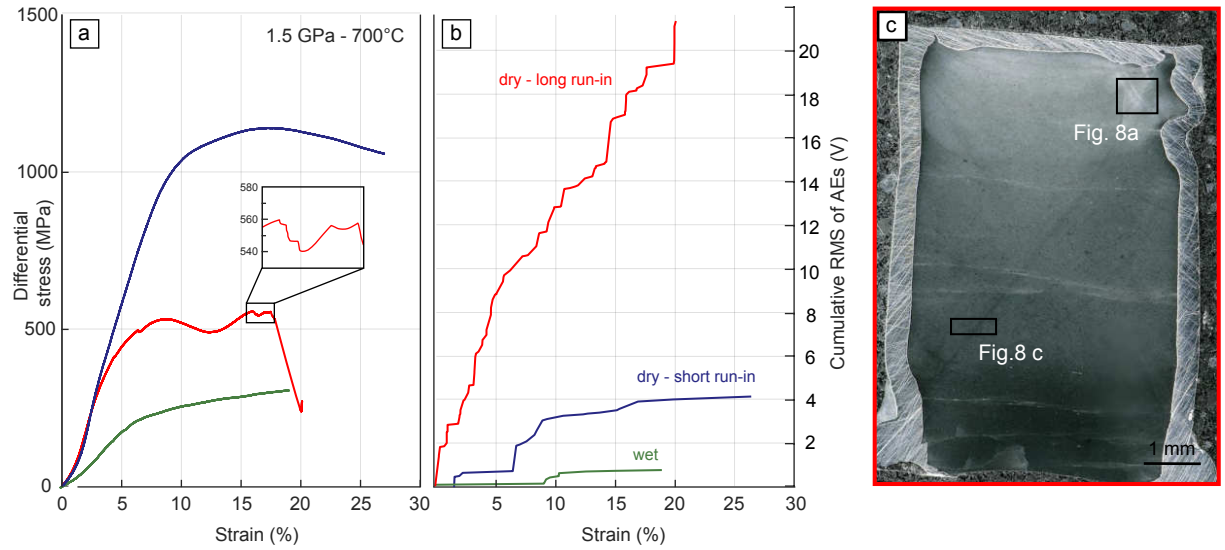


Fig. 4.7 – Brittle behavior of long run-in experiment G126. (a) Stress vs. strain curves for 1.5 GPa-700°C-10^{-6} s^{-1} experiments at wet conditions (G128 - green), dry conditions with a ∼ 4h run-in period (G137 - blue), and dry conditions with a ∼ 14h run-in period (G126 - red) ; **(b)** Cumulative RMS of AEs for the experiments presented in (a) ; **(c)** Microphotograph of sample G126 showing diffuse zones of localized deformation.

Microphotograph of sample G126 is represented in Fig. 4.7c. Compared to the other dry experiments, this sample is grayish and much more homogeneous in color, i.e., its aspect is that of the wet samples deformed at similar -and relatively low- stresses : it does not contain any dark stress halo that grew near the alumina pistons. Two major ∼ 100 μm-thick darker bands cross cut the whole sample at ∼ 30° from σ_1 associated with a slight offset of the platinum jacket, where these bands terminate. BSE images from top (Fig. 4.8a,b) of the principal dark band show that it corresponds to strain localization in the sample, as inferred from < 10 μm offsets affecting zoisite and garnet grains. Strain localization is much more difficult to assess in the lower part of the dark band (Fig. 4.8c) and is not visible inside plagioclase grains. EBSD phase map (Fig. 4.8d) from the lower part of the dark band shows that no clear offsets can be recognizable affecting plagioclase grains, but instead, a slightly localized zone, inferred from pyroxene-amphibole offsets seems to be highlighted by very small plagioclase grains (white arrows Fig. 4.8d).

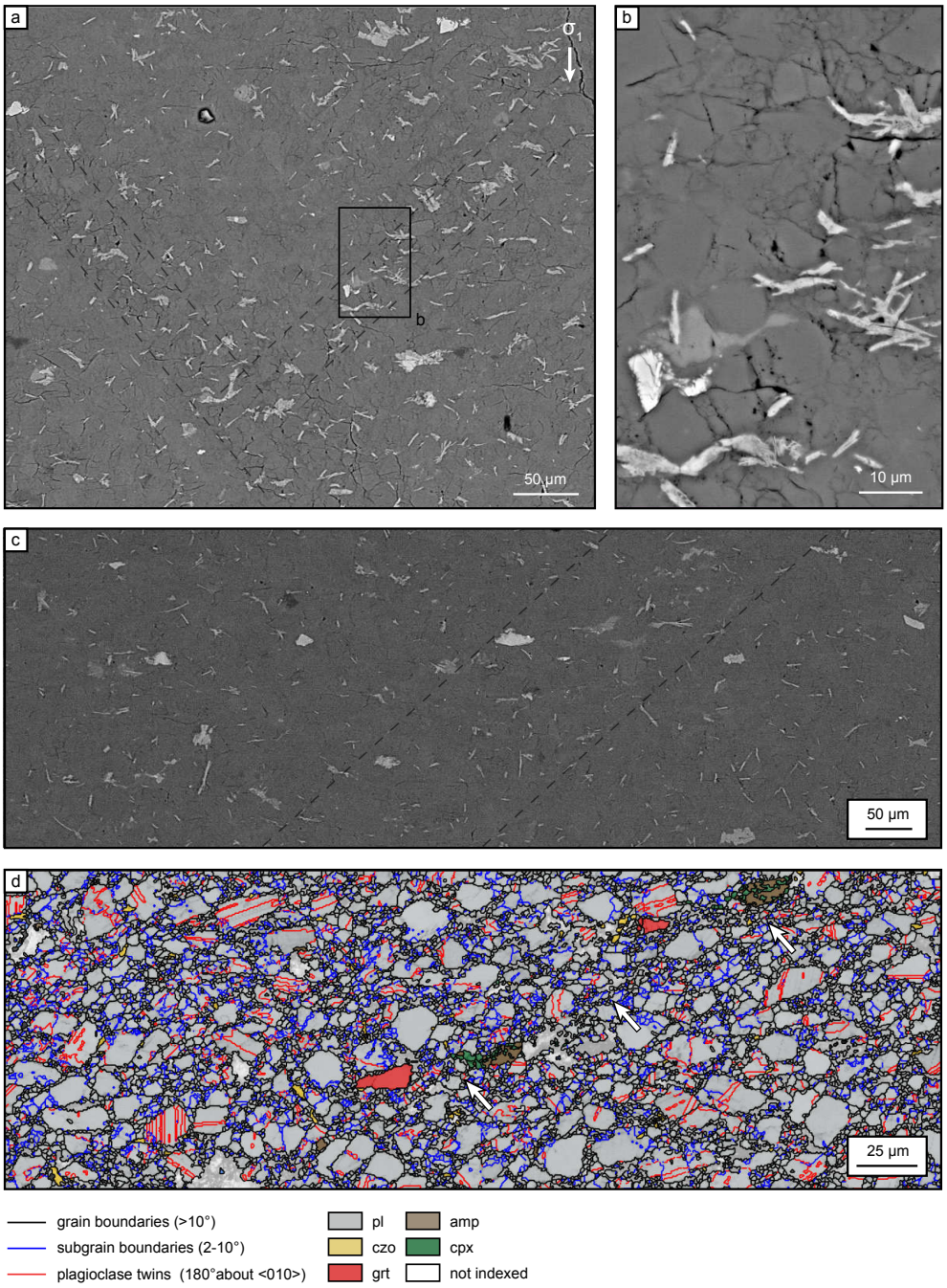


Fig. 4.8 – Microstructures of sample G126. (a - c) BSE images of deformation localization in one of the dark bands cross cutting the sample ; **(d)** Band contrast image overlapped by EBSD phase map. Images are located in Fig. 4.7c. White arrows point toward a localized zone, macroscopically observable in Fig. 4.7c.

4.1.5.4 FTIR analysis

FTIR measurements of water contents are represented in Fig. 4.9 and individual values for each sample are summarized in Table 4.2. Three spectra for dry (Fig. 4.9a) and wet

(Fig. 4.9b) experiments have been chosen from a 1.0 GPa sample and a 1.5 GPa sample. Three spectra from the dry hot-pressed experiment were additionally plotted for comparison. Spectra present a broad band between 3800 and 2600 cm^{-1}, which is attributed to the water-stretching absorption band in plagioclase. This band is significantly higher in water-added (i.e., wet) than in as-is (i.e., dry) samples. Atmospheric CO_2 and residual resin are recognizable by their small peaks at 2400 cm^{-1} and 2800 cm^{-1}, respectively. In samples deformed at 1.5 GPa, the OH-vibration of mica is visible at $\sim$ 3630 cm^{-1}, and OH-vibration of zoisite forms two distinct peaks at $\sim$ 3300 cm^{-1} and 3200 cm^{-1}. Water content calculation from the spectra using the simplified calibration of Paterson (see Methods) gives 0.088 $\pm$ 0.022 wt% H_2O for the dry samples, while samples where 1% H_2O have been added in the powder before deformation contain 0.166 $\pm$ 0.040 wt% H_2O, i.e. twice as much water than dry samples. The hot-pressed-only sample appears less hydrated than strained dry samples ($\sim$ 0.05 wt% H_2O), which would suggest that deformation enables water incorporation into the samples.

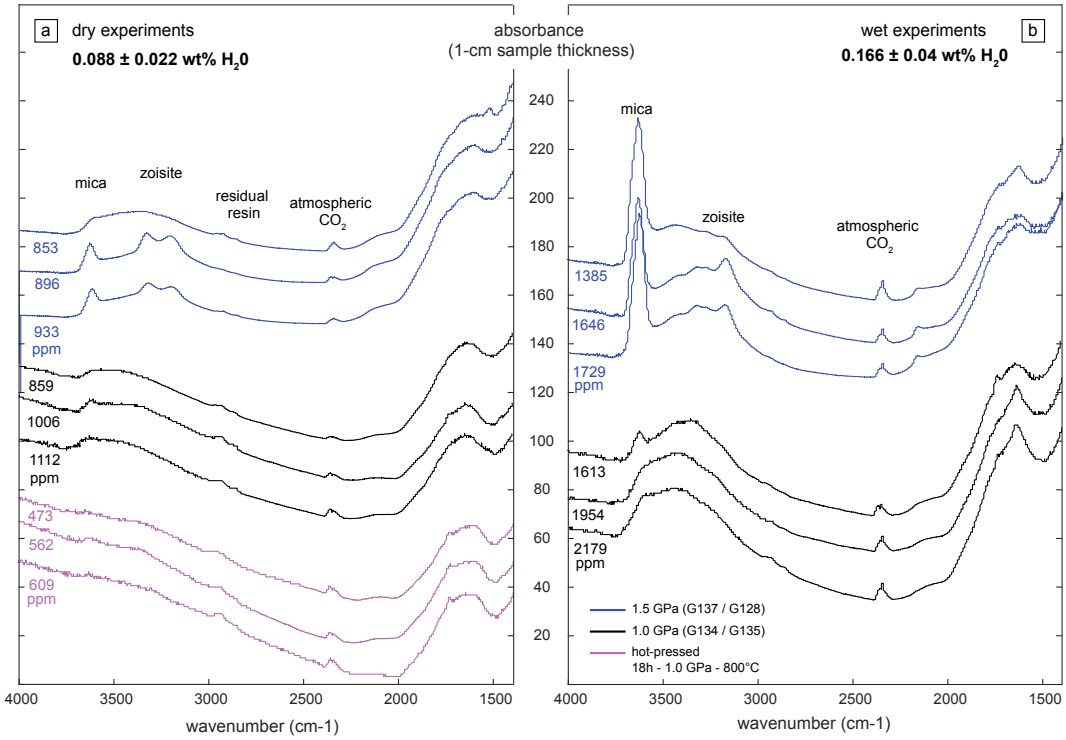


Fig. 4.9 – Raw IR-spectra of some samples. (a) as-is samples and **(b)** water-added samples, with corresponding water content calculation.

4.1.5.5 EBSD mapping

EBSD grain reconstructions maps, acquired at the centre of each specimen, are presented for dry sample G134 and wet sample G135 deformed at 1.0 GPa for comparison (Fig. 4.10a,c). For clarity purposes, only portions of the EBSD maps acquired for these samples are shown in these figures, while the whole set of data has been used for the construction of the statistical diagrams shown in Fig. 4.11. Additional EBSD grain reconstructions maps and pole figures for sample G137 deformed at 1.5 GPa - 700°C - 10^{-6} s^{-1} are represented in figure 4.12

for comparison with sample G126 deformed at same conditions but with a long run-in period.

Dry samples present a heterogeneous grain size distribution with some initial large (10-20 μm) grains, usually angular and isolated within a finer matrix. EBSD indexation was more difficult (white zones Fig. 4.10b,f and Fig. 4.12b) because of intense grain size reduction, in such a way that the smallest grains (< 1.12 μm) could not be detected, which has an impact on the measured grain size distribution. Distribution is lognormal in the dry samples with a mode of 1.5 μm. Grain size distribution does not strongly differ between the two types of sample because, in both cases, only few large grains survived deformation. However, curvy growth twins (Fig. 4.10a,b and Fig. 4.12a,b) are only observed in the more external parts of the grains. This is evidenced when comparing the distribution of twin boundary curvature (Fig. 4.11d), which shows additional peaks compared to the twin boundary curvature distribution from wet sample. Subgrain boundaries, defined by misorientation angles between 2 and 10°, represent $\sim$ 45% of the total plagioclase-plagioclase boundaries in sample deformed at 1.0 GPa (G134) and $\sim$ 60% in sample deformed at 1.5GPa (G137), and define small subgrains inside the initial 10-20 μm grains. Pole figures show a significant CPO, with a [001] axis girdle at 45° from σ_1, associated with a SE point maxima of the (100) planes and a J-index of 2.29 for sample G134 (Fig. 4.11a). In sample G137, pole figures even show a stronger CPO than sample G134, but with point maxima of the (011) planes in the σ_1 direction, with a J-index of 2.18 (Fig. 4.12c). This CPO is also much more pronounced than in sample G126 deformed at same conditions with a long run-in period. Grain orientation spread is more pronounced in the dry compared to the wet sample (Fig. 4.11c).

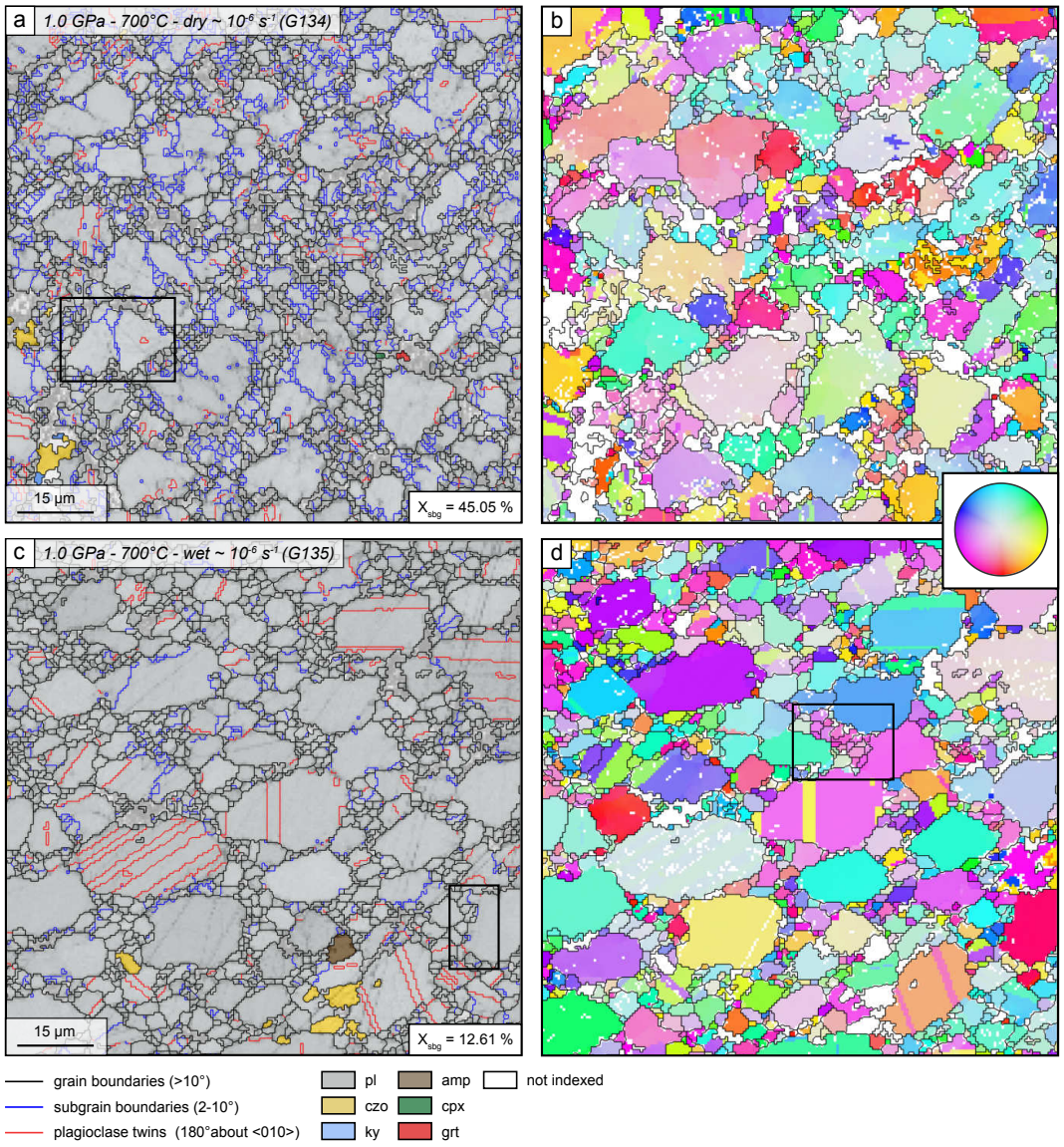


Fig. 4.10 – EBSD characterization of dry versus wet microstructures. (a, c) Band contrast images overlapped by EBSD phase maps of dry sample G134 (a) versus wet sample G135 (c) deformed at 1.0 GPa ; **(b, d)** Color maps of plagioclase inverse pole figure of sample G134 (b) and G135 (d). Insets correspond to particular zones discussed in the Result and Discussion sections.

The wet sample presents a core and mantle structure. Larger grains are of $\sim$ 10-20 μm in size, i.e. identical to that of the initial powder, are surrounded with small subgrains and/or newly recrystallized grains, $\sim$ 1 - 5 μm in size. Grain size distribution is also lognormal, with a mode of 1.6 μm. Reacted samples also exhibit this core and mantle structure, with grain boundaries highlighted in the BSE images by the contrast of plagioclase Na-rich rims (Fig. 4.5d). Growth twins, with straight boundaries running through plagioclase grains (red lines in Fig. 4.10c), are visible in the orientation map of Fig. 4.10d. Subgrain boundaries are also visible (in blue Fig. 4.10c) and represent close to 13% of the total plagioclase-plagioclase grain boundaries. Small grains are mostly significantly rotated relative to the larger grain they surround, but in some places they retained the orientation of the larger grain (e.g.

rectangle Fig. 4.10d), indicating that they recrystallized from this parent grain. Pole figures show a slight crystallographic preferred orientation (CPO) compared to dry samples, in the form of a girdle of the [001] axis in the plane perpendicular to σ_1, and point maxima of the (100) planes in the σ_1 direction, with a J-index of 1.28 (Fig. 4.11b).

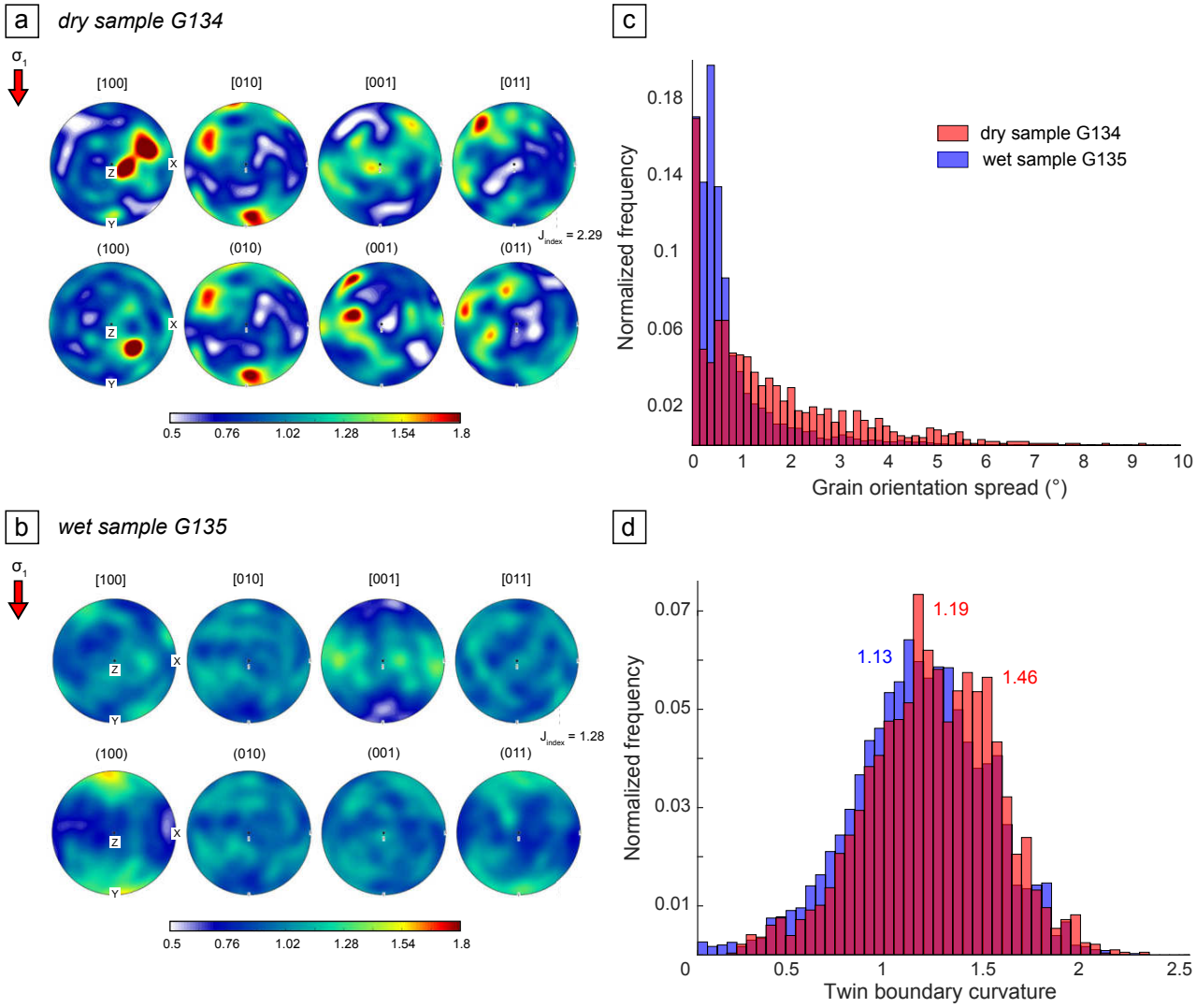


Fig. 4.11 – Grain characteristics extracted from EBSD data. (a - b) Crystallographic preferred orientations of plagioclase grains from dry sample G134 (a) and wet sample G135 (b) deformed at 1.0 GPa, represented in pole figures lower hemisphere and equal area projection ; **(c)** Plagioclase grain orientation spread (GOS) distribution for wet (blue) and dry (red) samples ; **(d)** Histogram of plagioclase twin boundaries curvature for wet (blue) and dry (red) samples, with corresponding peak values.

4.1.6 Discussion

The deformation experiments performed in this study on plagioclase aggregates show that water content has a major impact on the mechanical behavior of the samples. Indeed, water addition seems to induce a drastic change in the dominant deformation mechanism. Therefore,

critical estimate of the effective water content of the aggregates during experimental strain is key.

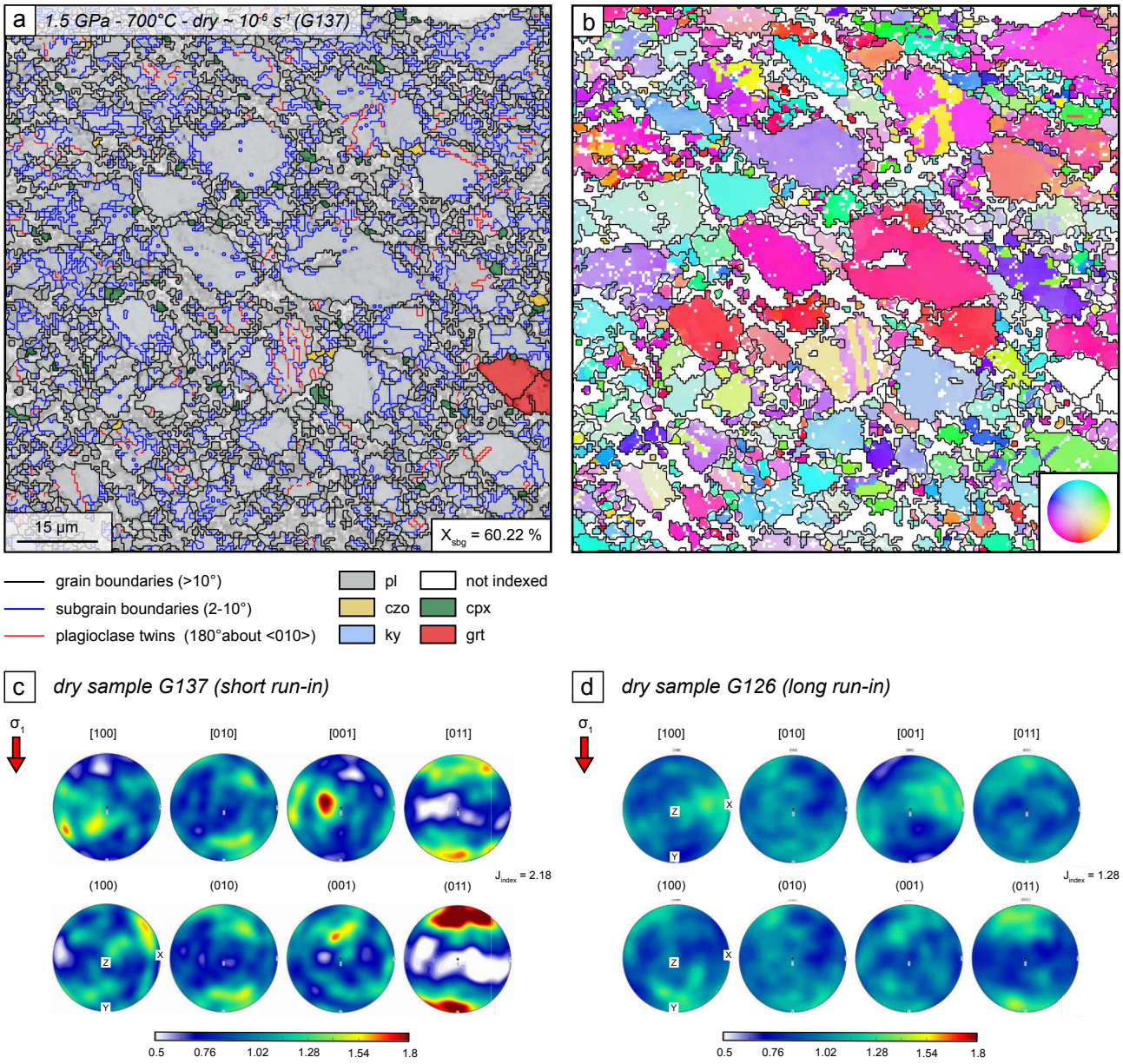


Fig. 4.12 – Comparison of EBSD data between dry samples deformed at 1.5 GPa - 700°C with a short run-in period (G137) and a long run-in period (G126). (a) Band contrast image overlapped by EBSD phase map of sample G137. **(b)** Color map of plagioclase inverse pole figure of sample G137. **(c - d)** Crystallographic preferred orientations of plagioclase grains from samples G1347(c) and G126 (d) represented in pole figures lower hemisphere and equal area projection.

4.1.6.1 Effective water content

The effective water content measured by FTIR in the wet samples (0.166 ± 0.040 wt%) is low compared to the 1% water added in sample preparation. This loss was also observed and commented by Fukuda et al. (2022) (their figure 13). They propose that water could be

trapped in fractures and pores of the samples, and therefore escape the aggregates during sample preparation after the experiment. Even if it could also be the case in our experiments, we argue that water stored in open spaces of the samples can only contribute in a minor extent to the difference between water addition and water content measured by FTIR. Reaction extent estimates ($\sim$ 8%) and measured composition of recrystallized plagioclase grains ($\sim An_{32}$) are best fitted with thermodynamic modelling using 0.2 wt% H_2O (Fig.4.1). This suggests that sample actually deformed and transformed at the water content yielded by FTIR analysis. We therefore propose that water, possibly under the form of hydrogen, escaped through the platinum jackets, and, since long-lasting experiments are not systematically drier than shorter ones, during the early stages of the experiments. This probably happened during pressurization and temperature increase, as sometimes described at high temperatures in piston cylinder experiments (Truckenbrodt and Johannes, 1999). The dry and wet experiments series then only differ by a 2 factor in water content, and nevertheless exhibit drastically different mechanical behaviors and associated microstructures.

4.1.6.2 Cataclastic flow dominant in dry samples

Stress - strain curves of the dry experiments show that steady-state flow is not achieved in our samples even after 15% strain, and that weakening takes place after 20% strain in all the samples deformed to such finite strain. The dry samples are all stronger than wet samples, with strength going as high as 1000 to 1500 MPa as in shear experiments performed on similar starting materials (Stünitz and Tullis, 2001) and exhibiting cataclasis. All the 1.0 GPa samples reached or even exceed their Goetze criterion, which is not the case for the 1.5 GPa samples. AEs recorded are more abundant in dry than in wet experiments, and usually more energetic, never exceeding 12 V in total, but they are scarce compared to the several hundreds AEs already recorded in brittle experiments at laboratory conditions (Gasc et al., 2022). Samples are macroscopically ductile, but present micro-crushed and microporous zones cross-cutting the samples from corner to corner where deformation localization initiates. Similar microstructural heterogeneities, visible at macroscopic scale, in antigorite samples (Burdette and Hirth, 2022) were attributed to semi-brittle flow. The absence of AEs suggests that the microcracks in antigorite were closed at the time of deformation and only opened during depressurization, which seems to be also the case for plagioclase in our experiments.

Semi-brittle microstructures are also visible in EBSD maps (Fig.4.10a,b and Fig. 4.12a,b), where mostly angular grains are embedded in a finer matrix. Grains are crossed by numerous subgrain boundaries (between 2 and 10°, Fig.4.10a and Fig. 4.12a). Similar microstructures have been assigned to cataclasis in quartzite, where extreme stress concentrations at grain contacts induced the formation of subgrains overprinting previously formed dauphiné twins (Lloyd, 2000). The same process in plagioclase would explain the growth twin boundaries density decrease in the dry samples, that only remain as small and tortuous boundaries concentrated at grain edges (Fig.4.10a). Some of the subgrain boundaries in our samples rather look like healed fractures (inset Fig.4.10a), especially when they cross-cut the whole grains (Passchier and Trouw, 2005). Extreme comminution is also inferred in our samples from the large amount of not indexed EBSD patterns in the dry samples compared to the

wet samples (12-25% vs 6-8%, respectively), which we attribute to adjacent grains smaller than SEM resolution (< 0.5 μm-radius). The significant CPO's are also in agreement with a cataclastic process, especially when they take the form of a point maxima of the (011) planes in the σ_1 direction (sample G137, Fig. 4.12c). Indeed, the (011) plane is oriented at 45° from (010) and (001) clivage planes of plagioclase. Point maxima of this plane therefore reveals a huge number of grains with their (010) or (001) planes oriented at 45° from σ_1, i.e. well oriented for sliding on these favourable clivage planes, that could result from fracturing of well oriented grains on their clivage planes into smaller fragments similarly oriented.

Peak stresses obtained for dry samples present little dependence to strain rate. Nearly the same value is obtained at 1.0 GPa and 700°C for the two experiments performed at $\sim 10^{-5}$ s^{-1} and 10^{-6} s^{-1}, thus yielding a stress exponent of $n = 45$ in the log-log strain rate vs. stress plot (Fig. 4.13). The values obtained in similar conditions at 1.5 GPa also yield a high stress exponent of $n = 7.7$. Consistently with these high n values, relaxation data from the dry samples also present high n exponent values that decrease with stress and strain rate. At 1.5 GPa, the two experiments, including the relaxation data, lie on the same trend and a slope decrease from the initial $n = 7.7$ down to $n \sim 3$ is observed. However, at 1.0 GPa the two relaxation curves present different behaviors.

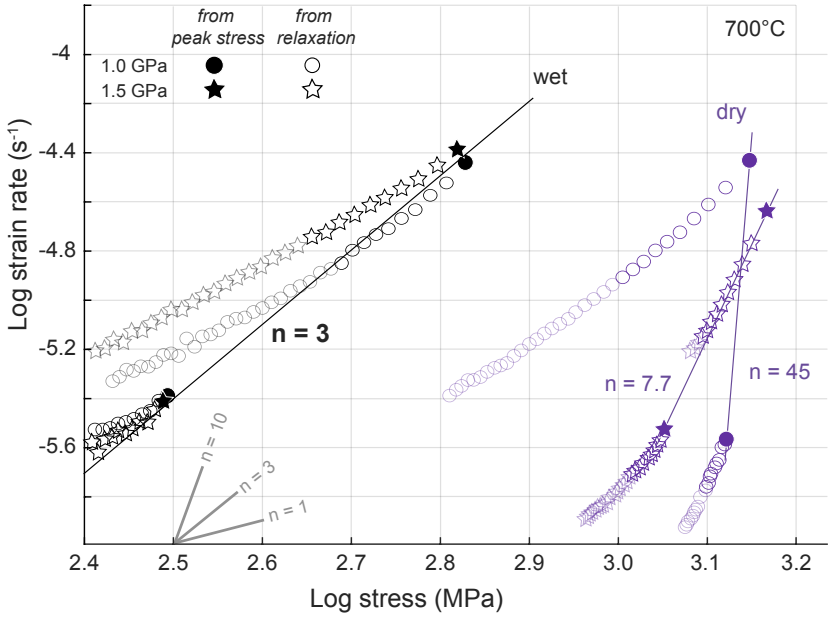


Fig. 4.13 – Stress exponents n extracted from the experiments. Log-log plot of strain rate vs. stress of the 700°C wet (black) and dry (purple) experiments. Filled symbols are peak stress values, empty symbols are relaxation data. Data of the 10 first minutes of the relaxation period are in bold (see text for further explanations). Slopes of $n = 1$, $n = 3$, and $n = 10$ are represented in gray. Black straight line represents a slope of $n = 3$ overlapped on 1.0 GPa wet data. Purple straight lines and associated slopes correspond to the fit of dry peak strength values.

Relaxation data of the high strain rate experiment show a smooth slope almost consistent with those of the wet samples ($n < 3$). Relaxation data from the low strain rate experiment, on the other hand, indicate a very high stress exponent that remains high even at the lowest

strain rates investigated. High values of stress exponent $n = 7.7$ and $n = 45$ for 1.0 and 1.5 GPa, respectively, obtained by fitting stress-strain rate data in log-log diagrams point to frictional behavior and exclude dislocation creep as dominant deformation mechanism (Hilairet et al., 2007).

4.1.6.3 Dislocation creep of the wet samples

Results show that wet experiments are characterized by steady-state flow, with a dependence of the flow stress on temperature and strain rate. Very few acoustic emissions were recorded in these experiments and they were of low energy. A linear fit in log-log plot of strain rate vs. stress data obtained at 1.0 and 1.5 GPa at 700°C for the wet experiments between 10^{-5} s^{-1} and 10^{-6} s^{-1} yields a stress exponent of $n = 3$, characteristic of dislocation creep. Data from the relaxation stage (where stress and strain rate decrease jointly) where plotted on the same diagram. Data of the first ten minutes of relaxation (non-shaded symbols Fig. 4.13), lie on slopes with $n \sim 3$. The slope for the rest of the relaxation stage then consistently decreases progressively with decreasing stress and strain rate. We explain this decrease by the evolution of the stress strain-rate balance at the actual grain size. Indeed, initial sample grain size has been drastically reduced during the deformation stage of the experiment at imposed strain rate. Flow strengths did not fully equilibrate with these new grain size and microtextures, as it is usually the case for such axial experiments in which only low to medium strains can be reached. Only during the relaxation stage, when stress and strain rates became sufficiently low, grain size sensitive deformation mechanisms such as grain boundary sliding and diffusion creep are activated in addition to dislocation creep, due to the large quantity of newly formed small grains.

Sample microstructures show a core-and-mantle organization of the plagioclase grains, in agreement with the microstructures generated by regime 1 dislocation creep, formerly described in quartz aggregates (Hirth and Tullis, 1992), and already observed in plagioclase feldspars (Tullis, 2002 for a review on plagioclase deformation mechanisms). Dislocation climb in this regime is inoperative, and recovery is dominantly accommodated by grain boundary bulging recrystallization. The presence/absence of undulose extinction and the estimation of dislocation density, that can be inferred from optical and TEM observations respectively, would be necessary to precisely confirm the regime of dislocation creep active in our samples. However, EBSD data in the form of phase and orientation maps with represented grain, subgrain, and twin boundary reconstruction (Fig.4.10c,d), show slightly elongated initial grains that present concave irregular grain boundaries (inset Fig.4.10c) and are surrounded by a thin matrix of smaller grains. These elements advocate for bulging recrystallization of regime 1 dislocation creep, but the fact that core grains are slightly elongated, and that boundaries between core and mantle grains are indexed as grain boundaries instead of subgrain boundaries indicate that subgrain rotation (regime 2 of Hirth and Tullis, 1992) is also an active recovery mechanism. Finally, the presence of micropores inside plagioclase grains (Fig. 4.5d) that resembles the microporosity described in quartz affected by dislocation dynamics at rotating subgrain boundaries (Précigout et al., 2022) also advocate for dislocation creep. To summarize, deformation in our wet samples seems to be accommodated by bulging recrystallization and subgrain rotation in a minor extent, typical of a transition from regime 1 to

regime 2 dislocation creep.

Complete determination of the creep flow law has been achieved via least square regression performed in the reciprocal temperature-log(σ) space for the data obtained at 700°C and 800°C and a strain rate of 10^{-5} s^{-1}, (both at 1.0 and 1.5 GPa). Activation energy Q = 168 kJ.mol^{-1} and preexponential factor $A = 10^{-3.9}$ MPa^{-3} s^{-1} have thus been determined. The rheology of our wet plagioclase samples can therefore be expressed as : $\dot{\varepsilon} = 10^{-3.9}\ \sigma^3\ \exp(\frac{-168\ kJ.mol^{-1}}{RT})$, with $\dot{\varepsilon}$ in s^{-1}, σ the flow stress in MPa, $n = 3$, and $A = 10^{-3.9}$ MPa^{-n}.s^{-1}.

Comparison of this flow law with previous flow laws for feldspars (Fig.4.14a) and felsic granulites (Fig.4.14b) for dislocation creep at varying hydration conditions indicates that our material would be one of the weaker at natural conditions (10^{-13} s^{-1}). However, data from the literature have usually been obtained for very dry feldspars, with water content from 0.002 to 0.07 wt%, which are consequently highly stronger than our wet plagioclase. Flow laws for An_{60} and An_{100} aggregates with 0.3 and 0.2 wt% H_2O respectively are very weak ($\sim$ 3 times stronger than our material at 750°C) and the exact water estimation as well as the method for their calculation are not known. As water content has a very important impact on strength, it is possible that these flow laws correspond to an effective water concentration lower than the one indicated in Rybacki and Dresen (2004), maybe <0.2 wt%, which could explain their higher strengths. Our aggregates are also weak compared to felsic granulites, which could be explained by the presence of stronger minerals (usually pyroxenes) in these rocks. However, it is to be noted that the Q value we obtained is closer to the range of Q values for granulites than for pure feldspar. Granulite flow laws have been determined in a range of temperature and pressures similar to the one studied here (bold part of the curves Fig.4.14) in opposition to feldspar flow laws that have usually been determined at low pressures (< 600 MPa) and high temperatures (> 900°C). The slope of the flow laws in the diagram of Fig.4.14 is dependent on the activation energy Q, which can be decomposed in $Q = Ea + P \times V$ that integrates a pressure (P) dependence through an activation volume (V) usually not estimated. It is therefore possible that this pressure dependence becomes non negligible at pressures > 1.0 GPa, and that the similarity of the Q parameter we obtained with the one of granulites flow laws reflects the similar pressures at which the experiments have been performed.

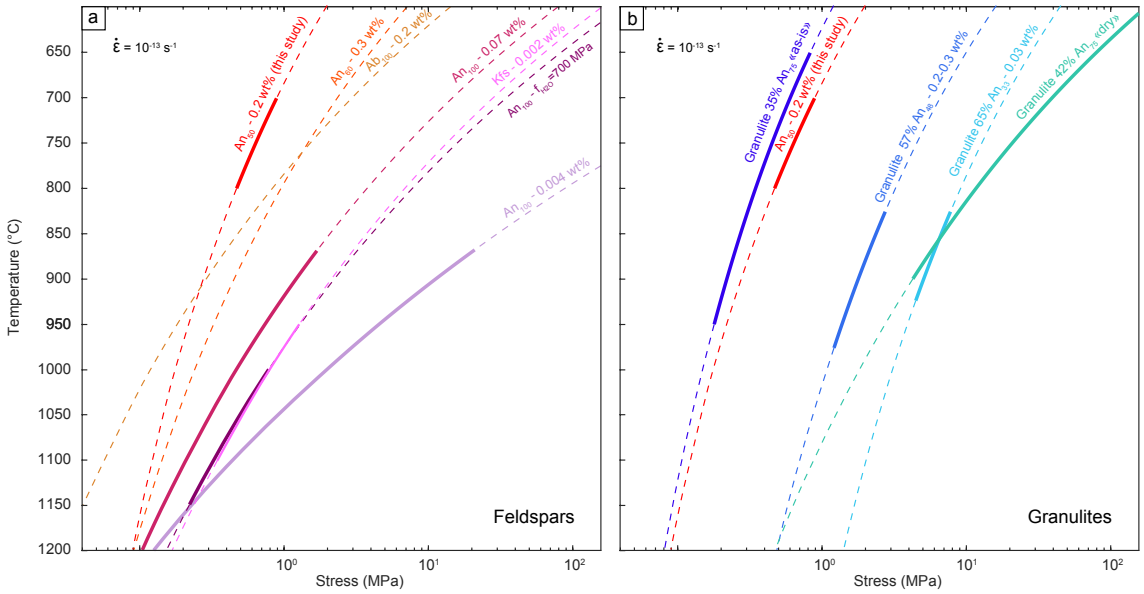


Fig. 4.14 – Flow strength comparison of wet plagioclase of this study with other data on feldspars (a) and granulites (b) in the dislocation creep regime at lower crustal temperatures. Flow laws have been extrapolated to a natural strain rate of 10^{-13} s^{-1}. Bold portions of the curves indicate the temperature range where flow laws have been determined, when known. Flow laws for feldspars, from left to right : Ab_{100} with 0.2 wt% H_2O (Offerhaus et al., 2001), An_{60} with 0.3 wt% H_2O (Dimanov et al., (unpublished) in Rybacki and Dresen, 2004), An_{100} with 0.07 wt% H_2O (Rybacki and Dresen, 2000), K-feldspar with 0.002 wt% H_2O (Chen et al., 2021), An_{100} with a water fugacity H_2O of 700 MPa (Rybacki et al., 2006), An_{100} with 0.004 wt% H_2O (Rybacki and Dresen, 2000). Flow laws for granulites, from left to right : granulite with 35% pl - 30% amp - 35% opx (Ross and Wilks, 1995), granulite with 57% pl - 24% cpx - 14% opx and 0.2-0.3 wt% H_2O (Wang et al., 2012), granulite with 65% pl - 15% qtz - 9% cpx - 6% opx - 5% amp and 0.03 wt% H_2O (Wen et al., 2021), dry granulite with 42% pl - 58% amp (Wilks and Carter, 1990).

4.1.6.4 Effect of the reaction : from weakening to embrittlement

Intermediate plagioclase at 1.5 GPa actually breakdown into an assemblage of zoisite, kyanite, quartz, mica, and a more albitic plagioclase. The longer experiment presents higher reaction extent than the shorter experiment, which only contains 2% of reaction products, but reaction seems to be very slow. Thermodynamic equilibrium has not been reached in dry samples, as 5% of zoisite were expected at this water content (Fig. 4.1b,c).

In wet samples deformed at 1.5 GPa, the 6-8% of zoisite estimated are not far from the 10% expected at thermodynamic equilibrium at 0.2 wt% H_2O. Reaction seems therefore to be close to completion, which is also supported by the fact that 30 h experiments do not present much more reaction products than 4 h experiments, as expected close to the end of a reaction. Recrystallized plagioclase compositions of $\sim An_{32}$ in wet experiments are in agreement with thermodynamically predicted plagioclase composition at a water content of 0.2 to 0.4 wt% (Fig. 4.1b). Muscovite crystals that have been observed in the wet samples are only expected to nucleate at 700°C and water contents higher than 0.6 wt% (Fig. 4.1b). They argue in favor of local water concentrations (Stünitz and Tullis, 2001) up to 0.6-0.7 wt%. The thin film of melt observed at some grain boundaries in the wet sample deformed

at 800°C-1.5 GPa, can also be explained by a local water content above 0.6 wt%.

We show that in the majority of the wet samples, deformation localized on the reaction products in shear bands synthetic with the global shortening. Theses observations reveal that nucleation of the reaction products initiates in the early stages of the deformation, and that growth was fast for the zoisite grains in order to generate 50 μm-sized minerals further offset by shear bands in less than 4 h. However, in opposition to shear experiment results (Stünitz and Tullis, 2001), reaction has no weakening effect in our wet experiments. Wetted grain boundaries in our samples, and their probable saturation in water that aids plagioclase recrystallization into μm-sized grains, seems to overcome the possible effects of the reaction, and generates weak assemblages that are not subjected to further weakening due to ongoing reaction. Therefore, stress-strain data that are characteristic of a transition from dry to wet dislocation creep (hydrolytic weakening Fig. 4.15a) only reflect the bulk behavior of the samples, and local deformation localization on reaction products is not visible in the mechanical data.

In opposition, reaction kinetics mechanical impact may be significant in the dry experiments. Indeed, while dry samples deformed at 1.0 GPa (in the plagioclase stability field) are purely cataclastic, with limited effect of strain rate (Fig. 4.15b), dry sample deformed at 1.5 GPa show different strengths depending on strain rate and on reaction extent (Fig. 4.15c). Experiments performed at lower strain rates are weaker than fast experiments, and the sample that stayed 14 h at $P-T$ conditions outside the plagioclase stability field before deformation even presented embrittlement at low differential stress.

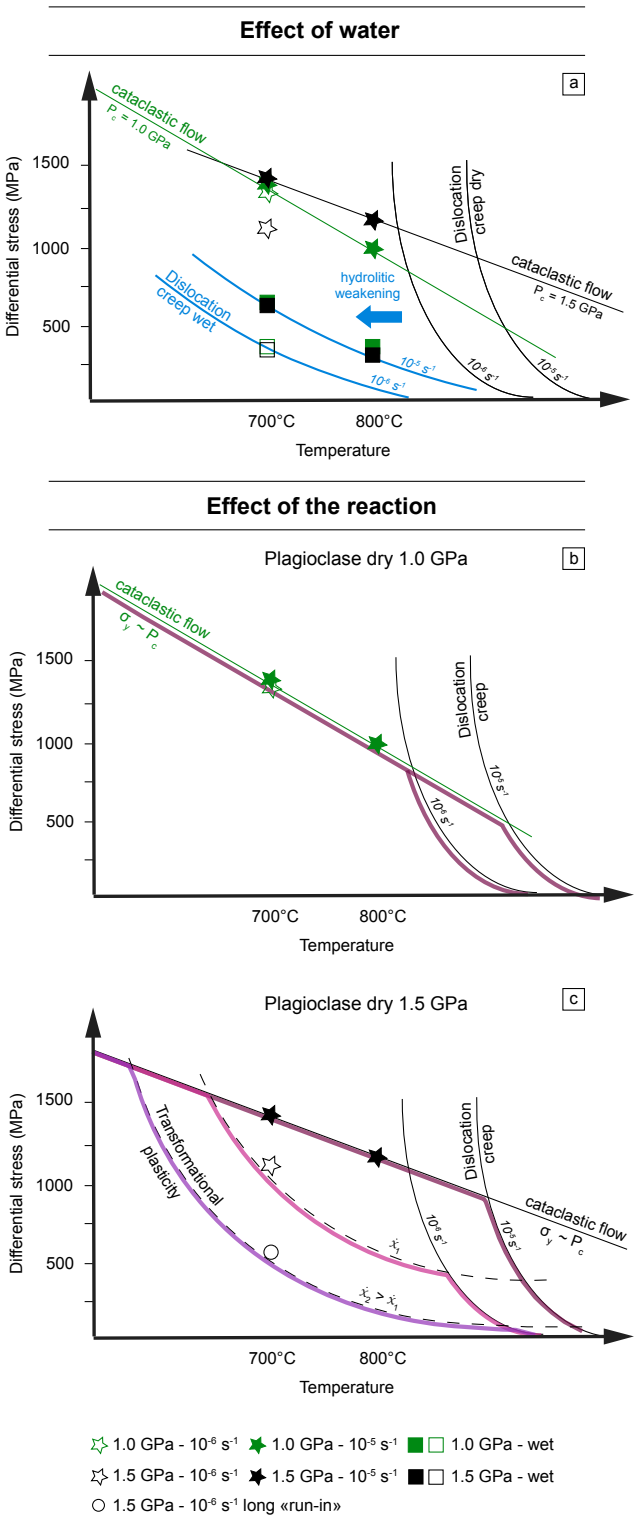


Fig. 4.15 – Influence of water (a) and reaction (b, c) on plagioclase mechanical behaviour. Purple lines on (b) and (c) represent the strength of dry samples in which reaction is absent (b) or very limited (c) as a function of temperature. Pink and violet lines on (c) represent the strength of dry samples in which reaction took place, at different reaction rates, as a function of temperature.

TEM observations would be necessary to definitely infer from the mechanisms responsible for brittle failure at these conditions, but we propose that such instabilities have been triggered by the activation of grain size sensitive mechanisms following the recrystallization of nanoscale grains at grain boundaries (plagioclase or reaction products) during run-in at high pressure conditions, as it has been previously described in granites and carbonate faults (Verberne et al., 2014; De Paola et al., 2015; Pec et al., 2016).Even if reaction extents are low in dry samples (from 0 to $\sim$ 3% in volume, Table 4.2) it has been shown in previous studies that small amount of weak reaction products can have strong weakening effects, and could eventually lead to embrittlement, if the neoformed phases are very weak, of if their nucleation rate is high to form an interconnected network of very small grains at former grain boundaries (Escartin et al., 2001; Ferrand et al., 2017; Incel, 2017; Shi et al., 2018; Incel et al., 2019; Mansard et al., 2020). Moreover, transformational plasticity formalism (Poirier, 1982) imply that not finite reaction extent but reaction rate, expected to be the highest in early reaction stages for low Avrami ratio kinetics, is actually controlling the mechanical impact of metamorphic reactions. We therefore propose a composite rheology for dry plagioclase governed by (i) cataclastic flow at low temperatures (700 - 800°C) and dislocation creep at higher temperatures (> 800°C) when plagioclase is stable (Fig. 4.15b), and (ii) when plagioclase is outside its stability field, cataclastic flow at very low temperatures (< 700°C) when reaction kinetics are extremely slow, transient frictional behavior at intermediate temperature (700-800°C) which is characterized by lower strengths and mechanical instabilities induced by reaction, and finally dislocation creep at higher temperatures (Fig. 4.15c).

4.1.7 Conclusions

We show that water has a drastic effect on the mechanical behavior of plagioclase aggregates at laboratory conditions. Increasing water content by a factor two from 0.1 to 0.2 wt% induces a switch from cataclastic flow to dislocation creep at pressures of 1.0 - 1.5 GPa and temperatures of 700-800°C. Wet experiments at these conditions are weak compared to pre-existing flow laws for feldspars and their stress-strain rate relationship can be described by the equation : $\dot{\varepsilon} = 10^{-3.9}\ \sigma^3\ \exp(\frac{-168\ kJ.mol^{-1}}{RT})$. Dry samples in comparison are very strong, with peak stresses of 1000-1500 MPa. We add some new experimental constraints on the transition from cataclastic flow to dislocation creep at precisely estimated water contents, which shows a dependence on pressure as well as temperature. Plagioclase breakdown reaction at 1.5 GPa reached completion in our wet samples, and helped localizing the deformation in some areas of the sample, but has no influence on the bulk rheology of the assemblages. Brittle localization has been recorded in a dry sample that remains several hours hydrostatically at $P-T$ conditions before deformation, probably due to runaway sliding on newly recrystallized nanoscale grains. Small amount of water addition can trigger catastrophic rheological changes and huge strength reduction in plagioclastic rocks. This is expected to generate high stress heterogeneities in an anorthositic continental lower crust subjected to hydration at high pressure conditions.

4.2 Résultats préliminaires d'expériences à haute pression ($\geq$ 2 GPa) et discussion étendue

Faisant suite aux observations dont nous venons de discuter, qui révèlent l'effet affaiblissant d'une réaction tout juste initiée, pouvant même entrainer la propagation d'instabilités cassantes, cette section présente les résultats de quatre expériences préliminaires réalisées à plus haute pression ($\geq$ 2 GPa), i.e. réalisées plus loin des droites de réactions de déstabilisation du plagioclase que les expériences à 1.5 GPa présentées précédemment. Cet écart plus grand à la réaction est censé leur conférer des cinétiques de déstabilisation plus rapides (cf eq. (5.3) du chapitre suivant) et devrait donc permettre de discuter plus amplement de l'effet du rapport cinétique/vitesse de déformation sur les comportements mécaniques observés. Etant donné les problèmes de répartition des contraintes sur la plaque de base à haute pression de confinement qui ont été présentés au chapitre 2, seules quatre expériences ont pu être réalisées au-dessus de 2.0 GPa au cours de cette thèse. Cependant leurs résultats sont présentés ici car ils offrent des perspectives intéressantes pour la compréhension des interactions entre réaction et déformation du plagioclase en champ métastable. Ces résultats peuvent également être plus facilement comparés aux résultats de récentes études de déformation de plagioclase réalisées à haute pression en D-DIA ($\geq$ 2.5 GPa) qui ont aussi montré un effet de la réaction sur le comportement mécanique des échantillons (Shi et al., 2018; Incel et al., 2019, 2020).

Comme l'effet de la réaction n'a été précédemment observé que dans les expériences sans eau ajoutée, nous avons choisi de réaliser ces expériences de haute pression sans ajouter d'eau non plus à la poudre initiale. Compte tenu de la résistance importante des échantillons secs à 1.5 GPa de pression de confinement et 700°C, nous avons choisi de réaliser ces expériences préliminaires à 800°C, afin que les échantillons ne soient pas trop résistants et que les forces appliquées restent dans les limites de la capacité de l'appareil de déformation utilisé. Les conditions de réalisation ainsi que les résultats de ces quatre expériences sont synthétisés dans le tableau 4.1.

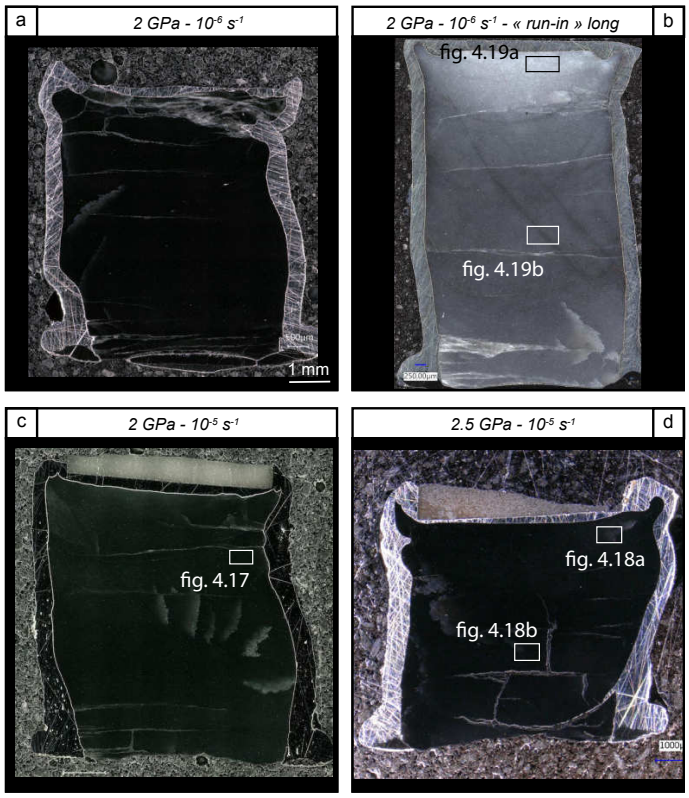


Fig. 4.16 – Photographies des échantillons déformés à haute pression.

Deux expériences ont été réalisées à 2.0 GPa et une vitesse de déformation de 10^{-6} s^{-1}, l'une avec une période de « run-in » (cf chapitre 2) courte, et l'autre lente. Deux expériences ont été réalisées à une vitesse de déformation de 10^{-5} s^{-1} avec une période de « run-in » courte, l'une à 2.0 GPa, l'autre à 2.5 GPa. La figure 4.16 montre l'apparence macroscopique de ces quatre échantillons après déformation, et les courbes correspondantes d'évolution de la résistance et de l'énergie des émissions acoustiques (RMS cumulée) au cours de la déformation sont présentées en figure 4.17.

4.2.1 Expériences à forte vitesse de déformation : comportement stable

Les deux expériences déformées à 10^{-5} s^{-1} présentent un comportement mécanique de type durcissant, caractérisé par une première pente de charge (qui comprend le chargement élastique de l'échantillon), un plateau très court, puis une évolution linéaire de la contrainte avec la déformation. Dans le cas de l'expérience réalisée à 2.5 GPa, on peut également observer un deuxième changement de pente (la pente diminue) entre 20 et 25% de déformation. A ce jour nous n'avons pas encore éclairci les causes de ce durcissement, qui n'a été observé qu'à des pressions supérieures à 1.5 GPa dans la presse de Griggs utilisée ici. Il pourrait s'agir du comportement réel des échantillons secs, mais l'on ne peut exclure pour l'instant qu'une part de friction dans la colonne de déformation, entre les pistons par exemple, ne s'ajoute à

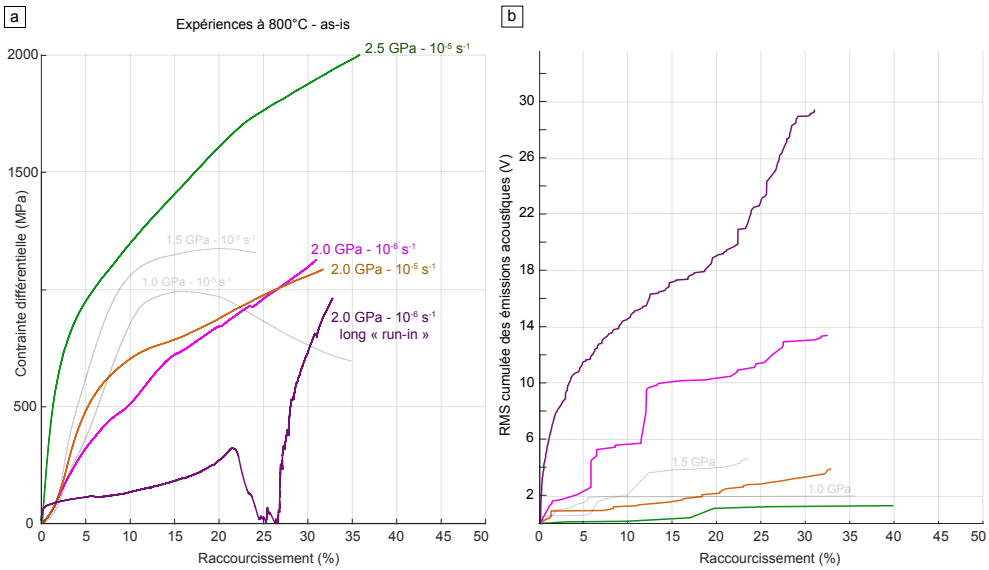


Fig. 4.17 – **(a)** Courbes contrainte-déformation des échantillons déformés à haute pression, avec en **(b)** les courbes associées de la RMS cumulée des émissions acoustiques au cours de la déformation. En gris pâle les courbes équivalentes pour les échantillons déformés à 800°C, 1.0 et 1.5 GPa.

la réponse de l'échantillon. Il faudrait faire d'autres expériences aux mêmes pressions avec le même assemblage, mais un matériau différent, moins résistant, ou bien dont le comportement mécanique est connu à ces hautes pressions de confinement afin de mieux cerner les limites de ce comportement.

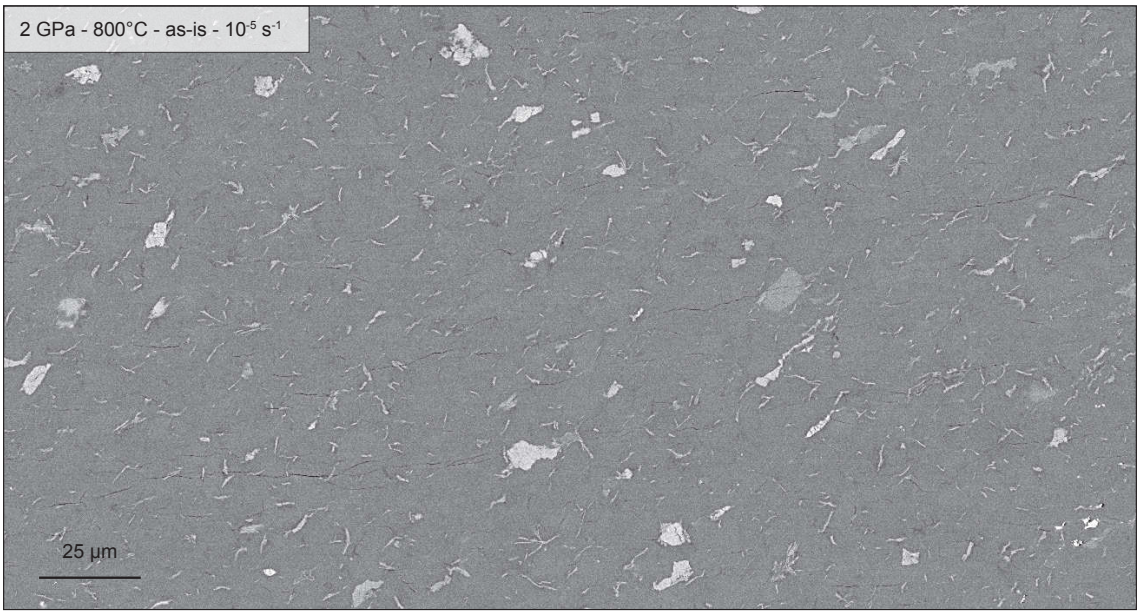


Fig. 4.18 – Image BSE des textures réactionnelles de l'échantillon G115 déformé à 2 GPa - 800°C - $10^{-5}s^{-1}$ localisée sur la figure 4.16

Les produits de réaction identifés dans les échantillons déformés à haute pression sont présentés dans les images BSE des figures 4.18, 4.19 et 4.20 Les taux de réaction calculés sont légèrement plus importants que dans les expériences à 1.5 GPa, avec en moyenne 2 - 3% (estimations surfaciques) de zoisite sous la forme de baguettes de quelques microns d'épaisseur et environ 5-10 μm de longueur (Fig. 4.18 et 4.19b). Dans l'expérience réalisée à 2.5 GPa, on voit également apparaître dans les zones les plus pressurisées sous le piston de déformation, de très fins produits de réaction qui décorent les joints de grain des plagioclases sous la forme d'auréoles continues de quelques microns d'épaisseur (Fig. 4.19a). Ces textures ressemblent beaucoup aux « bandes claires » décrites par Incel et al. (2019) dans ses échantillons déformés en D-DIA à 3 GPa - 950°C, qui sont composées de baguettes de zoisites entremêlées à des petits grains de disthène, de quartz et de jadéite. Ces produits de réaction observés aux joints de grains dans l'expérience réalisée à 2.5 GPa ressemblent également aux bandes de réaction nanométriques (nano-reaction bands) décrites par Shi et al. (2018) dans des échantillons déformées à 2.5 - 2.8 GPa - 800°C, et qui sont composées de nano-grains d'omphacite, de disthène et de grenat. Dans cette zone les taux de réactions sont de l'ordre de 5 - 7%.

Les deux échantillons sont caractérisés par un faible nombre d'émissions acoustiques de basse énergie enregistrées au cours de la phase de déformation, du même ordre de grandeur que dans le cas des expériences sèches réalisées à 1.5 GPa - 800°C (courbes gris pâle Fig. 4.17b). Les données de cartographie EBSD révèlent la présence de nombreux sous-grains (Fig. 4.21a,e), surtout visibles dans l'échantillon déformé à 2.5 GPa pour lequel l'indexation des pixels de la cartographie reste satisfaisante (Fig. 4.21e). De la même manière que décrit en section 4.1.5.5 dans le cas des échantillons déformés par fluage cataclastique, le faible taux d'indexation par exemple pour l'échantillon G115 (Fig. 4.21a) peut être du à une extrême réduction de la taille de grain par cataclase. Les données d'orientation préférentielle des cristaux montrent une texturation des plans (011) dont les pôles sont concentrés autour de la direction de raccourcissement (Fig. 4.22). Cette texturation est relativement faible dans l'échantillon déformé à 2.0 GPa (Jindex = 1.69) mais beaucoup plus fortement marquée dans l'échantillon déformé à 2.5 GPa (Jindex = 3.37). Elle pourrait témoigner de l'activation du système de glissement (011)[-100] qui, bien que n'étant pas l'un des principaux systèmes de glissement du plagioclase, a déjà été décrit comme actif dans le cas d'expériences de déformation expérimentale (Cross, 2015) ou dans des plagioclases naturels se déformant par glissement aux joints de grains accommodé par fluage dislocation (disGBS, Miranda et al., 2016.

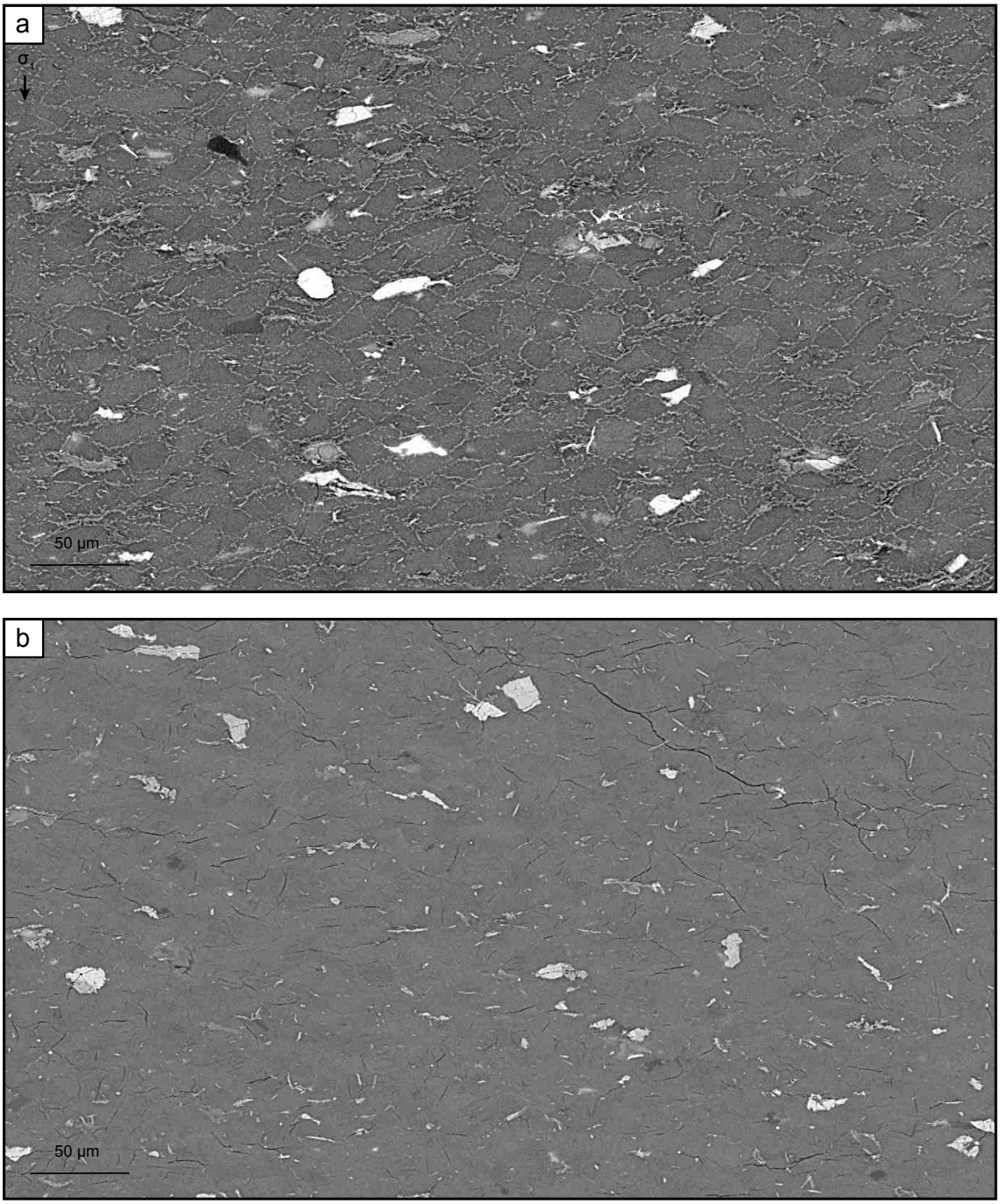


Fig. 4.19 – Images BSE des textures réactionnelles de l'échantillon G140 déformé à 2.5 GPa - 800°C - $10^{-5}s^{-1}$ localisées sur la figure 4.16. **(a)** haut de l'échantillon, **(b)** milieu de l'échantillon.

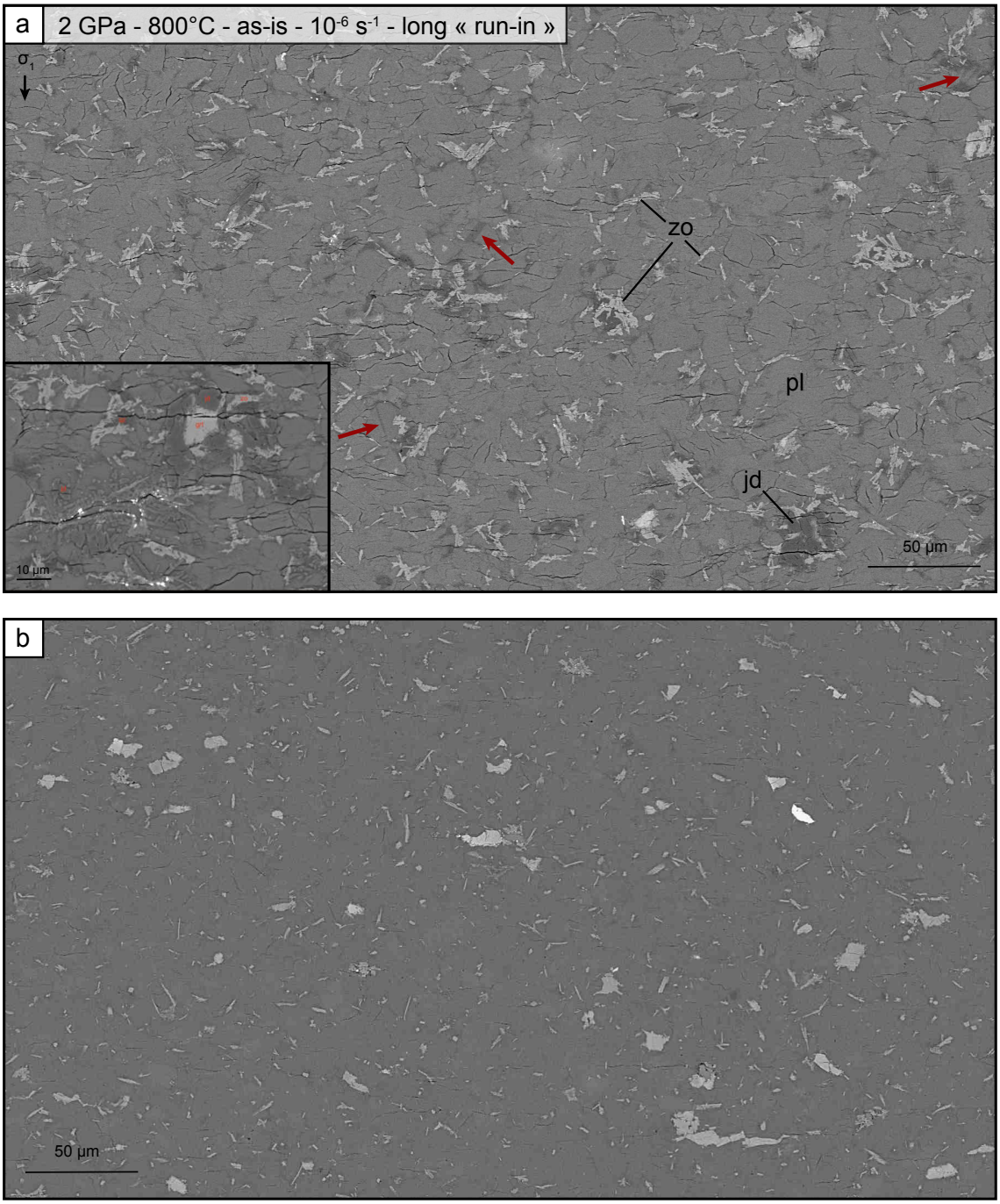


Fig. 4.20 – Images BSE des textures réactionnelles de l'échantillon G127 déformé à 2.0 GPa - 800°C - 10^{-6} s^{-1} après une longue période de « run-in », localisées sur la figure 4.16. **(a)** haut de l'échantillon, **(b)** milieu de l'échantillon.

4.2.2 Expériences à faible vitesse de déformation : propagation d'instabilités cassantes

Si l'échantillon déformé à 2.0 GPa - 10^{-6} s^{-1} après une période de « run-in » courte ressemble macroscopiquement à son équivalent rapide ($10^{-5}s^{-1}$), il est cependant caractérisé mécaniquement par un comportement plus instable mis en valeur par la présence de « stick-slip » entre 20 et 25% de déformation. De nombreuses émissions acoustiques (45) ont été enregistrées pendant la phase de déformation, dont certaines de forte énergie, avec une énergie cumulée totale d'environ 14 V (Fig. 4.17b). L'évolution de la contrainte différentielle au cours de la phase de déformation de cet échantillon est à peu près similaire à celle de l'échantillon déformé un ordre de grandeur plus rapidement aux mêmes conditions, ce qui implique un mécanisme de déformation indépendant de la vitesse de déformation. Si on ne voit pas clairement de fracture dans l'échantillon macroscopique, on devine cependant la présence d'une bande oblique qui décale les parois de la capsule du NE au SW de l'échantillon (Fig. 4.16a) et pourrait correspondre à une zone de déformation localisée.

L'échantillon déformé à $10^{-6}s^{-1}$ après une longue période de « run-in » est très semblable à l'échantillon G126 de la section 4.1 précédente, également déformé après une longue période de « run-in », mais à 1.5 GPa - 700°C. En effet, ces deux échantillons présentent une coloration grisée relativement homogène en lumière réfléchie, et on y aperçoit deux bandes fines plus sombres qui traversent la capsule de part en part à environ 30° de σ_1 (Fig. 4.16b). Les données mécaniques correspondant à cet échantillon sont cohérentes avec ces observations qui suggèrent une déformation localisée, et témoignent d'un comportement mécanique instable avec une chute de contrainte majeure (perte totale de la résistance) à environ 25% de raccourcissement avant une ré-augmentation de la contrainte accompagnée de multiples « stick-slip ». Ce comportement instable est également révélé par les données acoustiques. En effet l'énergie libérée par les émissions acoustiques au cours de cette expérience est bien plus importante que dans les autres expériences ($\sim$ 30 V), avec une augmentation forte du nombre d'émissions et de leur énergie au moment de la chute de contrainte (Fig. 4.17b).

Les cartographies EBSD (Fig. 4.21c,d) montrent que les grains initiaux de plagioclase sont moins anguleux et souvent moins gros que dans les expériences plus rapides, ils présentent moins de sous grains, et sont entourés d'une matrice de grains de quelques microns de diamètre, légèrement plus gros et plus arrondis que dans l'expérience réalisée à 2.5 GPa (Fig. 4.21e). L'échantillon présente une légère texturation polaire des plans (011) avec un Jindex de 1.32.

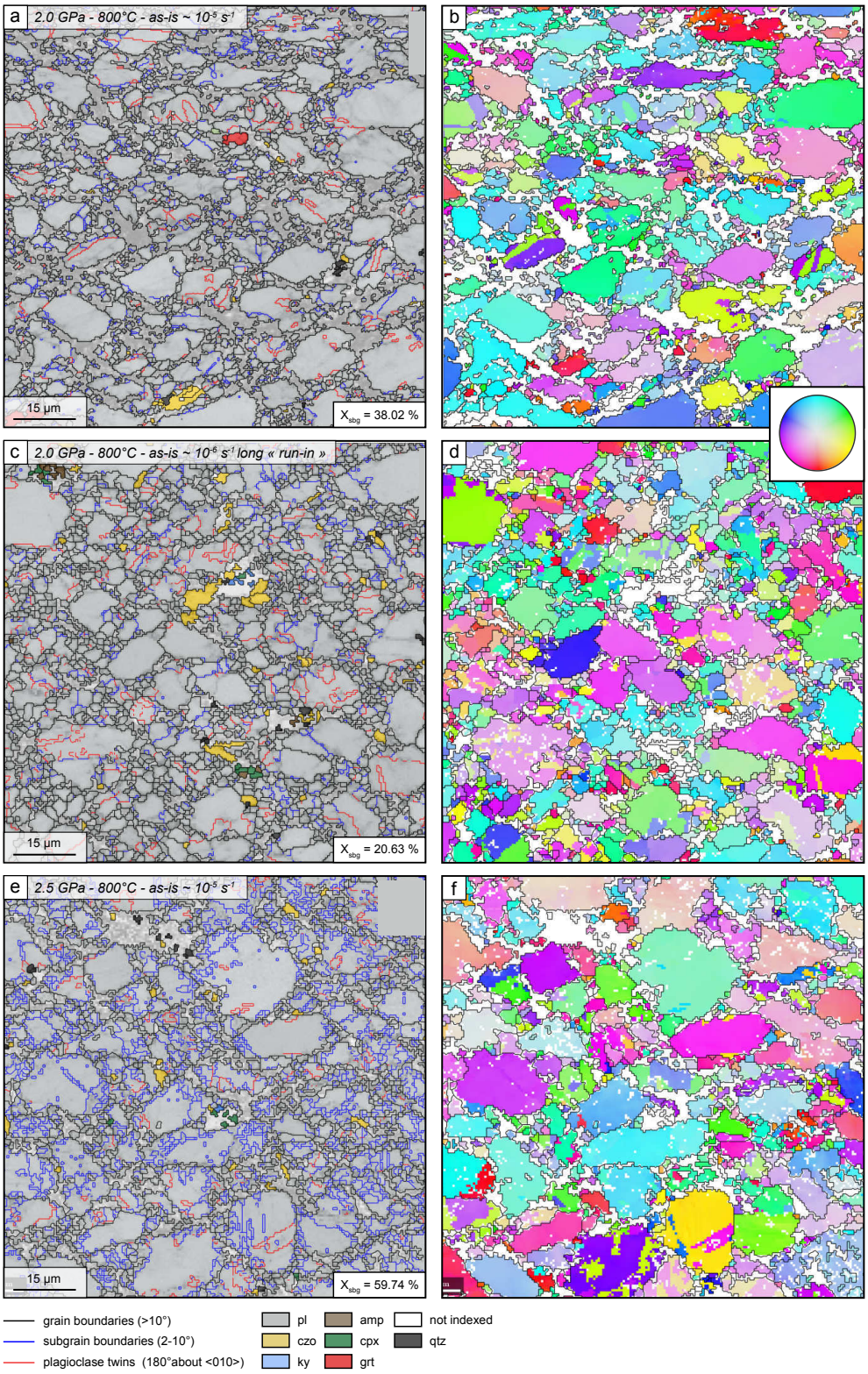


Fig. 4.21 – Cartographies EBSD des échantillons déformés à haute pression. (a, c, e) Superposition de la cartographie des phases sur l'image du contraste de bandes des échantillons G115, G127 et G140, respectivement. **(b, d, f)** Cartographies des orientations des cristaux de plagioclase des de ces mêmes échantillons (figures de pôle inverse).

Le taux de réaction dans l'ensemble de l'échantillon est de 3% donc du même ordre de grandeur que dans les autres expériences réalisées à haute pression (Fig. 4.20b). Cependant, comme dans le cas de l'échantillon déformé à 2.5 GPa, ce taux de réaction est bien plus élevé dans l'auréole de pression sous le piston de déformation en haut de l'échantillon. Il s'élève dans cette zone à environ 14% avec 6% de zoisite et 8% d'un assemblage à jadéite, quartz et d'une phase sombre en imagerie BSE (Fig. 4.20a). C'est le seul de nos échantillons déformés dans la presse de Griggs dans lequel nous avons identifié la présence de jadéite. Les grains de zoisite sont présents dans cette zone sous la forme de prismes allongés de 10 à 20 μm de long et quelques 5 μm de large. Ils semblent préférentiellement allongés dans des directions à 45° de σ_1. Les grains de jadéite nucléent sur les hétérogénéités chimiques déjà présentes dans la poudre initiale (grenats, pyroxènes, amphiboles, scapolites). Ils forment parfois des couronnes autour des ces dernières, de 5 à 10 μm d'épaisseur et présentent des habitus automorphes. A d'autres endroits, la jadéite est présente sous la forme de plus petits prismes allongés automorphes de quelques microns emballés dans une matrice plus sombre constituée de quartz et d'une phase sodique que nous n'avons pas encore identifiée (encart Fig. 4.20a). Il se pourrait que cette phase soit une phase amorphe, ce qui concorderait avec l'aspect automorphe des grains de jadéite qui s'y forment. Cette phase sombre est également présente au sein même des grains de plagioclase dans des bandes rectilignes qui ressemblent à des macles, orientées à $\sim$ 45° de σ_1 (flèches rouges Fig. 4.20a). L'amorphisation pourrait alors résulter d'une fusion par glissement rapide sur les plans de macles soumis à de fortes contraintes, comme il l'a été décrit dans l'étude récente de Incel et al. (2022).

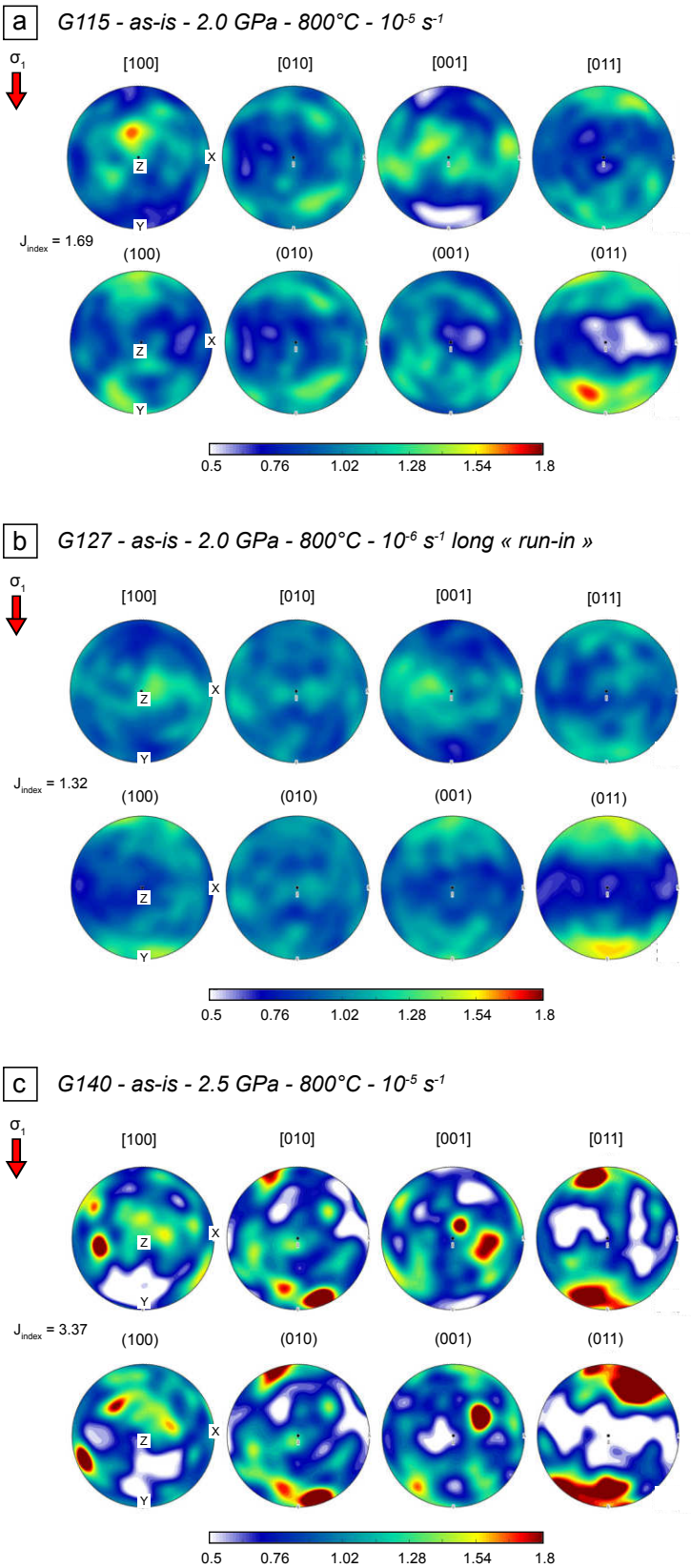


Fig. 4.22 – Orientations cristallographiques préférentielles des grains de plagioclase des échantillons déformés à haute pression, représentées en figures de pôle sur l'hémisphère inférieure en projection équivalente.

4.2.3 Conclusion du chapitre

Les expériences de déformation réalisées à haute pression au cours de cette étude montrent que la rhéologie du plagioclase est fortement dépendante de la quantité d'eau en présence. A 700 et 800°C, quand les minéraux et leurs joints de grains sont saturés en eau, la déformation des agrégats est dominée par le fluage dislocation, et leur résistance est faible. Les taux de réaction sont importants, et les équilibres prévus par la thermodynamique sont atteints, mais l'impact affaiblissant prévu pour les réactions étudiées n'est pas visible car la rhéologie des échantillons dans leur ensemble est dominée par la résistance au fluage très basse du plagioclase hydraté.

Lorsque la quantité d'eau dans les échantillons est plus faible (< 0.1 wt%) en revanche, l'effet des stades initiaux (premiers %) de réaction est observable. Les échantillons déformés dans le champ de stabilité du plagioclase présentent de forte résistances, ainsi qu'un comportement mécanique et des microstructures caractéristiques d'une déformation semi-cassante par fluage cataclastique. Les échantillons déformés à plus haute pression, hors du champ de stabilité du plagioclase, sont également très résistants, et la cinétique de réaction y est très faible. Cependant, plus les échantillons restent longtemps aux conditions $P-T$ au-dessus de la réaction, plus leur résistance diminue, affectée par des changements de quantité de réaction de l'ordre de 1%.

Un comportement mécanique instable, caractérisé par d'importantes chutes de contrainte, une multitude de petits « stick-slip », et de nombreuses émissions acoustiques de forte énergie est même observé lorsque les échantillons sont laissés plusieurs heures aux conditions $P-T$ avant d'être déformés, et que la réaction a le temps de s'initier aux joints de grain. Même si les mécanismes qui permettent de passer d'un comportement stable potentiellement cataclastique à l'échelle des grains, à la propagation de la rupture dynamique à travers tout l'échantillon sont difficile a imager et à déterminer précisément (Cartwright-Taylor et al., 2022), nous proposons un modèle dans lequel les contraintes appliquées à un agrégat de plagioclase sec initialement résistant sont soudainement transférées à un squelette constitué de très fins produits de réaction (potentiellement nanométriques) qui permettent de propager rapidement la déformation. Ces instabilités mécaniques ne sont observées que pour des vitesses de déformation suffisamment faibles, et des taux de réaction suffisamment importants mais qui restent limités. Il semble donc que l'espace vitesse de déformation/vitesse de réaction dans lequel la réaction est capable d'initier des instabilités mécaniques soit très restreint à l'échelle du laboratoire, et correspond aux premiers incréments de réaction. On peut penser que cette étroite fenêtre n'est pas nécessairement traversée par les unités de croûte inférieure lors de leur enfouissement à haute pression. En effet si leur hydratation est importante dès le départ ou si leur vitesse de déformation est si grande que les effets d'affaiblissement réactionnel sont négligeables alors les conditions finales sont atteintes sans passer par la fenêtre instable. En revanche une unité qui se déformerait relativement lentement et qui subirait une hydratation tardive traverserait nécessairement cette fenêtre d'instabilité lors des premiers incréments de réaction, associés aux plus grandes vitesses de réaction (Fig. 4.23).

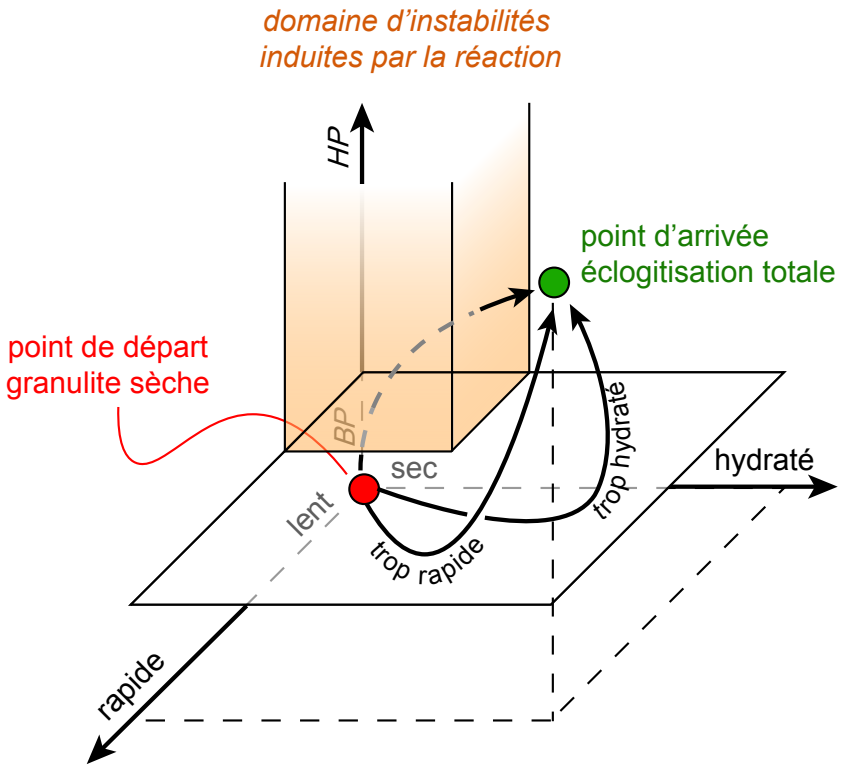


Fig. 4.23 – Schéma des différents chemins possibles pour l'éclogitisation des granulites de croûte continentale inférieure, dans l'espace pression-vitesse de déformation-taux d'hydratation. Seules les roches qui se déforment relativement lentement et ne subissent qu'une hydratation tardive peuvent traverser le domaine où des instabilités mécaniques sont induites par les réactions métamorphiques.

4.3 Supplementary material

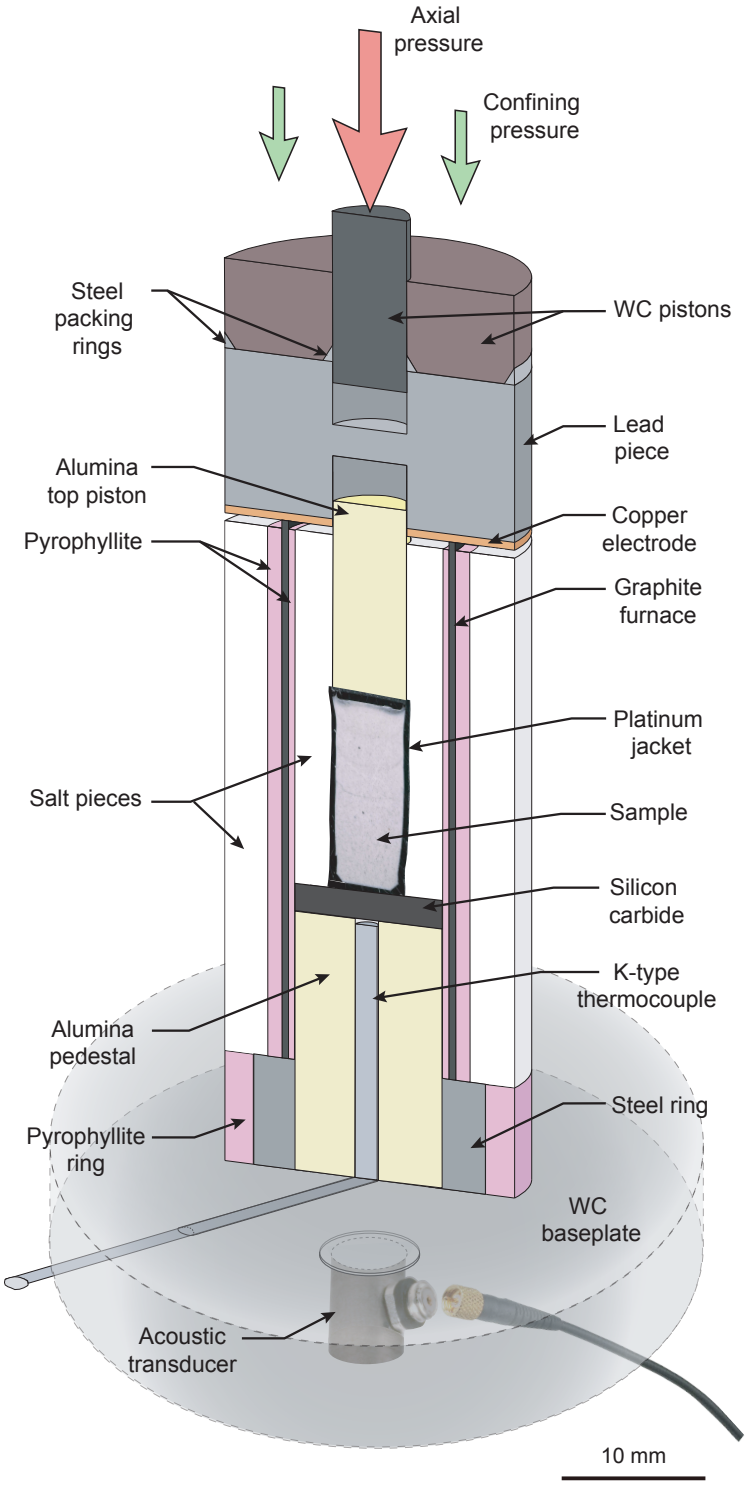


Fig. S4.1 – Schematic drawing of sample assembly.

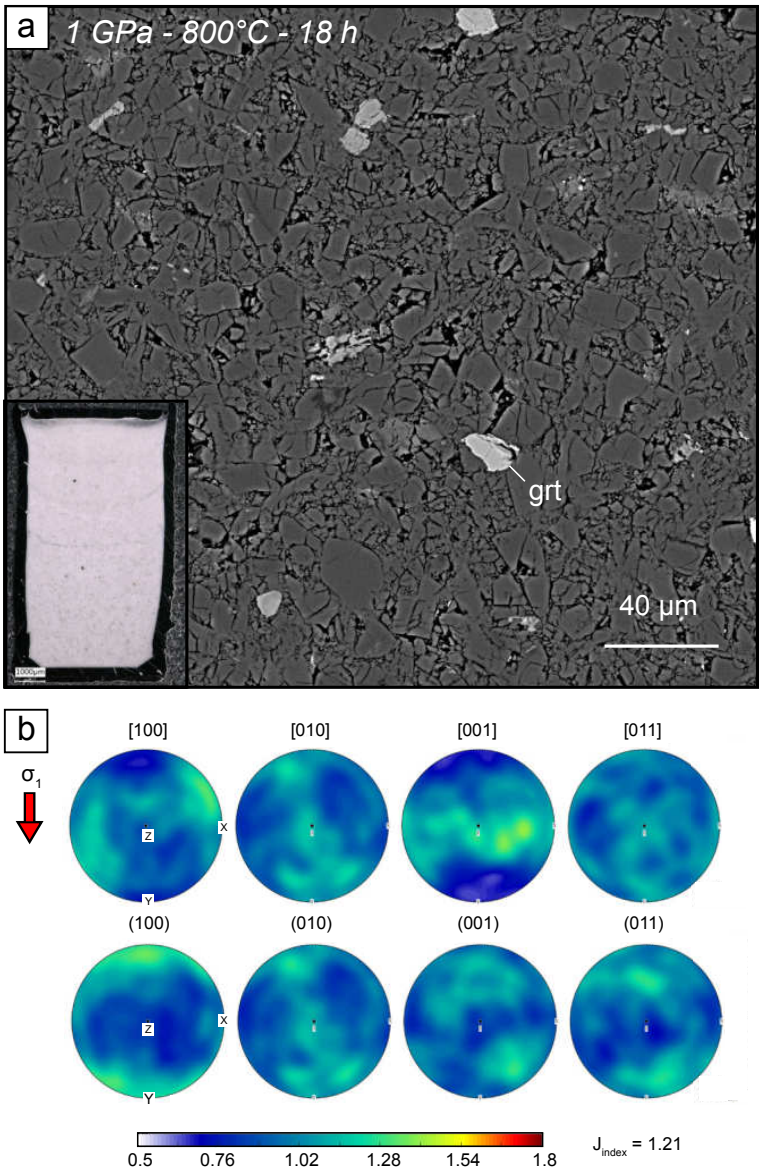
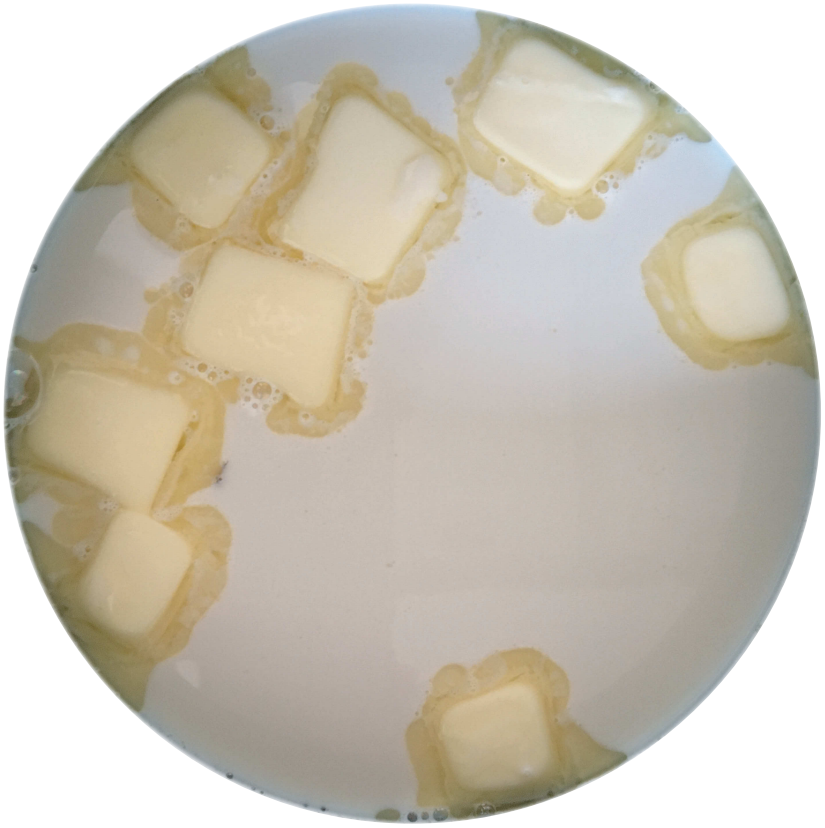


Fig. S4.2 – **Starting material. (a)** SEM image of the hot pressed specimen after 18h at 1 GPa and 800°C. Inset is an optical photograph of the sample. Porosity is $\sim$ 7%. Gray phase is plagioclase, brighter phases are garnet, clinopyroxene or scapolite that represent less than 5% of the sample ; **(b)** Crystallographic preferred orientation of plagioclase grains of the hot pressed specimen.

Chapitre 5

Expériences de cinétique en piston-cylindre : quelles conditions pour étudier la cinétique de déstabilisation du plagioclase ?



Butter melting in milk

« On nourrit son expérience de ses réussites, mais aussi de ses échecs.
L'erreur est l'un des ingrédients de l'expérience. »
Anne–Sophie Pic

Sommaire

5.1 Considérations théoriques 177
5.1.1 Méthode pour quantifier la cinétique de réaction 177
5.1.2 Importance de la cinétique pour la compréhension du comportement mécanique 179
5.2 Résultats des expériences de cinétique 180
5.2.1 Expériences sur poudre d'albite 182
5.2.2 Expériences sur le plagioclase intermédiaire sans ajout d'eau . . . 183
5.2.2.1 Synopsis des réactions observées 184
5.2.2.2 Description des textures réactionnelles 184
5.2.2.3 Comparaison des expériences à 3 GPa - 950°C : évolution de la réaction au cours du temps 186
5.2.2.4 Comparaison des expériences de 24 h à 3 GPa : effet de la température 186
5.2.2.5 Comparaison des expériences de 24 h : effet de la pression 186
5.3 Discussion 191
5.3.1 Cinétique de réaction en conditions sèches 191
5.3.2 Problèmes expérimentaux et perpectives 193

Avant propos

Faisant suite aux observations de terrain du chapitre 3, il est apparu que les réactions d'éclogitisation de la granulite, et en particulier la déstabilisation du plagioclase qui la constitue, ont un impact majeur sur le comportement mécanique de la roche, en générant par exemple des modifications du champ de contrainte local. La réaction de plus basse pression en particulier, qui mène à la formation de zoisite, disthène et quartz suite à la déstabilisation de la part calcique du plagioclase, est cruciale. En effet les produits de réaction consistent en un mélange de phases à grains fins, moins résistantes que le plagioclase initial, qui nucléent aux joints de grain mais également au sein même des grains. La réaction requiert la présence d'un fluide, et s'accompagne d'un fort changement de volume (-14%). Nous avons également observé au chapitre 4 que cette réaction est très rapide en présence d'eau, ce qui est favorable à la genèse d'instabilités mécaniques pouvant dans certaines conditions mener a un comportement véritablement cassant. Il a été observé sur le terrain (Bras et al., 2021), comme dans les expériences, que les produits de cette réaction servent également de point de départ à la localisation de la déformation ductile au sein de zones de cisaillement. L'objectif des expériences présentées dans ce chapitre, est d'apporter des connaissances sur les réactions de déstabilisation du plagioclase à haute pression, tant qualitatives (type de produits de réaction, localisation des nucléi, microtextures des zones réagies) que quantitatives (vitesses de cinétique) autant qu'il est possible de le faire. Cette étude n'a abouti pour l'instant qu'à des résultats préliminaires, qui nécessitent d'être complétés par un nombre plus conséquent d'expériences, à différentes conditions $P-T-\dot{\varepsilon}-X_{H2O}$. L'objectif à plus long terme serait de déformer des échantillons de plagioclases dans des champs où la cinétique de la réaction (à l'état statique) a ainsi été déterminée, et de pouvoir ainsi caractériser et quantifier (1) l'impact de la déformation sur la cinétique et (2) l'impact de la cinétique sur le comportement mécanique des échantillons, en se plaçant dans des champs où les vitesses de réaction sont différentes.

5.1 Considérations théoriques

5.1.1 Méthode pour quantifier la cinétique de réaction

La méthode décrite ici est similaire à celle des travaux de Perrillat et al. (2003). Considérons le cas où la cinétique est dominée par la croissance, en faisant l'approximation qu'à des conditions $P-T$ loin de la réaction la nucléation des produits de réaction est immédiate (Rubie and Thompson, 1985). Prenons tout d'abord l'équation de croissance (eq. (5.1)) communément appelée équation d'Avrami (Avrami, 1939; Poirier, 1982; Cahn, 1956) qui rend compte de la cinétique d'une réaction à conditions $P-T$ fixées :

$$x(t) = 1 - e^{-2S\dot{x}t^n} \tag{5.1}$$

avec la quantité de produits de réaction, le temps et l'aire de joint de grain qui dépend directement de la taille de grain (voir les considérations géométriques de Liu and Yund, 1993). est une constante et est le taux de croissance, que l'on cherche ici à déterminer.

On peut réécrire cette équation sous la forme :

$$ln\left[ln\left(\frac{1}{1-x}\right)\right] = ln(2S\dot{x}) + n.ln(t) \tag{5.2}$$

En réalisant des expériences de différentes durées t, à des conditions $P-T$ fixées, on peut trouver n et $\dot{x}$ à ces conditions en mesurant la quantité de produit X et en traçant $ln\left[ln\left(\frac{1}{1-X}\right)\right]$ en fonction de $ln(t)$. Il existe en effet une relation linéaire entre X et t (eq. (5.2)) définie par son coefficient directeur n, et son ordonnée à l'origine $ln(2S\dot{x})$ (Fig. 5.1).

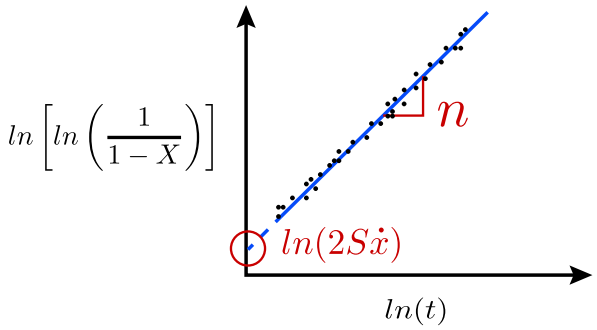


Fig. 5.1 – Exemple d'ajustement linéaire aux données d'expériences réalisées à différentes conditions $P-T$, et à durée égale.

Il existe aussi une équation générique pour exprimer la cinétique contrôlée par la croissance, $\dot{x}$, en fonction des conditions $P-T$ (Turnbull, 1956; Rubie, 1983) qui s'écrit :

$$\dot{x} = k_0.T.e^{\frac{-Ea}{RT}}.\left(1-e^{\frac{-\Delta Gr}{RT}}\right) \tag{5.3}$$

Avec les paramètres cinétiques que l'on cherche à déterminer : Ea l'énergie d'activation et k_0 une constante. ΔGr est l'énergie libre de Gibbs de la réaction, fonction de P et de T, que l'on peut calculer grâce à des tables thermodynamiques. On peut réécrire cette équation sous la forme :

$$ln\left[\frac{\dot{x}}{T\left(1-e^{\frac{-\Delta Gr}{RT}}\right)}\right] = ln(k_0) - \frac{Ea}{R}.\frac{1}{T} \tag{5.4}$$

En réalisant des expériences à différentes conditions $P-T$, on peut trouver et en traçant $ln\left[\frac{\dot{x}}{T\left(1-e^{\frac{-\Delta Gr}{RT}}\right)}\right]$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Il existe en effet une relation linéaire entre $\dot{x}$ et T (eq. (5.4)) définie par son coefficient directeur $-\frac{Ea}{R}$, et son ordonnée à l'origine $ln(k_0)$ (Fig. 5.2).

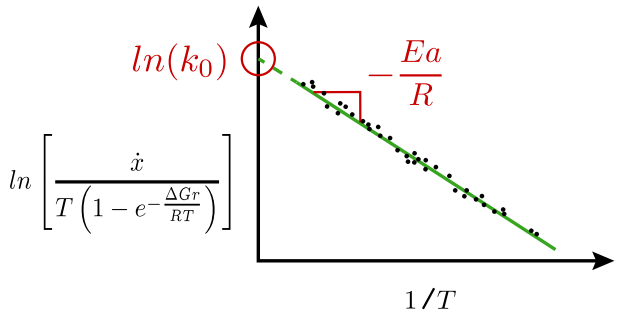


Fig. 5.2 – Exemple d'ajustement linéaire aux données d'expériences réalisées à différentes durées, et à des conditions $P-T$ fixées.

On peut donc avec cette méthode estimer les paramètres Ea et k_0 de la cinétique d'une réaction donnée, qui permettent de calculer $\dot{x}$ à des conditions $P-T$ choisies, et ce en estimant la quantité de réaction (X) pour des expériences réalisées à différentes températures, et différentes durées pour chaque couple de conditions $P-T$. Des séries d'experiences choisies permettent donc en théorie de caractériser X, $\dot{x}$ et les constantes d'une réaction donnée. Un tel travail a été possible pour la réaction coesite $\longleftrightarrow$ quartz (Perrillat et al., 2003) et pour quelques réactions simples (Zhao et al., 2019).

5.1.2 Importance de la cinétique pour la compréhension du comportement mécanique

Comme énoncé dans le chapitre 1, le lien entre réaction métamorphique et comportement cassant a tout d'abord été mis en évidence dans la partie mantellique des lithosphères océaniques plongeantes en zone de subduction (Kirby and Kronenberg, 1987). Des études de déformation expérimentales de l'olivine ont ensuite affiné cette observation en identifiant un domaine $P-T-\dot{\varepsilon}$ restreint dans lequel les roches se fracturent, mettant ainsi en évidence l'importance du rapport entre vitesse de réaction (i.e. cinétique, qui est fonction de P et T) et vitesse de déformation pour la compréhension du comportement mécanique des roches en cours de transformation (Burnley et al., 1991). Une étude récente (Incel et al., 2019) montre qu'un tel domaine semble exister également dans le cas d'une croûte continentale felsique qui se déstabilise à haute pression (Fig. 5.3A). Nous avons tracé en figure 5.3B le rapport entre la vitesse de réaction $\dot{x}$ (eq. 5.3) et la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$, pour différentes valeurs de $\dot{\varepsilon}$, dans le même diagramme $P-T$ que l'ont fait ces auteurs, avec les valeurs $k_0 = 102$ mol.K^{-1}.s^{-1} (Incel, communication personnelle) et $Ea = 215$ kJ.mol^{-1} (estimé par Incel et al., 2019) pour la réaction albite = jadéite + quartz. Les lignes d'iso $\dot{x}/\dot{\varepsilon}$ forment dans ce diagramme, lorsqu'on s'éloignent de la réaction, des courbes très verticales qui soulignent la forte dépendance de la cinétique à la température. Lorsque l'on se rapproche de la réaction cependant, ces courbes viennent tangenter la droite de réaction et l'on voit que dans ce domaine la cinétique présente une forte dépendance à l'écart à la réaction causé par une augmentation de pression. On observe que les expériences ayant présenté du comportement cassant (Incel et al., 2019) se situent dans un domaine où cinétique et vitesse de déformation sont du même ordre de grandeur : $0.05 \leq \frac{\dot{x}}{\dot{\varepsilon}} \leq 1$ (Fig. 5.3B), ce qui vient corroborer les observations réalisées par les auteurs. Il apparait donc que quantifier la cinétique de réaction en

laboratoire pourrait permettre de délimiter ce champ de comportement mécanique instable de la roche étudiée dans l'espace $P-T$.

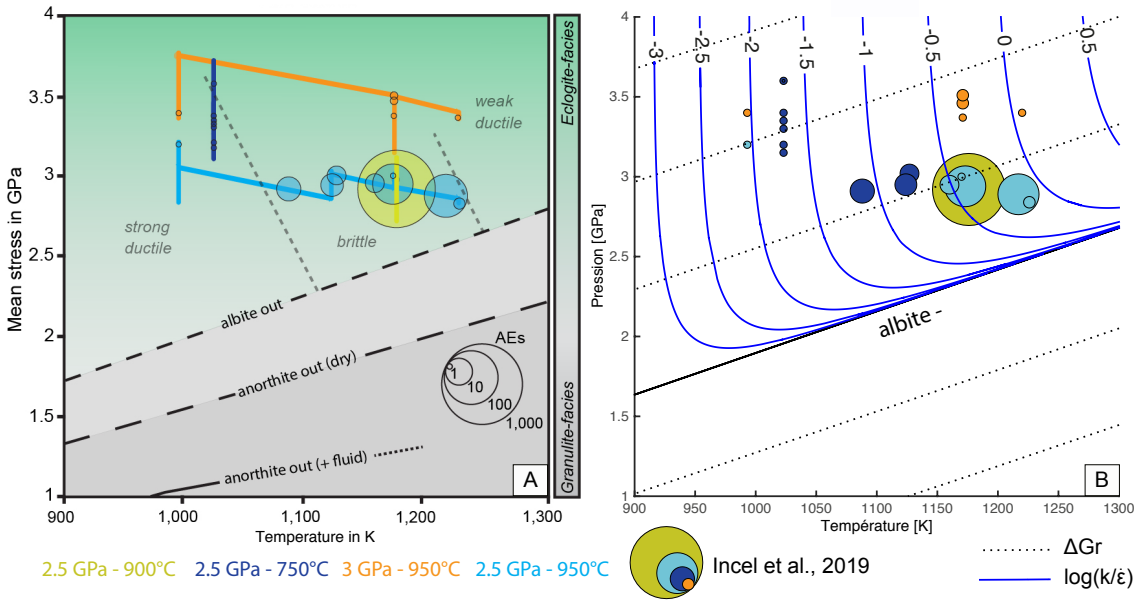


Fig. 5.3 – **(A)** Représentation dans l'espace $P-T$ des conditions expérimentales et du nombre d'émissions acoustiques (AEs) des travaux de Incel et al. (2019). La vitesse de déformation des expériences est de 5×10^{-5} s^{-1}. **(B)** Tracé (en bleu) du logarithme du rapport cinétique ($\dot{x}$)-vitesse de déformation ($\dot{\varepsilon}$) superposé aux nombres d'émissions acoustiques (même échelle qu'en (A) de Incel et al. (2019).

5.2 Résultats des expériences de cinétique

Un total de 26 expériences ont été menées sur des pistons-cylindres similaires à l'IPGP (en collaboration avec Julien Siebert) et à l'IMPMC (en collaboration avec Chrystèle Sanloup). Les restrictions dues au confinement et les priorités d'utilisation des machines ont limité les expériences à des durées maximales de l'ordre de la centaine d'heure.

Les conditions des expériences de cinétique réalisées en piston-cylindre sont regroupées dans le tableau 5.1 et leur position dans l'espace $P-T$ est indiquée sur la figure 5.4 par des étoiles de couleur identique aux lignes du tableau 5.1. Chaque couleur désigne un couple de conditions $P-T$ dans lequel les expériences ont été réalisées : bleu pour les expériences réalisées à 3 GPa - 950°C, jaune pour les expériences réalisées à 3 GPa - 850°C, et vert pour les expériences réalisées à 2.5 GPa - 850°C. Les expériences ont été maintenues à ces conditions pendant différentes durées.

Expérience #	Matériel initial	Eau ajoutée (wt%)	P (GPa)	T(°C)	Temps aux conditions (h)	Pourcentage surfacique de produits de réaction	Produits de réaction	Remarques
ELMO-371	An_{40}	-	1.5	950	18	0	non	
ELMO-386	An_{40}	-	3.0	950	18	13	jd,ky,zo,pl_2	
ELMO-374	An_{40}	-	3.0	950	24	17	jd,ky,zo,pl_2	
ELMO-400	An_{40}	-	3.0	950	24	-	jd,ky,zo,pl_2	
ELMO-388	An_{40}	-	3.0	950	48	25	jd,ky,zo,pl_2	
ELMO-406	An_{40}	-	3.0	950	95	39	jd,ky,zo,pl_2	
ELMO-387	Ab_{100}	-	3.0	950	24	<< 1	<<1% jd	
ELMO-388	Ab_{100}	-	3.0	950	48	<< 1	<<1% jd	
ELMO-394	An_{40}	-	2.5	850	24	3	jd,ky,zo,pl_2	
ELMO-407	An_{40}	-	2.5	850	90	6	ky,zo,pl_2	
ELMO-395	An_{40}	-	3.0	850	24	5	zo,pl_2	
ELMO-425	An_{40}	6.0	3.0	950	2	99	jd,ky,zo,melt (35%)	
ELMO-423	An_{40}	6.0	3.0	950	6	65	jd,ky,zo,melt (19%)	
ELMO-413	An_{40}	6.0	3.0	950	18	39	jd,ky,zo,melt (7%)	
ELMO-414	An_{40}	6.0	3.0	950	24	58	jd,ky,zo,melt (10%)	
ELMO-412	An_{40}	6.0	3.0	950	48	100	jd,ky,zo,melt (35%)	
ELMO-421	An_{40}	6.0	3.0	950	72	99	jd,ky,zo,melt (37%)	
ELMO-418	An_{40}	6.0	3.0	950	96	41	jd,ky,zo,melt (9%)	chute de pression au cours de l'expérience
ELMO-427	An_{40}	6.0	3.0	750	24	2	jd,zo	perte d'eau
ELMO-426a	An_{40}	0.6	2.5	850	24	5	ky,zo,pl_2	
PC-241	An_{40}	1.0	2.5	850	168 (?)	5	zo	arrêt du système de chauffe - durée inconnue
ELMO-426b	An_{40}	6.0	2.5	850	24	3	jd,ky,zo,pl_2	perte d'eau
ELMO-419	An_{40}	6.0	3.0	850	18	78	jd,ky,zo,melt (27%)	
ELMO-422	An_{40}	6.0	3.0	850	24	4	jd,zo,pl_2	perte d'eau
ELMO-424	An_{40}	6.0	3.0	850	24	100	jd,ky,zo,pl_2,melt (40%)	
PC-225	An_{40}	1.0	3.0	850	24	6	zo,qz,ky	

Tableau 5.1 – Conditions de réalisation des expériences de cinétique en piston-cylindre. NB : les expériences portent le même nom lorsque deux capsules contenant deux poudres différentes ont été placées dans un même assemblage.

Un jeu d'expériences à été réalisé sans eau ajoutée, et un autre jeu à saturation en eau (6 wt%). Les expériences ont été réalisées à des conditions de haute pression et haute température, bien au-delà des conditions $P-T$ des expériences de déformation du chapitre 4, dans le but d'être loin au dessus de la réaction de déstabilisation de plus haute pression du plagioclase (Fig. 5.4). Cela dans le but d'observer l'effet de l'écart à la réaction (ΔGr), et d'être dans des conditions de cinétique suffisamment rapide pour pouvoir estimer des quantités de réactions significativement différentes entre les expériences aux échelles de temps

du laboratoire. Une première série d'expérience a été menée sur des poudres d'albite (grains de 10 à 20 μm), une seconde sur le plagioclase des granulites de Holsnøy (grains de 10 à 20 μm, protocole de préparation détaillé au chapitre 2).

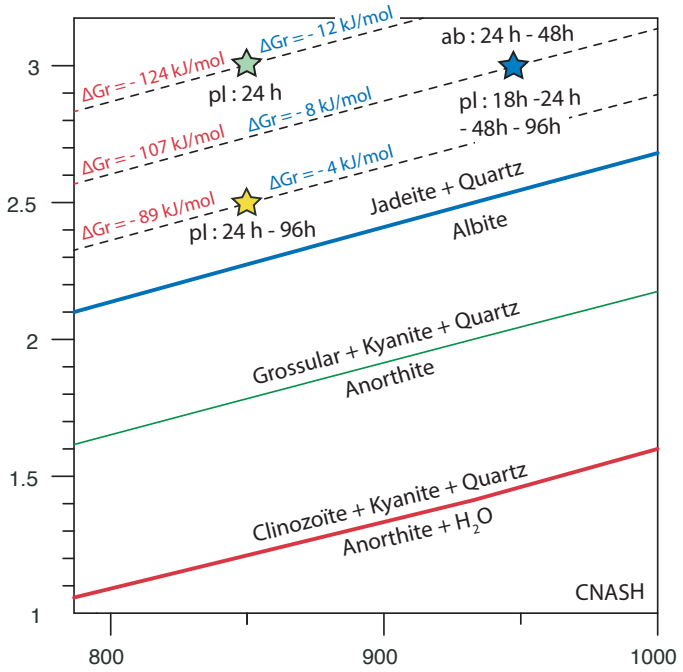


Fig. 5.4 – Position des réactions de déstabilisation du plagioclase dans l'espace $P-T$, avec les valeurs d'énergie libre de Gibbs pour les réactions figurées par les traits rouge et bleu. Les durées des expériences sont indiquées en heures. L'annotation « pl » désigne les expériences réalisées sur une poudre de plagioclase identique à celle décrite au chapitre 4, et celle notée « ab » désigne les expériences réalisées sur une poudre d'albite pure de même granulométrie.

5.2.1 Expériences sur poudre d'albite

Les expériences menées sur une poudre sèche constituée uniquement d'albite montrent un très faible taux de transformation en jadéite, après 24 heures d'expérience aussi bien qu'après 48 heures (Fig. 5.5). Il semble donc que la cinétique de la transformation de l'albite en jadéite soit très lente, limitée par la quantité d'eau et/ou par l'absence de déformation capable de fournir l'énergie d'activation nécessaire pour modifier le réseau cristallin du plagioclase en un pyroxène. Après 48h d'expérience, la cinétique semble toujours limitée par la nucléation.

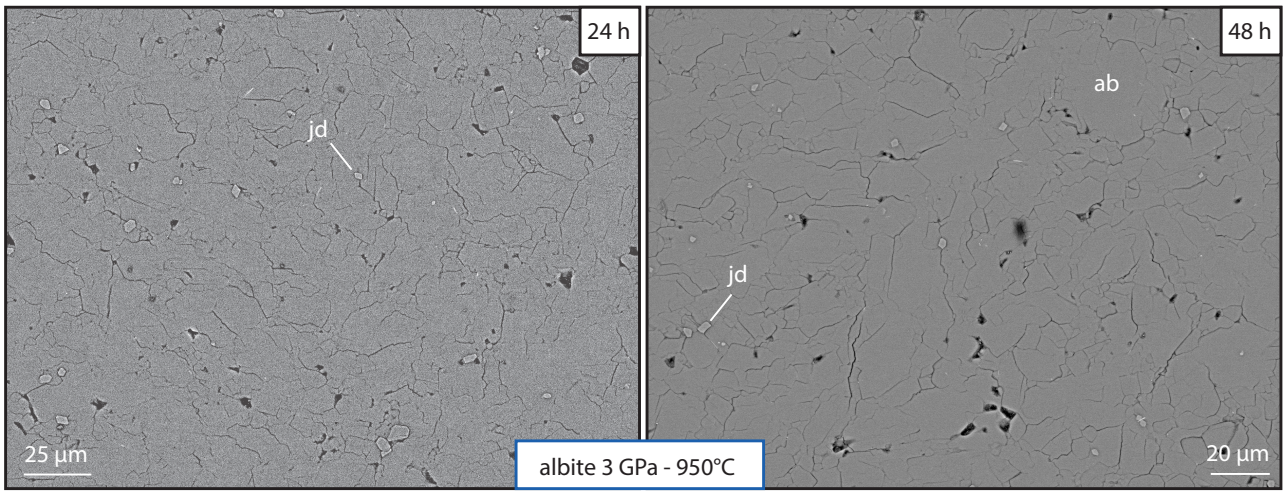


Fig. 5.5 – Images BSE des expériences de cinétique réalisées sur une poudre d'albite pure.

5.2.2 Expériences sur le plagioclase intermédiaire sans ajout d'eau

Le plagioclase naturel trié à partir de granulites naturelles a l'avantage de contenir une quantité significative d'impuretés capables de favoriser la nucléation. Il est aussi en solution solide entre albite et anorthite et présente donc une gamme plus large de réactions de déstabilisation.

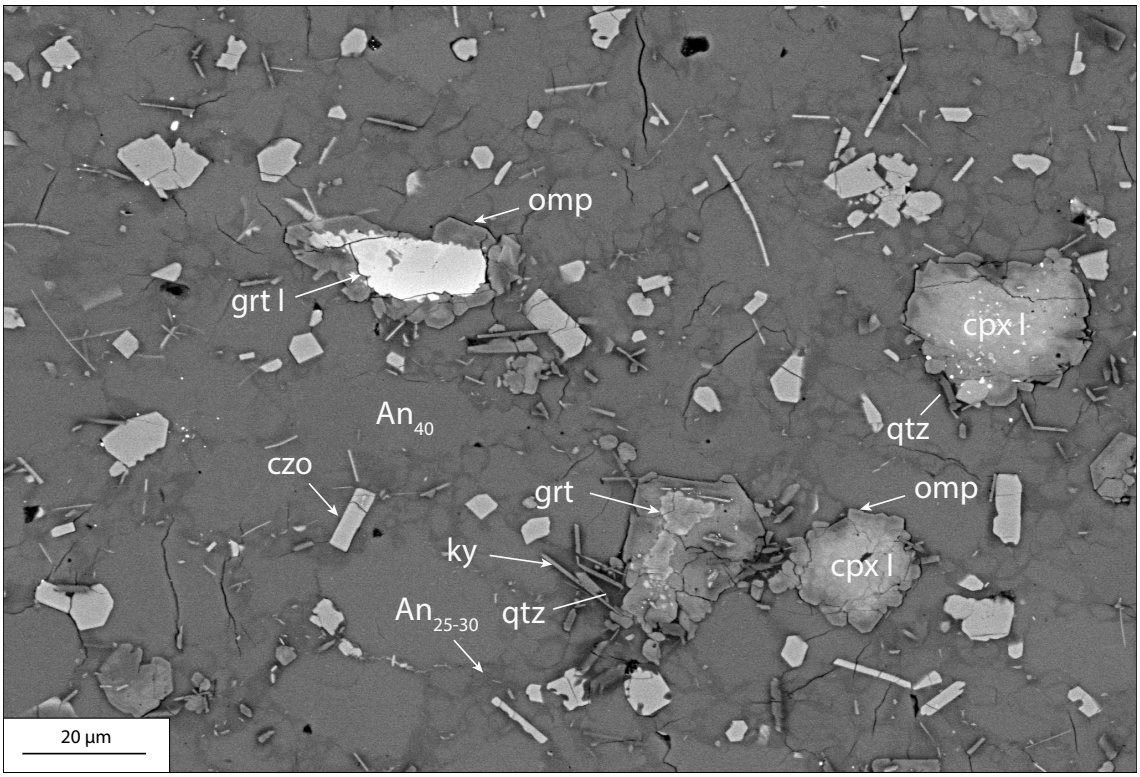


Fig. 5.6 – Images BSE des produits de réaction de l'expérience ELMO388 sur le plagioclase An_{40} après 48h à 3.0 GPa - 950°C sans eau ajoutée.

5.2.2.1 Synopsis des réactions observées

Quelles que soient les conditions expérimentales testées ici, sur un matériel sans ajout d'eau (« as-is ») les principales réactions observées (Fig. 5.6) sont :

— la déstabilisation de la composante anorthitique du plagioclase en zoïsite, disthène, et quartz, selon la réaction (1.4) décrite en introduction, qui induit un changement de volume total de - 18% :

$$4\ anorthite + H_2O = 2\ zoisite + disthene + quartz + H_2O \tag{5.5}$$

— l'omphacitisation progressive des quelques pyroxènes augitiques contenus dans la poudre selon la réaction (1.6), qui induit un changement de volume total d'environ - 10% :

$$albite = jadeite + quartz \tag{5.6}$$

— la déstabilisation des quelques grains de grenat granulitique primaire initialement présents dans la poudre, au profit de la formation d'omphacite à ses bordures, et sa ré-équilibration en un grenat plus calcique (Grs_{57}, grenat 2, tableau 5.2) selon la réaction (1.5), qui induit un changement de volume total d'environ - 10% également :

$$3\ anorthite = grossulaire + 2\ disthene + quartz \tag{5.7}$$

Les trois réactions décrites ci-dessus sont en accord avec les réactions d'omphacitisation des granulites felsiques décrites dans la littérature (Austrheim and Griffin, 1985; Raimbourg, 2005, et section 1.4.2). L'évolution chimique du grenat, qui re-cristallise à ses bordures en un grenat plus calcique est semblable à celle décrite pour la réaction d'éclogitisation (Grt III, Raimbourg et al., 2007).

5.2.2.2 Description des textures réactionnelles

Les grains de zoisite présentent une répartition isotrope au sein des échantillons, soulignée par leur habitus variable en fonction de la section observée : en baguettes de quelques microns d'épaisseur, en prismes plus ou moins trapus d'environ 5 μm d'épaisseur, ou bien en forme d'hexagones de quelques μm^2 d'aire (Fig. 5.6). Le quartz est spatialement associé à la zoisite et au disthène. Il apparait dans les images BSE comme des zones sombres plus ou moins épaisses autour de ces minéraux (Fig. 5.6). Le disthène est parfois présent dans les zones à zoisite et quartz. Il semble alors un produit de la réaction de plus basse pression eq. (1.4). Cependant, il est surtout cantonné aux zones d'omphacitisation autour des anciens grains de grenat et de pyroxènes (Fig. 5.6) ce qui indique que la majorité du disthène observé est produit par la réaction eq. (1.5).

La déstabilisation de la partie sodique du plagioclase en jadéite et quartz prévue par la thermodynamique (réaction (1.6)) n'est pas observée dans la matrice de plagioclase. En effet, la composante sodique non impliquée dans la réaction de formation de la zoisite re-précipite sur place sous forme de petits grains de quelques microns, plus sodiques que le plagioclase initial (An_{25-30}, plagioclase 2, tableau 5.2), qui soulignent les joints de grains primaires. Ce

n'est qu'aux joints de grains grenat-plagioclase et pyroxène-plagioclase que la réaction (1.6) à lieu, sous la forme d'une couronne omphacitique plus riche en sodium que le pyroxène initial (Jd_{67}, pyroxène 2, tableau 5.2), qui se forme autour des grains initiaux (Fig. 5.6 et 5.7).

	Plagioclase 1		**Plagioclase 2**		**Pyroxène 1**		**Pyroxène 2**		**Grenat 1**		**Grenat 2**	
	wt %	atomes pour 8 O	wt %	atomes pour 8 O	wt %	atomes pour 6 O	wt %	atomes pour 6O	wt %	atomes pour 12 O	wt %	atomes pour 12 O
SiO2	57,65	2,58	61,24	2,72	48,66	1,80	53,34	1,85	38,51	2,93	39,30	2,99
TiO2	0,06	0,00	0,00	0,00	1,44	0,04	0,00	0,00	0,28	0,02	0,00	0,00
Al2O3	26,72	1,41	24,79	1,30	8,74	0,38	23,21	0,95	21,64	1,94	23,35	2,10
FeO	0,01	0,00	0,01	0,00	6,87	0,23	3,95	0,11	22,14	1,41	15,50	0,99
MnO	0,00	0,00	0,06	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	12,26	0,68	1,71	0,09	11,45	1,30	2,22	0,25
CaO	8,53	0,37	5,80	0,28	19,45	0,77	12,13	0,45	5,90	0,48	19,92	1,63
Na2O	6,82	0,60	7,48	0,64	1,82	0,13	6,19	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00
K2O	0,22	0,03	0,63	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	100,01	5,00	100,01	4,98	99,78	4,03	100,53	3,88	99,92	8,03	100,29	7,96
		An 40		**An 29**		**Jd 13**		**Jd 67**		**Pyr 43**		**Pyr 09**
		Ab 59		**Ab 67**		**Di 66**		**Di 14**		**Alm 41**		**Alm 34**
		Or 01		**Or 04**		**Hd 21**		**Hd 19**		**Grs 16**		**Grs 57**

Tableau 5.2 – Composition chimique des principaux minéraux initialement présents dans la poudre (1), ainsi que des minéraux nouvellement formés par les réactions (2).

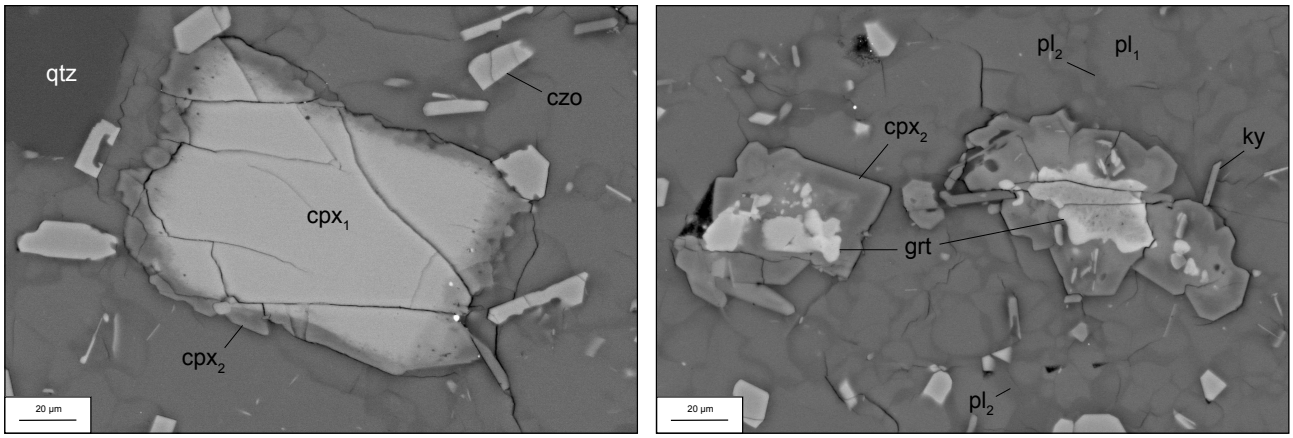


Fig. 5.7 – Images BSE des textures réactionnelles autour des grenats et pyroxènes de l'expérience ELMO388 sur le plagioclase An_{40} après 48h à 3.0 GPa - 950°C sans eau ajoutée.

5.2.2.3 Comparaison des expériences à 3 GPa - 950°C : évolution de la réaction au cours du temps

L'avancée de la réaction au cours du temps est caractérisée dans les expériences à 18h, 24h (Fig. 5.8), et 48h, 96h (Fig. 5.6, 5.7 et 5.9) par une augmentation de la proportion de produits de réaction qui passe de 15% à 43% (tableau 5.3). L'augmentation de l'épaisseur de la couronne réactionnelle des omphacites autour des augites et des grenats primaires n'est pas systématique, tout comme la croissance du quartz et du disthène. Les nombreux grains micrométriques de zoisite visible au bout de 18h (Fig. 5.8a) ne sont plus visibles au bout de 24h, où la zoisite forme des grains plus gros (5-10 μm) et moins nombreux suggérant une croissance par mûrissement (Ostwald ripening, Voorhees, 1985).

5.2.2.4 Comparaison des expériences de 24 h à 3 GPa : effet de la température

Dans l'expérience réalisée à 3 GPa - 850°C pendant une durée de 24h (3GPa-850°C-24h Fig. 5.10), on peut observer des zones de réaction en forme de couronnes réactionnelles de 10-20 μm de diamètre (encart figure 5.10). Ces couronnes sont constituées d'un coeur de petits grenats calciques et d'une phase qui apparaît sombre dans les images BSE. Cette phase est présente sous la forme de grains de diamètre inférieur au micron, trop petits pour être identifiés de manière univoque, mais dont la chimie approximative pourrait correspondre à une amphibole.

Grenat et amphibole dans ces zones sont entourés d'une auréole d'omphacite. Ces zones ne sont pas présentes dans l'expérience réalisée à 950°C (3GPa-950°C-24h, Fig. 5.8b). Cependant, on y observe des grains d'omphacite de même taille que les couronnes réactionnelle décrites plus haut, qui n'ont pas la forme d'une auréole de croissance autour d'un grain initial de grenat ou de pyroxène, mais qui présentent en leur centre quelques petits grenats très calciques (encart figure 5.10). Il est possible que les couronnes réactionnelles observées dans l'expérience 3GPa-850°C-24h correspondent à des amphiboles, présentes dans la poudre initiale, en cours de déstabilisation en omphacite et grossulaire. On ne voit pas ces textures dans l'expérience 3GPa-950°C-24h (Fig. 5.8b) mais il est possible que les amphiboles y aient été totalement déstabilisées du fait d'une plus haute température. Les proportions de produits de réaction (zo, ky, qz, 6% au total) sont plus faibles que dans l'expérience 3GPa-950°C-24h (20%, tableau 5.3) et l'omphacite n'est presque pas présente en auréole autour des grenats primaires (figure 5.10), la réaction est donc moins avancée au bout de la même durée dans l'expérience 3GPa-850°C-24h que dans l'expérience 3GPa-950°C-24h.

5.2.2.5 Comparaison des expériences de 24 h : effet de la pression

La différence principale entre l'expérience 2.5 GPa - 850°C-24h et l'expérience 3 GPa - 850°C-24h (Fig. 5.11) est la présence à plus basse pression d'une phase amorphe (encart figure 5.11) localisée dans les zones où nucléent les produits de réaction (quartz, disthène, zoisite, omphacite). A 2.5 GPa la quantité totale de produit est deux fois plus faible qu'à 3 GPa au bout de la même durée (3% contre 6%, tableau 5.3), ce qui souligne l'effet de l'écart à la réaction (ΔGr) sur la cinétique.

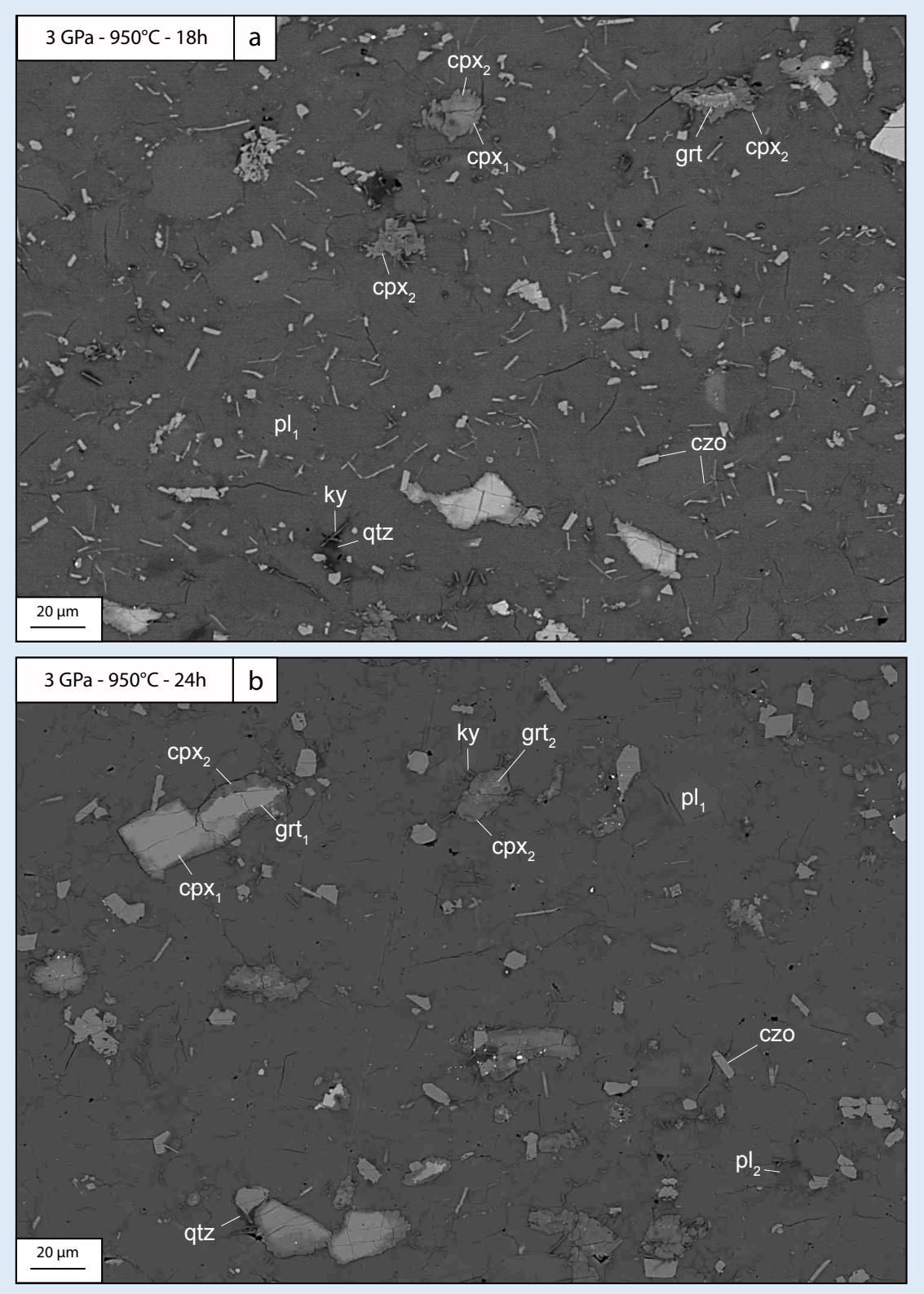


Fig. 5.8 – Effet du temps de réaction. Images BSE des expériences de cinétique de différentes durées sur la poudre de plagioclase à 3 GPa - 950°C. **(a)** après 18 h de réaction, **(b)** après 24 h de réaction.

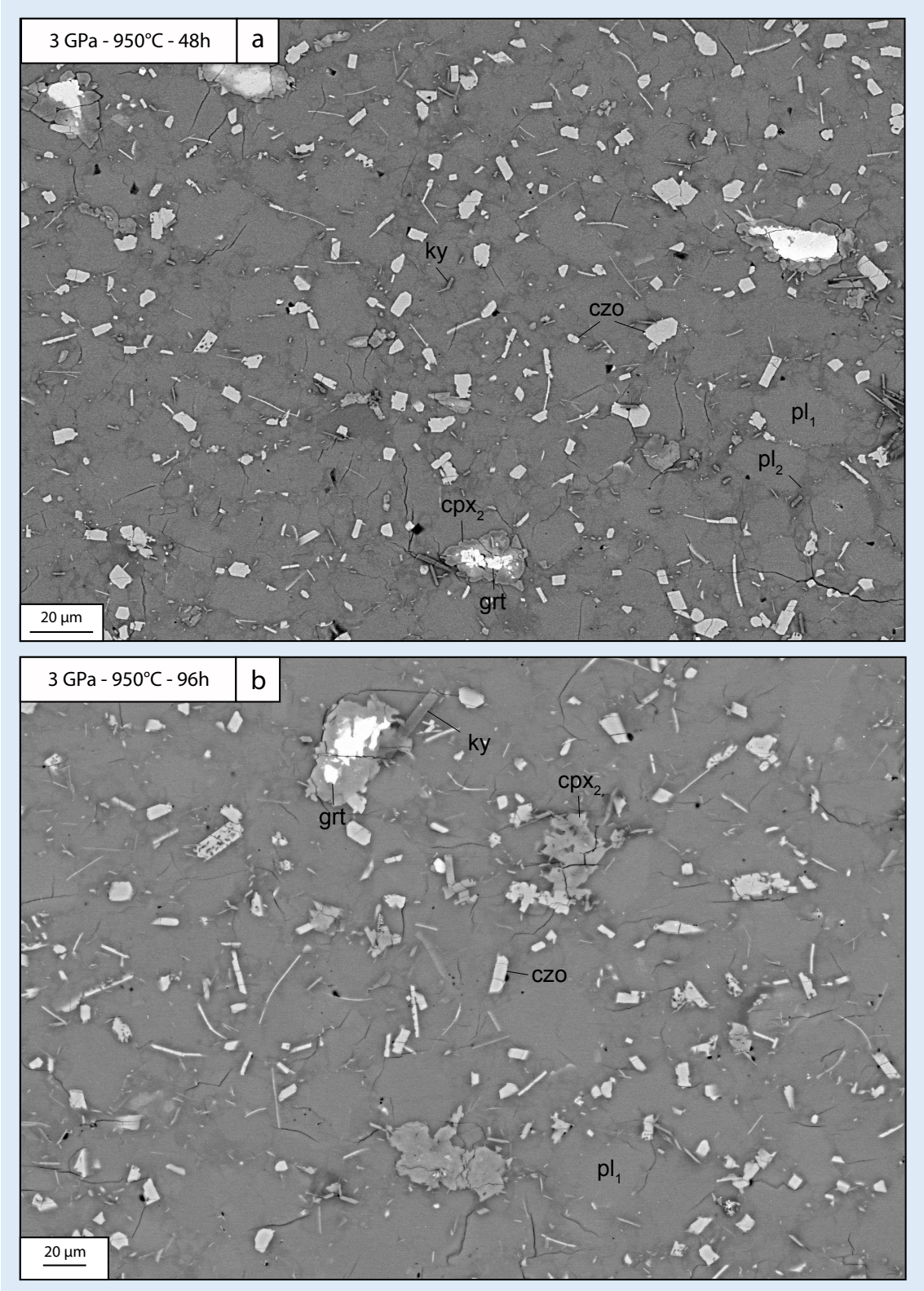


Fig. 5.9 – Effet du temps de réaction. Images BSE des expériences de cinétique de différentes durées sur la poudre de plagioclase à 3 GPa - 950°C. **(a)** après 48 h de réaction, **(b)** après 96 h de réaction.

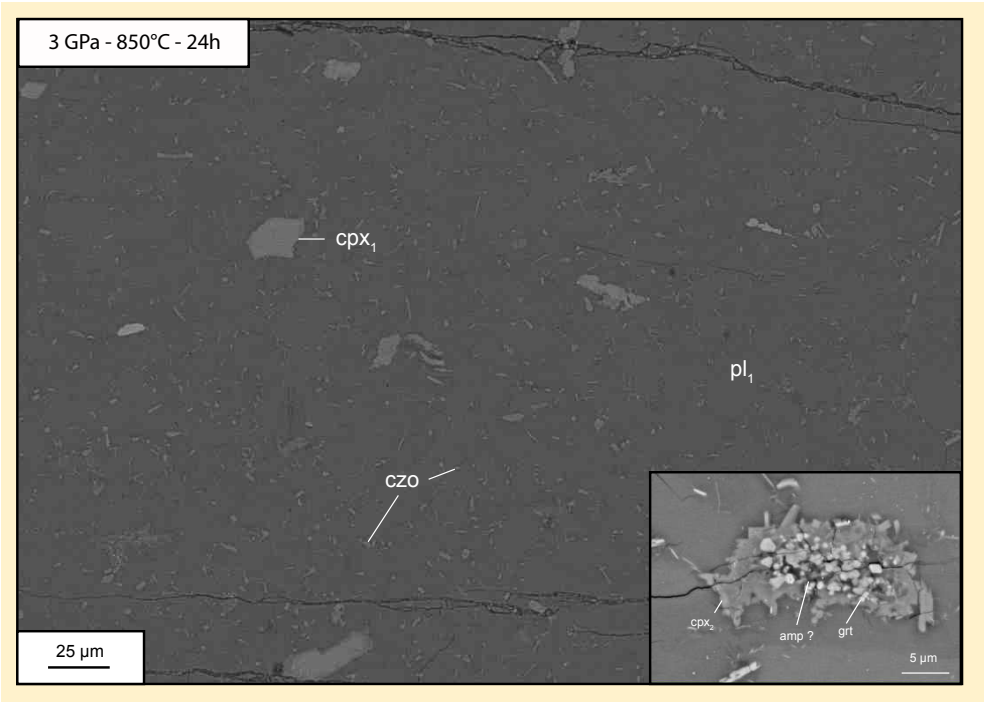


Fig. 5.10 – Effet de la température. Image BSE de l'expérience réalisée à 3 GPa - 850°C pendant une durée de 24h.

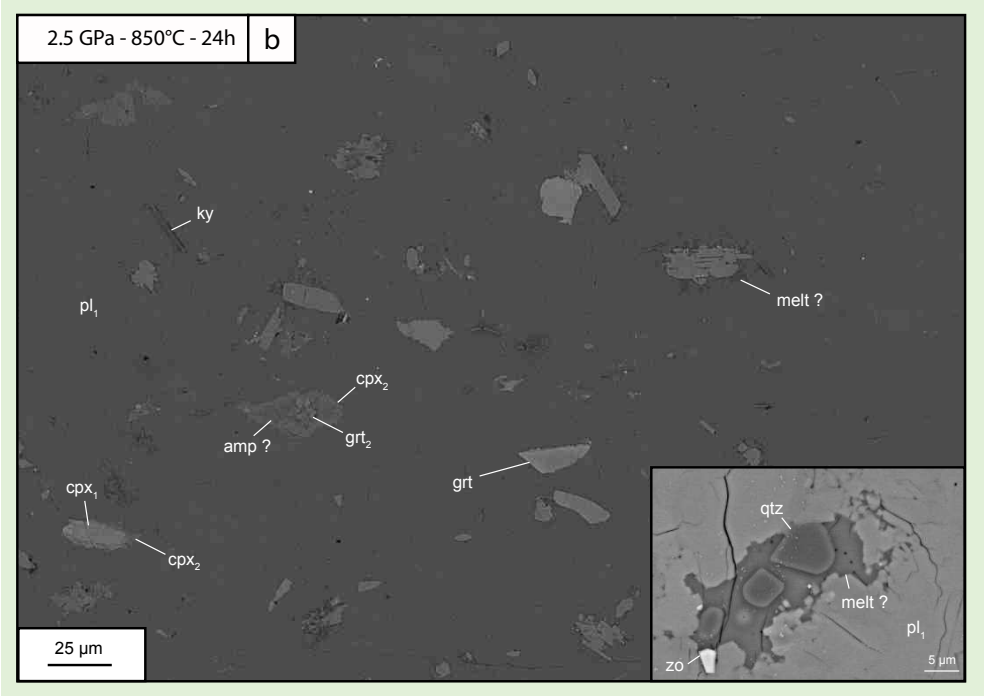


Fig. 5.11 – Effet de la pression. Image BSE de l'expérience réalisée à 2.5 GPa - 850°C pendant une durée de 24h.

Expérience #	X_{H2O} (wt%)	P (GPa)	T(°C)	Temps (h)	Pl_1 (%)	Pl_2 (%)	Zoïsite (%)		Disthène (%)		Quartz (%)		Omphacite / Jadéite (%)		Liquide issu de la fusion (%)	Avancée de l'ensemble des réactions (pl_2 + czo + ky + qtz + omp/jd + liq)	Avancée de l'ensemble des réactions (corrigée des volumes molaires)	moles pl1	moles pl2	moles zo	moles ky	moles jd	Réaction (1)		Réaction (2)
					Estimation par segmentation	Estimation par segmentation	Estimation par EBSD	Estimation par segmentation	Estimation par EBSD	Estimation par segmentation	Estimation par EBSD	Estimation par segmentation	Estimation par EBSD	Estimation par segmentation	Estimation par segmentation								Calcul avec la zoisite	Rapport zo/ky	Calcul avec la jadéite
ELMO-371	-	1.5	950	18	100	0	-	0	-	0	-	0	-	0	0	0	0	0,99	0	0	0	0	0	-	0
ELMO-386	-	3.0	950	18	87	4	1	6	0	1	0	0	1	3	0	**13**	**15**	0,86	0,04	0,04	0,01	0,04	**19**	**3**	**7**
ELMO-374	-	3.0	950	24	83	9	3	3	0	1	1	0	3	5	0	**17**	**20**	0,82	0,09	0,02	0,01	0,09	**12**	**2**	**13**
ELMO-400	-	3.0	950	24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**-**	**-**	-	-	-	-	-	**-**	**-**	**-**
ELMO-388	-	3.0	950	48	75	13	4	4	1	0	1	0	4	8	0	**25**	**29**	0,74	0,13	0,03	0,01	0,14	**17**	**4**	**19**
ELMO-406	-	3.0	950	95	61	19	4	10	0	5	1	0	2	5	0	**39**	**43**	0,60	0,19	0,08	0,11	0,08	**39**	**1**	**12**
ELMO-394	-	2.5	850	24	97	0	1	2	0	0	<<0,1	0	0	0	0	**3**	**3**	0,96	0,00	0,01	0,01	0,01	**6**	**1**	**1**
ELMO-407	-	2.5	850	90	94	0	-	3	-	1	-	0	-	2	0	**6**	**7**	0,93	0,00	0,02	0,01	0,04	**11**	**2**	**6**
ELMO-395	-	3.0	850	24	95	0	1	4	<<0,1	0	0	0	1	1	0	**5**	**6**	0,94	0,00	0,03	0,00	0,02	**12**	**-**	**3**
ELMO-425	6.0	3.0	950	2	10	1	-	11	-	2	-	0	-	40	35	**89**	**91**	0,10	0,01	0,08	0,04	0,67	**-**	**2**	**-**
ELMO-423	6.0	3.0	950	6	35	<<0,1	-	19	-	4	-	0	-	23	19	**65**	**69**	0,35	0,00	0,14	0,09	0,38	**-**	**2**	**-**
ELMO-413	6.0	3.0	950	18	60	0	6	14	1	2	0	0	6	16	7	**39**	**44**	0,59	0,00	0,10	0,05	0,27	**-**	**2**	**-**
ELMO-414	6.0	3.0	950	24	40	0	7	15	2	2	1	0	15	32	10	**58**	**64**	0,40	0,00	0,11	0,04	0,53	**-**	**3**	**-**
ELMO-412	6.0	3.0	950	48	0	0	8	30	3	4	0	0	12	33	34	**100**	**100**	0,00	0,00	0,23	0,09	0,55	**-**	**2**	**-**
ELMO-421	6.0	3.0	950	72	0	0	-	26	-	7	-	0	-	28	38	**99**	**100**	0,00	0,00	0,19	0,16	0,47	**-**	**1**	**-**
ELMO-418	6.0	3.0	950	96 (?)	0	0	8	15	2	7	0	0	5	11	9	**41**	**100**	0,00	0,00	0,11	0,15	0,18	**-**	**1**	**-**
ELMO-427	perte d'eau	3.0	750	24	98	0	-	2	-	0	-	0	-	0	0	**2**	**3**		0,00	0,01	0,00	0,01	**100**	**-**	**83**
ELMO-426a	0.6	2.5	850	24	95	<<0,1	-	4	-	0	-	1	-	0	0	**5**	**6**	0,94	0,00	0,03	0,00	0,00	**13**	**-**	**-**
PC-241	1.0	2.5	850	168 (?)	95	0	-	5	-	<<0,1	-	0	-	0	0	**5**	**6**	0,94	0,00	0,04	0,00	0,00	**16**	**-**	**-**
ELMO-426b	perte eau	2.5	850	24	97	<<0,1	-	3	-	1	-	<<0,1	-	0	0	**3**	**4**	0,96	0,00	0,02	0,01	0,00	**9**	**-**	**1**
ELMO-419	6.0	3.0	850	18	20	0	-	21	-	3	-	0	-	27	27	**78**	**82**	0,20	0,00	0,16	0,07	0,46	**-**	**2**	**-**
ELMO-422	perte eau	3.0	850	24	96	<<0,1	-	2	-	0	-	0	-	2	0	**4**	**5**	0,95	0,00	0,02	0,00	0,03	**8**	**-**	**5**
ELMO-424	6.0	3.0	850	24	0	<<0,1	-	22	-	3	-	0	-	36	39	**100**	**100**	0,00	0,00	0,16	0,06	0,59	**-**	**3**	**-**
PC-225	1.0	3.0	850	24	94	<<0,1	-	3	-	3	-	1	-	<<0,1	0	**6**	**7**	0,93	0,00	0,02	0,06	0,00	**11**	**0**	

Tableau 5.3 – Proportions de produits de réaction dans les expériences de cinétique en piston-cylindre.

5.3 Discussion

5.3.1 Cinétique de réaction en conditions sèches

La formation de zoisite selon la réaction (1.4) s'initie rapidement aux échelles de temps du laboratoire et ne semble pas être limitée par la nucléation. En effet, la zoisite nuclée abondamment aux joints des grains de plagioclase, et sa croissance est observable au bout de 24h, passant de grains d'environ 1 μm de diamètre à des grains de 5-10 μm de diamètre. A mesure que les grains de zoisite nucléent, la distance de diffusion entre eux diminue, et il devient alors possible de faire de la croissance, peut être même selon un processus de mûrissement. Contrairement à cette réaction, la réaction de formation de la jadéite (réaction (1.6)) est visiblement limitée par la trop haute énergie d'activation de la nucléation de ce minéral, et la croissance ralentie par la distance de diffusion entre les nucléi qui est bien plus grande que pour les grains de zoisite. En effet, il n'y a qu'aux hétérogénéités chimiques que constituent les joints de grains plagioclase-pyroxène et plagioclase-grenat que se forme la jadéite par mobilisation du sodium libéré suite à la déstabilisation du plagioclase, et des éléments ferro-magnésiens des grenats et pyroxènes (comme observé par Zertani et al. (2022)). La mobilisation de ces éléments peut se faire par interdiffusion volumique ou bien par diffusion le long des joints de grains, associée à de la dissolution et re-précipitation. Les coefficients de d'interdiffusion volumique (D) sont de l'ordre de 10^{-21} $m^2.s^{-1}$ pour les groupes NaSi-CaAl (Yund, 1986; Yund and Snow, 1989) ce qui donne un ordre de grandeur de la distance de pénétration de $x = 2(Dt)^{0.5} = 0.026$ μm pour une expérience de 48h. Cette distance étant bien inférieure au rayon des grains initiaux de la poudre (10-20 μm), il semble alors peu probable que l'évolution de la chimie des pyroxènes soit due à ce mécanisme seul. Les coefficients de diffusion aux joints de grains sont plus élevés que les coefficients de diffusion volumiques, d'autant plus si le joint est épais et contient de l'eau. Cette diffusion aux joints de grains est donc la plus efficace, avec des coefficients de l'ordre de 10^{-14} $m^2.s^{-1}$ (en conditions sèches) à 10^{-10} $m^2.s^{-1}$ (en conditions hydratées) à nos conditions expérimentales (Dohmen and Milke, 2010). En faisant le même calcul que précédemment, on obtient une distance de pénétration des éléments allant de 83 microns à 8.3 mm. Ces distances sont grandes par rapport aux épaisseurs des couronnes d'omphacite autour des pyroxènes et grenats réellement observées dans nos échantillons (1-2 microns, Fig. 5.7), mais il est possible que ce mécanisme de diffusion aux joints de grains intervienne dans la formation de ces couronnes.

Les zones amorphes localement observées dans l'expérience 2.5 GPa - 850°C - 24h témoignent de concentrations locales en eau plus élevées que dans l'ensemble de l'échantillon. Les résultats de modélisations thermodynamiques réalisées pour les conditions expérimentales, en utilisant les mêmes modèles de solution qu'au chapitre 4 indiquent en effet la fusion n'est pas attendue à 3 GPa - 950°C en l'absence d'eau (0.1 wt%, Fig. 5.12a), mais qu'une concentration en eau de 0.6 wt% permettrait d'atteindre le solidus (Fig. 5.12b). La présence locale d'une phase amorphe pourrait témoigner ici de concentrations locales importantes d'eau, à l'instar de la présence de micas observée dans les expériences de déformation du chapitre 4 (et également par Stünitz and Tullis, 2001) avec les mêmes ordres de grandeur de contenu en eau. Cette phase amorphe n'est visible que dans les expériences de plus basse pression, ce qui pourrait également s'expliquer par le fait que le solidus du plagioclase est

atteint à plus basse température à mesure que l'on abaisse la pression, avec une température minimale nécessaire pour initier la fusion à 760°C aux alentours de 2 GPa (comme le montrent les pseudosections des chapitres 3 et 4). Il a également été montré que dans des roches à haute pression, le transfert des éléments durant les processus de dissolution-précipitation pouvait s'effectuer au travers d'une phase amorphe riche en aluminium et silicium, par dépolymérisation du réseau des cristaux qui se déstabilisent (Konrad-Schmolke et al., 2018). Cette hypothèse est à envisager ici, d'autant que les couronnes d'omphacite qui poussent autour des grenats sont très automorphes (Fig. 5.7). Il se pourrait donc que la réaction soit accompagnée par cette étape de dépolymérisation du plagioclase, et que la phase amorphe ainsi créée ne soit toujours visible que dans les expériences n'ayant que très peu réagi.

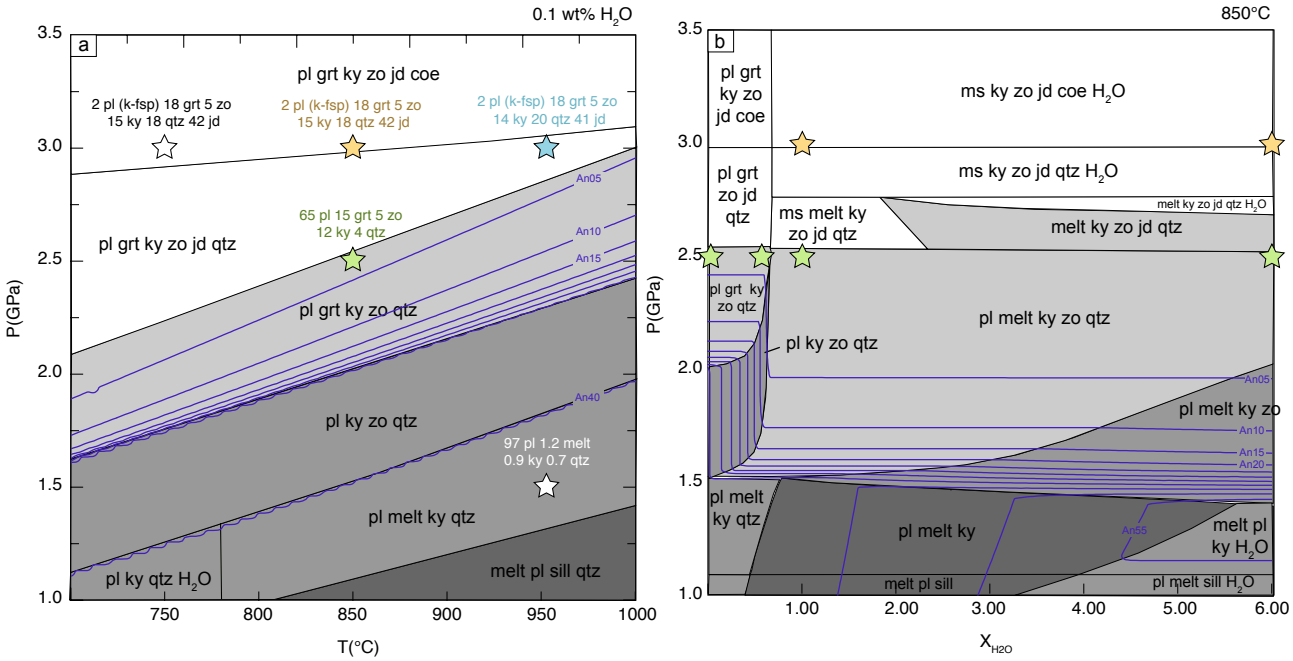


Fig. 5.12 – Modélisation thermodynamique des équilibres pour les expériences de cinétique réalisées (a) sans ajout d'eau et (b) avec différents contenus en eau à 850°C. Les lignes bleues représentent les isoplèthes de l'anorthite. En couleur les proportions volumiques de phases prévues par la thermodynamique (en %) aux conditions des expériences réalisées.

Le tableau 5.3 présente les estimations de la quantité de produits de réaction observée dans les échantillons. Ces estimations ont été effectuées selon différentes méthodes et les résultats obtenus sont indiqués dans les dernières colonnes du tableau. Une première façon d'estimer l'avancée des réactions a été d'additionner les proportions surfaciques (assimilées à des proportions volumiques) de tous les produits de réaction, estimées selon la méthode décrite en 2.2.4 par segmentation d'images BSE. Une seconde façon, toujours globale (i.e. prenant en compte l'ensemble des produits de réaction) a été de pondérer la proportion volumique totale de produit (V_{prod}) par le changement de volume de la réaction ($V_{corrige} = \frac{V_{prod}}{1-\Delta Vr}$). Nous avons également déterminé les taux d'avancement des deux réactions (formation de zoisite vs de jadéite) indépendamment, par des bilans molaires de ces deux produits. Ainsi la zoisite permet de calculer un taux de réaction $X = \frac{2\times n_{zo}}{n_{an}+2\times n_{zo}}$ et la jadéite un taux de

réaction $X = \frac{n_{jd}}{n_{ab}+n_{jd}}$. Ces estimations montrent que les deux réactions ((1.4) et (1.6)) ne sont pas complètes, même après 48h d'expérience, en particulier la réaction de formation de la jadéite qui montre de réels problèmes de nucléation. On peut cependant observer l'effet positif d'une augmentation de la température sur la cinétique en comparant les taux d'avancement de l'ensemble des réactions dans les expériences réalisées pendant une durée de 24h à 3 GPa - 950°C (20%) et 850°C (6%). Nous pouvons également observer l'effet de l'écart à la réaction (ΔGr) sur la cinétique entre ces deux expériences. En effet, comme l'indique l'équation (5.3), le taux de réaction dépend de ΔGr selon un facteur $1-e^{\frac{-\Delta Gr}{RT}}$. Si l'on calcule le rapport de ce facteur à 3 GPa - 950°C pour la réaction de formation de la jadéite (ΔGr = -8 kJ/mol) et de la zoisite (ΔGr = -107 kJ/mol), on trouve 1.74. Si l'on fait de même à 3 GPa - 850°C (-12 et -124 kJ/mol respectivement), on trouve 2.87. La différence d'effet d'écart à la réaction attendu entre la réaction de formation de la jadéite et la réaction de formation de la zoïsite est donc plus faible à 950°C (rapport de 1,74) qu'à 850°C (2,87). Les proportions molaires de produit de réaction observées sont en accord avec ces calculs. En effet, les taux de réaction calculés avec la proportion de zoisite et avec la proportion de jadéite sont similaires dans l'expérience à 950°C (12% et 13% respectivement) alors qu'ils sont très différents dans l'expérience à 850°C (12% et 3% respectivement). Ce qui indique que la formation de jadéite est bien plus impactée par l'effet de l'écart à la réaction que la formation de zoisite, et que le formalisme de l'équation de cinétique limitée par la croissance, avec un facteur en $1-e^{\frac{-\Delta Gr}{RT}}$, est valide dans le cas des réactions étudiées ici.

Compte tenu des faibles taux de réaction apparents dans les expériences précédemment réalisées (n'atteignant jamais la complétion), et des problèmes de nucléation des produits de réaction, il n'est pas possible avec les expériences réalisées au cours de cette thèse de quantifier précisément la cinétique comme proposé selon la méthode exposée en 5.1.1. Dans le paragraphe suivant sont décrits les problèmes que nous avons rencontrés en essayant d'obtenir des taux de réaction plus importants, ainsi que les perspectives de solution à envisager pour les résoudre.

5.3.2 Problèmes expérimentaux et perpectives

Pour pallier aux faibles taux de réaction observés, même aux conditions $P-T$ « extrêmes » de nos expériences, nous avons choisi de mener une série supplémentaire d'expériences à ces mêmes conditions mais en saturant les capsules en eau (6 wt%). Il s'avère cependant qu'à ces conditions d'hydratation, le solidus du plagioclase est dépassé (Fig. 5.13), et la présence d'un verre issu de la fusion du plagioclase a en effet été observée (Fig. 5.14).

Les estimations de la proportion de verre et de produits de réaction sont résumées dans le tableau 5.3. On peut observer que la réaction de formation de jadéite a bien eu lieu cette fois. La jadéite (Jd_{80-88}) pousse en couronne autour des grains initiaux de pyroxènes et grenats (qui ont presque totalement disparus, Fig. 5.14a), mais elle nuclée aussi spontanément dans le verre au bout d'un temps plus long (72h, Fig. 5.14b), formant de spectaculaires cristaux automorphes de 5-10 μm. La zoisite nuclée en abondance. Elle est présente sous la forme de petits grains arrondis de quelques microns, et non en baguette ou prismes trapus comme observé dans les expériences sèches. Le disthène est toujours présent en baguettes. Le quartz par contre, prévu à ces conditions par la thermodynamique (Fig. 5.14) est absent dans nos

échantillons.

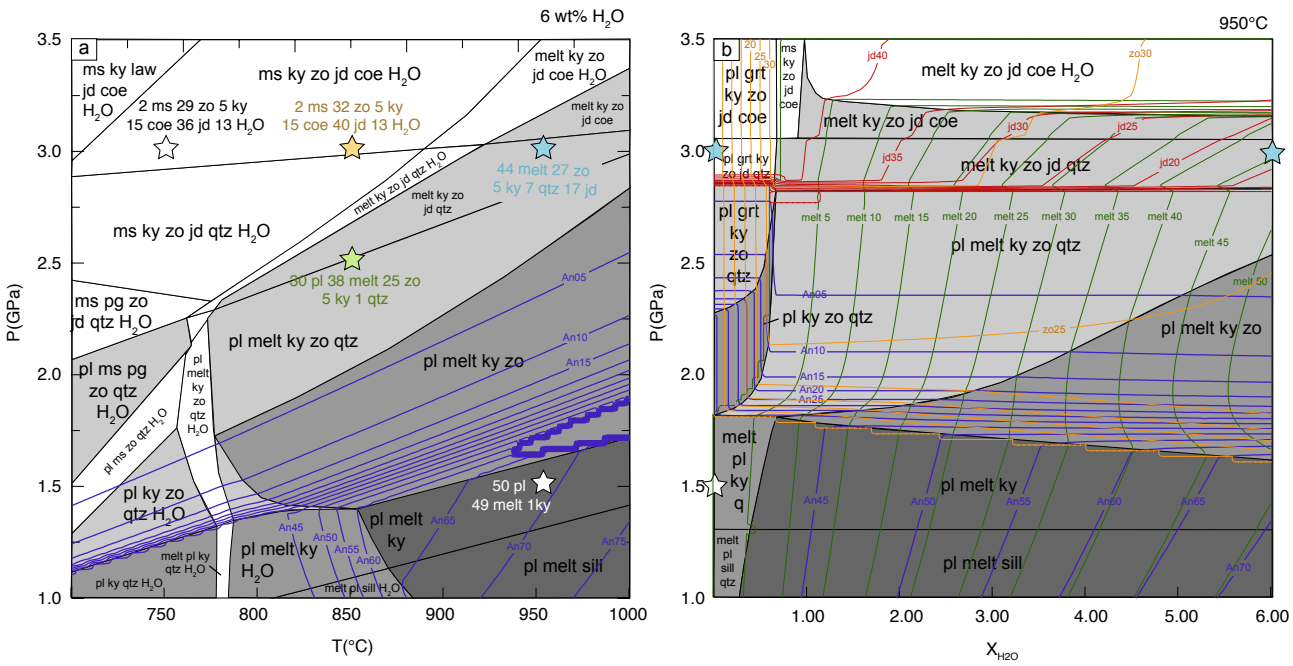


Fig. 5.13 – Modélisation thermodynamique des équilibres pour les expériences de cinétique réalisées avec ajout d'eau. Les lignes bleues représentent les isoplèthes de l'anorthite. En couleur en les proportions volumiques de phases prévues par la thermodynamique (en %) aux conditions des expériences réalisées **(a)** et dans l'ensemble de l'espace $P - X_{H2O}$ **(b)**.

Dans les expériences à 48h et 72h, où il ne reste plus de plagioclase initial, les proportions des produits ne varient plus et la cinétique de fusion-recristallisation semble être arrivée à complétion avec environ 26-30% de zoisite, 4-7% de disthène, 28-33% de jadéite et 34-38% de verre. Ces proportions sont relativement proches des 27% de zoisite, 5% de disthène et 44% de verre prévus à l'équilibre (Fig. 5.14), excepté pour la jadéite qui est présente dans des proportions plus importantes que prévu par la modélisation (17%) et pour le quartz qui est totalement absent (contre les 7% prévus). Cette différence peut s'expliquer par le fait que les modèles de solution pour la fusion du plagioclase ne sont pas bien contraints à haute pression (comme discuté dans le chapitre 3), et que le quartz doit être soluble dans le produit de fusion à ces hautes températures. Le verre observé dans les expériences est un liquide silicaté-calco-sodique très hydraté dont la chimie est proche de celle du plagioclase initial avec 60 SiO_2 - 23 Al_2O_3 - 7 CaO - 5 Na_2O en wt% pour un total de 95% dont on peut déduire un contenu en eau d'environ 5 wt%. En comparaison, le liquide de fusion prévu par la thermodynamique est composé de : 60 SiO_2 - 15 Al_2O_3 - 9 Na_2O - 15 H_2O et moins de 1wt% de K_2O, et cette composition varie peu dans l'ensemble du domaine $P - T - X_{H2O}$. Notre verre a donc intégré une partie de la composante anorthitique du plagioclase (celle que la zoisite n'a pas intégrée), ce qui n'est pas prévu par le modèle de fusion de Holland and Powell (2011). Il ne semble en revanche pas particulièrement enrichi en SiO_2, alors que 7% de quartz (attendus) dissous dans 40% de verre à 60% de SiO_2 attendus devraient générer un enrichissement sensible de ce dernier (jusqu'à presque 80%).

Nous avons également observé dans certaines expériences et supposé dans d'autres, une perte de l'eau contenue dans les capsules, attestée notamment par le fait que deux expériences réalisées à des temps courts (2h et 6h) présentent des taux de réaction et de fusion plus importants que des expériences réalisées à des temps plus longs (18h à 24h). Les proportions de phase prévues à 3 GPa - 950°C pour différents contenus en eau (Fig. 5.13 et 5.15) indiquent que les expériences dans lesquelles tout le plagioclase initial s'est déstabilisé (ELMO-412 (48h) et ELMO-421 (72h)) ont probablement été réalisées en présence d'une quantité d'eau inférieure à celle initialement mise dans les capsules (environ 3-4 wt% au lieu de 6wt%). Nous observons également que ces réactions de fusion et de déstabilisation du plagioclase se font avec une certaine cinétique, car dans certains échantillons, il reste du plagioclase encore non transformé ni fondu, bien que du verre soit présent ainsi que de la jadéite. Cette coexistence de produit de fusion, jadéite et plagioclase n'est pas prédite par les équilibres, qui prévoient des champs à plagioclase + produit de fusion, ou bien jadéite + produit de fusion.

Les textures de l'expérience à 3GPa - 950°C - 48h montrent de façon qualitative la cinétique différentielle de la réaction de formation de la zoisite et de la réaction de formation du pyroxène (Figure 5.14a). Les cristaux automorphes de jadéites montrent des inclusions ou plutôt des zones plus denses aux électrons de même forme que les zoisites de la matrice. Leurs limites diffuses pourraient faire penser à des variations de chimie au sein des pyroxènes, mais leur habitus permet de les interpréter comme des inclusions de zoisite. La densité de ces inclusions dans les jadéites est plus faible que la densité de zoisites dans la matrice, et elles y délimitent des espaces que j'interprète comme le fantôme des anciens grains de plagioclase. Les zoisites sont donc apparues avant les jadéites qui les ont incluses. Il semble donc que dans le domaine supra-solidus comme dans les expériences dans le domaine sub-solidus, les deux sous-systèmes chimiques sodiques et calciques aient des cinétiques différentes, avec le système calcique qui devance le système sodique.

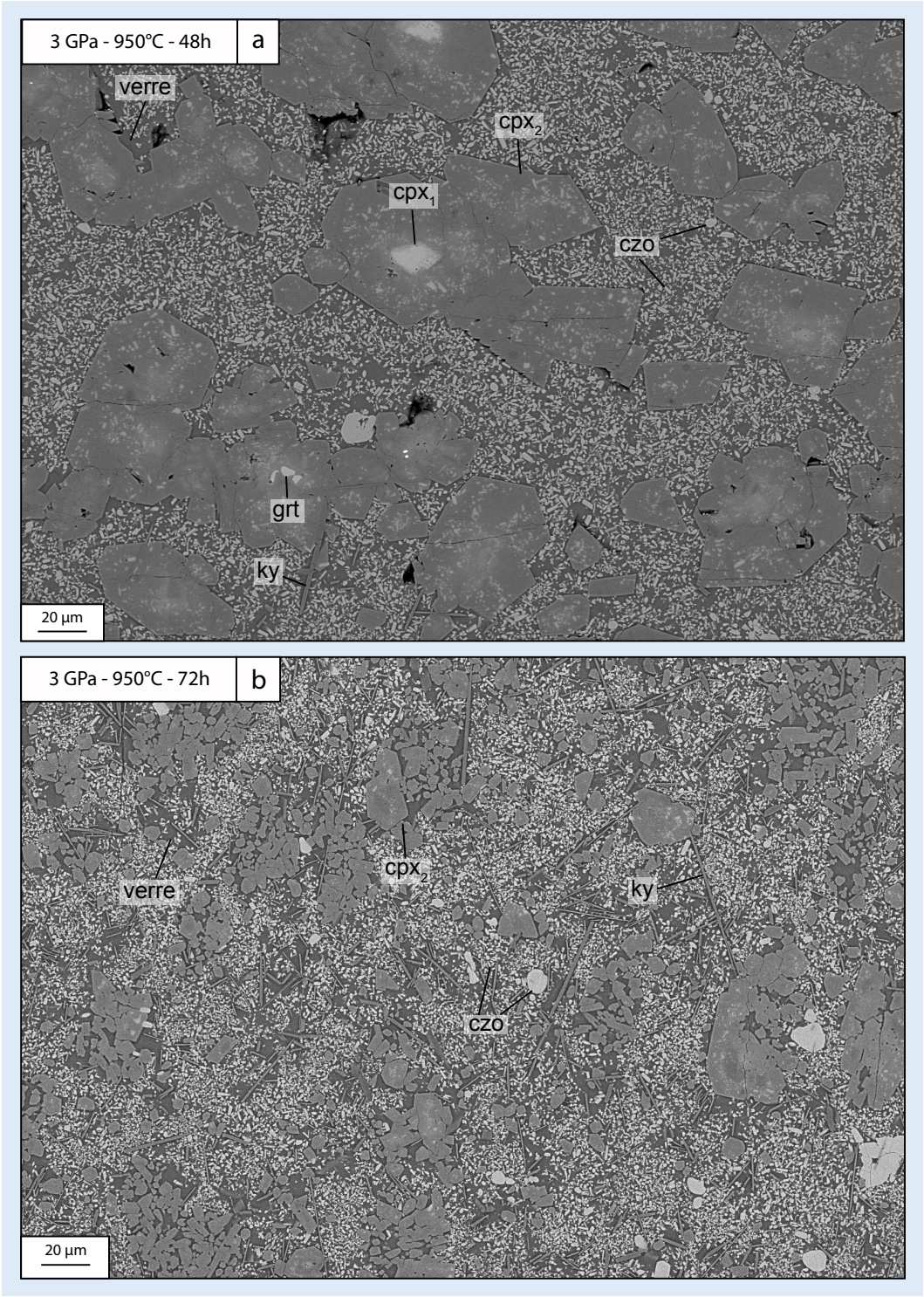


Fig. 5.14 – Résultats des expériences hydratées. Images BSE des expériences de cinétique de différentes durées sur la poudre de plagioclase à 3 GPa - 950°C - 6wt% H_2O. **(a)** après 48 h de réaction, **(b)** après 72 h de réaction.

Cet ensemble d'expériences nous a permis de prendre conscience de l'importance de bien contraindre le contenu en eau. Que ce soit anté-expérience, par la réalisation de soudures propres et de pesées à répétition des capsules, pour s'assurer de leur bonne imperméabilité, que par des mesures post-expérience, comme nous l'avons fait dans les expériences de déformation du chapitre 4. En effet, un moyen intéressant de vérifier que l'eau n'a pas diffusé à travers la capsule pendant l'expérience, en particulier quand la poudre n'est pas saturée en eau, est de mesurer l'eau directement dans les minéraux des échantillons. Cela peut se faire par spectroscopie infrarouge (FTIR), mais contrairement aux mesures effectuées au chapitre 4, il faudrait ici utiliser un FTIR qui permette de travailler avec une taille de faisceau suffisamment faible pour pouvoir faire des mesures dans chaque minéral indépendamment, i.e. de moins de 10 μm ici pour analyser les plages de verre. Une autre technique qui peut être employée à cet effet est la mesure par spectrométrie de masse ions secondaires (nanoSIMS) qui doit également s'effectuer dans chaque minéral indépendamment. Nous avons dans le cadre de cette thèse, réalisé des analyses préliminaires à la nanoSIMS dans les pyroxènes jadéitiques des expériences hydratées sur des plages de 2x2 μm (au Muséum d'Histoire Naturelle, IMPMC, Paris, en collaboration avec Laurent Rémusat). Ces analyses (données brutes en Annexe) indiquent que les coeurs des pyroxènes (grains initialement contenus dans la poudre avant l'expérience) sont enrichis en eau ($\sim$ 0.2 wt%) par rapport aux pyroxènes granulitiques naturels dont ils proviennent ($\sim$ 0.07 wt%). Les bordures jadéitiques qui se forment au cours de l'expérience sont moins hydratées que les coeurs ($\sim$ 0.1 wt%), et le liquide de fusion contient environ 7-8 wt% d'eau. On peut calculer, à partir des proportions surfaciques ($\sim$ volumiques) de produits de réaction, une proportion massique en corrigeant de la masse volumique des produits. Si on multiplie ces proportions massiques par le contenu en eau (en wt%) de chacune des phases présentes, on obtient la quantité totale d'eau que contient l'échantillon.

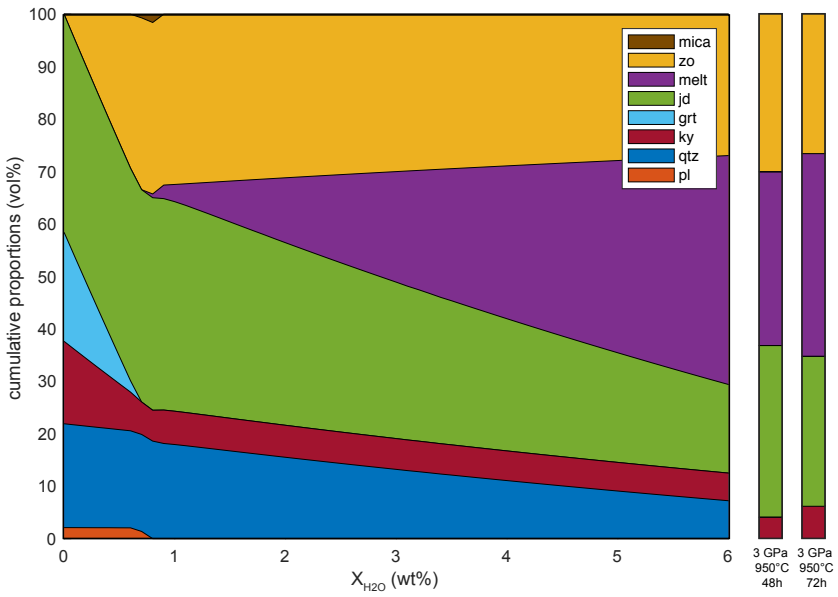


Fig. 5.15 – Proportions de phase à 3 GPa - 950°C pour différents contenus en eau. Proportions prévues par les modèles thermodynamiques (à gauche) et dans les expériences où tout le plagioclase s'est déstabilisé (à droite).

Ces calculs effectués pour l'expérience de 48h à 3 GPa - 950°C (ELMO-412) donnent une proportion d'eau de 3.1 wt%, ce qui est en accord avec les résultats de comparaison des proportions minéralogiques observées vs prédites par la thermodynamique, discutés plus haut. L'inconvénient de cette méthode d'analyse est qu'elle nécessite, pour pouvoir calculer un contenu en eau à partir d'une mesure du rapport SiH/Si, une calibration qui dépend de la phase analysée. Pour les plagioclases par exemple, il n'existe pas à notre connaissance de calibration du contenu en eau à la nanoSIMS.

Cette étude offre des perspectives sur les conditions $P-T-t-X_{H2O}$ à envisager si l'on veut pouvoir calculer les paramètres de la cinétique d'éclogitisation du plagioclase, qui est en fait constituée de deux réactions principales impliquant indépendamment le système calcique et le système sodique. Comme le montrent les résultats de modélisation thermodynamique (Fig. 5.13 et 5.13), il faut se cantonner à des proportions d'eau inférieures à 0.6-0.7 wt% à 950°C si on veut avoir une cinétique aussi rapide que possible à l'échelle du laboratoire, en évitant la fusion. Il est également souhaitable de se placer à haute température compte tenu de l'effet accélérateur de la température, sans pour autant trop s'approcher du solidus, ceci est donc a évaluer en fonction de la quantité d'eau ajoutée. Se placer à plus basse température que 950°C présente également l'avantage d'un plus grand écart en pression (et donc en ΔGr) à la réaction de formation de la jadéite, ce qui a une effet accélérateur. Cela permet également de tester l'effet de la température et de la pression autour d'une condition $P-T$ centrale tout en restant toujours au-dessus de la droite de réaction. Enfin, on pourrait envisager de placer en quantités stoechiométrique des nucléi de produits de réaction, comme il est fait dans les études qui cherchent à déterminer la position des droites de réaction, pour supprimer la difficulté de nucléation, et étudier réellement des réactions limitées au cours du temps par la croissance. On peut également placer dans la poudre de départ une plus grande quantité de grains de pyroxènes et de grenats, qui forment des hétérogénéités chimiques sur lesquelles la réaction s'initie, ce qui réduirait la distance de diffusion nécessaire à la croissance des jadéites et accélèrerait ainsi la cinétique, et aurait l'avantage de constituer un assemblage plus proche de la granulite d'Holsnøy qui contient par endroit jusqu'à 30% de coronas à pyroxènes-grenats.

L'ensemble de ces considérations mène donc à l'idée qu'une série d'expériences à 900°C - 3GPa et des teneurs en eau de l'ordre de 0.5% d'eau pourraient constituer un jeu de données pertinent pour déterminer de façon quantitative la cinétique de l'éclogitisation, pour peu que des durées de l'ordre de la centaine de jours soient envisageables. De telles durées d'expériences n'étaient de toute façon pas envisagées dans le cadre du présent projet de thèse, mais font partie des perspectives expérimentales à considérer.

Chapitre 6

Synthèses et perpectives

Holsnøy under the sun

« The important thing is not to stop questioning. »
Albert Einstein

« Une mer calme n'a jamais fait un bon marin. »
Franklin Roosevelt

Sommaire

6.1 Le plagioclase sec, un minéral peu réactif et très résistant 206
6.1.1 Importance de l'eau : effet cinétique, stoechiométrique et mécanique 206
6.1.2 Fluage cataclastique du plagioclase 207
6.2 Système sodique *vs* système calcique : deux systèmes chimiques aux réactivités bien différentes 210
6.2.1 Difficulté de nucléation à l'état solide 211
6.2.2 Le joint de grain : un environnement complexe et fondamental . . 212
6.3 Influence mutuelle entre déformation et transformation 213
6.3.1 Impact de la réaction de formation de la zoisite en présence d'eau 213
6.3.2 La déstabilisation du plagioclase à haute pression peut-elle générer des instabilités mécaniques ? 214
6.3.3 Importance du système de maclage du plagioclase 217
6.3.4 Fusion et amorphisation 218
6.4 Comparaison à d'autres réactions d'importance majeure pour le comportement mécanique de la lithosphère 219
6.5 Limites des conditions expérimentales 221
6.6 Perspectives et suggestions en vue de futurs travaux 221
6.6.1 Une meilleure qualité de matériel initial 221
6.6.2 Une meilleure maîtrise et quantification de la quantité d'eau 222
6.6.3 Un meilleur suivi de la cinétique des réactions 223
6.6.4 Une meilleure connaissance de la rhéologie des produits de réaction 224
6.6.5 Une meilleure caractérisation des microstructures à l'échelle des grains 224
6.6.6 Idées pour des expériences futures 225
6.6.7 Poursuite de l'étude de terrain 225

Depuis que l'Homme a pris conscience de la rotondité de la Terre, et de l'impossibilité pour lui d'accéder à des profondeurs telles que les plus hauts sommets de la planète, en comparaison, ne lui confèrent pas même la rugosité d'une boule de billard, il s'est épris d'une curiosité sans limite envers les processus internes à l'oeuvre dans ces environnements profonds. En écoutant les signaux qui lui parviennent des profondeurs du globe et en ouvrant les yeux sur les roches exhumées qui pavent son chemin, il a pris conscience que les roches sont en mouvements, subissent des déformations, et peuvent se briser sous de telles contraintes, mais aussi qu'elles doivent parfois plutôt être considérées comme des matériaux mous et visqueux à l'échelle des temps géologiques. Il a alors commencé à expérimenter et modéliser les processus capables de reproduire les textures observées dans ces morceaux de Terre interne.

Analogie est souvent faite entre les différents comportements rhéologiques que peuvent présenter les roches, et le comportement des préparations culinaires (« Jelly Sandwich » et « Crème Brulée », Bürgmann and Dresen, 2008) qui peuvent être visqueuses ou cassantes, stratifiées ou uniformes, en fonction de la température et du contenu en eau du système, mais également de leur composition chimique, qui est variable et évolutive. La lithosphère, couche la plus externe de la Terre est, comme la croûte d'un gâteau formée en début de cuisson, à l'interface entre deux enveloppes convectives, et de fait mise en mouvement par la dynamique de ces enveloppes.

Dans ce manuscrit, nous avons apporté des contraintes supplémentaires à la compréhension du comportement rhéologique de la partie crustale de cette lithosphère, et en particulier de la lithosphère continentale, en considérant le plagioclase comme son principal ingrédient. Nous avons étudié ce minéral au sein de roches naturelles, mais également au sein d'agrégats de plus petite taille de grain, destinés à reproduire ces roches en respectant les échelles des processus impliqués au sein des grains et entre les grains, compte tenu des limitations imposées par les conditions de laboratoire. Nous avons ainsi étudié les impacts mutuels entre transformations métamorphiques et déformations, et leur impact sur le comportement mécanique du plagioclase considéré ici comme un système chimique réactif et évolutif, en fonction des paramètres pression, température et contenu en eau, que nous pouvons imposer pendant les expériences.

Notre étude propose donc une vision de ce que subissent les roches de la croûte continentale inférieure, lorsqu'elles sont impliquées dans des zones de convergence et enfouies à haute pression sous les chaînes de montagne. Dans la suite de ce chapitre sont abordés en quatre sections les principaux éléments qui ont été mis en évidence au cours de cette étude, replacés dans un contexte plus global au regard des études antérieures. Nous abordons premièrement la forte résistance et la faible réactivité du plagioclase en l'absence d'eau, qui nous amène à discuter de l'importance de ce fluide tant pour les transformations que pour la déformation du minéral (section 6.1). L'accent est ensuite mis en section 6.2 sur les différences de réactivité du système calcique et du système sodique impliqués dans les réactions de déstabilisation du plagioclase à haute pression. L'influence mutuelle entre ces réactions et la déformation des roches de la croûte continentale inférieure est abordée en section 6.3, tandis que la section 6.4 replace les constats évoqués dans les sections précédentes au regard des autres réactions connues pour avoir des conséquences mécaniques majeures sur le comportement rhéologique

de la lithosphère. Enfin sont présentées en section 6.5 les principales limitations imposées par les échelles du laboratoire pour étudier les points abordés précédemment, puis en section 6.6 les perspectives techniques et scientifiques envisagées à l'issue de ce travail de thèse.

6.1 Le plagioclase sec, un minéral peu réactif et très résistant

6.1.1 Importance de l'eau : effet cinétique, stoechiométrique et mécanique

A l'issu de ce travail de thèse, l'eau apparait comme un paramètre majeur dans le contrôle de la rhéologie de la croûte continentale inférieure à haute pression. Non seulement elle a des conséquences mécaniques importantes car elle facilite le mouvement des lacunes, des dislocations et des joints de grains, mais elle a également un impact fort sur la cinétique des réactions métamorphiques pour les mêmes raisons. L'eau a un effet stoechiométrique dans les transformations qui impliquent des minéraux hydratés comme produits de réaction, mais a également un effet cinétique catalyseur en permettant la mobilisation rapide des éléments dans et entre les cristaux. L'eau promeut également la fusion partielle du plagioclase, qui, comme nous l'avons observé expérimentalement au chapitre 5, permet une mobilisation extrêmement rapide des éléments en solution, et une recristallisation également rapide des minéraux en une paragenèse d'équilibre.Cette fusion partielle permet ainsi de diminuer drastiquement les barrières énergétiques à la nucléation et à la croissance. Il a été montré dans les roches naturelles que des quantités minimes de produit de fusion présentes aux joints des grains de la roche peuvent avoir des conséquences drastiques sur la résistance de celle-ci (Renner et al., 2000; Rosenberg and Handy, 2005).

Une particularité de la croûte continentale, par comparaison avec la croûte océanique, est la faible quantité d'eau contenue dans ses minéraux constitutifs, en particulier dans sa portion la plus inférieure (Frost and Bucher, 1994; Yardley and Valley, 1997). En l'absence de fluide, les roches se transforment peu, compte tenu des barrières d'énergie à surpasser dans les systèmes secs pour rompre et recréer les liaisons entre les atomes des cristaux, et ainsi mobiliser les éléments chimiques. Les conditions $P-T$ auxquelles les roches ont été soumises peuvent généralement être déduites de comparaisons entre les paragenèses observées et les assemblages prévus à l'équilibre thermodynamique par des calculs de minimisation d'énergie. Cet exercice est beaucoup plus difficile à faire dans le cas des roches continentales dans lesquelles nucléation et croissance des assemblages stables sont contrôlées par la cinétique des réactions, qui est très lente en l'absence d'eau. Les assemblages observés dans ces roches ne sont souvent pas à l'équilibre prévu pour les conditions $P-T$ auxquelles elles ont été soumises, qui de fait n'enregistrent pas ces conditions dans leurs assemblages minéralogiques. Prouver que ces roches ont été à haute pression est donc parfois un défi (Young and Kylander-Clark, 2015), et repose sur des arguments structuraux qui les incluent au sein d'ensembles cohérents (des nappes par exemple) dont une partie des roches, elle, a réagi. Les lithologies très felsiques comme les anorthosites granulitiques de base de croûte ont d'autant plus de difficulté à

réagir, comparées aux roches mafiques, que la diffusivité des groupements NaSi-CaAl dans le plagioclase qui y domine est très lente face à celle des éléments comme le fer et le magnésium (Wayte et al., 1989; Rubie, 1998), qui gouvernent les transformations des roches plus basiques.

Comme nous l'avons montré dans l'étude expérimentale du chapitre 4, le plagioclase est très résistant en l'absence d'eau, et ne se transforme que peu, même à très haute température (chapitre 5), avec en particulier ses termes les plus sodiques (albite) qui persistent de façon métastable. Sur le terrain, le plagioclase est également très réfractaire aux transformations, et des blocs pluri-kilométriques d'anorthosites non réagie, comme les massifs de l'île d'Holsnøy ou des îles des Lofoten sont aujourd'hui exhumés après avoir été enfouis aux conditions du faciès des éclogites, comme en témoignent les paragenèses de haute pression qui se développent localement dans ces unités (Austrheim, 1987; Jamtveit et al., 1990; Steltenpohl et al., 2011). Ces granulites forment par endroits des blocs emballés dans des zones de cisaillement éclogitiques, et s'y propagent par endroit des pseudotachylytes (Menegon et al., 2017; Petley-Ragan et al., 2018, 2019), tout cela témoignant de la résistance des granulites non transformées, comparativement aux éclogites.

6.1.2 Fluage cataclastique du plagioclase

Dans les conditions $P - T - \dot{\varepsilon}$ explorées au cours de nos expériences de déformation en laboratoire, le plagioclase considéré ici comme sec (0.1 wt% H_2O) déformé dans son champ de stabilité (1.0 GPa) est résistant et supporte des contraintes différentielles de 1000 à 1500 MPa, qui dépassent la valeur du critère de Goetze aux pressions de confinement étudiées. Cette résistance diminue avec la température, mais dépend très peu de la vitesse de déformation, et est associée à des microstructures caractéristiques d'une déformation partiellement cassante à l'échelle des grains. En effet, une extrême comminution des grains initiaux est observée, qui rend l'imagerie des grains difficile étant donnée leur très petite taille ($< \mu$m). Les grains sont également anguleux et présentent de nombreuses fractures internes, mais aussi des orientations intracristallines variables qui finissent par devenir suffisamment différentes de l'orientation moyenne du cristal pour définir des sous-joints.

Le fluage cataclastique dans les feldspaths a été identifié pour la première fois en laboratoire dans des carottes d'albite déformées à 700°C et des pressions supérieures à 1.0 GPa (Tullis and Yund, 1987). Ces auteurs ont identifié une transition entre le domaine dominé par le fluage cataclastique et un domaine dominé par le fluage dislocation autour de 700 - 850°C, et qui présente une forte dépendance à la température. Des mécanismes semi-cassants similaires ont ensuite été décrits par Hadizadeh and Tullis (1992) dans des carottes d'anorthosites déformées en laboratoire à 600-700°C et des pressions de l'ordre de 1.0 - 1.5 GPa. Les comportements mécaniques observés à ces conditions ont été comparés au fluage cataclastique déjà décrit à basse température dans des expériences de déformation sur roches poreuses. Des zones cataclastiques ont également été décrites dans des expériences de déformation en cisaillement simple à 1.5 GPa - 750°C sur des agrégats secs de plagioclase de composition intermédiaire (Stünitz and Tullis, 2001), un matériel de fait très similaires à celui que nous avons utilisé dans cette étude. Le comportement mécanique de ces échantillons qui présentent des zones cataclastiques est caractérisé par un pic de résistance à environ 1600 - 1800 MPa,

suivi par une phase d'affaiblissement, similaire au comportement mécanique de nos échantillons secs. La première (et la seule) carte de déformation représentant les mécanismes de déformation du plagioclase à des conditions $P-T$ crustales a été proposée par Tullis and Yund (1992). En se basant sur leurs expériences de déformation, ils ont défini une transition entre fluage cataclastique et fluage dislocation entre 700 et 850°C à des pressions supérieures à 1.0 GPa. Les résultats de nos expériences sur poudre de plagioclase intermédiaire sec à 1.0 et 1.5 GPa sont en accord avec les études suscitées et permettent d'ajouter quelques points de contrainte sur les diagrammes d'effet de la température et de la pression sur le comportement cataclastique (en rouge sur la figure 6.1).

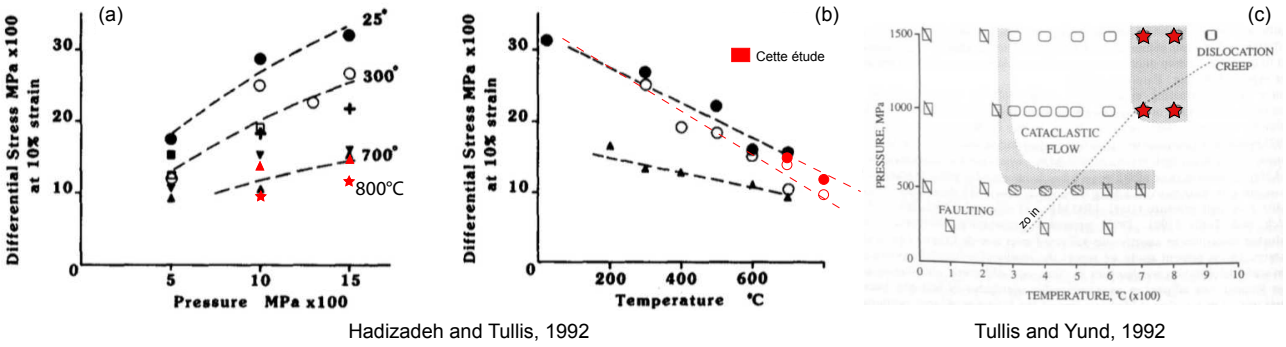


Fig. 6.1 – Contraintes expérimentales sur le comportement cataclastique du plagioclase. Diagrammes contrainte versus pression de confinement **(a)** et contrainte versus température **(b)** d'après l'étude de Hadizadeh and Tullis (1992) sur lesquels nos résultats expérimentaux ont été ajoutés en rouge. **(c)** Position des mécanismes de déformation dominants dans l'espace $P-T$ d'après les résultats de Tullis and Yund (1992) dans lequel nos points expérimentaux ont été placés.

Extrapoler les résultats expérimentaux aux zones de déformations naturelles, au sein desquelles les vitesses de déformation sont bien plus faibles qu'au laboratoire n'est pas chose aisée. Il est par exemple peu probable que le fluage cataclastique constitue le mécanisme principal de déformation dans la croûte continentale inférieure en zone de convergence, qui se déforme à des conditions $P-T$ identiques à celles de nos expériences mais à des vitesses de déformation bien plus faibles auxquelles les mécanismes de fluage ductile sont activés. Cependant, un certain nombre d'études ont mis en avant l'importance du comportement semi-cassant, et plus particulièrement cataclastique, dans différents contextes géodynamiques (Fig. 6.2). En effet, des zones de déformation cataclastique, i.e. des cataclasites ont été observées sur le terrain, souvent en étroite association avec des pseudotachylytes. Ces cataclasites ont été observées dans des roches de croûte supérieure (Evans, 1988; Shimamoto, 1989; Magloughlin, 1992; Curewitz and Karson, 1999; Takagi et al., 2000) mais également dans des roches caractéristiques de la base de la zone sismogénique à 15 - 20 km de profondeur (Brown and Macaudiére, 1984; Scholz, 1988 ; Fig. 6.2) où bien encore dans des roches de plus haute pression (Lin et al., 2005; Petley-Ragan et al., 2019). Ces cataclasites constituent les zones dites d'endommagement qui bordent et environnent les pseudotachylytes et ont dans la majorité des cas été décrites comme antérieures à la formation de ces pseudotachylytes. Tullis and Yund (1992) dans leur étude expérimentale de déformation d'anorthosites, questionnent la stabilité mécanique du fluage cataclastique à des taux de déformation importants qu'il

n'est pas possible d'atteindre dans les expériences en cisaillement pur. En effet, la cataclase est-elle un processus fondamentalement transitoire, qui précède la fracturation et la formation de pseudotachylytes (sur le terrain - Magloughlin, 1992) ou de zones d'amorphisation (dans les expériences - Pec et al., 2012, 2016; Marti et al., 2017, 2020, ou bien existe-t-il un état d'équilibre dans lequel ce mécanisme de déformation est mécaniquement stable (« fluage cataclastique ») ? Les résultats d'expériences de déformation de granites dans le domaine cataclastique en cisaillement simple suggèrent que ce mécanisme est stable même après de grandes quantités de déformation, et que les échantillons atteignent une résistance d'équilibre après une phase d'affaiblissement, sans jamais présenter d'instabilités mécaniques, même si les microstructures elles, continuent à évoluer avec γ. (Pec et al., 2016).

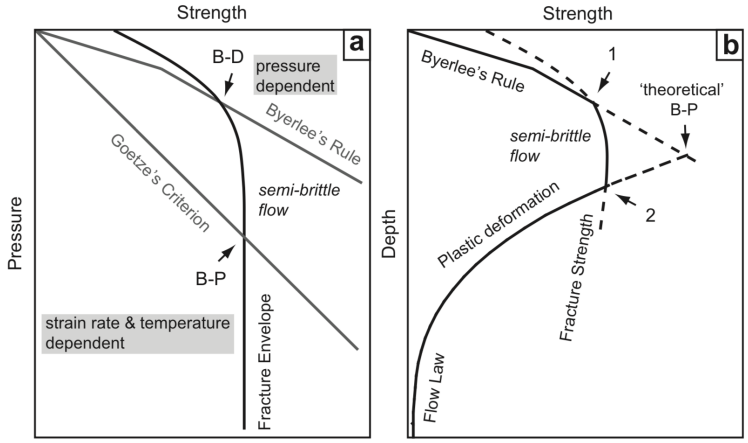


Fig. 6.2 – Diagrammes schématiques représentant la position théorique de la transition fragile-ductile dans l'espace résistance-pression (a) ou résistance-profondeur **(b)**, et la zone où la résistance est en réalité contrôlée par les mécanismes semi-cassants. D'après Pec et al. (2012).

Il est difficile à l'issu de nos expériences, qui présentent des taux de déformation finie faibles, de répondre à la question de la stabilité du fluage cataclastique observé. Cependant, les expériences ayant présenté du comportement cassant et instable ont été réalisées dans des conditions identiques aux expériences menant à la cataclase, hormis le fait qu'elles aient été maintenues plusieurs heures dans le champ de réaction du plagioclase avant d'être déformées. Les chutes de contraintes observées ont eu lieu dès 10 - 15% de raccourcissement, à des taux de déformation où les expériences réalisées dans le champ de stabilité du plagioclase n'ont pas encore atteint leur résistance maximale. Le fluage cataclastique n'est donc pas un mécanisme qui précède et est à l'origine de la déformation cassante instable de nos échantillons. Il semble plutôt mécaniquement stable, et responsable d'un affaiblissement progressif des échantillons au cours de la déformation.

6.2 Système sodique *vs* système calcique : deux systèmes chimiques aux réactivités bien différentes

Le plagioclase de composition intermédiaire est un minéral tout à fait particulier en tant que solution solide, car le sodium et le calcium dont il est composé en plus ou moins grandes quantités, sont impliqués dans des réactions métamorphiques aux caractéristiques très différentes. En effet, sa déstabilisation avec l'augmentation de pression s'initie théoriquement dès 1.5 GPa (pour des températures autour de 700°C) par l'implication du calcium qu'il contient dans la formation de zoisite (en présence d'eau) ou de grossulaire (en présence de faible quantité d'eau), de disthène et de quartz. Le plagioclase restant est donc enrichi en sodium et ne se déstabilise ensuite qu'aux alentours de 1.8 GPa en jadéite et quartz (Fig. 6.3).

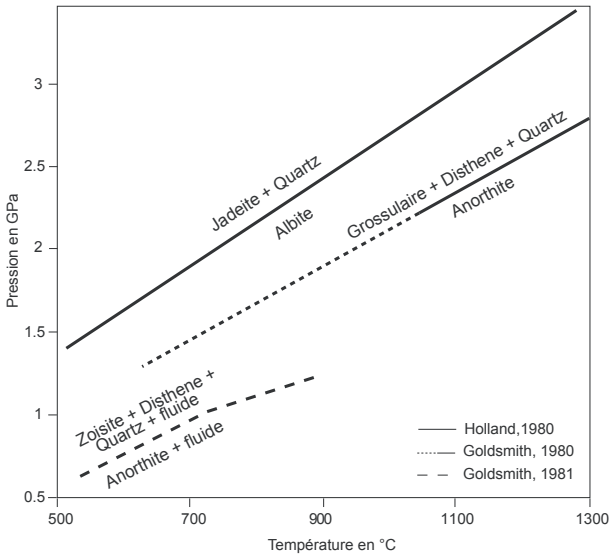


Fig. 6.3 – Positions des réactions de déstabilisation du plagioclase dans l'espace pression - température, d'après Incel (2017).

Quand les conditions d'hydratation sont trop faibles pour permettre au plagioclase de se transformer afin de rejoindre l'équilibre thermodynamique, sa part sodique persiste de manière métastable jusqu'à des pressions parfois supérieures à 2.0 GPa. Les deux systèmes chimique calciques et sodiques sont en déséquilibre, mais les écarts aux réactions précédemment évoquées, qu'on quantifie par le biais de l'énergie libre de Gibbs (ΔGr) sont bien différents (ΔGr = 89 kJ.mol^{-1} pour la réaction de formation de la zoisite contre ΔGr = 4 kJ.mol^{-1} pour la réaction de formation de la jadéite par exemple à 2.5 GPa - 850°C). Les réactions impliquant le système calcique sont donc plus favorables et leur cinétique plus rapide, si tant est qu'une quantité d'eau suffisante soit amenée au système. Dans ces conditions, la formation des minéraux calciques comme la zoisite se fait brutalement, alors que la réaction de formation de la jadéite est plus lente (Rubie, 1986; Wayte et al., 1989).

6.2.1 Difficulté de nucléation à l'état solide

Les équations utilisées pour décrire la cinétique sont de deux types : l'équation de la cinétique de croissance :

$$\dot{x} = k_0.T.e^{\frac{-Ea}{RT}}.\left(1 - e^{\frac{-\Delta Gr}{RT}}\right) \tag{6.1}$$

et l'équation de la cinétique de nucléation :

$$\dot{N} = K_0.T.e^{\frac{-Ea}{RT}}.e^{\frac{-\Delta G_{hom}}{RT}} \tag{6.2}$$

où ΔG_{hom} est l'énergie d'activation à la nucléation homogène (Rubie, 1998) qui vaut :

$$\Delta G_{hom} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v + \varepsilon)^2} \tag{6.3}$$

On voit que l'énergie libre par unité de volume de la réaction, ΔGv, qui est une valeur négative (Rubie, 1998) contribue à l'augmentation du taux de nucléation, et s'oppose à ε l'énergie déformationnelle (strain energy - valeur positive) et à la tension de surface γ. Lorsque la structure minéralogique des produits de réaction est très différente de celle des réactifs, la tension de surface est grande, et il faut un écart important à la réaction (ΔGv) pour que la nucléation soit favorable. Ces valeurs de tension de surface ne sont malheureusement pas connues pour la formation de la zoisite ni de la jadéite à partir du plagioclase. Seule une étude de 1962 (Brace and Walsh, 1962) propose quelques valeurs de γ pour le quartz et l'orthoclase. D'après Rubie (1998) et une étude sur les métaux (Porter and Easterling, 1981) ces valeurs de tension de surface dans les agrégats polyminéraliques seraient de 1/3 des valeurs obtenues pour les minéraux isolément. Si la cinétique de croissance de nombreux minéraux a été étudiée dans le cas de réactions à l'état solide, les paramètres de l'équation de la cinétique de nucléation sont bien moins connus. De plus la nucléation est rarement homogène compte tenu des hétérogénéités chimiques présentes au sein des roches. La difficulté de certains produits des réactions métamorphiques à nucléer est la cause principale de persistance métastable de paragenèses bien au-delà des limites de réaction prévues par la thermodynamique à l'équilibre. Lorsque les transformations métamorphiques finissent par avoir lieu à ces conditions, leur cinétique peut être très rapide à cause de l'effet d'une grande valeur de ΔGr sur la cinétique de croissance (eq (6.1) ; Rubie, 1998).

Une différence importante entre la réactivité du système calcique et du système sodique du plagioclase est la difficulté de nucléation de la jadéite comparée à la zoisite. Cette difficulté est illustrée dans les roches naturelles comme dans les observations expérimentales réalisées au chapitre 5, par le fait que, bien que les conditions $P - T$ nécessaires à la réaction soient atteintes, la jadéite ne se forme qu'aux bordures des minéraux ferro-magnésiens (pyroxènes et grenats). Se forment en effet dans ces environnements des auréoles d'omphacite fortement enrichies en composante jadéitique, alors que le plagioclase albitique restitique de la matrice persiste de façon métastable. Cette difficulté de la jadéite à nucléer est fondamentale pour le comportement des roches riches en plagioclase hors de leur champ de stabilité, car elle induit la persistance aux joints de grains d'une phase moins résistante que le plagioclase initial, l'albite, et de fait des contrastes de résistance qui peuvent avoir des conséquences mécaniques

importantes. De plus, la difficulté de nucléation du pyroxène sodique est mise en évidence aussi bien aux conditions géologiques naturelles, qu'à nos conditions de laboratoire, ce qui permet de l'étudier, et en fait une caractéristique majeure de la réaction d'éclogitisation du plagioclase. En comparaison, la zoisite nuclée abondamment en présence de quantités d'eau suffisantes, et sa cinétique n'est limitée que par la croissance. La nucléation de la zoisite n'est cependant pas homogène non plus. Dans les expériences, elle nuclée sur la surface des grains, alors que sur le terrain elle nuclée également au sein des grains de plagioclase sur les plans pré-existants que constituent les clivages et les macles du minéral.

6.2.2 Le joint de grain : un environnement complexe et fondamental

Le joint de grain apparait comme un milieu singulier, où se déroulent les échanges chimiques mais qui est également le siège de mouvements et de glissements entre les grains, accompagnant les mécanismes de déformation intragranulaires comme par exemple la montée de dislocation. Les joints de grain forment un environnement instable dont l'épaisseur et la quantité varie au sein des agrégats en fonction des conditions $P - T - \sigma$ globales et locales. Ils traduisent, par leur répartition anisotrope et leur forme, la répartition locale des contraintes et des potentiels chimiques (Zertani et al., 2022), et sont donc de bons indicateurs des gradients présents au cours de la déformation. Lorsque la température est importante et les contraintes suffisamment faibles, la croissance des grains tend à réduire le volume des joints de grain, qui vont avoir tendance à former en 2D des jonctions triples. Quand les contraintes sont fortes au contraire, et empêchent la croissance, on observe la recristallisation des agrégats sous la forme de petits grains. Le volume de joint de grain augmente, et la création de nouveaux joints de grains se fait par différents mécanismes. Elle peut se faire par fracturation des grains dans le cas où la déformation est principalement cataclastique et donne naissance à des joints droits et anguleux. Elle peut également se faire par bourgeonnement au bord des grains, et progression du joint vers les zones à forte densité de dislocation, mais aussi par distorsion du réseau cristallin, ou bien encore par des phénomènes de migration du joint quand les atomes des cristaux sont suffisamment mobiles et que la diffusion des éléments est suffisamment aisée. Le joint de grain peut ainsi être considéré comme le lieu de « rétablissement de l'équilibre thermodynamique », au sens où les déséquilibres crées au sein des grains par la déformation et la persistance métastable des phases tendent à se réduire à mesure que l'on s'approche du joint de grain dont l'évolution et la mobilité est gouvernée par la nécessité de réduire ces différences de potentiels.

Le joint de grain constitue une zone d'échanges chimiques, de circulation des fluides, parfois de connectivité de la porosité, et peut être le siège d'événements de dissolutions et de reprécipitations. C'est également l'endroit sur lequel viennent s'arrêter les défauts intracristallins comme les macles et les clivages, et il constitue de fait un carrefour d'entrée dans le grain via ces défauts. L'état granulaire d'un agrégat, et la multiplicité des grains et de leurs joints de grain est parfois la cause de contraintes locales importantes qui confèrent aux roches leur résistance. En effet, les échantillons sont bien plus faibles dans les études de déformation menées sur des carottes de roches dont la taille des grains est du même ordre de grandeur que le diamètre de l'échantillon lui-même, car la déformation peut se propager à

travers l'échantillon entier en se localisant dans les macles et les clivages pré-existants sans rencontrer de difficulté à se propager d'un grain à l'autre (Incel et al., 2020). C'est également en majeure partie dans le joint de grain que se forment les produits des réactions métamorphiques, comme la zoisite dans notre étude. Si les produits de réaction se connectent entre eux dans le joint de grain, et que leur croissance est très lente, le joint peut alors constituer un squelette de faible résistance de l'agrégat (Escartin et al., 2001; Ferrand et al., 2017), siège de glissements importants entre ces petits grains néoformés, à la manière d'un roulement à bille, et parfois d'un emballement qui peut mener à la propagation d'instabilités mécaniques brutales.

6.3 Influence mutuelle entre déformation et transformation

6.3.1 Impact de la réaction de formation de la zoisite en présence d'eau

Nous avons observé au chapitre 4 que la zoisite nuclée rapidement dans les agrégats de plagioclase à 1.5 GPa en présence d'eau. Elle forme des prismes allongés qui dessinent des plans de foliation à 90° de la direction de raccourcissement principale locale dans l'échantillon, mimant des bandes de compaction. Ces plans dessinent en 2D des courbes qui relient les coins supérieurs de l'échantillon, et viennent s'aplanir en son centre. La formation de ces grains de zoisite est donc influencée par la répartition locale des contraintes au sein des échantillons (Fig 6.4). De plus, un gradient de réaction a été observé entre les zones des échantillons où les contraintes sont les plus importantes, qui sont plus réagies, et les zones où les contraintes sont plus faibles. Cela témoigne de l'impact fort de l'écart à la réaction, ici contrôlé par les pressions locales dans l'échantillon, sur la cinétique de formation de la zoisite.

La zoisite a également un impact rétroactif sur la localisation de la déformation. En effet, les bandes de cisaillement observées dans le haut des échantillons, se propagent et décalent les grains de zoisite qui marquent la déformation. Au sein de ces zones de cisaillement les taux de réaction sont plus forts, et en particulier, comme en témoigne la plus grande quantité d'albite dans ces bandes, que dans le reste de l'échantillon.

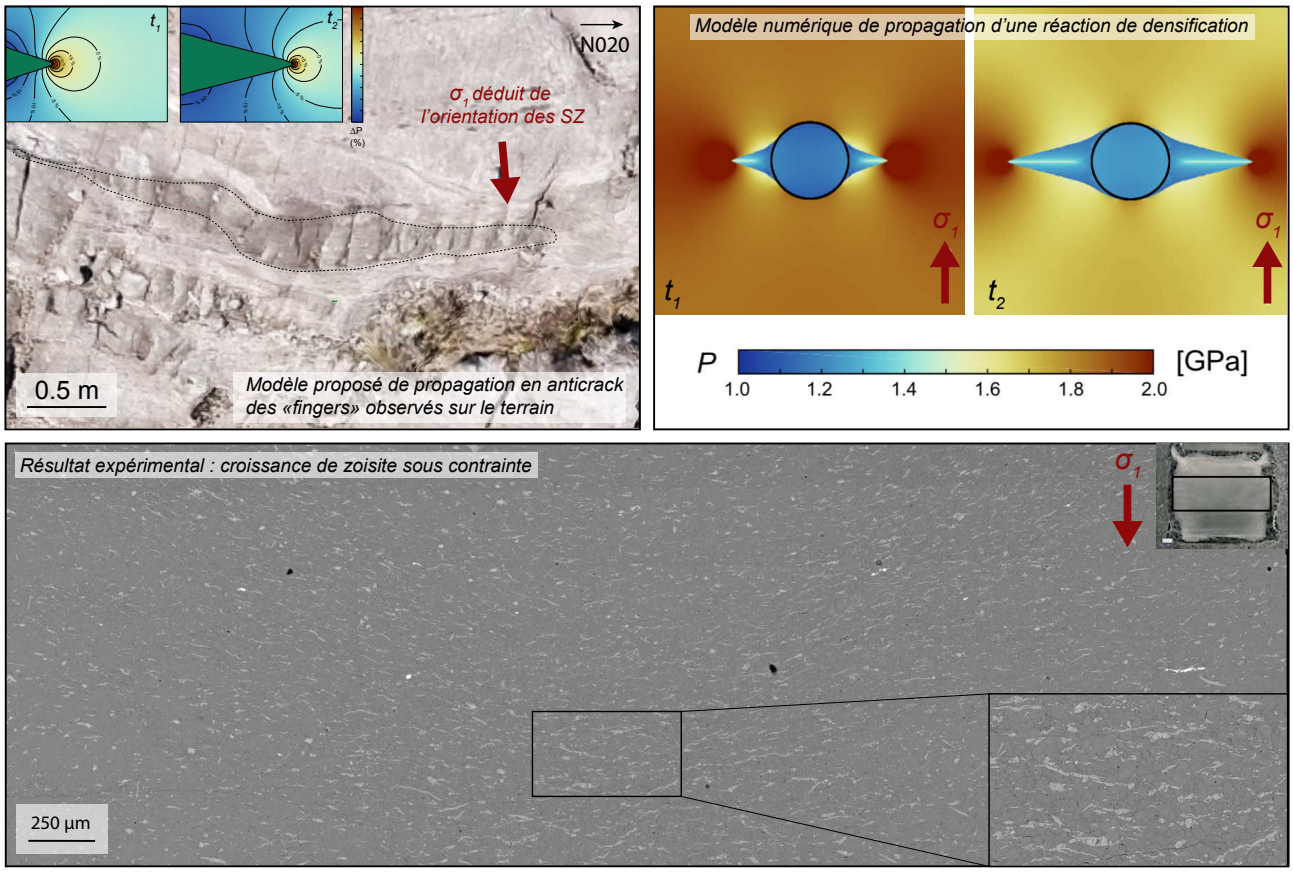


Fig. 6.4 – Propagation de la réaction à 90° de la contrainte principale maximale (σ_1) d'après les observations de terrain réalisées au chapitre 3 (en haut à gauche), les résultats expérimentaux du chapitre 4 (en bas), et les résultats de modélisation numérique d'une réaction de densification d'après Yamato et al. (2022) (en haut à droite).

6.3.2 La déstabilisation du plagioclase à haute pression peut-elle générer des instabilités mécaniques ?

Nous avons vu au chapitre 4 que les réactions de déstabilisation du plagioclase à haute pression en présence de quantités d'eau suffisantes (pour atteindre les équilibres thermodynamiques aux échelles de temps du laboratoire) n'ont que peu, voire pas d'influence sur la rhéologie des agrégats, qui se déforment de manière ductile avec une faible résistance indépendante du taux de réaction. Lorsque la quantité d'eau est très limitée cependant, nous avons observé un comportement instable des agrégats, avec d'importantes chutes de contraintes et l'émission de signaux acoustiques de forte énergie (Fig. 6.5). Comme énoncé précédemment, les deux systèmes chimiques réactifs du plagioclase, sodique et calcique ont des caractéristiques réactionnelles très différentes. La formation de la jadéite par exemple, n'apparait pas comme un phénomène brutal, mais plutôt comme un phénomène diffusif qui s'initie aux hétérogénéités chimiques présentes au sein des roches. Cette réaction ne semble donc pas un bon candidat pour initier des instabilités mécaniques, qui impliquent a priori des phénomènes rapides, brutaux et affectant tout le squelette de la roche. La nucléation de la zoisite, contrairement a ce qui a été observé pour la jadéite, est extrêmement rapide lorsqu'elle s'initie à

haute pression loin de l'équilibre thermodynamique, et apparait de ce fait tout à fait capable de générer des instabilités mécaniques. Bien que la rhéologie de la zoisite ne soit pas connue à ce jour, sa formation est la cause d'un affaiblissement local qui s'effectue par (1) la formation d'une constellation de petits grains autour des grains de plagioclase initiaux, et (2) l'albitisation des grains de plagioclase à leur bordure, qui passe par la formation de petits grains. L'albite étant moins résistante que le plagioclase, les grains initiaux se trouvent entourés d'un squelette dont la faible résistance lui est conféré à la fois par la faible résistance des phases en présence (albite), mais également par le fait qu'elles soient présentes sous la forme de petits grains (albite et zoisite) qui vont être affectés par des mécanismes affaiblissants sensibles à la taille de grain, et favoriser les glissements entre les grains.

En plus de ces changements de taille de grain, la réaction de formation de la zoisite implique des changement de volume importants, de 14% à 18% si on considère les fluides dans l'équation (Bras et al., 2021). La vitesse de déformation liée à la réaction (qui traduit l'activation d'une plasticité transformationnelle) peut se simplifier comme suit (voir Poirier, 1982 pour une expression plus rigoureuse) :

$$\dot{\varepsilon_T} = \frac{\Delta V}{V} \cdot \dot{X} \tag{6.4}$$

où $\frac{\Delta V}{V}$ désigne le changement de volume dû à la réaction et $\dot{X}$ le taux de réaction. Cette réaction permet d'entrevoir l'effet du changement de volume sur la vitesse de déformation transformationnelle $\dot{\varepsilon_T}$, qui vient s'ajouter à la vitesse de déformation appliquée sur la roche. Elle permet également de mettre en évidence l'effet du taux de réaction $\dot{X}$. En fonction de l'ordre de la cinétique (qui est exprimé par l'exposant n d'Avrami - Blázquez et al., 2022), le taux de réaction peut être maximal au tout début de la réaction avant de diminuer (n faibles), ou bien atteindre un maximum au cours de la réaction (n forts de 3 ou 4). Toujours en fonction de la valeur de cet exposant d'Avrami, l'effet mécanique du changement de volume sera donc plus ou moins précoce. L'effet d'une réaction de densification, initiée loin de l'équilibre thermodynamique a été modélisé numériquement dans Yamato et al. (2022), (voir également Malvoisin et al., 2020). Les résultats montrent que les contraintes locales générées aux abords d'une zone de densification peuvent entrainer de la plasticité transformationnelle dans des champs $P - T - \dot{\varepsilon}$ où on s'attend à ce que la roche soit ductile, et ainsi décaler la transition fragile-ductile vers de plus faibles vitesses de déformation (Fig. 6.6). De premières simulations numériques de propagation de la réaction, autorisée à s'initier seulement dans les zones de la roche où la pression nécessaire à la transformation est atteinte, montrent que la propagation se fait dans une direction perpendiculaire à σ_1 (Fig. 6.7). Ce mode de propagation est similaire à celui observé dans la zone d'éclogitisation statique étudiée au chapitre 3 déduit de l'orientation des macles de déformation, mais également similaire au mode de formation des zoisites dans les expériences de déformation du chapitre 4, qui poussent pour former des prismes allongés à 90° de la direction de raccourcissement locale (Fig. 6.4).

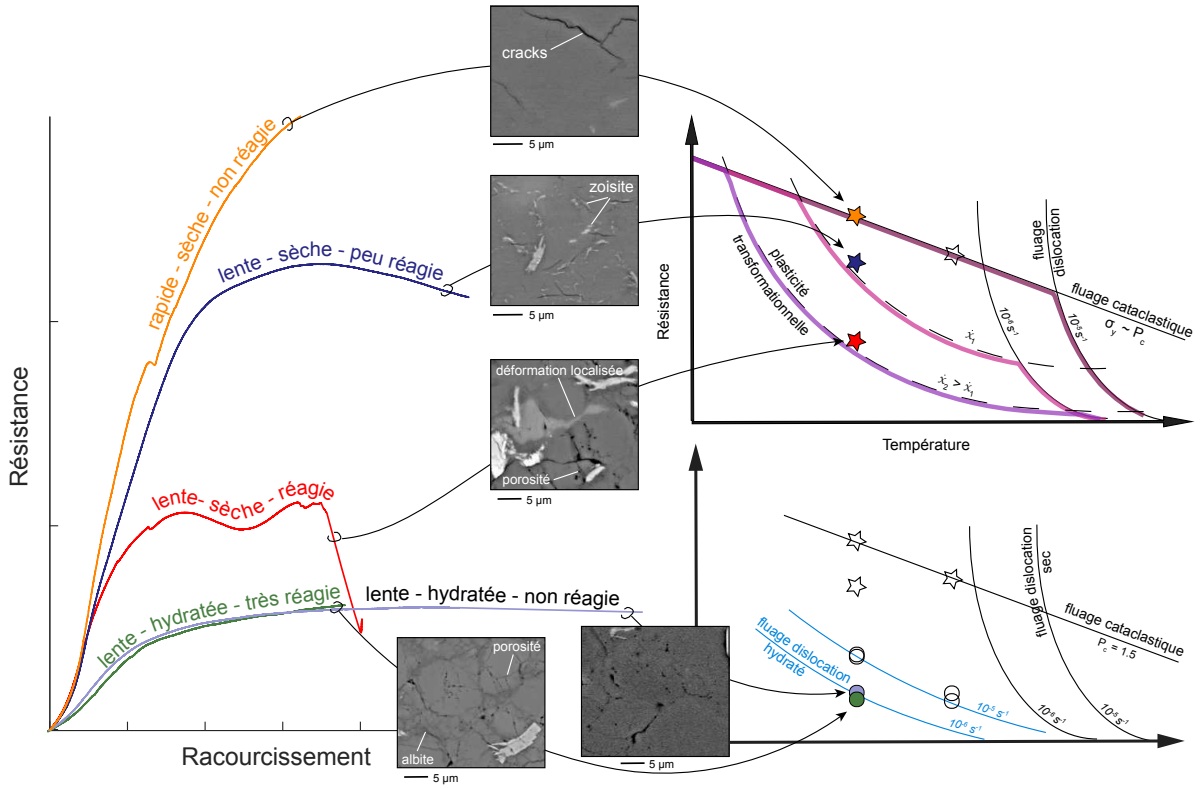


Fig. 6.5 – Représentation schématique de l'effet de la réaction et du contenu en eau d'après les résultats des expériences de déformation du chapitre 4. Plusieurs types de comportement sont illustrés : (1) un comportement ductile en présence d'eau (courbes violette et verte) dont la faible résistance ne dépend pas du taux de réaction ; (2) un comportement cataclastique à très faible contenu en eau ($\leq$ 0.1 wt%) et à forte vitesse de déformation (courbe jaune) dont la résistance à une pression donnée ne dépend de la température (étoile jaune vs étoile vide) ; (3) un comportement marqué par de la plasticité transformationnelle à très faible contenu en eau, qui s'avère être un processus affaiblissant lorsque les taux de réaction ne sont plus négligeables (courbe bleue foncée) pouvant même entrainer des instabilités mécaniques (courbe rouge).

Les résultats expérimentaux du chapitre 4 montrent que la fenêtre de conditions promptes à la propagation de ces instabilités est restreinte et dépend du rapport entre vitesse de réaction et vitesse de déformation (Fig. 6.5). Si la vitesse de réaction est trop importante, le plagioclase se transforme rapidement dans sa masse et on passe de la rhéologie d'une phase à la rhéologie de ses produits de réaction, tout en conservant un comportement stable. Si la vitesse de déformation est trop importante (10^{-5} s^{-1}), l'agrégat n'a pas le temps de réagir pendant les durées expérimentales et l'échantillon se comporte comme un agrégat résistant et stable (Fig. 6.5). Pour propager des instabilités mécaniques dans nos agrégats, il semble nécessaire que la réaction soit lente (avec des taux de quelques % au bout d'une quinzaine d'heures) mais se soit initiée (ce qui est le cas dans nos expériences avec une longue période de « run-in ») dans un agrégat sec résistant, afin que la déformation puisse se localiser sur les petits grains de zoisite formés (Fig. 6.5).

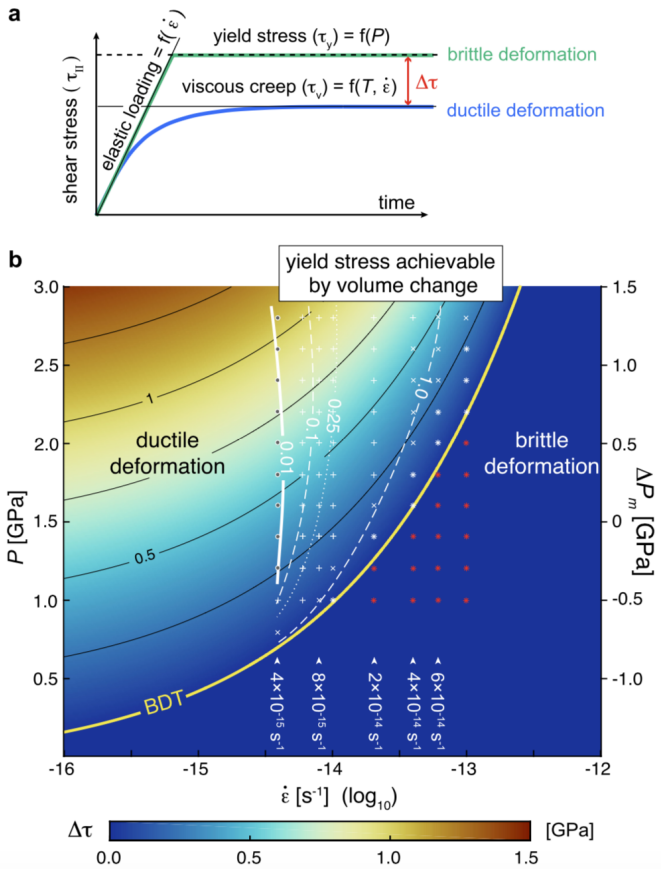


Fig. 6.6 – Résultats de simulations numériques qui montrent les contraintes cisaillantes générées par l'effet d'un changement de volume à différentes conditions et leur effet sur la position de la transition fragile-ductile lorsqu'elles sont suffisamment importantes pour atteindre la valeur de seuil de résistance de la déformation cassante. D'après Yamato et al. (2022).

6.3.3 Importance du système de maclage du plagioclase

Le système de maclage du plagioclase, et en particulier la macle de l'albite apparait lui aussi comme un élément fondamental dans la compréhension du comportement du plagioclase à haute pression. En effet, les macles de croissance, déjà présentes dans les grains au moment de la transformation constituent d'une part des plans de glissement préférentiels s'ils sont bien orientés par rapport aux contraintes locales, et d'autre part des zones de défauts cristallins, qui sont connectées avec le joint de grain avec lequel des échanges chimiques peuvent s'effectuer et faciliter ainsi la formation des produits de réaction (Fig. 6.7a). Les macles peuvent aussi se former en réponse à une contrainte appliquée sur le grain, si l'orientation du réseau cristallin le permet, et deviennent dès lors le lieu de glissements qui, s'ils sont suffisamment rapides, peuvent causer de l'amorphisation (Fig. 6.7b,c, Incel et al., 2022). Comme illustré dans le chapitre 3, les macles peuvent également se former en réponse à des contraintes internes générées au sein des grains par les réactions métamorphiques. Les changements de volume induits par la formation de produits de réaction comme la zoisite en sont un exemple. Sous contrainte, les macles générées peuvent ensuite servir de zones de faiblesse et éventuellement finir par constituer un joint de grain si les contraintes restent importantes

et que la réduction de la taille de grain est plus efficace que leur croissance.

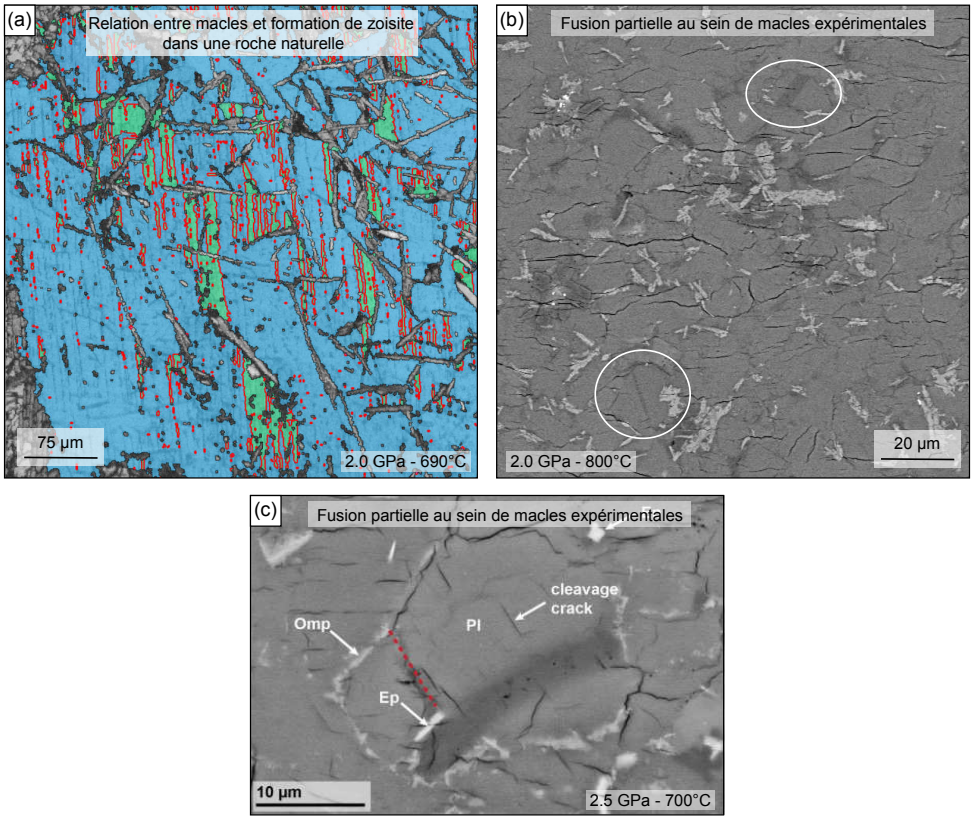


Fig. 6.7 – Relations entre les macles du plagioclase et les réactions (1) de formation de la zoisite dans une roche naturelle **(a)**, et (2) de fusion partielle / d'amorphisation dans des échantillons expérimentaux (cette étude **(b)**, d'après Incel et al. (2022) **(c)**).

6.3.4 Fusion et amorphisation

Une difficulté à la fois sémantique et d'identification émerge suite aux travaux réalisés pendant cette thèse, qui est de différencier fusion et amorphisation. En effet, la fusion au sens physique désigne le passage de l'état solide à l'état liquide (Born, 1939). Dans les systèmes étudiés ici, la fusion ne peut être que partielle et passe par la dissolution de certaines phases minérales, dont les éléments se retrouvent dissous au sein d'un liquide. De nouveaux minéraux, plus stables aux conditions auxquelles la roche est soumise cristallisent et plusieurs événements peuvent ensuite avoir lieu. Soit le liquide généré par la fusion percole au sein de la roche et s'échapper, soit le système refroidit lentement au cours du temps et le liquide cristallise en de nouvelles phases minérales à l'équilibre, soit le refroidissement est brutal et le liquide devient un verre (i.e. une phase non cristalline) suite à une phénomène dit de « trempe ». C'est ici que diffèrent souvent les phénomènes naturels et expérimentaux, car en laboratoire les expériences sont « trempées » (on passe de 800°C à 300°C en quelques minutes) alors que dans la nature, les liquides produits par la fusion partielle ont généralement le temps de cristalliser. L'amorphisation par définition est la transformation d'un matériau

cristallin en un solide amorphe. Elle consiste en une dépolymérisation du réseau cristallin et en ce sens représente un phénomène identique à la fusion. L'amorphisation est en fait un terme souvent utilisé pour désigner des phénomènes de fusion locale, à des conditions où la fusion n'est pas prévue thermodynamiquement, mais où des instabilités mécaniques (des glissements rapides) peuvent générer des températures élevées par friction (Richet and Gillet, 1997; Li et al., 2022). L'amorphisation dans ce cas est équivalente à la fusion car localement, les conditions thermodynamiques nécessaires à la fusion sont atteintes.

On utilise également ce terme pour désigner l'extrême comminution de la taille de grain qui peut résulter d'épisodes de cataclase intense. Dans ce cas l'amorphisation est différente de la fusion car ses conditions ne sont pas atteintes. On utilise en réalité ce terme car les grains deviennent tellement petits ($<$ nm) qu'on ne peut plus les distinguer d'une phase amorphe par nos techniques d'analyse. Il a également été montré qu'à haute pression et basse température, les phénomènes de dissolution-précipitation des minéraux peuvent se faire en passant par une phase amorphe, au lieu d'un liquide hydraté aux joints de grain, et qu'ils sont ainsi beaucoup plus rapides (Konrad-Schmolke et al., 2018). Dans ce cas précis, amorphisation n'est pas non plus synonyme de fusion, au sens où elle est un phénomène transitoire et ne traduit en aucun cas un quelconque équilibre thermodynamique.

Tout au long de cette étude, nous avons rencontré de nombreuses fois des indices d'amorphisation, pour utiliser ce terme de manière purement descriptive désignant la présence de phases amorphes ou peu cristallisées. Il a souvent été difficile de conclure sur les causes de cette amorphisation, et de la distinguer ou l'assimiler à la fusion partielle, en particulier parce que les modèles de solution pour les liquides silicatés issus de la fusion partielle de roches felsiques ne sont pas bien contraints à haute pression. De plus, dans les roches naturelles comme dans les échantillons expérimentaux, nous avons pris conscience de l'existence d'une répartition très inégale et anisotrope des conditions de pression (contraintes), contenu en eau et potentiels chimiques dans ces matériaux partiellement transformés, et donc de la nécessité de considérer des équilibres locaux et non globaux. Il semble que ces équilibres rendent localement le plagioclase très prompt à la fusion partielle, qui peut alors constituer un accélérateur de cinétique à la manière de ce qui a été décrit par Konrad-Schmolke et al. (2018).

6.4 Comparaison à d'autres réactions d'importance majeure pour le comportement mécanique de la lithosphère

La déstabilisation du plagioclase à haute pression pendant l'éclogitisation de la croûte continentale inférieure n'est pas la seule transformation a avoir des conséquences drastiques sur le comportement rhéologique de la lithosphère, et la propagation d'instabilités mécaniques.

Par comparaison aux transformations polymorphiques de l'olivine, et en particulier à la transition olivine-wadlseyite qui a été décrite comme responsable de séismes profonds dans le manteau (Kirby et al., 1996; Burnley et al., 1991), la transition quartz-coesite dans les zones de la croûte continentale supérieure entrainées à haute pression a également été associée à la propagation de zones de localisation de la déformation (Johnson et al., 2021). Cependant ces réactions sont des transformations polymorphiques, ce qui leur confère des caractéristiques distinctes des réactions de plus haut ordre en particulier leur instantanéité qui induit des changements brusques de propriétés mécaniques et thermodynamiques, contrairement aux réactions impliquant plusieurs produits et/ou réactifs dont les cinétiques sont bien plus lentes.

Les liens entre propagation d'instabilités mécaniques et réaction ont également été mis en évidence dans le cas des réactions de déshydratation qui affectent la lithosphère océanique en zone de subduction. La déshydratation de la serpentine par exemple (Raleigh and Paterson, 1965; Omori et al., 2004; Gasc et al., 2022; Dobson et al., 2002; Brantut et al., 2012 par analogie avec la déshydratation du gypse) ou de la lawsonite (Okazaki and Hirth, 2016). Ici encore, ces transformations sont différentes des réactions de déstabilisation du plagioclase car elles impliquent des processus physiques différents, comme la libération d'eau qui génère des contraintes locales fortes par augmentation de la pression de fluide. Ces réactions impliquent également des changements de volume très importants (jusqu'à -40%), et sont uniquement et fortement dépendantes de la température, contrairement aux réactions étudiées ici dont la cinétique est fortement influencée par la pression. La réaction étudiée ici est une réaction d'hydratation prograde alors que la plupart des réactions franchies dans un contexte de subduction sont des réactions prograde de déshydratation.

Des études récentes (Ferrand et al., 2017; Incel, 2017) mettent en évidence d'autres mécanismes plus prompts à provoquer la rupture dans ces roches océaniques, liés aux réactions métamorphiques. Par exemple, Ferrand et al. (2017) ont proposé que la déstabilisation de l'antigorite autour de cristaux d'olivine résistants, plutôt que la déshydratation elle-même, soit responsable d'un transfert des contraintes vers la matrice d'olivine, induisant ainsi des instabilités mécaniques. La déstabilisation de la glaucophane dans les schistes bleus en cours d'éclogitisation a également été associée à la propagation d'instabilités cassantes, par des phénomènes de nucléation de nanograins qui, conjointement avec la chaleur latente de cristallisation libérée par la réaction, provoquent des glissements frictionnels rapides qui s'initient aux joints des grains (Incel, 2017). Les conséquences texturales et mécaniques de ces deux réactions sont très semblables à celles générées dans nos échantillons par la réaction de formation de la zoisite, et observées sur le terrain. Enfin deux études récentes d'expériences de déformation en D-DIA ont proposé que la réaction d'éclogitisation des granulites (de différentes composition) a haute pression soit responsable de la rupture cassante des agrégats déformés (Shi et al., 2018; Incel et al., 2019). La nucléation de très petits (nano) grains de produits de réaction aux joint des grains initiaux a été proposée comme responsable de la propagation de telles instabilités mécaniques. Nous proposons qu'il en soir de même pour la propagation d'instabilités mécaniques au cours de la réaction d'éclogitisation de la croûte continentale inférieure en zone de convergence que nous avons étudié dans ce travail (Fig. 6.5). Sur l'île d'Holsnøy en particulier il se pourrait que les pseudotachylytes observables au sein du massif dans les anorthosites granulitiques constituent les vestiges de ces instabilités.

6.5 Limites des conditions expérimentales

Comme énoncé par Jan Tullis il y a de cela vingt ans (Tullis, 2002), le plagioclase constitue un minéral dont l'étude expérimentale et l'extrapolation aux conditions naturelles est rendue complexe par l'étroitesse de son champ de stabilité. Nous avons au cours de cette étude observé et confirmé ces propos. En effet, sans eau ajoutée, le champ de fluage dislocation de ce minéral aux vitesses de déformation expérimentales (10^{-6} - 10^{-5} s^{-1}) est situé à haute température (> 800°C), à cause de la difficulté d'activation de ses plans de glissement principaux. En dessous de ces températures, le comportement cataclastique est le mécanisme de déformation dominant, qui n'est cependant pas un mécanisme reconnu dans les conditions naturelles à ce jour. De plus, aux hautes températures nécessaires pour étudier le fluage du plagioclase, le solidus hydraté n'est pas très loin, et les hétérogénéités locales de contenu en eau (de l'ordre de 1 wt%), difficiles à éviter dans ce genre d'agrégats, peuvent entrainer des événements locaux de fusion partielle, dont l'impact mécanique n'est souvent pas négligeable (Renner et al., 2000; Dimanov et al., 2000; Dimanov, 2022). La température nécessaire au fluage du plagioclase peut être abaissée par l'ajout d'eau dans les échantillons, mais d'infimes quantités d'eau viennent modifier fortement le comportement du plagioclase (0.2 wt%), les équilibres chimiques, et abaissent drastiquement le solidus. Il est de plus difficile lors de la préparation des capsules d'ajouter des quantités d'eau faibles et contraintes. Ces difficultés peuvent être surpassées si on choisit de déformer à très haute température des agrégats de plagioclase très purs, générés à partir d'un verre recristallisé à des conditions maitrisées, et très faiblement hydraté (Rybacki and Dresen, 2000, 2004). Cependant ces matériaux initiaux ont des tailles de grain très faibles (< 5 μm) qui rendent difficiles les observations post-mortem des échantillons dont la taille de grain s'est encore réduite au cours de la déformation. Il reste souvent de petites quantités de verre non recristallisé aux joints des grains, dont l'impact mécanique pose question (Dimanov et al., 2000; Dimanov, 2022). L'extrapolation aux conditions naturelles est également rendue difficile par la grande pureté des cristaux déformés, alors que les cristaux naturels ont des défauts mécaniques (macles, clivages, fractures) et chimiques, et des taux d'hydratation plus importants.

6.6 Perspectives et suggestions en vue de futurs travaux

Au cours de ce travail de thèse, dont une partie importante a consisté en des expériences en laboratoire, plusieurs écueils aussi bien techniques que scientifiques ont été rencontrés sans qu'il n'ait été possible d'y remédier dans le temps imparti. Cela nous amène donc a proposer des perspectives d'améliorations techniques et méthodologiques pour d'éventuels futurs travaux dans la lignée de cette étude, évoqués ci-après.

6.6.1 Une meilleure qualité de matériel initial

Bien que nous n'ayons pas observé de problèmes majeurs de reproductibilité des expériences, en terme de comportement mécanique, il est toujours délicat de travailler avec un

matériel initial dans lequel subsiste une porosité non négligeable, dont on ne maitrise pas bien l'influence sur la rhéologie des échantillons à différentes pressions et températures. Les résistances observées des expériences de déformation réalisées au chapitre 4 sur une poudre de plagioclase sont en accord avec les résistances observées à des conditions similaires sur des carottes d'anorthosites (sans porosité ; Hadizadeh and Tullis, 1992). De la même façon, il a été montré que des expériences réalisées sur une poudre de gneiss (Pec et al., 2012) et sur des carottes du même matériel (Keulen et al., 2007) donnent des résultats mécaniques similaires (Pec et al., 2012). Il semblerait que la différence principale entre un matériel granulaire et un matériel carotté non poreux réside dans la partie précoce (chargement élastique) de l'évolution contrainte-déformation, pendant laquelle s'effectue la compaction. Cependant, il se pourrait que la compaction ne soit pas identique aux différentes pressions et températures étudiées, et que le matériel initial à proprement parler ne soit pas tout à fait identique dans toutes les expériences. De plus, la réduction « cataclastique » de la porosité n'est pas sans conséquences sur la répartition initiale de la taille de grain dans l'échantillon. Dans ce travail de thèse, nous avons choisi de partir d'une poudre afin d'avoir un matériel de faible taille de grain, avec une grande quantité de joint de grain, quasi monominéralique et différents contenus en eau, tel qu'on peut en rencontrer dans la nature. Il semble difficile d'obtenir un matériel de cette sorte en faisant cristalliser un verre de plagioclase à des conditions souhaitées sans avoir (i) une très faible taille de grain, (ii) des contenus en eau dérisoires, et (iii) la persistance de liquide silicaté en faible quantité aux joints de grain (Rybacki and Dresen, 2000; Dimanov et al., 2000; Dimanov, 2022). Les conditions que nous avons choisies pour la phase de « frittage » ne permettent pas de réduire suffisamment la porosité à moins de 2%. Il serait donc judicieux d'envisager des tests de différentes conditions de « frittage » dans la presse de Griggs à des conditions $P - T - t$ permettant une réelle réduction de la porosité, à l'instar de ce qui a été fait dans le travail de thèse de Ronde (2004), ou bien d'employer une technique de « hot-pressing » consistant en une équilibration des grains à basse pression et haute température comme il a été récemment proposé par Shigematsu et al. (2022) pour des agrégats d'albite. Cette dernière technique pose cependant toujours le problème de l'introduction d'eau sans faire fondre les agrégats, et nécessite de plus de grandes quantités de matériel initial. La dernière option possible serait de trouver un matériel naturel pur, non poreux, et à très faible taille de grain pour la préparation d'échantillons par carottage direct, comme il a été fait avec la novaculite pour étudier la déformation du quartz.

6.6.2 Une meilleure maîtrise et quantification de la quantité d'eau

L'ajout d'eau dans des échantillons expérimentaux, et sa quantification après expérience est apparu comme crucial mais complexe. En effet, hormis les expériences réalisées à conditions de sursaturation en eau, dont on peut évaluer la persistance du fluide tout au long de l'expérience en perçant les capsules pour vérifier si de l'eau s'en échappe encore, il est difficile de savoir si l'eau, sous la forme de groupements OH par exemple n'a pas fui les capsules pendant les expériences. Il apparaît important de tester et améliorer les protocoles de soudure dont la réalisation dépend des matériaux utilisés et des conditions expérimentales. Les données de FTIR sur échantillons étuvés sont de bonne qualité, mais il faudrait cependant améliorer encore l'acquisition en (i) travaillant sous vide pour éviter l'adsorption d'eau à la surface des échantillons, et (ii) réalisant des mesures sur de plus petites zones cantonnées à

l'intérieur des grains (donc ~ 5 μm^2 dans notre cas) pour imager la répartition de l'eau entre coeur et bordure, et surtout éviter les joints de grain dont on ne sait pas quel impact ils ont sur la mesure du contenu en eau. Ces mesures très précises pourraient être réalisées à la NanoSIMS également, mais il faudrait alors une calibration pour le plagioclase, qui n'existe pas encore à ma connaissance. On pourrait également envisager d'hydrater les capsules au cours des expériences, afin d'éviter les fuites d'eau avant le début ou dans la toute première partie des expériences, et d'ajouter des quantités d'eau très reproductibles, comme il est parfois fait avec la pyrophyllite qui se déshydrate vers 300 MPa - 400°C (Fukuda et al., 2022).

6.6.3 Un meilleur suivi de la cinétique des réactions

La difficulté d'étudier la cinétique des réactions d'éclogitisation du plagioclase a été évoquée au chapitre 5. En effet le domaine $P - T - t - X_{H2O}$ dans lequel les réactions sont suffisamment rapides pour être étudiées en laboratoire, sans que le solidus du plagioclase hydraté soit atteint nécessite des expériences longues et des quantités d'eau inférieures au %. Si on veut pouvoir déterminer les paramètres Ea et k0 qui définissent l'équation de la cinétique des réactions étudiées, il faut estimer la quantité de produits de réaction sur plusieurs expériences réalisées à différentes conditions $P - T$ et au bout de différentes durées, soient au minimum 9 expériences (3 conditions $P - T$ et 3 durées différentes). Il faut également que les taux de réaction obtenus soient suffisamment éloignés les uns des autres pour être significatifs et que dans les expériences longues durées, la cinétique soit très avancée pour bien caractériser l'évolution de la cinétique (courbe en S, Avrami, 1939). Une manière de réduire considérablement le nombre d'expériences nécessaires pour ce faire, serait d'estimer in situ l'évolution du taux de réaction au cours des expériences, ce qui consiste en quelques sortes à « voir » à travers la presse et permettrait d'évaluer la quantité de réaction à différentes durées en une seule expérience, de manière continue. Cela pourrait se faire par l'étude des spectres de diffraction de rayons X après passage au travers une cellule de confinement avec possibilité de déformation (D-DIA) ou non (presse Paris-Edimbourg ; Perrillat et al., 2003). Ces appareils installés au sein de synchrotrons imposent cependant de très petites tailles d'échantillons et les expériences y sont généralement de courte durée, en plus du fait qu'il faille obtenir des financements conséquents pour du temps de faisceau.

On pourrait également envisager pour accélérer les cinétiques en laboratoire, de réduire la difficulté de nucléation des produits de réaction, soit en plaçant dans la poudre initiale une quantité plus importante et connue d'hétérogénéités chimiques sur lesquelles les produits peuvent se former (comme les grenats et les pyroxènes dans le cas des granulites par exemple), ou bien en y plaçant directement une faible quantité de produits de réaction qui serviront de nucléi. L'utilisation du monitoring actif, et non passif, pourrait aussi permettre de suivre le taux de réaction si elle s'accompagne d'un changement de la vitesse de propagation des ondes acoustiques (Moarefvand, 2021).

6.6.4 Une meilleure connaissance de la rhéologie des produits de réaction

Comme nous l'avons proposé précédemment, il semblerait que la nucléation rapide de produits à grains fins dont la croissance est limitée soit le mécanisme le plus favorable pour expliquer la propagation d'instabilités mécaniques dans des agrégats réactifs. Cependant les produits ainsi formés ne sont souvent pas bien caractérisés, en particulier la zoisite dans le cas de notre étude, dont le comportement rhéologique à ces conditions de pression et de température élevées n'est pas connu. Seules les épidotes qui pseudomorphent les lawsonites au faciès des schistes verts apparaissent résistantes car elles forment souvent des boudins dans la matrice minérale dans laquelle elles sont emballées et sont peu déformées (Philippon et al., 2013; Hamelin et al., 2018). Il serait intéressant de réaliser des expériences de déformation de zoisite dans les conditions $P-T$ étudiées dans cette étude afin de déterminer quelle influence sa rhéologie elle pourrait avoir sur des assemblages dans lesquels elle se forme à haute pression.

6.6.5 Une meilleure caractérisation des microstructures à l'échelle des grains

Enfin, bien que le système acoustique ajouté à la presse de Griggs nous permette d'entendre la déformation, nous sommes bien souvent resté aveugles, incapables de caractériser finement les microstructures qu'elle engendre. En effet, les faibles taille de grain imposées par la taille limitée des échantillons rendent les observations en microscopie optique difficiles. L'étude des grains par acquisition EBSD nous ont malgré tout permis d'observer certains aspects des grains comme leur forme, l'orientation de leur réseaux cristallin, de leurs joints de grain et de sous-grain, mais ne rendent pas possible la caractérisation précise des mécanismes de déformation intracristallins, en particulier pour les minéraux à faible symétrie comme le plagioclase, triclinique, qui ne texture que très peu lorsqu'il est déformé. Il serait donc intéressant, dans des échantillons bien caractérisés par les techniques dont nous disposons (microscopie optique, EBSD) comme ceux du chapitre 4, de réaliser des observations supplémentaires en microscopie électronique à transmission (TEM), pour conclure sur les mécanismes de déformation à l'oeuvre dans les grains (dislocations, fractures, clivages, macles), mais aussi d'observer plus finement les produits de réaction néoformés qui sont nano- à micro- métriques, ainsi que les zones supposées amorphes. Pour un minéral comme le plagioclase, il serait intéressant de statuer sur les mécanismes à l'oeuvre grâce à ces observations en microscopie électronique à transmission, puis de comparer avec les différentes textures et orientations déduites des données EBSD, afin de définir quels sont les ensemble de critères de reconnaissance des mécanismes de déformation affectant le plagioclase en observations EBSD, qui sont moins couteuses et plus facilement et rapidement réalisables que les observations au TEM.

6.6.6 Idées pour des expériences futures

Les résultats des expériences préliminaires réalisées à haute pression (chapitre 4), qui montrent des réactions différentes de celles observées dans les expériences à 1.5 GPa (différents produits pas encore bien caractérisés, différentes textures) se sont révélés intrigants et donnent envie de poursuivre cette expérimentation haute pression. Il serait intéressant de comprendre ce qui cause le durcissement observé dans ces expériences, et de tester comme dans l'étude réalisée à 1.0 et 1.5 GPa les différents paramètres ayant un impact sur la cinétique et sur le mode de déformation du plagioclase : température et contenu en eau.

Il serait également très intéressant de mieux cerner le champ du comportement mécanique instable observé dans deux expériences qui ont eu le temps de réagir avant d'être déformées, par exemple en maintenant à l'état hydrostatique des échantillons pendant différentes durées avant la phase de déformation, où encore en ajoutant des quantités d'eau intermédiaires entre nos expériences sèches (étuvées) et hydratées (1 wt% d'eau ajouté), s'il est possible de le faire afin d'accélérer la cinétique, par rapport à la vitesse de déformation, sans atteindre la saturation des joints de grain en eau qui fait passer les assemblages en fluage dislocation.

6.6.7 Poursuite de l'étude de terrain

Comme nous l'avons montré à l'aide des expériences de déformation réalisées au cours de cette étude, il apparait que le comportement mécanique instable s'initie non pas dans les zones où la vitesse de déformation et les contraintes sont les plus élevées, mais plutôt dans des zones où la vitesse de déformation est du même ordre de grandeur que celle nécessaire au fluage de la roche, qui sont restées suffisamment sèches et peu déformées au cours de leur enfouissement (Fig. 4.23). Lorsque les réactions métamorphiques s'initient dans ces roches, les petits grains de produits de réaction qui nucléent rapidement aux joints de grains peuvent ensuite être responsables de la propagation d'instabilités cassantes. Un bon candidat sur le terrain pour représenter ces zones pourrait être les bordures des zones de cisaillement éclogitiques, qui sont peu déformées, peu hydratées, et qui doivent se situer dans des zones de gradient de la vitesse de déformation entre une granulite saine dans laquelle la vitesse de déformation est nulle, et la zone de cisaillement dans laquelle la vitesse de déformation est forte. Il advient alors de mieux caractériser sur le terrain les relations entre ces zones de cisaillement et les zones qui présentent des traces de ces instabilités mécaniques comme les pseudotachylytes et leurs zones d'endommagement (Fig. 6.8).

Fig. 6.8 – Photographie d'une pseudotachylyte (soulignée en noir) en bordure d'une zone de cisaillement éclogitique dans un bloc de granulite anorthositique (Holsnøy, Norway).

Bibliographie

Afonso, J. C. and Ranalli, G. (2004). Crustal and mantle strengths in continental lithosphere : is the jelly sandwich model obsolete ? *Tectonophysics*, 394(3-4) :221–232.

Andersen, T., Austrheim, H., and Burke, E. (1990). Fluid inclusions in granulites and eclogites from the Bergen Arcs, Caledonides of W. Norway. *Mineralogical Magazine*, 54(375) :145–158.

Andersen, T., Austrheim, H., and Burke, E. (1991a). Mineral-fluid-melt interactions in high-pressure shear zones in the Bergen Arcs nappe complex, Caledonides of W. Norway : Implications for the fluid regime in Caledonian eclogite-facies metamorphism. *Lithos*, 27(3) :187–204.

Andersen, T., Austrheim, H., Burke, E. A., and Elvevold, S. (1993). N_2 and CO_2 in deep crustal fluids : evidence from the Caledonides of Norway. *Chemical Geology*, 108(1-4) :113–132.

Andersen, T. B., Corfu, F., Labrousse, L., and Osmundsen, P.-T. (2012). Evidence for hyper-extension along the pre-Caledonian margin of Baltica. *Journal of the Geological Society*, 169(5) :601–612.

Andersen, T. B., Jamtveit, B., Dewey, J. F., and Swensson, E. (1991b). Subduction and eduction of continental crust : Major mechanisms during continent-continent collision and orogenic extensional collapse, a model based on the south Norwegian Caledonides. *Terra Nova*, 3(3) :303–310.

Angiboust, S., Agard, P., Yamato, P., and Raimbourg, H. (2012). Eclogite breccias in a subducted ophiolite : A record of intermediate-depth earthquakes ? *Geology*, 40(8) :707–710.

Aranovich, L. Y. (2017). The role of brines in high-temperature metamorphism and granitization. *Petrology*, 25(5) :486–497.

Austrheim, H. (1987). Eclogitization of lower crustal granulites by fluid migration through shear zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 81(2-3) :221–232.

Austrheim, H. (1991). Eclogite formation and dynamics of crustal roots under continental collision zones. *Terra Nova*, 3(5) :492–499.

Austrheim, H. (2013). Fluid and deformation induced metamorphic processes around Moho beneath continent collision zones : Examples from the exposed root zone of the Caledonian mountain belt, W-Norway. *Tectonophysics*, 609 :620–635.

Austrheim, H. and Boundy, T. (1994). Pseudotachylytes generated during seismic faulting and eclogitization of the deep crust. *Science*, 265(5168) :82–83.

Austrheim, H. and Griffin, W. L. (1985). Shear deformation and eclogite formation within granulite-facies anorthosites of the Bergen Arcs, western Norway. *Chemical Geology*, 50(1-3) :267–281.

Auzanneau, E., Schmidt, M., Vielzeuf, D., and D Connolly, J. (2010). Titanium in phengite : a geobarometer for high temperature eclogites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 159(1) :1–24.

Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. I General theory. *The Journal of chemical physics*, 7(12) :1103–1112.

Bachmann, F., Hielscher, R., and Schaeben, H. (2010). Texture analysis with MTEX–free and open source software toolbox. In *Solid state phenomena*, volume 160, pages 63–68. Trans Tech Publ.

Barnicoat, A. C. and Cartwright, I. (1997). The gabbro–eclogite transformation : an oxygen isotope and petrographic study of west Alpine ophiolites. *Journal of Metamorphic Geology*, 15(1) :93–104.

Barreiro, J. G., Lonardelli, I., Wenk, H., Dresen, G., Rybacki, E., Ren, Y., and Tomé, C. (2007). Preferred orientation of anorthite deformed experimentally in Newtonian creep. *Earth and Planetary Science Letters*, 264(1-2) :188–207.

Bascou, J., Barruol, G., Vauchez, A., Mainprice, D., and Egydio-Silva, M. (2001). EBSD-measured lattice-preferred orientations and seismic properties of eclogites. *Tectonophysics*, 342(1-2) :61–80.

Bell, D. R. and Rossman, G. R. (1992). Water in Earth's mantle : the role of nominally anhydrous minerals. *Science*, 255(5050) :1391–1397.

Beran, A. (1987). OH groups in nominally anhydrous framework structures : An infrared spectroscopic investigation of danburite and labradorite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 14(5) :441–445.

Bhowany, K., Hand, M., Clark, C., Kelsey, D., Reddy, S., Pearce, M., Tucker, N., and Morrissey, L. (2018). Phase equilibria modelling constraints on P–T conditions during fluid catalysed conversion of granulite to eclogite in the Bergen Arcs, Norway. *Journal of Metamorphic Geology*, 36(3) :315–342.

Bingen, B., Austrheim, H., Whitehouse, M. J., and Davis, W. J. (2004). Trace element signature and U–Pb geochronology of eclogite-facies zircon, Bergen Arcs, Caledonides of W Norway. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147(6) :671–683.

Bingen, B., Davis, W. J., and Austrheim, H. (2001). Zircon U-Pb geochronology in the Bergen arc eclogites and their Proterozoic protoliths, and implications for the pre-Scandian evolution of the Caledonides in western Norway. *Geological Society of America Bulletin*, 113(5) :640–649.

Blázquez, J. S., Romero, F. J., Conde, C. F., and Conde, A. (2022). A Review of Different Models Derived from Classical Kolmogorov, Johnson and Mehl, and Avrami (KJMA) Theory to Recover Physical Meaning in Solid-State Transformations. *physica status solidi (b)*, page 2100524.

Boettcher, A. and Wyllie, P. (1969). Phase relationships in the system $NaAlSiO_4$-SiO_2-H_2O to 35 kilobars pressure. *American Journal of Science*, 267(8) :875–909.

Borg, I. and Heard, H. (1969). Mechanical twinning and slip in experimentally deformed plagioclases. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 23(2) :128–135.

Borg, I. and Heard, H. (1970). Experimental deformation of plagioclases. In *Experimental and Natural Rock Deformation/Experimentelle und natürliche Gesteinsverformung*, pages 375–403. Springer.

Born, M. (1939). Thermodynamics of crystals and melting. *The Journal of Chemical Physics*, 7(8) :591–603.

Boundy, T., Fountain, D., and Austrheim, H. (1992). Structural development and petrofabrics of eclogite facies shear zones, Bergen Arcs, western Norway : implications for deep crustal deformational processes. *Journal of Metamorphic Geology*, 10(2) :127–146.

Brace, W. and Walsh, J. (1962). Some direct measurements of the surface energy of quartz and orthoclase. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials*, 47(9-10) :1111–1122.

Braeck, S. and Podladchikov, Y. (2007). Spontaneous thermal runaway as an ultimate failure mechanism of materials. *Physical Review Letters*, 98(9) :095504.

Brantut, N., Schubnel, A., David, E., Héripré, E., Gueguen, Y., and Dimanov, A. (2012). Dehydration-induced damage and deformation in gypsum and implications for subduction zone processes. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 117(B3).

Bras, E., Baïsset, M., Yamato, P., and Labrousse, L. (2021). Transient weakening during the granulite to eclogite transformation within hydrous shear zones (Holsnøy, Norway). *Tectonophysics*, 819 :229026.

Brodie, K. and Rutter, E. (1985). On the relationship between deformation and metamorphism, with special reference to the behavior of basic rocks. In *Metamorphic reactions*, pages 138–179. Springer.

Brown, M. (2010). Melting of the continental crust during orogenesis : the thermal, rheological, and compositional consequences of melt transport from lower to upper continental crust. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 47(5) :655–694.

Brown, W. L. and Macaudiére, J. (1984). Microfracturing in relation to atomic structure of plagioclase from a deformed meta-anorthosite. *Journal of structural Geology*, 6(5) :579–586.

Burdette, E. and Hirth, G. (2022). Creep rheology of antigorite : Experiments at subduction zone conditions. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 127(7) :e2022JB024260.

Bürgmann, R. and Dresen, G. (2008). Rheology of the lower crust and upper mantle : Evidence from rock mechanics, geodesy, and field observations. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 36 :531–567.

Burnley, P. C., Green, H. W., and Prior, D. J. (1991). Faulting associated with the olivine to spinel transformation in Mg_2GeO_4 and its implications for deep-focus earthquakes. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 96(B1) :425–443.

Burov, E. (2010). The equivalent elastic thickness (Te), seismicity and the long-term rheology of continental lithosphere : time to burn-out "creme brulee"? : insights from large-scale geodynamic modeling. *Tectonophysics*, 484(1-4) :4–26.

Burov, E., Watts, A., et al. (2006). The long-term strength of continental lithosphere :" jelly sandwich" or" crème brûlée"? *GSA today*, 16(1) :4.

Burov, E. B. (2011). Rheology and strength of the lithosphere. *Marine and petroleum Geology*, 28(8) :1402–1443.

Cahn, J. W. (1956). The kinetics of grain boundary nucleated reactions. *Acta metallurgica*, 4(5) :449–459.

Cao, W., Gilotti, J. A., Massonne, H.-J., Ferrando, S., and Foster Jr, C. T. (2019). Partial melting due to breakdown of an epidote-group mineral during exhumation of ultrahigh-pressure eclogite : An example from the North-East Greenland Caledonides. *Journal of Metamorphic Geology*, 37(1) :15–39.

Carter, N. L. and Tsenn, M. C. (1987). Flow properties of continental lithosphere. *Tectonophysics*, 136(1-2) :27–63.

Cartwright-Taylor, A., Mangriotis, M.-D., Main, I. G., Butler, I. B., Fusseis, F., Ling, M., Andò, E., Curtis, A., Bell, A. F., Crippen, A., et al. (2022). Seismic events miss important kinematically governed grain scale mechanisms during shear failure of porous rock. *Nature communications*, 13(1) :1–14.

Centrella, S. (2019). The granulite-to eclogite-and amphibolite-facies transition : a volume and mass transfer study in the Lindås Nappe, Bergen Arcs, west Norway. *Geological Society, London, Special Publications*, 478(1) :241–264.

Centrella, S., Austrheim, H., and Putnis, A. (2015). Coupled mass transfer through a fluid phase and volume preservation during the hydration of granulite : An example from the Bergen Arcs, Norway. *Lithos*, 236 :245–255.

Centrella, S., Putnis, A., Lanari, P., and Austrheim, H. (2018). Textural and chemical evolution of pyroxene during hydration and deformation : a consequence of retrograde metamorphism. *Lithos*, 296 :245–264.

Chen, J., Jin, Z., Liu, W., Wang, Y., and Zhang, J. (2021). Rheology of dry K-feldspar aggregates at high temperature and high pressure : An experimental study. *Tectonophysics*, 817 :229072.

Cionoiu, S., Moulas, E., Stünitz, H., and Tajčmanová, L. (2022). Locally Resolved Stress-State in Samples During Experimental Deformation : Insights Into the Effect of Stress on Mineral Reactions. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 127(8) :e2022JB024814.

Cionoiu, S., Moulas, E., and Tajčmanová, L. (2019). Impact of interseismic deformation on phase transformations and rock properties in subduction zones. *Scientific reports*, 9(1) :1–6.

Clemens, J. and Droop, G. (1998). Fluids, P–T paths and the fates of anatectic melts in the Earth's crust. *Lithos*, 44(1-2) :21–36.

Coggon, R. and Holland, T. (2002). Mixing properties of phengitic micas and revised garnet-phengite thermobarometers. *Journal of Metamorphic Geology*, 20(7) :683–696.

Coltice, N., Husson, L., Faccenna, C., and Arnould, M. (2019). What drives tectonic plates ? *Science advances*, 5(10) :eaax4295.

Compagnoni, R. et al. (1973). Jadeite-bearing metagranites ls and related rocks in the mount nucrone area (Sesia-Lanzo zone, Western Italian Alps).

Connolly, J. (1990). Multivariable phase diagrams ; an algorithm based on generalized thermodynamics. *American Journal of Science*, 290(6) :666–718.

Connolly, J. (2009). The geodynamic equation of state : what and how. *Geochemistry, geophysics, geosystems*, 10(10).

Cross, A. J. (2015). *Microstructural evolution under non-steady state deformation in mid-crustal ductile shear zones*. PhD thesis, University of Otago.

Curewitz, D. and Karson, J. A. (1999). Ultracataclasis, sintering, and frictional melting in pseudotachylytes from East Greenland. *Journal of Structural Geology*, 21(12) :1693–1713.

De Paola, N., Holdsworth, R. E., Viti, C., Collettini, C., and Bullock, R. (2015). Can grain size sensitive flow lubricate faults during the initial stages of earthquake propagation ? *Earth and Planetary Science Letters*, 431 :48–58.

Diener, J. and Powell, R. (2012). Revised activity–composition models for clinopyroxene and amphibole. *Journal of Metamorphic Geology*, 30(2) :131–142.

Dimanov, A. (2022). Rheology of partially molten plagioclase containing wetting silica-rich anhydrous melt. *Geophysical Journal International*, 231(2) :770–785.

Dimanov, A., Dresen, G., Xiao, X., and Wirth, R. (1999). Grain boundary diffusion creep of synthetic anorthite aggregates : The effect of water. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 104(B5) :10483–10497.

Dimanov, A., Lavie, M.-P., Dresen, G., Ingrin, J., and Jaoul, O. (2003). Creep of polycrystalline anorthite and diopside. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 108(B1).

Dimanov, A., Wirth, R., and Dresen, G. (2000). The effect of melt distribution on the rheology of plagioclase rocks. *Tectonophysics*, 328(3-4) :307–327.

Dobson, D., Meredith, P., and Boon, S. (2002). Microseismicity Associated With Antigorite Dehydration : Laboratorysimulation of Deep-focus Earthquakes. In *EGS General Assembly Conference Abstracts*, page 3985.

Dohmen, R. and Milke, R. (2010). Diffusion in polycrystalline materials : grain boundaries, mathematical models, and experimental data. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72(1) :921–970.

Egydio-Silva, M. and Mainprice, D. (1999). Determination of stress directions from plagioclase fabrics in high grade deformed rocks (Alem Paraiba shear zone, Ribeira fold belt, southeastern Brazil). *Journal of Structural Geology*, 21(12) :1751–1771.

Escartin, J., Hirth, G., and Evans, B. (2001). Strength of slightly serpentinized peridotites : Implications for the tectonics of oceanic lithosphere. *Geology*, 29(11) :1023–1026.

Evans, J. P. (1988). Deformation mechanisms in granitic rocks at shallow crustal levels. *Journal of Structural Geology*, 10(5) :437–443.

Fagereng, Å. and Biggs, J. (2019). New perspectives on 'geological strain rates' calculated from both naturally deformed and actively deforming rocks. *Journal of Structural Geology*, 125 :100–110.

Ferrand, T. P., Hilairet, N., Incel, S., Deldicque, D., Labrousse, L., Gasc, J., Renner, J., Wang, Y., Green Ii, H. W., and Schubnel, A. (2017). Dehydration-driven stress transfer triggers intermediate-depth earthquakes. *Nature communications*, 8(1) :1–11.

Ferrero, S., Bartoli, O., Cesare, B., Salvioli-Mariani, E., Acosta-Vigil, A., Cavallo, A., Groppo, C., and Battiston, S. (2012). Microstructures of melt inclusions in anatectic metasedimentary rocks. *Journal of Metamorphic Geology*, 30(3) :303–322.

Frost, B. R. and Bucher, K. (1994). Is water responsible for geophysical anomalies in the deep continental crust ? A petrological perspective. *Tectonophysics*, 231(4) :293–309.

Früh-Green, G. (1994). Interdependence of deformation, fluid infiltration and reaction progress recorded in eclogitic metagranitoids (Sesia Zone, Western Alps). *Journal of Metamorphic Geology*, 12(3) :327–343.

Fuhrman, M. L. and Lindsley, D. H. (1988). Ternary-feldspar modeling and thermometry. *American mineralogist*, 73(3-4) :201–215.

Fukuda, J., Muto, J., Koizumi, S., Sawa, S., and Nagahama, H. (2022). Enhancement of ductile deformation in polycrystalline anorthite due to the addition of water. *Journal of Structural Geology*, 156 :104547.

Fukuda, J.-i., Muto, J., and Nagahama, H. (2018). Strain localization and fabric development in polycrystalline anorthite+ melt by water diffusion in an axial deformation experiment. *Earth, Planets and Space*, 70(1) :1–15.

Fukuda, J.-i. and Shimizu, I. (2019). Water distribution in quartz schists of the Sanbagawa Metamorphic Belt, Japan : infrared spectroscopic mapping and comparison of the calibrations proposed for determining water contents. *Earth, Planets and Space*, 71(1) :1–14.

Ganzhorn, A.-C., Labrousse, L., Prouteau, G., Leroy, C., Vrijmoed, J., Andersen, T. B., and Arbaret, L. (2014). Structural, petrological and chemical analysis of syn-kinematic migmatites : Insights from the Western Gneiss Region, Norway. *Journal of Metamorphic Geology*, 32(6) :647–673.

Gasc, J., Gardonio, B., Deldicque, D., Daigre, C., Moarefvand, A., Petit, L., Burnley, P., and Schubnel, A. (2022). Ductile vs. Brittle Strain Localization Induced by the Olivine–Ringwoodite Transformation. *Minerals*, 12(6) :719.

Gerald, J. F. and Stünitz, H. (1993). Deformation of granitoids at low metamorphic grade. I : Reactions and grain size reduction. *Tectonophysics*, 221(3-4) :269–297.

Getsinger, A., Hirth, G., Stünitz, H., and Goergen, E. (2013). Influence of water on rheology and strain localization in the lower continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(7) :2247–2264.

Glodny, J., Kühn, A., and Austrheim, H. (2008). Geochronology of fluid-induced eclogite and amphibolite facies metamorphic reactions in a subduction–collision system, Bergen Arcs, Norway. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 156(1) :27–48.

Goldsmith, J. R. (1980). The melting and breakdown reactions of anorthite at high pressures and temperatures. *American Mineralogist*, 65(3-4) :272–284.

Goldsmith, J. R. (1981). The join CaAl2Si2O8–H2O (anorthite–water) at elevated pressures and temperatures. *American Mineralogist*, 66(11-12) :1183–1188.

Goldsmith, J. R. (1982a). Plagioclase stability at elevated temperatures and water pressures. *American Mineralogist*, 67(7-8) :653–675.

Goldsmith, J. R. (1982b). Review of the behavior of plagioclase under metamorphic conditions. *American Mineralogist*, 67(7-8) :643–652.

Green, E., Holland, T., and Powell, R. (2007). An order-disorder model for omphacitic pyroxenes in the system jadeite-diopside-hedenbergite-acmite, with applications to eclogitic rocks. *American Mineralogist*, 92(7) :1181–1189.

Green, E., White, R., Diener, J., Powell, R., Holland, T., and Palin, R. (2016). Activity–composition relations for the calculation of partial melting equilibria in metabasic rocks. *Journal of metamorphic Geology*, 34(9) :845–869.

Green, H. W. and Jung, H. (2005). Fluids, faulting, and flow. *Elements*, 1(1) :31–37.

Green Ii, H. and Burnley, P. (1989). A new self-organizing mechanism for deep-focus earthquakes. *Nature*, 341(6244) :733–737.

Greer, H. F. and Zhou, W. (2011). Electron diffraction and HRTEM imaging of beam-sensitive materials. *Crystallography reviews*, 17(3) :163–185.

Hacker, B. R., Andersen, T. B., Johnston, S., Kylander-Clark, A. R., Peterman, E. M., Walsh, E. O., and Young, D. (2010). High-temperature deformation during continental-margin subduction & exhumation : The ultrahigh-pressure Western Gneiss Region of Norway. *Tectonophysics*, 480(1-4) :149–171.

Hacker, B. R., Kelemen, P. B., Behn, M. D., et al. (2015). Continental lower crust. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 43(1) :167–205.

Hacker, B. R., Peacock, S. M., Abers, G. A., and Holloway, S. D. (2003). Subduction factory 2. Are intermediate-depth earthquakes in subducting slabs linked to metamorphic dehydration reactions ? *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 108(B1).

Hadizadeh, J. and Tullis, J. (1992). Cataclastic flow and semi-brittle deformation of anorthosite. *Journal of structural Geology*, 14(1) :57–63.

Hamelin, C., Brady, J. B., Cheney, J. T., Schumacher, J. C., Able, L. M., and Sperry, A. J. (2018). Pseudomorphs after lawsonite from Syros, Greece. *Journal of Petrology*, 59(12) :2353–2384.

Handy, M. and Brun, J.-P. (2004). Seismicity, structure and strength of the continental lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 223(3-4) :427–441.

Harlow, G. E. (1994). Jadeitites, albitites and related rocks from the Motagua Fault Zone, Guatemala. *Journal of Metamorphic Geology*, 12(1) :49–68.

Harlow, G. E., Sisson, V. B., and Sorensen, S. S. (2011). Jadeitite from Guatemala : new observations and distinctions among multiple occurrences. *Geologica Acta*, pages 363–387.

Hasterok, D., Halpin, J. A., Collins, A. S., Hand, M., Kreemer, C., Gard, M. G., and Glorie, S. (2022). New maps of global geological provinces and tectonic plates. *Earth-Science Reviews*, 231 :104069.

Hawemann, F. (2018). *Interplay Between Brittle and Ductile Deformation in the Lower Crust (Musgrave Ranges, Central Australia)*. PhD thesis, ETH Zurich.

Hawemann, F., Mancktelow, N. S., Pennacchioni, G., Wex, S., and Camacho, A. (2019). Weak and slow, strong and fast : How shear zones evolve in a dry continental crust (Musgrave Ranges, Central Australia). *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 124(1) :219–240.

Hawemann, F., Mancktelow, N. S., Wex, S., Camacho, A., and Pennacchioni, G. (2018). Pseudotachylyte as field evidence for lower-crustal earthquakes during the intracontinental Petermann Orogeny (Musgrave Block, Central Australia). *Solid Earth*, 9(3) :629–648.

Hertgen, S., Yamato, P., Morales, L. F., and Angiboust, S. (2017). Evidence for brittle deformation events at eclogite-facies PT conditions (example of the Mt. Emilius klippe, Western Alps). *Tectonophysics*, 706 :1–13.

Hetényi, G., Cattin, R., Brunet, F., Bollinger, L., Vergne, J., Nábělek, J. L., and Diament, M. (2007). Density distribution of the India plate beneath the Tibetan plateau : Geophysical and petrological constraints on the kinetics of lower-crustal eclogitization. *Earth and Planetary Science Letters*, 264(1-2) :226–244.

Hetényi, G., Chanard, K., Baumgartner, L. P., and Herman, F. (2021). Metamorphic transformation rate over large spatial and temporal scales constrained by geophysical data and coupled modelling. *Journal of Metamorphic Geology*, 39(9) :1131–1143.

Hilairet, N., Reynard, B., Wang, Y., Daniel, I., Merkel, S., Nishiyama, N., and Petitgirard, S. (2007). High-pressure creep of serpentine, interseismic deformation, and initiation of subduction. *Science*, 318(5858) :1910–1913.

Hirth, G. and Kohlstedf, D. (2003). Rheology of the upper mantle and the mantle wedge : A view from the experimentalists. *Geophysical monograph-american geophysical union*, 138 :83–106.

Hirth, G. and Tullis, J. (1992). Dislocation creep regimes in quartz aggregates. *Journal of structural geology*, 14(2) :145–159.

Holland, T. and Powell, R. (1996). Thermodynamics of order-disorder in minerals : II. Symmetric formalism applied to solid solutions. *American Mineralogist*, 81(11-12) :1425–1437.

Holland, T. and Powell, R. (1998). An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of metamorphic Geology*, 16(3) :309–343.

Holland, T. and Powell, R. (2001). Calculation of phase relations involving haplogranitic melts using an internally consistent thermodynamic dataset. *Journal of Petrology*, 42(4) :673–683.

Holland, T. and Powell, R. (2003). Activity–composition relations for phases in petrological calculations : an asymmetric multicomponent formulation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 145(4) :492–501.

Holland, T. and Powell, R. (2011). An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *Journal of metamorphic Geology*, 29(3) :333–383.

Holland, T. J. (1980). The reaction albite= jadeite+ quartz determined experimentally in the range 600–1200 C. *American Mineralogist*, 65(1-2) :129–134.

Holmes, A. (1913). *The age of the Earth*. Harper & Brothers.

Holness, M. B. and Sawyer, E. W. (2008). On the pseudomorphing of melt-filled pores during the crystallization of migmatites. *Journal of Petrology*, 49(7) :1343–1363.

Huang, W. and Wyllie, P. (1974). Melting relations of muscovite with quartz and sanidine in the K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O system to 30 kilobars and an outline of paragonite melting relations. *American Journal of Science*, 274(4) :378–395.

Incel, S. (2017). *Experimental constraints on rheology during eclogite-facies metamorphic reactions*. PhD thesis, Université Paris sciences et lettres.

Incel, S., Baïsset, M., Labrousse, L., and Schubnel, A. (2022). Partial melting and reaction along deformation features in plagioclase. *Journal of Metamorphic Geology*.

Incel, S., Labrousse, L., Hilairet, N., John, T., Gasc, J., Shi, F., Wang, Y., Andersen, T. B., Renard, F., Jamtveit, B., et al. (2019). Reaction-induced embrittlement of the lower continental crust. *Geology*, 47(3) :235–238.

Incel, S., Renner, J., and Jamtveit, B. (2020). Evolution of brittle structures in plagioclase-rich rocks at high-pressure and high-temperature conditions—Linking laboratory results to field observations. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 21(8) :e2020GC009028.

Isacks, B., Oliver, J., and Sykes, L. R. (1968). Seismology and the new global tectonics. *Journal of geophysical research*, 73(18) :5855–5899.

Jackson, J. (2002). Faulting, flow, and the strength of the continental lithosphere. *International Geology Review*, 44(1) :39–61.

Jackson, J., Austrheim, H., McKenzie, D., and Priestley, K. (2004). Metastability, mechanical strength, and the support of mountain belts. *Geology*, 32(7) :625–628.

Jackson, J., McKenzie, D., Priestley, K., and Emmerson, B. (2008). New views on the structure and rheology of the lithosphere. *Journal of the Geological Society*, 165(2) :453–465.

Jakob, J., Andersen, T. B., and Kjøll, H. J. (2019). A review and reinterpretation of the architecture of the south and south-central Scandinavian Caledonides—a magma-poor to magma-rich transition and the significance of the reactivation of rift inherited structures. *Earth-Science Reviews*, 192 :513–528.

Jamtveit, B., Austrheim, H., and Malthe-Sørenssen, A. (2000). Accelerated hydration of the Earth's deep crust induced by stress perturbations. *Nature*, 408(6808) :75–78.

Jamtveit, B., Austrheim, H., and Putnis, A. (2016). Disequilibrium metamorphism of stressed lithosphere. *Earth-Science Reviews*, 154 :1–13.

Jamtveit, B., Ben-Zion, Y., Renard, F., and Austrheim, H. (2018a). Earthquake-induced transformation of the lower crust. *Nature*, 556(7702) :487–491.

Jamtveit, B., Bucher-Nurminen, K., and Austrheim, H. (1990). Fluid controlled eclogitization of granulites in deep crustal shear zones, Bergen arcs, Western Norway. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 104(2) :184–193.

Jamtveit, B., Dunkel, K. G., Petley-Ragan, A., Austrheim, H., Corfu, F., and Schmid, D. W. (2021). Rapid fluid-driven transformation of lower continental crust associated with thrust-induced shear heating. *Lithos*, 396 :106216.

Jamtveit, B., Moulas, E., Andersen, T. B., Austrheim, H., Corfu, F., Petley-Ragan, A., and Schmalholz, S. M. (2018b). High pressure metamorphism caused by fluid induced weakening of deep continental crust. *Scientific Reports*, 8(1) :1–8.

Jamtveit, B., Petley-Ragan, A., Incel, S., Dunkel, K. G., Aupart, C., Austrheim, H., Corfu, F., Menegon, L., and Renard, F. (2019). The effects of earthquakes and fluids on the metamorphism of the lower continental crust. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 124(8) :7725–7755.

Jedlicka, R. and Faryad, S. W. (2017). Felsic granulite with layers of eclogite facies rocks in the Bohemian Massif ; did they share a common metamorphic history ? *Lithos*, 286 :408–425.

John, T., Medvedev, S., Rüpke, L. H., Andersen, T. B., Podladchikov, Y. Y., and Austrheim, H. (2009). Generation of intermediate-depth earthquakes by self-localizing thermal runaway. *Nature Geoscience*, 2(2) :137–140.

John, T. and Schenk, V. (2003). Partial eclogitisation of gabbroic rocks in a late Precambrian subduction zone (Zambia) : prograde metamorphism triggered by fluid infiltration. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146(2) :174–191.

John, T. and Schenk, V. (2006). Interrelations between intermediate-depth earthquakes and fluid flow within subducting oceanic plates : Constraints from eclogite facies pseudotachylytes. *Geology*, 34(7) :557–560.

Johnson, E. A. (2006). Water in nominally anhydrous crustal minerals : speciation, concentration, and geologic significance. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 62(1) :117–154.

Johnson, E. A. and Rossman, G. R. (2003). The concentration and speciation of hydrogen in feldspars using FTIR and 1H MAS NMR spectroscopy. *American Mineralogist*, 88(5-6) :901–911.

Johnson, G., Flotow, H., and O'hare, P. (1982). Thermodynamic studies of zeolites : analcime and dehydrated analcime. *American Mineralogist*, 67(7-8) :736–748.

Johnson, S. E., Song, W. J., Cook, A. C., Vel, S. S., and Gerbi, C. C. (2021). The quartz α β phase transition : Does it drive damage and reaction in continental crust ? *Earth and Planetary Science Letters*, 553 :116622.

Jung, H., Green Ii, H. W., and Dobrzhinetskaya, L. F. (2004). Intermediate-depth earthquake faulting by dehydration embrittlement with negative volume change. *Nature*, 428(6982) :545–549.

Kaatz, L., Reynes, J., Hermann, J., and John, T. (2022). How fluid infiltrates dry crustal rocks during progressive eclogitization and shear zone formation : insights from H2O contents in nominally anhydrous minerals. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 177(7) :1–20.

Kaatz, L., Zertani, S., Moulas, E., John, T., Labrousse, L., Schmalholz, S. M., and Andersen, T. B. (2021). Widening of hydrous shear zones during incipient eclogitization of metastable dry and rigid lower crust—Holsnøy, western Norway. *Tectonics*, 40(3) :e2020TC006572.

Kay, R. and Kay, S. M. (1981). The nature of the lower continental crust : Inferences from geophysics, surface geology, and crustal xenoliths. *Reviews of Geophysics*, 19(2) :271–297.

Kay, R. and Kay, S. M. (1986). Petrology and geochemistry of the lower continental crust : an overview. *Geological Society, London, Special Publications*, 24(1) :147–159.

Kelemen, P. B. and Hirth, G. (2007). A periodic shear-heating mechanism for intermediate-depth earthquakes in the mantle. *Nature*, 446(7137) :787–790.

Keulen, N., Heilbronner, R., Stünitz, H., Boullier, A.-M., and Ito, H. (2007). Grain size distributions of fault rocks : A comparison between experimentally and naturally deformed granitoids. *Journal of Structural Geology*, 29(8) :1282–1300.

Kim, K.-T. and Burley, B. (1971a). Phase Equilibria in the System $NaAlSi_3O_8$–$NaAlSiO_4$–H_2O Up to 15 Kb. A Theoretical Discussion. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 8(5) :549–557.

Kim, K.-T. and Burley, B. (1971b). The Solubility of Water in Melts in the System $NaAlSi_3O_8$–$NaAlSiO_4$–H_2O. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 8(5) :558–571.

Kim, K.-T. and Burley, B. (1980). A further study of analcime solid solutions in the system NaAlSi3O8-NaAISiO4-H20, with particular note of an analcime phase transformation. *Mineralogical Magazine*, 43(332) :1035–1045.

Kirby, S. and Kronenberg, A. (1987). Rheology of the lithosphere : Selected topics. *Reviews of Geophysics*, 25(6) :1219–1244.

Kirby, S. H. (1985). Rock mechanics observations pertinent to the rheology of the continental lithosphere and the localization of strain along shear zones. *Tectonophysics*, 119(1-4) :1–27.

Kirby, S. H., Durham, W. B., and Stern, L. A. (1991). Mantle phase changes and deep-earthquake faulting in subducting lithosphere. *Science*, 252(5003) :216–225.

Kirby, S. H., Stein, S., Okal, E. A., and Rubie, D. C. (1996). Metastable mantle phase transformations and deep earthquakes in subducting oceanic lithosphere. *Reviews of geophysics*, 34(2) :261–306.

Kirkpatrick, J. D. and Rowe, C. D. (2013). Disappearing ink : How pseudotachylytes are lost from the rock record. *Journal of Structural Geology*, 52 :183–198.

Kiseeva, E. S., Kamenetsky, V. S., Yaxley, G. M., and Shee, S. R. (2017). Mantle melting versus mantle metasomatism–"The chicken or the egg" dilemma. *Chemical Geology*, 455 :120–130.

Kohlstedt, D., Evans, B., and Mackwell, S. (1995). Strength of the lithosphere : Constraints imposed by laboratory experiments. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 100(B9) :17587–17602.

Konrad-Schmolke, M., Halama, R., Wirth, R., Thomen, A., Klitscher, N., Morales, L., Schreiber, A., and Wilke, F. D. (2018). Mineral dissolution and reprecipitation mediated by an amorphous phase. *Nature communications*, 9(1) :1–9.

Koziol, A. M. and Newton, R. C. (1988). Redetermination of the anorthite breakdown reaction and improvement of the plagioclase-garnet-Al_2SiO_5-quartz geobarometer. *American Mineralogist*, 73(3-4) :216–223.

Kretz, R. (1983). Symbols for rock-forming minerals. *American mineralogist*, 68(1-2) :277–279.

Kruse, R., Stünitz, H., and Kunze, K. (2001). Dynamic recrystallization processes in plagioclase porphyroclasts. *Journal of Structural Geology*, 23(11) :1781–1802.

Kubik, E. (2020). *Fractionnement elementaire et isotopique des elements siderophiles : implications pour l accretion des elements volatils sur Terre*. PhD thesis, Universite Paris Cite.

Kühn, A., Glodny, J., Austrheim, H., and Råheim, A. (2002). The Caledonian tectonometamorphic evolution of the Lindås Nappe : Constraints from U-Pb, Sm-Nd and Rb-Sr ages of granitoid dykes. *Norwegian Journal of Geology/Norsk Geologisk Forening*, 82(1).

Labrousse, L., Hetényi, G., Raimbourg, H., Jolivet, L., and Andersen, T. B. (2010). Initiation of crustal-scale thrusts triggered by metamorphic reactions at depth : Insights from a comparison between the Himalayas and Scandinavian Caledonides. *Tectonics*, 29(5).

Labrousse, L., Jolivet, L., Agard, P., Hébert, R., and Andersen, T. (2002). Crustal-scale boudinage and migmatization of gneiss during their exhumation in the UHP province of western Norway. *Terra Nova*, 14(4) :263–270.

Labrousse, L., Prouteau, G., and Ganzhorn, A.-C. (2011). Continental exhumation triggered by partial melting at ultrahigh pressure. *Geology*, 39(12) :1171–1174.

Lawrence, R. D. (1970). Stress analysis based on albite twinning of plagioclase feldspars. *Geological Society of America Bulletin*, 81(8) :2507–2512.

Le Pichon, X. (1968). Sea-floor spreading and continental drift. *Journal of Geophysical Research*, 73(12) :3661–3697.

Li, B., Li, A., Zhao, S., and Meyers, M. (2022). Amorphization by mechanical deformation. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 149 :100673.

Libowitzky, E. and Rossman, G. R. (1997). An IR absorption calibration for water in minerals. *American Mineralogist*, 82(11-12) :1111–1115.

Lin, A., Maruyama, T., Aaron, S., Michibayashi, K., Camacho, A., and Kano, K.-i. (2005). Propagation of seismic slip from brittle to ductile crust : Evidence from pseudotachylyte of the Woodroffe thrust, central Australia. *Tectonophysics*, 402(1-4) :21–35.

Liou, J. (1971). Analcime equilibria. *Lithos*, 4(4) :389–402.

Liu, P. and Massonne, H.-J. (2022). High-pressure granulite facies re-equilibration and zoisite–biotite dehydration melting during decompression of an ultrahigh-pressure garnet clinopyroxenite from the island of Fjørtoft, Norway. *Journal of Metamorphic Geology*, 40(5) :887–918.

Liu, P., Wu, Y., Liu, Q., Zhang, J., Zhang, L., and Jin, Z. (2014). Partial melting of UHP calc-gneiss from the Dabie Mountains. *Lithos*, 192 :86–101.

Liu, Q., Jin, Z., and Zhang, J. (2009). An experimental study of dehydration melting of phengite-bearing eclogite at 1.5–3.0 GPa. *Chinese Science Bulletin*, 54(12) :2090–2100.

Lloyd, G. E. (2000). Grain boundary contact effects during faulting of quartzite : an SEM/EBSD analysis. *Journal of Structural Geology*, 22(11-12) :1675–1693.

Lloyd, G. E., Butler, R. W. H., Casey, M., Tatham, D., and Mainprice, D. (2011). Constraints on the seismic properties of the middle and lower continental crust. *Geological Society, London, Special Publications*, 360(1) :7–32.

Lund, M. G. and Austrheim, H. (2003). High-pressure metamorphism and deep-crustal seismicity : evidence from contemporaneous formation of pseudotachylytes and eclogite facies coronas. *Tectonophysics*, 372(1-2) :59–83.

Lund, M. G., Austrheim, H., and Erambert, M. (2004). Earthquakes in the deep continental crust-insights from studies on exhumed high-pressure rocks. *Geophysical Journal International*, 158(2) :569–576.

Maggi, A., Jackson, J., Mckenzie, D., and Priestley, K. (2000). Earthquake focal depths, effective elastic thickness, and the strength of the continental lithosphere. *Geology*, 28(6) :495–498.

Magloughlin, J. F. (1992). Microstructural and chemical changes associated with cataclasis and frictional melting at shallow crustal levels : The cataclasite-pseudotachylyte connection. *Tectonophysics*, 204(3-4) :243–260.

Malvoisin, B., Austrheim, H., Hetényi, G., Reynes, J., Hermann, J., Baumgartner, L. P., and Podladchikov, Y. Y. (2020). Sustainable densification of the deep crust. *Geology*, 48(7) :673–677.

Mancktelow, N. S. (2008). Tectonic pressure : Theoretical concepts and modelled examples. *Lithos*, 103(1-2) :149–177.

Mansard, N. (2019). *The role of metamorphic reactions for strain localization in the middle and lower crust : Insights from field observations and deformation experiments*. PhD thesis, Université d'Orléans.

Mansard, N., Stünitz, H., Raimbourg, H., and Précigout, J. (2020). The role of deformation-reaction interactions to localize strain in polymineralic rocks : Insights from experimentally deformed plagioclase-pyroxene assemblages. *Journal of Structural Geology*, 134 :104008.

Markl, G. (2001). A new type of silicate liquid immiscibility in peralkaline nepheline syenites (lujavrites) of the Ilimaussaq complex, South Greenland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 141(4) :458–472.

Marshall, D. and McLaren, A. (1977). Deformation mechanisms in experimentally deformed plagioclase feldspars. *Physics and chemistry of minerals*, 1(4) :351–370.

Marti, S. (2017). *Rheology of fault rocks-an experimental study on the brittle-viscous transition in mafic rocks*. PhD thesis, University_of_Basel.

Marti, S., Stünitz, H., Heilbronner, R., and Plümper, O. (2020). Amorphous material in experimentally deformed mafic rock and its temperature dependence : Implications for fault rheology during aseismic creep and seismic rupture. *Journal of Structural Geology*, 138 :104081.

Marti, S., Stünitz, H., Heilbronner, R., Plümper, O., and Drury, M. (2017). Experimental investigation of the brittle-viscous transition in mafic rocks–Interplay between fracturing, reaction, and viscous deformation. *Journal of Structural Geology*, 105 :62–79.

Martin, C. (2019). P–T conditions of symplectite formation in the eclogites from the Western Gneiss Region (Norway). *Geological Society, London, Special Publications*, 478(1) :197–216.

Mattey, D., Jackson, D., Harris, N., and Kelley, S. (1994). Isotopic constraints on fluid infiltration from an eclogite facies shear zone, Holsenøy, Norway. *Journal of Metamorphic Geology*, 12(3) :311–325.

McKenzie, D. P. and Parker, R. L. (1967). The North Pacific : an example of tectonics on a sphere. *Nature*, 216(5122) :1276–1280.

Menegon, L., Campbell, L., Mancktelow, N., Camacho, A., Wex, S., Papa, S., Toffol, G., and Pennacchioni, G. (2021). The earthquake cycle in the dry lower continental crust : insights from two deeply exhumed terranes (Musgrave Ranges, Australia and Lofoten, Norway). *Philosophical transactions of the Royal Society A*, 379(2193) :20190416.

Menegon, L., Pennacchioni, G., Malaspina, N., Harris, K., and Wood, E. (2017). Earthquakes as precursors of ductile shear zones in the dry and strong lower crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18(12) :4356–4374.

Minoletti, F., Hermoso, M., and Gressier, V. (2009). Separation of sedimentary micron-sized particles for palaeoceanography and calcareous nannoplankton biogeochemistry. *Nature protocols*, 4(1) :14–24.

Miranda, E. A., Hirth, G., and John, B. E. (2016). Microstructural evidence for the transition from dislocation creep to dislocation-accommodated grain boundary sliding in naturally deformed plagioclase. *Journal of Structural Geology*, 92 :30–45.

Moarefvand, A. (2021). *Suivi ultrasons des transformations de phase sous conditions de pression et température lithosphériques*. PhD thesis, Universite Paris Sciences et Lettres.

Moarefvand, A., Gasc, J., Fauconnier, J., Baïsset, M., Burdette, E., Labrousse, L., and Schubnel, A. (2021). A new generation griggs apparatus with active acoustic monitoring. *Tectonophysics*, 816 :229032.

Monsalve, G., McGovern, P., and Sheehan, A. (2009). Mantle fault zones beneath the Himalayan collision : Flexure of the continental lithosphere. *Tectonophysics*, 477(1-2) :66–76.

Monsalve, G., Sheehan, A., Schulte-Pelkum, V., Rajaure, S., Pandey, M., and Wu, F. (2006). Seismicity and one-dimensional velocity structure of the Himalayan collision zone : Earthquakes in the crust and upper mantle. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 111(B10).

Moore, J., Beinlich, A., Austrheim, H., and Putnis, A. (2019). Stress orientation–dependent reactions during metamorphism. *Geology*, 47(2) :151–154.

Moore, J., Beinlich, A., Piazolo, S., Austrheim, H., and Putnis, A. (2020a). Metamorphic differentiation via enhanced dissolution along high permeability zones. *Journal of Petrology*, 61(10) :egaa096.

Moore, J., Beinlich, A., Porter, J. K., Talavera, C., Berndt, J., Piazolo, S., Austrheim, H., and Putnis, A. (2020b). Microstructurally controlled trace element (Zr, U–Pb) concentrations in metamorphic rutile : an example from the amphibolites of the Bergen Arcs. *Journal of Metamorphic Geology*, 38(1) :103–127.

Morgan, G. B. and London, D. (1996). Optimizing the electron microprobe analysis of hydrous alkali aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 81(9-10) :1176–1185.

Morgan, G. B. and London, D. (2005). Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 90(7) :1131–1138.

Morgan, W. J. (1968). Rises, trenches, great faults, and crustal blocks. *Journal of Geophysical Research*, 73(6) :1959–1982.

Moulas, E., Burg, J.-P., and Podladchikov, Y. (2014). Stress field associated with elliptical inclusions in a deforming matrix : Mathematical model and implications for tectonic overpressure in the lithosphere. *Tectonophysics*, 631 :37–49.

Moulas, E., Kaus, B., and Jamtveit, B. (2022). Dynamic pressure variations in the lower crust caused by localized fluid-induced weakening. *Communications Earth & Environment*, 3(1) :1–7.

Mukerji, S., Kaul, M., Singh, R., Srivastava, D., and Jayaram, S. (2006). Anorthosites of Gruber Massif, Central Queen Maud Land, East Antarctica—An Appraisal.

Nasipuri, P. and Bhattacharya, A. (2007). Melt-assisted interior to margin switch from dislocation to diffusion creep in coarse grained plagioclase : Evidence from a deformed anorthosite pluton. *Journal of Structural Geology*, 29(8) :1327–1338.

Negrini, M. (2013). *Strength and rheological evolution of the lower continental crust : an experimental study of the deformation behavior of feldspar and quartz at high pressure and temperature*. PhD thesis, UiT-Norges arktiske universitet.

Negrini, M., Stünitz, H., Nasipuri, P., Menegon, L., and Morales, L. F. (2014). Semibrittle deformation and partial melting of perthitic K-feldspar : An experimental study. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 119(4) :3478–3502.

Newton, M. and Kennedy, G. (1968). Jadeite, analcite, nepheline, and albite at high temperatures and pressures. *American Journal of Science*, 266(8) :728–735.

O'brien, P. and Rötzler, J. (2003). High-pressure granulites : formation, recovery of peak conditions and implications for tectonics. *Journal of metamorphic Geology*, 21(1) :3–20.

Offerhaus, L., Wirth, R., and Dresen, G. (2001). High-temperature creep of polycrystalline albite. *Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics*, 124 :107–131.

Okazaki, K. and Hirth, G. (2016). Dehydration of lawsonite could directly trigger earthquakes in subducting oceanic crust. *Nature*, 530(7588) :81–84.

Okudaira, T., Jeřábek, P., Stünitz, H., and Fusseis, F. (2015). High-temperature fracturing and subsequent grain-size-sensitive creep in lower crustal gabbros : Evidence for coseismic loading followed by creep during decaying stress in the lower crust ? *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 120(5) :3119–3141.

Okudaira, T., Shigematsu, N., Harigane, Y., and Yoshida, K. (2017). Grain size reduction due to fracturing and subsequent grain-size-sensitive creep in a lower crustal shear zone in the presence of a CO2-bearing fluid. *Journal of Structural Geology*, 95 :171–187.

Olsen, T. S. and Kohlstedt, D. L. (1984). Analysis of dislocations in some naturally deformed plagioclase feldspars. *Physics and Chemistry of Minerals*, 11(4) :153–160.

Olsen, T. S. and Kohlstedt, D. L. (1985). Natural deformation and recrystallization of some intermediate plagioclase feldspars. *Tectonophysics*, 111(1-2) :107–131.

Omori, S., Komabayashi, T., and Maruyama, S. (2004). Dehydration and earthquakes in the subducting slab : empirical link in intermediate and deep seismic zones. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 146(1-2) :297–311.

Owens, B. E. and Dymek, R. F. (1997). Comparative petrology of Archaean anorthosites in amphibolite and granulite facies terranes, SW Greenland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 128(4) :371–384.

Passchier, C. W. and Trouw, R. A. (2005). *Microtectonics*. Springer Science & Business Media.

Paterson, M. (1958). Experimental deformation and faulting in Wombeyan marble. *Geological Society of America Bulletin*, 69(4) :465–476.

Paterson, M. (1982). The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. *Bulletin de minéralogie*, 105(1) :20–29.

Pattison, D. R., De Capitani, C., and Gaidies, F. (2011). Petrological consequences of variations in metamorphic reaction affinity. *Journal of Metamorphic Geology*, 29(9) :953–977.

Pe-Piper, G., Piper, D. J., and Nagle, J. (2019). Scapolite and analcime : Monitors of magmatic fluid metasomatism in a major shear zone. *Chemical Geology*, 522 :208–222.

Pec, M., Stünitz, H., and Heilbronner, R. (2012). Semi-brittle deformation of granitoid gouges in shear experiments at elevated pressures and temperatures. *Journal of Structural Geology*, 38 :200–221.

Pec, M., Stünitz, H., Heilbronner, R., and Drury, M. (2016). Semi-brittle flow of granitoid fault rocks in experiments. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 121(3) :1677–1705.

Pennacchioni, G. (1996). Progressive eclogitization under fluid-present conditions of pre-Alpine mafic granulites in the Austroalpine Mt Emilius Klippe (Italian Western Alps). *Journal of Structural Geology*, 18(5) :549–561.

Perkins, D. and Newton, R. C. (1981). The compositions of coexisting pyroxenes and garnet in the system CaO-MgO-Al2O3-SiO2 at 900°–1,100° C and high pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 75(3) :291–300.

Perrillat, J., Daniel, I., Lardeaux, J.-M., and Cardon, H. (2003). Kinetics of the coesite–quartz transition : application to the exhumation of ultrahigh-pressure rocks. *Journal of Petrology*, 44(4) :773–788.

Peters, T., Luth, W., and Tuttle, O. (1966). The melting of analcite solid solutions in the system NaAlSiO4-NaAlSi3O8-H2O. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials*, 51(5-6) :736–753.

Petley-Ragan, A., Ben-Zion, Y., Austrheim, H., Ildefonse, B., Renard, F., and Jamtveit, B. (2019). Dynamic earthquake rupture in the lower crust. *Science Advances*, 5(7) :eaaw0913.

Petley-Ragan, A., Dunkel, K. G., Austrheim, H., Ildefonse, B., and Jamtveit, B. (2018). Microstructural records of earthquakes in the lower crust and associated fluid-driven metamorphism in plagioclase-rich granulites. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 123(5) :3729–3746.

Philippon, M., Gueydan, F., Pitra, P., and Brun, J.-P. (2013). Preservation of subduction-related prograde deformation in lawsonite pseudomorph-bearing rocks. *Journal of Metamorphic Geology*, 31(5) :571–583.

Poirier, J. (1982). On transformation plasticity. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 87(B8) :6791–6797.

Porter, D. and Easterling, K. (1981). Phase Transformations in Solids.

Précigout, J., Ledoux, E., Arbaret, L., and Spriet, C. (2022). Porosity induced by dislocation dynamics in quartz-rich shear bands of granitic rocks. *Scientific reports*, 12(1) :1–15.

Précigout, J., Stünitz, H., Pinquier, Y., Champallier, R., and Schubnel, A. (2018). High-pressure, high-temperature deformation experiment using the new generation Griggs-type apparatus. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, (134) :e56841.

Prieto, G. A., Florez, M., Barrett, S. A., Beroza, G. C., Pedraza, P., Blanco, J. F., and Poveda, E. (2013). Seismic evidence for thermal runaway during intermediate-depth earthquake rupture. *Geophysical Research Letters*, 40(23) :6064–6068.

Putnis, A. and Austrheim, H. (2010). Fluid-induced processes : metasomatism and metamorphism. *Geofluids*, 10(1-2) :254–269.

Putnis, A., Jamtveit, B., and Austrheim, H. (2017). Metamorphic processes and seismicity : the Bergen Arcs as a natural laboratory. *Journal of Petrology*, 58(10) :1871–1898.

Putnis, A., Moore, J., Prent, A. M., Beinlich, A., and Austrheim, H. (2021). Preservation of granulite in a partially eclogitized terrane : Metastable phenomena or local pressure variations ? *Lithos*, 400 :106413.

Raimbourg, H. (2005). *Mécanismes d'éclogitisation et conséquences mécaniques pour l'exhumation des roches métamorphiques de haute pression*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

Raimbourg, H., Goffé, B., and Jolivet, L. (2007). Garnet reequilibration and growth in the eclogite facies and geodynamical evolution near peak metamorphic conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 153(1) :1–28.

Raleigh, C. and Paterson, M. (1965). Experimental deformation of serpentinite and its tectonic implications. *Journal of Geophysical Research*, 70(16) :3965–3985.

Renner, J., Evans, B., and Hirth, G. (2000). On the rheologically critical melt fraction. *Earth and Planetary Science Letters*, 181(4) :585–594.

Richet, P. and Gillet, P. (1997). Pressure-induced amorphization of minerals : a review. *European Journal of Mineralogy*, pages 907–934.

Roberts, D. (2003). The Scandinavian Caledonides : event chronology, palaeogeographic settings and likely modern analogues. *Tectonophysics*, 365(1-4) :283–299.

Ronde, A. A. d. (2004). *Mineral reaction and deformation in plagioclase-olivine composites : An experimental study*. PhD thesis, University_of_Basel.

Rosenberg, C. and Handy, M. (2005). Experimental deformation of partially melted granite revisited : implications for the continental crust. *Journal of metamorphic Geology*, 23(1) :19–28.

Rosenberg, C. L. and Handy, M. R. (2001). Mechanisms and orientation of melt segregation paths during pure shearing of a partially molten rock analog (norcamphor–benzamide). *Journal of Structural Geology*, 23(12) :1917–1932.

Rosenberg, C. L. and Stünitz, H. (2003). Deformation and recrystallization of plagioclase along a temperature gradient : an example from the Bergell tonalite. *Journal of Structural Geology*, 25(3) :389–408.

Ross, J. V. and Wilks, K. R. (1995). Effects of a third phase on the mechanical and microstructural evolution of a granulite. *Tectonophysics*, 241(3-4) :303–315.

Roux, J. and Hamilton, D. (1976). Primary igneous analcite—an experimental study. *Journal of Petrology*, 17(2) :244–257.

Rubie, D. and Thompson, A. (1985). Kinetics of metamorphic reactions at elevated temperatures and pressures : an appraisal of available experimental data. In *Metamorphic Reactions*, pages 27–79. Springer.

Rubie, D. C. (1983). Reaction-enhanced ductility : The role of solid-solid univariant reactions in deformation of the crust and mantle. *Tectonophysics*, 96(3-4) :331–352.

Rubie, D. C. (1986). The catalysis of mineral reactions by water and restrictions on the presence of aqueous fluid during metamorphism. *Mineralogical Magazine*, 50(357) :399–415.

Rubie, D. C. (1998). Disequilibrium during metamorphism : the role of nucleation kinetics. *Geological Society, London, Special Publications*, 138(1) :199–214.

Rudnick, R., Gao, S., Holland, H., Turekian, K., et al. (2003). Composition of the continental crust. *The crust*, 3 :1–64.

Rybacki, E. and Dresen, G. (2000). Dislocation and diffusion creep of synthetic anorthite aggregates. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 105(B11) :26017–26036.

Rybacki, E. and Dresen, G. (2004). Deformation mechanism maps for feldspar rocks. *Tectonophysics*, 382(3-4) :173–187.

Rybacki, E., Gottschalk, M., Wirth, R., and Dresen, G. (2006). Influence of water fugacity and activation volume on the flow properties of fine-grained anorthite aggregates. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 111(B3).

Rybacki, E., Wirth, R., and Dresen, G. (2008). High-strain creep of feldspar rocks : Implications for cavitation and ductile failure in the lower crust. *Geophysical Research Letters*, 35(4).

Scambelluri, M., Pennacchioni, G., Gilio, M., Bestmann, M., Plümper, O., and Nestola, F. (2017). Fossil intermediate-depth earthquakes in subducting slabs linked to differential stress release. *Nature Geoscience*, 10(12) :960–966.

Schmidt, M. W. and Poli, S. (2004). Magmatic epidote. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 56(1) :399–430.

Schneider, F., Yuan, X., Schurr, B., Mechie, J., Sippl, C., Haberland, C., Minaev, V., Oimahmadov, I., Gadoev, M., Radjabov, N., et al. (2013). Seismic imaging of subducting continental lower crust beneath the Pamir. *Earth and Planetary Science Letters*, 375 :101–112.

Schneider, J., Bosch, D., Monie, P., and Bruguier, O. (2007). Micro-scale element migration during eclogitisation in the Bergen arcs (Norway) : a case study on the role of fluids and deformation. *Lithos*, 96(3-4) :325–352.

Scholz, C. (1988). The brittle-plastic transition and the depth of seismic faulting. *Geologische Rundschau*, 77(1) :319–328.

Schorn, S. (2022). Self-induced incipient 'eclogitization'of metagranitoids at closed-system conditions. *Journal of Metamorphic Geology*.

Schorn, S. and Diener, J. (2017). Details of the gabbro-to-eclogite transition determined from microtextures and calculated chemical potential relationships. *Journal of Metamorphic Geology*, 35(1) :55–75.

Schubnel, A., Brunet, F., Hilairet, N., Gasc, J., Wang, Y., and Green, H. W. (2013). Deep-focus earthquake analogs recorded at high pressure and temperature in the laboratory. *Science*, 341(6152) :1377–1380.

Schulte-Pelkum, V., Monsalve, G., Sheehan, A., Pandey, M., Sapkota, S., Bilham, R., and Wu, F. (2005). Imaging the Indian subcontinent beneath the Himalaya. *Nature*, 435(7046) :1222–1225.

Schulte-Pelkum, V., Monsalve, G., Sheehan, A. F., Shearer, P., Wu, F., and Rajaure, S. (2019). Mantle earthquakes in the Himalayan collision zone. *Geology*, 47(9) :815–819.

Shelton, G. L., Tullis, J., and Tullis, T. (1981). Experimental high temperature and high pressure faults. *Geophysical Research Letters*, 8(1) :55–58.

Shi, F., Wang, Y., Yu, T., Zhu, L., Zhang, J., Wen, J., Gasc, J., Incel, S., Schubnel, A., Li, Z., et al. (2018). Lower-crustal earthquakes in southern Tibet are linked to eclogitization of dry metastable granulite. *Nature communications*, 9(1) :1–13.

Shigematsu, N., Zhou, Y., Hyuga, H., Yoshizawa, Y.-i., and Kido, M. (2022). Fabrication of dense albite aggregates by hot pressing. *Progress in Earth and Planetary Science*, 9(1) :1–17.

Shimamoto, T. (1989). The origin of SC mylonites and a new fault-zone model. *Journal of Structural Geology*, 11(1-2) :51–64.

Siebert, J., Corgne, A., and Ryerson, F. J. (2011). Systematics of metal–silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth's core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(6) :1451–1489.

Sippl, C., Schurr, B., Tympel, J., Angiboust, S., Mechie, J., Yuan, X., Schneider, F., Sobolev, S. V., Ratschbacher, L., Haberland, C., et al. (2013). Deep burial of Asian continental crust beneath the Pamir imaged with local earthquake tomography. *Earth and Planetary Science Letters*, 384 :165–177.

Skjerlie, K. P. and Patiño Douce, A. E. (2002). The fluid-absent partial melting of a zoisite-bearing quartz eclogite from 1.0 to 3.2 GPa ; Implications for melting in thickened continental crust and for subduction-zone processes. *Journal of Petrology*, 43(2) :291–314.

Smith, J. V. and Brown, W. L. (1988). Twins. In *Feldspar Minerals*, pages 519–554. Springer.

Soda, Y., Harigane, Y., Kajimoto, K., and Okudaira, T. (2019). Crystallographic preferred orientations of plagioclase via grain boundary sliding in a lower-crustal anorthositic ultramylonite. *International Journal of Earth Sciences*, 108(6) :2057–2069.

Soda, Y., Matsuda, T., Kobayashi, S., Ito, M., Harigane, Y., and Okudaira, T. (2020). Reversely zoned plagioclase in lower crustal meta-anorthosites : An indicator of multistage fracturing and metamorphism in the lower crust. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials*, 105(7) :1002–1013.

Soda, Y. and Okudaira, T. (2018). Microstructural evidence for the deep pulverization in a lower crustal meta-anorthosite. *Terra Nova*, 30(6) :399–405.

Steltenpohl, M. G., Kassos, G., and Andresen, A. (2006). Retrograded eclogite-facies pseudotachylytes as deep-crustal paleoseismic faults within continental basement of Lofoten, north Norway. *Geosphere*, 2(1) :61–72.

Steltenpohl, M. G., Kassos, G., Andresen, A., Rehnström, E. F., and Hames, W. E. (2011). Eclogitization and exhumation of Caledonian continental basement in Lofoten, North Norway. *Geosphere*, 7(1) :202–218.

Sternlof, K. R., Rudnicki, J. W., and Pollard, D. D. (2005). Anticrack inclusion model for compaction bands in sandstone. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 110(B11).

Strehlau, J., Das, S., Boatwright, J., and Scholz, C. (1986). A discussion of the depth extent of rupture in large continental earthquakes. *Earthquake Source Mechanics*, 37(6) :147–155.

Stünitz, H. and Gerald, J. F. (1993). Deformation of granitoids at low metamorphic grade. II : Granular flow in albite-rich mylonites. *Tectonophysics*, 221(3-4) :299–324.

Stünitz, H., Gerald, J. F., and Tullis, J. (2003). Dislocation generation, slip systems, and dynamic recrystallization in experimentally deformed plagioclase single crystals. *Tectonophysics*, 372(3-4) :215–233.

Stünitz, H., Neufeld, K., Heilbronner, R., Finstad, A. K., Konopásek, J., and Mackenzie, J. R. (2020). Transformation weakening : diffusion creep in eclogites as a result of interaction of mineral reactions and deformation. *Journal of Structural Geology*, 139 :104129.

Stünitz, H. and Tullis, J. (2001). Weakening and strain localization produced by syn-deformational reaction of plagioclase. *International Journal of Earth Sciences*, 90(1) :136–148.

Tacchetto, T., Clark, C., Erickson, T., Reddy, S. M., Bhowany, K., and Hand, M. (2022). Weakening the lower crust : Conditions, reactions and deformation. *Lithos*, page 106738.

Takagi, H., Goto, K., and Shigematsu, N. (2000). Ultramylonite bands derived from cataclasite and pseudotachylyte in granites, northeast Japan. *Journal of Structural Geology*, 22(9) :1325–1339.

Tang, P., Guo, S., Yang, Y., Chen, Y., and Su, B. (2021). Evolution of fluids and melts in deeply subducted continental crust : Insights from an UHP eclogite–vein system in the Dabie terrane, China. *Lithos*, 398 :106325.

Thompson, A. B. (1973). Analcime : Free energy from hydrothermal data. Implications for phase equilibria and thermodynamic quantities for phases in $NaAlO_2$-SiO_2-H_2O. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials*, 58(3-4_Part_1) :277–286.

Touret, J. L., Santosh, M., and Huizenga, J. M. (2022). Composition and evolution of the continental crust : Retrospect and prospect. *Geoscience Frontiers*, page 101428.

Truckenbrodt, J. and Johannes, W. (1999). H2O loss during piston-cylinder experiments. *American Mineralogist*, 84(9) :1333–1335.

Tsuchiyama, A. and Takahashi, E. (1983). Melting kinetics of a plagioclase feldspar. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 84(4) :345–354.

Tsujimori, T. and Harlow, G. E. (2012). Petrogenetic relationships between jadeitite and associated high-pressure and low-temperature metamorphic rocks in worldwide jadeitite localities : a review. *European Journal of Mineralogy*, 24(2) :371–390.

Tullis, J. (2002). Deformation of granitic rocks : experimental studies and natural examples. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 51(1) :51–95.

Tullis, J., Dell'Angelo', L., and Yund, R. A. (1990). Ductile shear zones from brittle precursors in feldspathic rocks : the role of dynamic recrystallization. *The Brittle-Ductile Transition in Rocks*, 56 :67–81.

Tullis, J. and Yund, R. (1992). The brittle-ductile transition in feldspar aggregates : An experimental study. In *International geophysics*, volume 51, pages 89–117. Elsevier.

Tullis, J., Yund, R., and Farver, J. (1996). Deformation-enhanced fluid distribution in feldspar aggregates and implications for ductile shear zones. *Geology*, 24(1) :63–66.

Tullis, J. and Yund, R. A. (1980). Hydrolytic weakening of experimentally deformed Westerly granite and Hale albite rock. *Journal of Structural Geology*, 2(4) :439–451.

Tullis, J. and Yund, R. A. (1985). Dynamic recrystallization of feldspar : A mechanism for ductile shear zone formation. *Geology*, 13(4) :238–241.

Tullis, J. and Yund, R. A. (1987). Transition from cataclastic flow to dislocation creep of feldspar : Mechanisms and microstructures. *Geology*, 15(7) :606–609.

Tullis, J. and Yund, R. A. (1991). Diffusion creep in feldspar aggregates : experimental evidence. *Journal of Structural Geology*, 13(9) :987–1000.

Tullis, T. E. (1980). The use of mechanical twinning in minerals as a measure of shear stress magnitudes. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 85(B11) :6263–6268.

Turnbull, D. (1956). Phase changes. In *Solid state physics*, volume 3, pages 225–306. Elsevier.

Vanderhaeghe, O. (2009). Migmatites, granites and orogeny : Flow modes of partially-molten rocks and magmas associated with melt/solid segregation in orogenic belts. *Tectonophysics*, 477(3-4) :119–134.

Velde, B. and Besson, J. (1981). Raman spectra of analcime under pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 7(2) :96–99.

Verberne, B. A., Plümper, O., Matthijs de Winter, D., and Spiers, C. J. (2014). Superplastic nanofibrous slip zones control seismogenic fault friction. *Science*, 346(6215) :1342–1344.

Vernon, R. (2011). Microstructures of melt-bearing regional metamorphic rocks. *Geological Society of America Memoirs*, 207 :1–11.

Voorhees, P. W. (1985). The theory of Ostwald ripening. *Journal of Statistical Physics*, 38(1) :231–252.

Wain, A., Waters, D., and Austrheim, H. (2001). Metastability of granulites and processes of eclogitisation in the UHP region of western Norway. *Journal of Metamorphic Geology*, 19(5) :609–625.

Wang, L., Kusky, T. M., Polat, A., Wang, S., Jiang, X., Zong, K., Wang, J., Deng, H., and Fu, J. (2014). Partial melting of deeply subducted eclogite from the Sulu orogen in China. *Nature communications*, 5(1) :1–11.

Wang, Y., Zhang, J., Jin, Z., and Green Ii, H. (2012). Mafic granulite rheology : Implications for a weak continental lower crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 353 :99–107.

Wang, Z., Shi, F., and Zhang, J. (2020). Effects of water on the rheology of dominant minerals and rocks in the continental lower crust : a review. *Journal of Earth Science*, 31(6) :1170–1182.

Wayte, G. J., Worden, R. H., Rubie, D. C., and Droop, G. T. (1989). A TEM study of disequilibrium plagioclase breakdown at high pressure : the role of infiltrating fluid. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 101(4) :426–437.

Wegener, A. (1912). Die entstehung der kontinente. *Geologische Rundschau*, 3(4) :276–292.

Wen, D.-P., Wang, Y.-F., Zhang, J.-F., Li, P.-X., and Jin, Z.-M. (2021). Rheology of felsic granulite at high temperature and high pressure. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 126(2) :e2020JB020966.

Wenk, H., Joswig, W., Tagai, T., Korekawa, M., and Smith, B. K. (1980). The average structure of An 62–66 labradorite. *American Mineralogist*, 65(1-2) :81–95.

White, R., Powell, R., and Holland, T. (2001). Calculation of partial melting equilibria in the system Na_2O–CaO–K_2O–FeO–MgO–Al_2O_3–SiO_2–H_2O (NCKFMASH). *Journal of metamorphic Geology*, 19(2) :139–153.

White, R., Powell, R., Holland, T., Johnson, T., and Green, E. (2014). New mineral activity–composition relations for thermodynamic calculations in metapelitic systems. *Journal of Metamorphic Geology*, 32(3) :261–286.

Wilks, K. R. and Carter, N. L. (1990). Rheology of some continental lower crustal rocks. *Tectonophysics*, 182(1-2) :57–77.

Xia, Q.-K., Yang, X.-Z., Deloule, E., Sheng, Y.-M., and Hao, Y.-T. (2006). Water in the lower crustal granulite xenoliths from Nushan, eastern China. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 111(B11).

Yamasaki, T. and Seno, T. (2003). Double seismic zone and dehydration embrittlement of the subducting slab. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 108(B4).

Yamato, P. and Brun, J.-P. (2017). Metamorphic record of catastrophic pressure drops in subduction zones. *Nature Geoscience*, 10(1) :46–50.

Yamato, P., Duretz, T., Baïsset, M., and Luisier, C. (2022). Reaction-induced volume change triggers brittle failure at eclogite facies conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 584 :117520.

Yang, J.-J., Huang, M.-X., Wu, Q.-Y., and Zhang, H.-R. (2014). Coesite-bearing eclogite breccia : implication for coseismic ultrahigh-pressure metamorphism and the rate of the process. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167(6) :1–17.

Yang, X.-Z., Xia, Q.-K., Deloule, E., Dallai, L., Fan, Q.-C., and Feng, M. (2008). Water in minerals of the continental lithospheric mantle and overlying lower crust : a comparative study of peridotite and granulite xenoliths from the North China Craton. *Chemical Geology*, 256(1-2) :33–45.

Yardley, B. W. and Valley, J. W. (1997). The petrologic case for a dry lower crust. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 102(B6) :12173–12185.

Young, D. and Kylander-Clark, A. (2015). Does continental crust transform during eclogite facies metamorphism ? *Journal of Metamorphic Geology*, 33(4) :331–357.

Yund, R. A. (1986). Interdiffusion of NaSi—CaAl in peristerite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 13(1) :11–16.

Yund, R. A. and Snow, E. (1989). Effects of hydrogen fugacity and confining pressure on the interdiffusion rate of NaSi-CaAl in plagioclase. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 94(B8) :10662–10668.

Yund, R. A. and Tullis, J. (1991). Compositional changes of minerals associated with dynamic recrystallizatin. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108(3) :346–355.

Zertani, S., John, T., Brachmann, C., Vrijmoed, J. C., and Plümper, O. (2022). Reactive fluid flow guided by grain-scale equilibrium reactions during eclogitization of dry crustal rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 177(6) :1–18.

Zertani, S., John, T., Tilmann, F., Motra, H. B., Keppler, R., Andersen, T. B., and Labrousse, L. (2019a). Modification of the seismic properties of subducting continental crust by eclogitization and deformation processes. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 124(9) :9731–9754.

Zertani, S., Labrousse, L., John, T., Andersen, T. B., and Tilmann, F. (2019b). The interplay of Eclogitization and deformation during deep burial of the lower continental crust—A case study from the Bergen Arcs (Western Norway). *Tectonics*, 38(3) :898–915.

Zhang, R. and Liou, J. (1997). Partial transformation of gabbro to coesite-bearing eclogite from Yangkou, the Sulu terrane, eastern China. *Journal of Metamorphic Geology*, 15(2) :183–202.

Zhao, J., Brugger, J., and Pring, A. (2019). Mechanism and kinetics of hydrothermal replacement of magnetite by hematite. *Geoscience Frontiers*, 10(1) :29–41.

Zhao, L., Paul, A., Guillot, S., Solarino, S., Malusà, M. G., Zheng, T., Aubert, C., Salimbeni, S., Dumont, T., Schwartz, S., et al. (2015). First seismic evidence for continental subduction beneath the Western Alps. *Geology*, 43(9) :815–818.

Zhong, X., Petley-Ragan, A. J., Incel, S. H., Dabrowski, M., Andersen, N. H., and Jamtveit, B. (2021). Lower crustal earthquake associated with highly pressurized frictional melts. *Nature Geoscience*, 14(7) :519–525.

Annexes

Annexe 1

Tectonophysics 819 (2021) 229026

Contents lists available at ScienceDirect

Tectonophysics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tecto

Transient weakening during the granulite to eclogite transformation within hydrous shear zones (Holsnøy, Norway)

Erwan Bras [a,*], Marie Baïsset [b], Philippe Yamato [a,c], Loic Labrousse [b]

[a] Univ Rennes, CNRS, Géosciences Rennes - UMR 6118, F-35000 Rennes, France
[b] Sorbonne Université, CNRS-INSU, Institut des Sciences de la Terre Paris, ISTeP UMR 7193, F-75005 Paris, France
[c] Institut Universitaire de France, Paris, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Eclogitization
Metamorphic reactions
Shear zone widening
Transient weakening

ABSTRACT

In Holsnøy (Bergen Arcs, Norway), metastable granulite facies anorthosite rocks are partially eclogitised within hydrous shear zones, that have been interpreted as widening over time with fluid influx and strain. We here present a detailed petrological description of two different metre-scale shear zones from this area. Within a few tens of centimetres of each shear zone, the granulite protolith (initially plagioclase + garnet + two pyroxenes) is transformed into an albite + zoisite + garnet + clinopyroxene assemblage. The outer edge of the shear zones consists in a fine-grained heterogeneous assemblage of omphacite + zoisite + kyanite + garnet + phengite ± albite ± quartz. The core of the shear zones is an homogeneous eclogite assemblage of coarser omphacite + kyanite + garnet + zoisite + phengite ± quartz. As the shear zones widened over time, this lateral evolution from the edge to the core of the shear zones reflects the temporal evolution of the granulite from the beginning to the end of the eclogitisation reaction. The outer omphacite + zoisite + kyanite + garnet + phengite ± albite ± quartz assemblage therefore represents a transient eclogite facies assemblage. Field and petrological observations suggest that this transient assemblage is mechanically weaker than both the starting strong granulite and the final eclogite. We here investigate the impact of transient weakening during syn-tectonic metamorphism using a one-dimensional numerical model of a fluid-fluxed, reacting shear zone. We show that transient weakening is required to explain our field and petrological observations. Furthermore, although the widening of the shear zones was primarily controlled by fluid infiltration, we show that strain hardening during the end of the eclogitisation reactions sequence had a noticeable widening effect on the shear zones.

1. Introduction

Shear zones are geological features of key importance for understanding the mechanical behaviour of the deep crust (e.g. Fossen and Cavalcante, 2017; Hawemann et al., 2019). The formation and evolution of a deep crustal shear zone is a complex process involving interplay between deformation, metamorphic reaction, fluid and element transport (e.g. Früh-Green, 1994; Austrheim, 1998, 2013; Jamtveit et al., 2016). At large scales metamorphic transformations constitute a first order control on the rheological behaviour throughout the crust. For example, eclogitisation of nominally dry metastable granulite has been invoked as a cause for earthquakes in the deep Tibetan crust (Shi et al., 2018). As these large scale processes have only been imaged through geophysical investigations in active orogens (e.g. in the Himalaya, Hetényi et al., 2007), direct petrological and structural observations of exhumed crustal rocks from ancient orogens are crucial in understanding the role of metamorphic reactions on the rheology of the deep crust (e.g. Austrheim, 1990; Jackson et al., 2004; Labrousse et al., 2010).

The island of Holsnøy (Bergen Arcs, Norway) constitutes a natural laboratory for investigating the interplay between eclogitisation, fluid transport and deformation of subducted crust (e.g. Austrheim, 1987, 2013; Putnis et al., 2017; Jamtveit et al., 2019; Zertani et al., 2019). Holsnøy's rocks are mostly granulite-facies anorthosites in which eclogite-facies deformation is mainly localised in crosscutting hydrous eclogite shear zones (e.g. Austrheim and Griffin, 1985; Boundy et al., 1992). Field measurements show a positive correlation between the width W of shear zones and the total displacement D they accommodated (Boundy et al., 1992; Raimbourg et al., 2005). This positive correlation has been observed in others geological contexts (see Fig. 18 of the review paper of Fossen and Cavalcante, 2017), and can either be

* Corresponding author.
E-mail address: erwan.bras@univ-rennes1.fr (E. Bras).

https://doi.org/10.1016/j.tecto.2021.229026
Received 11 March 2021; Received in revised form 20 July 2021; Accepted 9 August 2021
Available online 13 August 2021
0040-1951/© 2021 Published by Elsevier B.V.

caused by progressive widening of the shear zones, or can be inherited from the precursor structure they exploited (e.g. Mancktelow and Pennacchioni, 2005; Pennacchioni, 2005). As an example, a set of shear zones from the Neves area (Tauern window, Italy, Pennacchioni and Mancktelow, 2018) show a tendency toward increasing D with increasing W, but without widening beyond the original extent of the precursor structure. Instead, the shear zone width, length and strain gradients are inherited from the overprinted structure that acted as a nucleation site.

However, in Holsnøy several arguments indicate that the D-W correlation is rather due to the widening of the eclogite shear zones: (1) Between major shear zones (>100 m wide) and the granulite host-rock, Jolivet et al. (2005) and Zertani et al. (2019) observed a transitional zone, formed by networks of smaller and narrower shear zones delimiting metre-scale granulite blocks. This progressive transition suggests that the small shear zones are an intermediate state of development of larger and wider shear zones, implying that they widen over time. (2) Major eclogite shear zones enclose rotated and scattered metre-scale granulite boudins, within which the orientation of the granulitic foliation varies (Boundy et al., 1992; Jolivet et al., 2005). These boudins are the same size as the blocks delimited by minor shear zones in the outer zone of the major shear zones, and can be considered as their later evolution at larger finite strain. (3) Using a scale-independent numerical model, Kaatz et al. (2021) also showed that Holsnøy shear zones widen over time, owing to synchronous fluid infiltration and deformation. (4) Deformation experiments by Incel et al. (2020) showed that fluid influx and subsequent metamorphic reactions in plagioclase-rich rocks result in the widening of shear zones at eclogite facies conditions.

Such widening can occur if the viscosity contrast between the shear zone and the host rock decreases over time. Viscosity contrasts can be reduced either by mechanical weakening of the host rock (e.g. Oliot et al., 2010; Goncalves et al., 2012), or by strengthening of the shear zone itself (e.g. Steffen et al., 2001; Vitale and Mazzoli, 2008). In Holsnøy, the widening of the shear zones is inferred to occur by weakening of the granulite host-rock, due to its eclogitisation promoted by fluid infiltration (e.g. Austrheim, 1987; Kaatz et al., 2021). As eclogite facies deformation was localised within eclogite shear zones, eclogite is considered to be a mechanically weaker rock than granulite (e.g. Austrheim, 1991; Bjørnerud et al., 2002; Jolivet et al., 2005; Raimbourg et al., 2005), and the widening is considered to be only caused by weakening of the host rock (Kaatz et al., 2021). However this does not take into account the kinetics of the metamorphic reactions responsible for eclogitisation, and the potential complex change in strength during the granulite to eclogite transition. As an example, the relationship between deformation and metamorphic reactions has been studied in eclogite facies shear zones in the Sesia Zone (Koons et al., 1987; Rubie, 1998), and in an amphibolite facies shear zone in the Tauern window (Steffen et al., 2001). In both cases the authors showed that transient weakening can be a prominent process operating during the evolution of the shear zones: rocks weaken during the first stage of metamorphic reaction, and thus localise deformation within a shear zone. During a later stage of reaction, the strength of the rocks is restored. The first weakening stage of the reacting rock can be caused by several mechanisms (Fossen and Cavalcante, 2017):

1. Reaction softening, i.e. the replacement of mechanically strong phases by weaker phases such as mica (e.g. Rubie, 1990; Gueydan et al., 2003; Oliot et al., 2010)
2. Hydrolytic softening, i.e. introduction of water into the crystal lattice of nominally anhydrous minerals, reducing the intercrystalline rock strength and promoting a switch in deformation mechanism (e.g. Tullis and Yund, 1980; Stünitz and Tullis, 2001; Chen et al., 2006; Kohlstedt, 2006).
3. A reduction in grain size (e.g. Rutter and Brodie, 1988b; Handy, 1989; Klaper, 1990).
4. The development of a foliation that increases connectivity between weak phases (Handy, 1990, 1994).

A later "re-hardening" stage of the reacting rock can be caused either by the replacement of weaker phases by stronger ones (Steffen et al., 2001), or by an increase in grain size (Koons et al., 1987). Additionally, the literature abounds with description of transient weakening processes such as transformation plasticity, dissolution precipitation creep or grain boundary sliding that enhance the deformability of transforming rocks (e.g. Poirier, 1982; Brodie and Rutter, 1985, 1987; Rutter and Brodie, 1988a, 1995; Marti et al., 2018; Stünitz et al., 2020), regardless of the rheological properties of the reaction products. Enhanced deformability is no longer active at the completion of the reaction, the rock behaviour being then governed by the properties of the reaction products.

However, transient weakening during the granulite to eclogite transition has yet to be explored in Holsnøy shear zones. In order to constrain the rheological evolution of the granulite during deformation at eclogite facies in Holsnøy, a detailed petrological study of a shear zone extending from the unaltered granulite protolith to the transformed eclogite is required. Mattey et al. (1994) studied the transformation of granulite to eclogite across a metre-scale shear zone in Holsnøy. They however focused on the composition of the fluids infiltrating the shear zones, and did not explore the rheological impact of the metamorphic reactions. In this contribution, we present a detailed petrological study of two eclogite shear zones, extending from the granulite host-rock to the eclogite core. We describe in detail the mineralogical and textural changes associated with progressive eclogitisation. Based on these and field observations, we argue that the granulite to eclogite transformation induces transient weakening of the reacting rock. We then establish the role of transient weakening using a one-dimensional numerical model of a hydrous, reacting shear zone. We show that the geometry and petrological pattern of metric-scale eclogite shear zones is not controlled by the rheology of eclogite, but rather by the rheology of the transient assemblage. We also investigate values for fluid diffusivity and reaction rates by comparing the numerical results to our field data.

2. Geological setting

Holsnøy Island, in southwestern Norway, belongs to the Lindås nappe (Fig. 1), a part of the Bergen Arcs thrust sheets that formed during the Scandian collisional phase of the Caledonian orogeny (Roberts, 2003). The outcrops studied here are located on northwestern Holsnøy, and are composed of anorthositic granulites that are partially eclogitised. The granulite facies event occurred at 930 Ma during the Grenvillian orogeny (Bingen et al., 2001), during which the rocks equilibrated at temperature (T) and pressure (P) conditions of 800–850 °C and < 10 kbar (Austrheim and Griffin, 1985).

The anorthositic granulite was part of the Jotun-Lindås microcontinent, along the hyper-extended margin of Baltica, and was subducted during collision between Baltica and Laurentia (Andersen et al., 1991; Jakob et al., 2017). Bhowany et al. (2018) determined peak P-T conditions for eclogite facies metamorphism in Holsnøy at 670–690 °C, 21–22 kbar. The eclogite facies event has been dated at 435–420 Ma (Glodny et al., 2008; Jamtveit et al., 2019). Despite residing at eclogite facies conditions during several Ma (Glodny et al., 2008), the granulite remained partly untransformed. As hydrous minerals (zoisite, phengite) are part of the eclogite paragenesis, and as fluid is a catalyst for metamorphic reactions (Rubie, 1986; Putnis and Austrheim, 2010), the availability of fluid has been inferred as the limiting factor for eclogitisation of the metastable granulite (Austrheim, 1987; Jamtveit et al., 1990).

The widely accepted scenario invoked to explain the formation of Holsnøy eclogite shear zones (Austrheim, 1987; Boundy et al., 1992; Raimbourg et al., 2005; Jamtveit et al., 2018; Zertani et al., 2019; Kaatz et al., 2021) can be summarised as follow: (1) Lower-crustal earthquakes

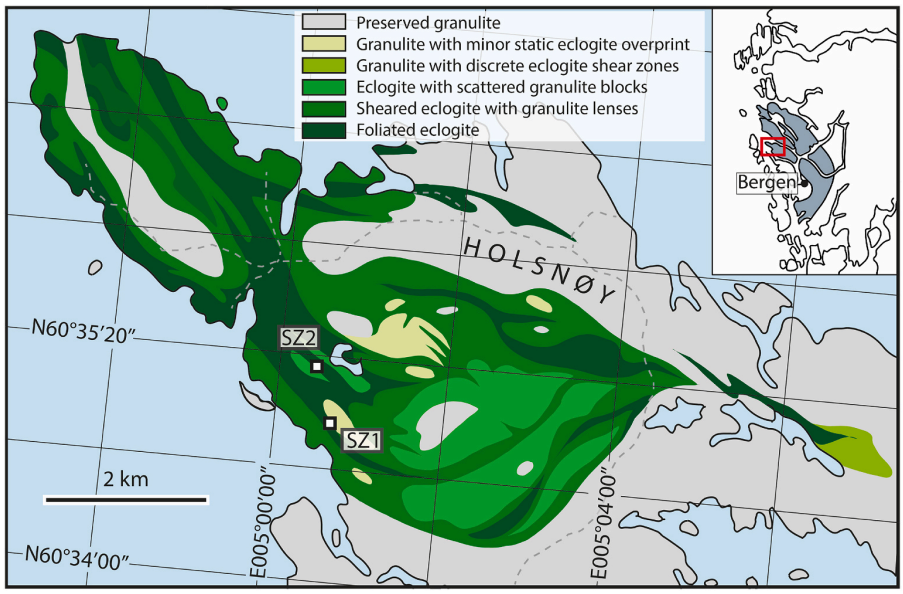


Fig. 1. Geological map of northern Holsnøy island, in south-western Norway, modified from Austrheim (2013) and Zertani et al. (2019). Inset shows the position of Holsnøy in the Lindås Nappe (blue). Black squares indicate the location of the shear zones studied in this work. Shear zone SZ1: 60°34′57"N, 5°00′43.56″E. Shear zone SZ2: 60°35′20.1"N, 5°00′27.8″E. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

propagated fractures in the brittle granulite. (2) Those fractures acted as a pathway for fluid infiltration into the granulite. (3) The presence of fluids triggered eclogitisation of the granulite located in undeformed hydration halos surrounding the initial fractures, typically a few tens of centimetres wide. The eclogitisation weakened the granulite located within the hydration halos. (4) Once the eclogitised halos were sufficiently weakened, they started to deform in a ductile manner, so that they were the precursor structures of small-scale eclogite shear zones that localised deformation. (5) The shear zones widened owing to diffusion of the fluid along a pressure gradient orthogonal to the shear direction. (6) Multiple shear zones coalesced into shear zone networks, then into major 100-m wide eclogite shear zones that enclose preserved granulite blocks.

Large areas of Holsnøy also show a partial "static" eclogite facies overprint of the granulite, which was associated with fluid infiltration but no deformation (Zertani et al., 2019).

3. Analytical methods

Two 1 m-wide shear zones, located on Fig. 1, were sampled from their margin to their core. Photographs and interpretative sketches of the shear zones along with sample locations are shown in Fig. 2. Since the outcrops are horizontal with almost no topography, eclogite lineations could not be measured accurately. However regional lineation measurements by Boundy et al. (1992), Raimbourg et al. (2005) and Kaatz et al. (2021) show that shear zones regionally have a lineation dip between 10 and 30° toward the East. The outcrop surface is therefore close to the shear zone XZ plane, with X parallel to the movement direction and Z orthogonal to the shear plane.

Thin sections were analysed with scanning electron microscopy (SEM) to obtain 2.25 × 1.69 mm EDS (Energy-dispersive spectroscopy) chemical element maps of representative areas (e.g. coronas, matrix). Quantitative mineral compositions were measured using electron probe micro-analysis (EPMA). Analyses were performed at ISTeP (Sorbonne Université, Paris) using a ZEISS Supra 55 VP Scanning Electron Microscope (spatial resolution 2.2 µm), and at the CAMPARIS facility (Sorbonne Université, Paris) using a CAMECA SX-100 Electron Microprobe (spatial resolution 2 µm).

Grain sizes were quantitatively estimated from EDS maps and photomicrographs using a watershed segmentation algorithm written in MATLAB. EDS maps were processed with MATLAB to compute mineral phase maps (presented in supplementary material A), using a nearest neighbour algorithm: for each map, control points of known mineralogy were identified, using EPMA analyses. The euclidean distance of each pixel to each of the control points was calculated in a n-dimensional space, where n is the number of chemical elements mapped with EDS. Each pixel was then assigned the mineralogy of the nearest control point. If the distance between a pixel and the closest control point was greater than a preset threshold, the pixel was not indexed. Mineral proportions were then calculated by pixel counting on the phases maps. The proportions of the investigated areas (e.g. coronas, matrix) were estimated in thin sections and hand samples, allowing to calculate the mineral proportions at the sample scale. Compared to other quantitative techniques such as X-ray powder diffraction (XRPD), using EDS maps to quantify the minerals proportions allows to remove the effects of amphibolitisation on the proportions of the eclogite facies minerals. Additionally, as the rocks have a large scale chemical heterogeneity, large volumes of rock would be needed to calculate representative compositions with XRPD. But since we study local equilibria, these volumes may not be representative of the studied domains.

Hereafter, we use the following mineral abbreviations from Kretz (1983): Ab = albite; Alm = almandine; An = anorthite; Cpx = clinopyroxene; di = diopside; grs = grossular; grt = garnet; hd = hedenbergite; jd = jadeite; kfs = K-feldspar; Ky = kyanite; Omp = omphacite; Pl = plagioclase; Prp = pyrope; Qtz = quartz; Zo = zoisite. We also use Amp for amphibole, Ca-ts for Ca-tschermakite and Ph for phengite.

4. Results

4.1. Petrological description

All samples exhibit weak amphibolite-facies retrogression, as shown by amphibole/clinopyroxene - plagioclase symplectites around garnet and omphacite. As retrograde minerals are not the focus of this work, the following section only deals with minerals formed during prograde to peak eclogite metamorphism.

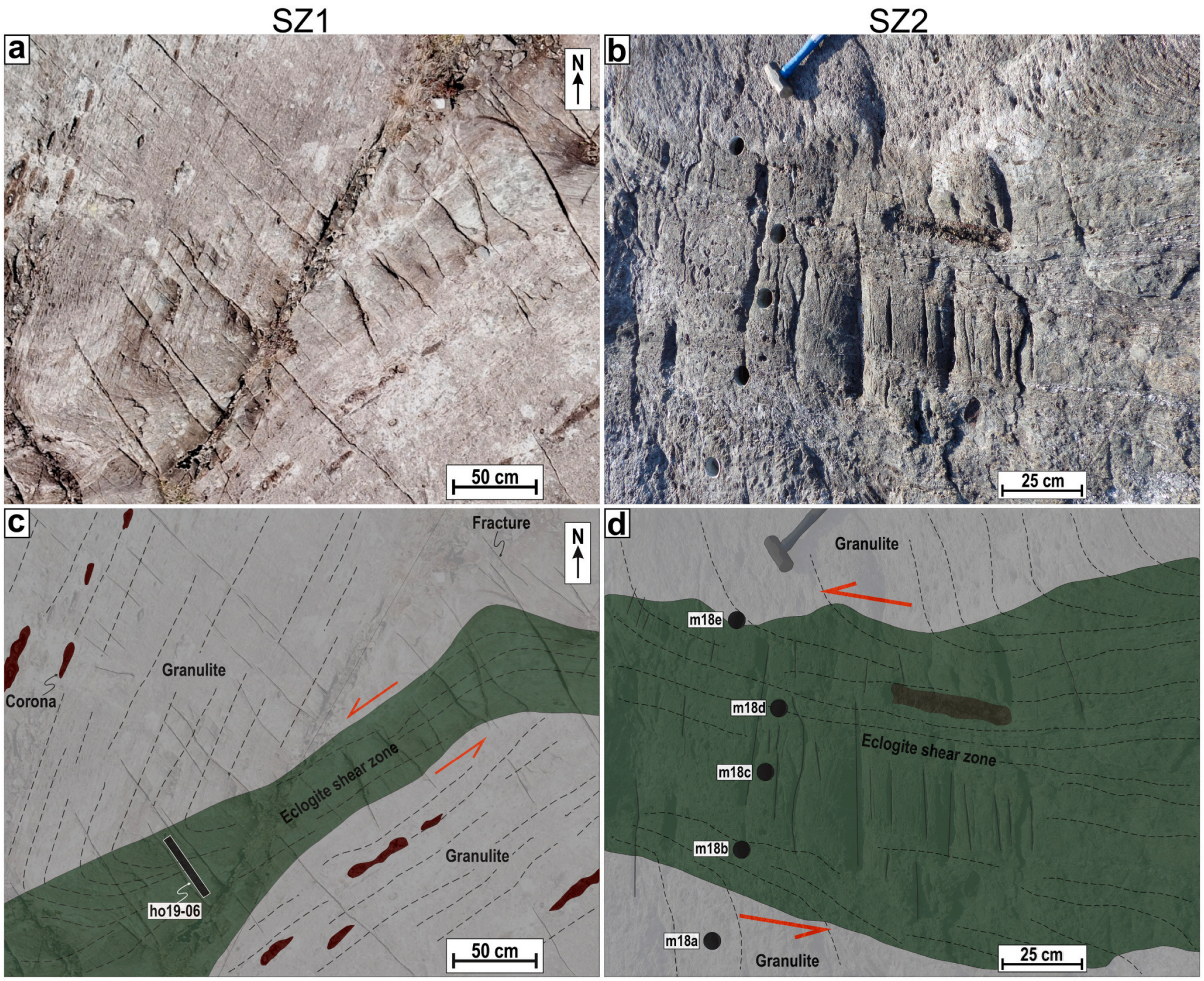


Fig. 2. Photographs and interpretative sketches of shear zones SZ1 (a, c) and SZ2 (b, d), showing the location of the samples. SZ1: petrological domains D2, D3 and D4 were sampled in the transect ho19–06. D0 was sampled in the granulite outside the photograph. SZ2: domains D1 (drill cores m18a and m18e), D3 (m18b and m18d) and D4 (m18c) were sampled. See section 4.1 for a description of the domains. Notice how the foliation is more pronounced in the edge of the shear zone than in the core.

Mineralogical assemblages vary from the margins to the core of the shear zones, and the pattern is similar for both shear zones. From the granulite host-rock to the core of an eclogite shear zone, we identified five petrologically distinct domains:

Domain D0 corresponds to the granulite protolith unaffected by eclogite facies deformation and fluid infiltration. D0 is located at least 0.5 m away from the outer edge of the shear zone (Mattey et al., 1994), and was sampled in SZ1. The unaltered granulite is composed of millimetre-sized grains of plagioclase, garnet, clinopyroxene and minor orthopyroxene and amphibole (Fig. 3d-f). Elongated elliptical pyroxene clusters surrounded by garnets form coronitic structures that mark the granulite foliation and lineation. Coronas account for around 30% of the granulite volume, the rest being composed of a matrix of plagioclase and isolated garnets between the plagioclase grains.

Domain D1 is located within 0.5 m of the margin of the shear zone and was sampled in SZ2 (Fig. 2, samples m18a and m18e). The texture is similar to that of D0, with coronas embedded in a matrix that contains isolated garnets (Fig. 3d and e). Although the coarse plagioclase grains of D0 are pseudomorphed in D1 by a new matrix of fine-grained (<50 μm) Ab+Zo + Ky + Ph + Qtz (Fig. 3f), the grain boundaries of former plagioclase grains can still be identified in this new matrix (Fig. 3d).

Clinopyroxenes in the coronas show exsolution lamellae of garnet and rutile (Fig. 3e). Reaction rims around garnets (Fig. 3e and f) are composed of a very fine-grained Omp + Zo + Ab+Ky + Ph aggregate. Similar reaction rims are found at the matrix/corona interface.

Domain D2 is located at the edge of the shear zone and was sampled in SZ1. The coronas/matrix structure resembles that of D1, but shows a manifest eclogite facies foliation imprint. Reaction rims around garnet grains and around coronas are wider (Fig. 3g and h), and the structure of former D0 plagioclase grains is no longer visible. The composition of the matrix is similar to that of D1, but grains are coarser, up to 100 μm (Fig. 3f). Omphacite replaced clinopyroxene in the coronas, which are now mostly composed of Omp + Grt + Ph.

Domain D3 was sampled in both SZ1 and SZ2 (Fig. 2, samples m18b and m18d in SZ2). The coronas/matrix structure is less distinct than in D1 and D2, and the foliation marked by Zo + Ky + Ph + Qtz layers and Omp + Ky layers is clearly defined (Fig. 3j). The Omp + Ky layers mostly develop around coronas and isolated garnets in the matrix (Fig. 3k and l). The grain size in the matrix is less than 100 μm.

Domain D4 is located at the core of the shear zone, and was sampled in both SZ1 and SZ2 (sample m18c in SZ2). The entire domain is very homogeneous, with no coronas/matrix structure and a poorly defined foliation (Fig. 3m and n). The mineral assemblage is a typical Omp + Ky + Zo + Grt + Ph ± Qtz eclogite, with most of the grains coarser than 200

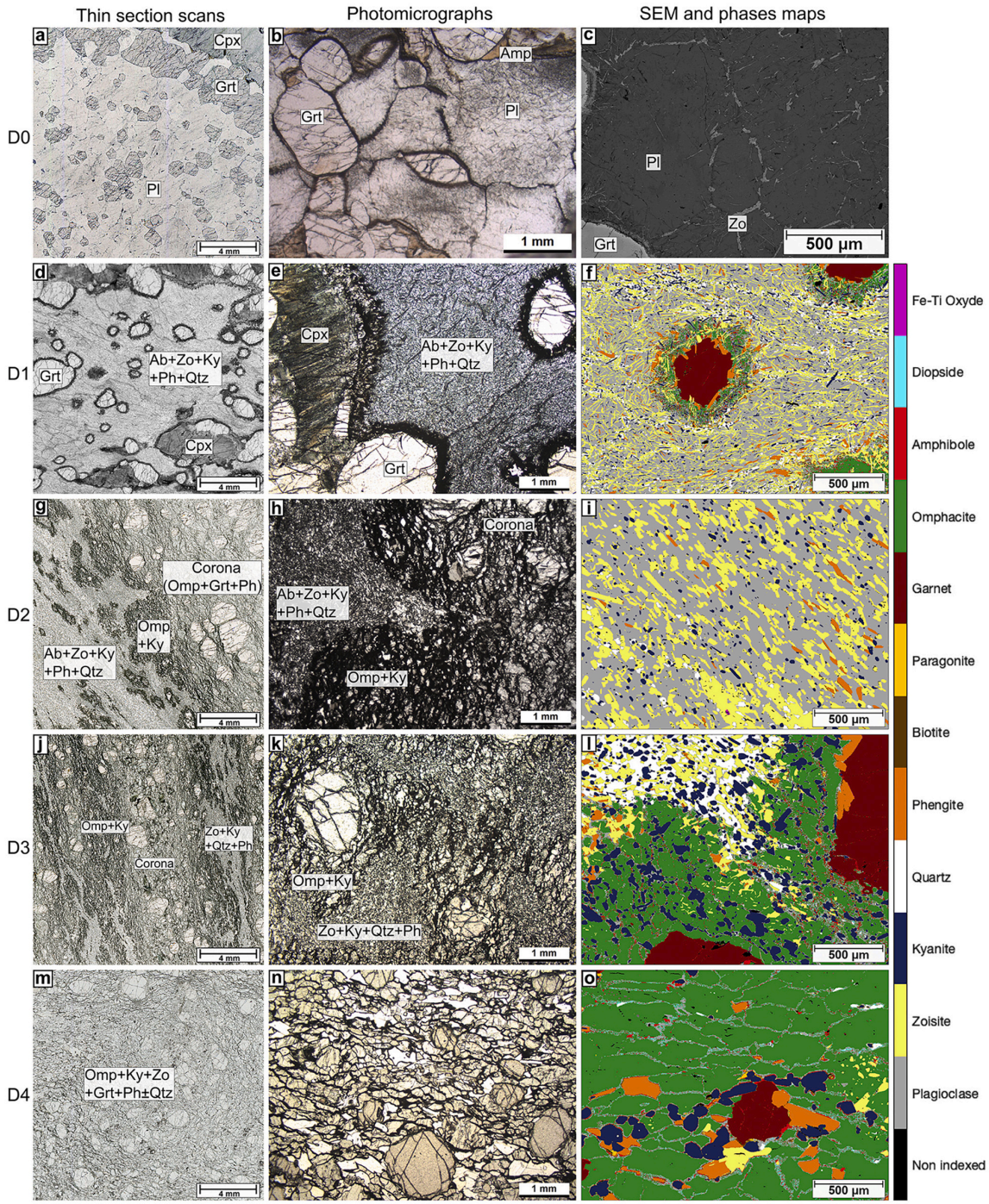


Fig. 3. Fig. 3: Petrological features of the domains D0 (a, b, c), D1 (d, e, f), D2 (g, h, i), D3 (j, k, l) and D4 (m, n, o). Most samples are weakly retrogressed in the amphibolite facies. (a, b, c) Detail of a thin section (a), photomicrograph (b) and SEM image (c) showing a typical granulite texture of coarse clinopyroxenes and garnets in a plagioclase matrix. The plagioclase is locally clouded by zoisite needles. (d) Typical granulite texture of coarse clinopyroxenes and garnets in a Ab + Zo + Ky + Ph + Qtz matrix. (e) Photomicrograph showing exsolution lamellae of garnet in clinopyroxene in a corona (left) and reaction rims between garnet/clinopyroxene and the Ab + Zo + Ky + Ph + Qtz matrix. The structure of former coarse plagioclase grains is still visible in the matrix. (f) Phase map derived from EDS element maps. The matrix is made up of Ab, Zo and minor Ky ± Ph ± Qtz. The reaction rim comprises Omp + Zo + Ab + Ky + Ph. (g, h) Contact between a corona (Omp + Grt + Ph) and the matrix (Ab + Zo + Ky + Ph + Qtz), with an Omp + Ky assemblage at the corona/matrix boundary. The foliation is more pronounced than in D1. (i) Phase map of the matrix showing the foliation. (j) The foliation is well defined by Omp + Ky and Zo + Ky + Qtz + Ph beds. The coronas are more elongated than in D2. (k, l) Reaction rim of Omp + Ky at the garnet/matrix boundary. (m, n, o) Homogeneous Omp + Ky + Zo + Grt + Ph ± Qtz eclogite assemblage.

μm (Fig. 3o).

4.2. Mineral compositions

The compositions of the minerals are different in SZ1 and SZ2, and are therefore reported separately in Table 1 and Table 2, respectively. Within each shear zone, the composition of plagioclase, phengite and zoisite only show some minor variations between D2, D3 and D4, and was averaged over these 3 domains (Tables 1 and 2).

The composition of phengite and plagioclase in D1 is different from that of D2, D3 and D4. In particular, the proportion of the anorthite end-member X_{An} in plagioclase is higher in D1 (Table 2: $X_{An} = 0.15$ in D1, $X_{An} = 0.12$ in D3/D4).

All garnets from D1 to D4 show compositional zoning (see an example in supplementary material B), with a core enriched in pyrope end-member X_{Prp} and a rim enriched in almandine end-member X_{Alm}. For example in SZ1 (Table 1), $X_{Alm} = 0.27$ and $X_{Prp} = 0.53$ in the core; and $X_{Alm} = 0.43$ and $X_{Prp} = 0.33$ in the rim. Although the width of the Fe-rich rims increases from D1 to D4, the compositions of cores and rims are similar within each shear zone and were averaged across all domains in Tables 1 and 2.

The composition of omphacite varies (1) across the shear zones, between the petrological domains D2, D3 and D4, and (2) between the coronas and the matrix of a given domain. In particular, in both shear zones the jadeite end-member proportion X_{jd} in matrix omphacites decreases from the edge (D2) to the core (D4): in SZ1 matrix the jadeite end-member decreases from D2 ($X_{jd} = 0.54$) to D4 ($X_{jd} = 0.50$); and in SZ2 matrix the jadeite end-member decreases from D3 ($X_{jd} = 0.59$) to D4 ($X_{jd} = 0.54$).

4.3. Mineral proportions

Mineral proportions in D0, D1, D2, D3 and D4 were estimated following the method presented in section 3. As they were calculated using small scale EDS maps, the mineral proportions shown in Fig. 4 are semi-quantitative. However, they have been chosen to be as representative as possible of the whole studied domain and estimations have been performed on several EDS maps giving comparable results. Although mineral proportions in SZ1 and SZ2 are different, a similar trend is observed: the proportion of omphacite and kyanite increases from D1 to D4 whereas the proportion of zoisite, garnet and plagioclase decreases from D1 to D4.

5. Synthesis on shear zone evolution in Holsnøy

5.1. Succession of metamorphic reactions

Based on our textural and compositional analysis, it is manifest that the eclogite facies imprint increases from the unaltered granulite outside the shear zone (D0) to the eclogite core (D4). We can describe the eclogitisation process across a shear zone as the sequence of mineral reactions (1) to (5), all occurring at around 700 °C, 21 kbar (Bhowany et al., 2018).

We calculated the bulk composition of each domain using EPMA mineral compositions (Tables 1 and 2), mineral proportions (Fig. 4) and mineral densities at eclogite facies conditions (700 °C and 2 GPa) from the Abers and Hacker (2016) database. The results, presented in supplementary material C, suggest that, other than the introduction of volatile elements, the formation of metric-scale eclogite shear zones can be considered as essentially isochemical. We therefore balance the reactions considering H_2O as the only mobile species.

The reactions are presented in chronological order, from stages D0 to D4. Relative solid volume change and total volume change have been computed for each of the reactions, based on the Abers and Hacker (2016) database, with 1100 kg/m^3 used for the water density (Brodholt and Wood, 1993).

From D0 to D1. In the matrix, the anorthitic component of the granulitic plagioclase (An_{40}) reacts to form zoisite, due to the hydration of the granulite:

$$\begin{cases} 4CaAl_2Si_2O_8 + H_2O = 2Ca_2Al_3Si_3O_{12}OH + Al_2SiO_5 + SiO_2 \\ 4An + H_2O = 2Zo + Ky + Qtz \end{cases} \quad (1)$$

This reaction has been described by numerous authors (e.g. Jamtveit et al., 1990; Mattey et al., 1994). The change in solid volume associated with this reaction is −14%, and the change in total volume is −18%. This reaction leaves the albitic component of plagioclase untransformed, forming the Ab+Zo + Ky + Ph + Qtz matrix of D1. Phengite was not included in the reactions but is also a product of plagioclase destabilisation (K-felsdpar end-member). Albite only reacts at the coronas/matrix interface to form omphacite, following the reactions:

$$\begin{cases} 3CaAl_2SiO_6 + 2NaAlSi_3O_8 = 2NaAlSi_2O_6 + Ca_3Al_2Si_3O_{12} + 2Al_2SiO_5 \\ 3Ca{-}ts + 2Ab = 2Jd(inCpx) + Grs + 2Ky \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} CaMgSi_2O_6 + NaAlSi_3O_8 = 2(Ca,Na)(Mg,Al)Si_2O_6 + SiO_2 \\ Di + Ab = 2Omp + Qtz \end{cases} \quad (3)$$

A reaction similar to reaction (2) has been described by Raimbourg (2005), and a reaction similar to reaction (3) has been described by Mattey et al. (1994) and Schneider et al. (2007). The changes in volume associated with reactions (2) and (3) are respectively −13% and − 10%. The exsolution lamellae of garnet in clinopyroxene observed on Fig. 3e are interpreted as the product of reaction (2).

From D1 to D2. Reaction (1) leaves the remaining plagioclase with an average Ab_{86} composition in D2 (Table 1). As in D2, D3 and D4 the composition of plagioclase is the same (average Ab_{86}), reaction (1) is considered as complete in D2. Reaction (3) continues until all the former millimetric grains of clinopyroxene react to form small omphacite grains.

The albitic plagioclase and zoisite in the matrix react with garnets (isolated grains or in the coronas) following the reaction:

$$\begin{cases} 12NaAlSi_3O_8 + 6Ca_2Al_3Si_3O_{12}OH + 4Mg_3Al_2Si_3O_{12} \\ = 24(Ca,Na)(Mg,Al)Si_2O_6 + 13Al_2SiO_5 + 5SiO_2 + 3H_2O \\ 12Ab + 6Zo + 4Prp = 24Omp + 13Ky + 5Qtz + 3H_2O \end{cases} \quad (4)$$

Similar reactions have been described by Mattey et al. (1994) and Schneider et al. (2007). The change in solid volume associated with this reaction is −10%, and the change in total volume is −8%. The contribution of garnet to the reaction is manifest from the reaction rims around isolated garnets and coronas (Fig. 3g to 3l). The zoning of garnet is also consistent with this reaction: as pyrope preferentially contributes to reaction (4), the garnet rims are enriched in almandine (see supplementary material B). Reaction (4) can be observed in Fig. 3h, where the mineral composition of the corona (Omp + Grt) is noticeably different from the composition of the corona/matrix interface (Omp + Ky). The Omp + Ky assemblage is the product of reaction (4). Reactions (2), (3), (4) are balanced without including the minor remaining anorthitic component of plagioclase, although it is also consumed by the reactions as a Ca-bearing reactant.

From D2 to D3: Reaction (4) proceeds until all the plagioclase is consumed. The product of this reaction is evidenced in Fig. 3h and i, where a rim of Omp + Ky separates the garnets from a matrix composed mostly of Zo + Ky ± Qtz and very little plagioclase.

Table 1
Representative EPMA data of minerals in SZ1 (average of representative analyses), given with one sigma standard deviation. Omphacite is normalised to 6 oxygens (O), mica to 11 O, plagioclase to 8 O, garnet to 12 O, zoisite to 12.5 O.

	Cpx	Omphacite					Plagioclase		Phengite	Grt	Grt core	Grt rim	Zoisite	
Averaged over	D0	D2 cor	D2 mat	D3 cor	D3 mat	D4	D0	D2-D4	D2-D4	D0	D2-D4	D2-D4	D2-D4	Averaged over
SiO_2	46.42 ± 1.32	54.09 ± 1.49	55.27 ± 0.27	55.15 ± 0.42	55.59 ± 0.36	55.52 ± 0.24	58.27 ± 0.45	65.78 ± 0.92	49.48 ± 0.65	41.33 ± 0.48	40.9 ± 0.23	39.54 ± 0.23	39.29 ± 0.3	SiO_2
TiO_2	2.13 ± 1.76	0.23 ± 0.05	0.09 ± 0.03	0.20 ± 0.07	0.10 ± 0.06	0.08 ± 0.05	0.03 ± 0.03	0.01 ± 0.02	0.33 ± 0.11	0.18 ± 0.03	0.08 ± 0.06	0.06 ± 0.04	0.04 ± 0.04	TiO_2
Al_2O_3	13.66 ± 0.4	12.72 ± 0.39	14.21 ± 0.16	12.49 ± 0.59	13.95 ± 0.4	13.46 ± 0.33	27.64 ± 0.4	22.03 ± 0.57	31.97 ± 0.33	23.76 ± 0.35	23.17 ± 0.15	22.41 ± 0.2	32.64 ± 0.58	Al_2O_3
Cr_2O_3	0.01 ± 0.02	4.09 ± 1.21	3.99 ± 0.16	3.38 ± 0.23	3.90 ± 0.17	3.66 ± 0.16	0.02 ± 0.02	0.08 ± 0.06	49.48 ± 0.65	0.02 ± 0.03	13.41 ± 0.98	20.71 ± 1.35	1.23 ± 0.54	Cr_2O_3
FeO	5.17 ± 0.32	0.00 ± 0.03	0.00 ± 0.04	0.01 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.03 ± 0.04	0.02 ± 0.03	0.01 ± 0.02	14.10 ± 0.49	0.04 ± 0.04	0.02 ± 0.03	0.02 ± 0.02	FeO
MgO	10.53 ± 0.27	8.49 ± 0.07	6.81 ± 0.16	8.58 ± 0.46	7.03 ± 0.41	7.66 ± 0.24	0.00 ± 0.01	0.00 ± 0.01	2.31 ± 0.14	15.42 ± 0.2	15.02 ± 0.55	8.85 ± 1.04	0.02 ± 0.03	MgO
MnO	0.02 ± 0.04	0.04 ± 0.06	0.02 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.05 ± 0.04	0.03 ± 0.03	0.01 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.02	0.22 ± 0.07	0.19 ± 0.04	0.50 ± 0.14	0.02 ± 0.03	MnO
CaO	20.97 ± 0.88	13.75 ± 0.36	11.61 ± 0.22	14.05 ± 0.81	12.03 ± 0.64	12.62 ± 0.22	8.62 ± 0.25	2.87 ± 0.74	0.03 ± 0.03	7.43 ± 0.22	7.68 ± 0.07	8.56 ± 1.23	23.90 ± 0.38	CaO
Na_2O	2.35 ± 0.12	6.43 ± 0.25	7.62 ± 0.14	6.53 ± 0.44	7.58 ± 0.33	7.28 ± 0.14	6.64 ± 0.17	10.17 ± 0.48	0.92 ± 0.36	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.02	0.03 ± 0.02	Na_2O
K_2O	0.02 ± 0.04	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.02	0.01 ± 0.02	0.25 ± 0.12	0.08 ± 0.07	8.96 ± 0.6	0.03 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.01	0.01 ± 0.01	K_2O
Total	101.28	99.83	99.61	100.43	100.24	100.34	101.52	101.06	95.48	102.52	100.51	100.67	97.20	Total
Si	1.69	1.93	1.96	1.95	1.96	1.96	2.57	2.87	3.25	2.96	2.97	2.98	3.01	Si
Al	0.59	0.54	0.59	0.52	0.58	0.56	1.44	1.13	2.48	2.01	1.98	1.99	2.95	Al
Mg	0.57	0.45	0.36	0.45	0.37	0.40			0.23	1.65	1.62	0.99		Mg
Fe	0.16	0.12	0.12	0.10	0.12	0.11			0.08	0.84	0.81	1.31	0.08	Fe
Ca	0.82	0.53	0.44	0.53	0.45	0.48	0.41	0.13		0.57	0.60	0.69	1.96	Ca
Na	0.17	0.44	0.52	0.45	0.52	0.50	0.57	0.86	0.12		0.00	0.00		Na
K							0.01	0.00	0.75					K
End-members	Ca-Ts = 0	0.09	0.04	0.06	0.04	0.05	Ab = 0.57	0.86		Alm = 0.27	0.27	0.43		End-members
	Di = 0.63	0.39	0.32	0.41	0.33	0.36	An = 0.41	0.13		Grs = 0.18	0.20	0.23		
	Hd = 0.17	0.11	0.10	0.09	0.10	0.10	Kfs = 0.01	0.00		Prp = 0.54	0.53	0.33		
	Jd = 0.19	0.42	0.54	0.44	0.52	0.50								
N	10	4	9	26	9	10	4	9	15	10	5	10	27	N

Cor = coronas. Mat = matrix, including the matrix and the omp + ky assemblages at the matrix/corona or matrix/garnet boundary. All Fe is counted as Fe^{2+}. N = number of averaged analyses.

Table 2
Representative EPMA data of minerals in SZ2 (average of representative analyses), given with one sigma standard deviation. Structural formulas and abbreviations as in Table 1.

	Cpx	Omphacite			Plagioclase		Phengite		Grt core	Grt rim	Zoisite	
Averaged over	D1	D3 cor	D3 mat	D4	D1	D3 + D4	D1	D3 + D4	All	All	All	Averaged over
SiO_2	49.64 ± 1.77	55.74 ± 0.32	55.79 ± 0.51	55.09 ± 0.27	64.74 ± 0.72	65.64 ± 0.59	47.76 ± 0.3	47.49 ± 0.65	40.71 ± 0.14	39.00 ± 0.42	39.15 ± 0.31	SiO_2
TiO_2	0.89 ± 0.26	0.14 ± 0.04	0.14 ± 0.04	0.16 ± 0.04	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.02	0.46 ± 0.13	0.52 ± 0.07	0.17 ± 0.07	0.17 ± 0.06	0.05 ± 0.01	TiO_2
Al_2O_3	10.28 ± 1.96	14.80 ± 0.2	15.25 ± 0.77	14.19 ± 0.09	22.3 ± 0.28	21.57 ± 0.32	31.36 ± 0.41	32.81 ± 0.67	22.94 ± 0.2	22.06 ± 0.27	32.90 ± 0.32	Al_2O_3
Cr_2O_3	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.04 ± 0.04	0.01 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.02 ± 0.03	0.02 ± 0.03	0.02 ± 0.04	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.03	0.01 ± 0.01	Cr_2O_3
FeO	3.49 ± 0.23	4.37 ± 0.29	4.25 ± 0.2	4.14 ± 0.18	0.01 ± 0.01	0.15 ± 0.13	1.65 ± 0.12	1.45 ± 0.21	15.20 ± 0.36	22.47 ± 1.19	1.12 ± 0.5	FeO
MgO	12.13 ± 0.78	6.20 ± 0.22	5.92 ± 0.49	6.76 ± 0.14	0.00 ± 0.00	0.08 ± 0.21	2.34 ± 0.12	1.77 ± 0.23	13.38 ± 0.49	7.54 ± 0.9	0.03 ± 0.03	MgO
MnO	0.01 ± 0.01	0.06 ± 0.02	0.07 ± 0.05	0.04 ± 0.04	0.01 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.03	0.01 ± 0.02	0.27 ± 0.06	0.69 ± 0.13	0.03 ± 0.03	MnO
CaO	20.35 ± 1.31	10.89 ± 0.41	10.41 ± 0.64	11.52 ± 0.12	3.05 ± 0.44	2.44 ± 0.58	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.02	7.92 ± 0.35	8.29 ± 0.42	23.88 ± 0.31	CaO
Na_2O	2.24 ± 0.63	8.16 ± 0.28	8.37 ± 0.4	7.61 ± 0.13	9.65 ± 0.24	10.32 ± 0.3	0.34 ± 0.13	1.82 ± 0.3	0.01 ± 0.01	0.05 ± 0.02	0.04 ± 0.01	Na_2O
K_2O	0.03 ± 0.04	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.01	0.00 ± 0.01	0.32 ± 0.06	0.10 ± 0.08	10.61 ± 0.21	8.53 ± 0.35	0.00 ± 0.01	0.00 ± 0.01	0.00 ± 0.01	K_2O
Total	99.08	100.40	100.24	0.49	100.10	100.35	94.60	94.44	100.64	100.30	97.20	Total
Si	1.82	1.96	1.96	1.96	2.85	2.88	3.23	3.19	2.99	2.99	3.00	Si
Al	0.44	0.61	0.63	0.59	1.16	1.12	2.50	2.59	1.99	1.99	2.97	Al
Mg	0.66	0.33	0.31	0.36			0.24	0.18	1.47	0.86		Mg
Fe	0.11	0.13	0.13	0.12			0.09	0.08	0.93	1.44	0.07	Fe
Ca	0.80	0.41	0.39	0.44	0.14	0.12			0.62	0.68	1.96	Ca
Na	0.16	0.56	0.57	0.52	0.82	0.88	0.05	0.24				Na
K					0.02	0.01	0.91	0.73				K
End-members	Ca-Ts = 0.22	0.04	0.04	0.05	Ab = 0.83	0.88			Alm = 0.31	0.48		End-members
	Di = 0.61	0.28	0.27	0.31	An = 0.15	0.12			Grs = 0.20	0.22		
					Kfs =				Prp =			
	Hd = 0.1	0.11	0.11	0.11	0.02	0.01			0.48	0.28		
	Jd = 0.07	0.57	0.59	0.54								
N	7	8	10	12	3	11	7	11	8	7	4	N

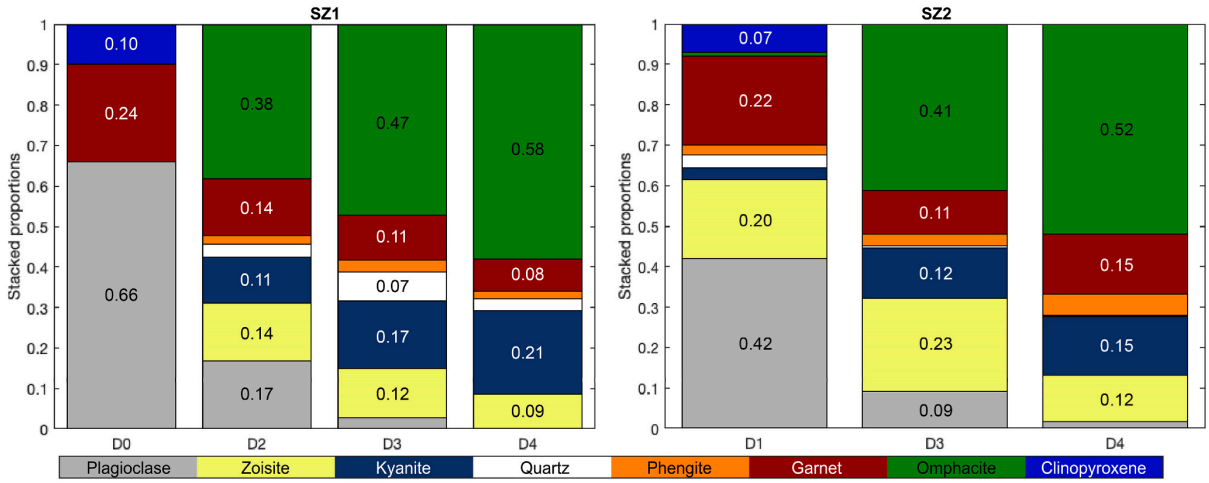


Fig. 4. Estimated volumetric proportions of peak minerals in SZ1 and SZ2. Minor phases and retrograde minerals are not included. Proportions below 5% are not labelled.

From D3 to D4: The proportion of omphacite and kyanite increases, at the expense of zoisite and quartz. Additionally the jadeite content of omphacite in the matrix decreases. This can be explained by the following reaction taking place in the matrix:

$$\begin{cases} 4Mg_3Al_2Si_3O_{12} + 6Ca_2Al_3Si_3O_{12}OH + 7SiO_2 = 12CaMgSi_2O_6 + 13Al_2SiO_5 + 3H_2O \\ 4Prp + 6Zo + 7Qtz = 12Di\ (\text{in Omp}) + 13Ky + 3H_2O \end{cases} \quad (5)$$

The change in solid volume associated with this reaction is −4%, and the change in total volume is −1%. Compared to the earliest reactions in the sequence, reaction (5) causes the smallest decrease in volume.

5.2. Shear zones evolution and rheological implications

As Holsnøy shear zones widen over time (e.g. Jolivet et al., 2005; Kaatz et al., 2021), the spatial evolution from D0 to D4 described by the sequence of reactions (1) to (5) can be interpreted as a proxy for the temporal evolution of the granulite, from unreacted to fully eclogitised. We use this interpretation as a working hypothesis in the following section. Using this hypothesis, a schematic diagram illustrating the spatial and temporal evolution of a metre-scale shear zone is presented in Fig. 5. The transformation of granulite into eclogite can be subdivided into two successive stages, occurring at the same eclogite facies conditions, that both have a prominent effect on the strength of the transforming rock:

(i) Destabilisation of the metastable granulite assemblage (D0) into a transient assemblage (D3), following reactions (1) to (4). They can synthetically be combined as:

$$Pl + Cpx + Grt + H_2O = Omp + Zo + Ky + Qtz \quad (6)$$

During this first stage, the grain size decreases, weak phases (phengite, quartz) replace strong phases (plagioclase, garnet), fluid content increases and solid volume strongly decreases. These changes have a pronounced weakening effect on the rock (e.g. Poirier, 1982; Klaper, 1990; Jamtveit et al., 2019).

(ii) Destabilisation of the transient assemblage (D3) into eclogite (D4), following reaction (5). During this second stage, the grain size increases, the fluid content decreases and the solid rock volume shrinking is minor (−4% to be compared to −14% for reaction 1). Theses changes have an overall strengthening effect on the rock. This suggests that fully-reacted eclogite in the core of the shear zone (D4) is stronger than the rock still undergoing reaction (6) on the edge of the shear zone.

The strength contrast within a shear zone can also be distinguished at the outcrop scale. This is best seen on Fig. 2b, where the eclogite facies foliation at the edge of the shear zone (D2-D3) is more pronounced than in the central part (D4). This suggests that instantaneous shear is higher at the edge than in the core, and therefore that the edge is weaker than the core. It is inferred that the completion of the reactions sequence hardened the core of the shear zones with growth of strong and coarser minerals, moving the deformation toward the peripheral, transiently transformed domains that contain weaker phases. The preservation of the granulite-facies coronas in the shear zone edges and their dismantling in the core of the shear zones also implies a decreasing strength contrast between the coronas and the matrix toward the shear zone cores.

These observations show that eclogitisation does not simply gradually weaken the rock from the granulite initial strength down to the eclogite end-product strength, but rather constitutes a two-stage evolution. First, the granulite (D0) transforms into a "reacting granulite" (D3), weaker than the granulite and the final eclogite, that localises the deformation. Second, the reacting granulite transforms into final eclogite (D4). This second stage partially restores the strength of the rock to reach the final steady-state strength of the eclogite. In order to test this hypothesis, we built a one-dimensional numerical model that aims at reproducing the geometry and petrology of the shear zones from Holsnøy. We also use this model to constrain the fluid diffusivity and the metamorphic reaction rate in the shear zone.

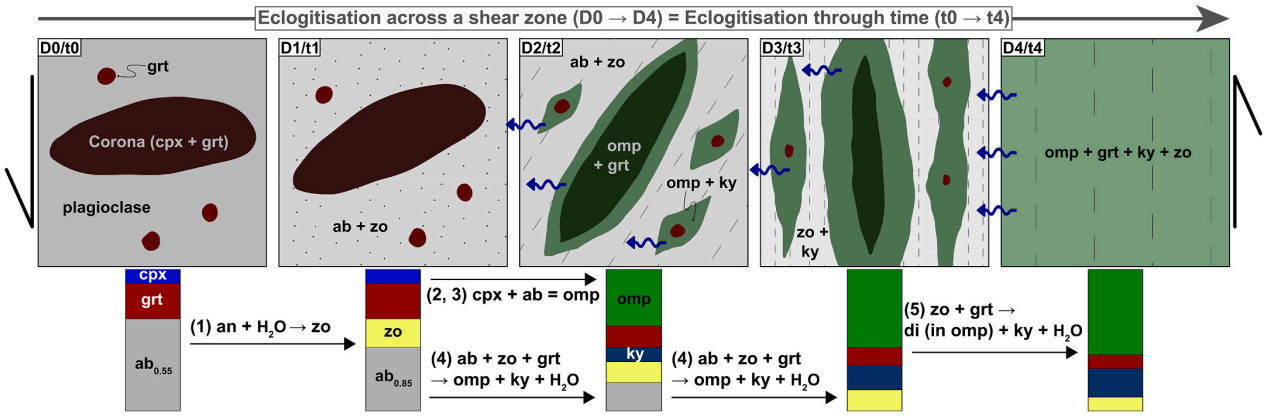


Fig. 5. Schematic diagram illustrating the spatial and temporal evolution of a metre-scale eclogite shear zone. From left to right, the sequence of diagrams shows both the spatial evolution of eclogitisation from the border to the core of a shear zone as observed on the field (D0 to D4), as well as the inferred temporal evolution of granulite from the start (t0) to the end of the eclogitisation (t4). Dots and dashes indicate the foliation, denser dashes indicating a well pronounced foliation. Blue arrows indicate fluid transport due to dehydration reactions and fluid transport from the centre of the shear zone. Stacked graphs illustrate the changes in mineral abundance due to the metamorphic reactions. The reactions are those described in section 5.1, simplified to only show major minerals. Mineral proportions are qualitative. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

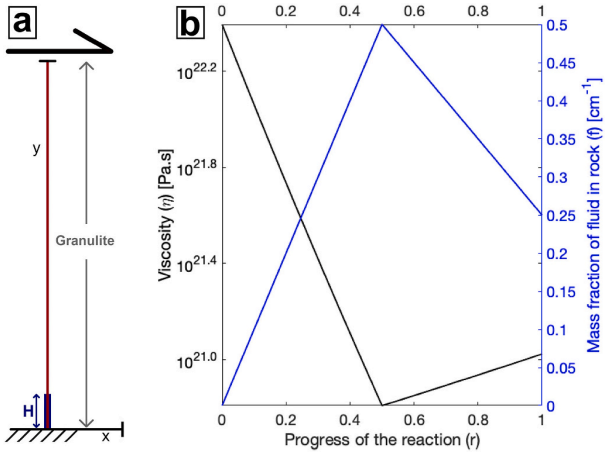


Fig. 6. Numerical model setup. (a) Initial state of the model. A finite amount of fluid is injected in a narrow band of width H = 5 cm, which mimics the initial pulse of fluid through a fracture. Simple shear deformation is applied at the top boundary. (b) Changes in viscosity and constitutive fluid content in rock as the reaction progresses from unreacted granulite ($r = 0$) to eclogite ($r = 1$). The evolution of viscosity follows the MPG model of Huet et al. (2014), and the evolution of fluid content follows eq. (6).

6. One dimension numerical model of an eclogite shear zone

6.1. Model description and equations

The time evolution of a hydrous reacting shear zone was modelled in one dimension (1D) using MATLAB. As boundary conditions and geometry are symmetric, only the half-width of a shear zone, from core to edge, was modelled.

The initial setup is summarised in Fig. 6a. Initially the entire 1D space consists of metastable granulite, which does not transform into eclogite because of the lack of fluid. At the onset of deformation, simple shear is applied on the model by imposing a horizontal velocity at the top. Simultaneously, a finite amount of fluid is injected at the lower boundary, simulating a pulse of fluid through a fracture.

Fluid propagation in the granulite is modelled with a diffusion equation, as in Kaatz et al. (2021). As the fluid propagates outwards, the eclogitisation reaction starts in the granulite. The evolution of the rock strength reproduces the two-stages rheological evolution deduced from our petrological observations (Fig. 6b). First, the granulite transforms into a reacting granulite which is weaker than the initial granulite. Second, the reacting granulite transforms into eclogite, which is stronger than the reacting granulite.

The fluid is not only a catalyst for the metamorphic reaction, but also a reactant and product of the metamorphic reactions occurring in a shear zone (see reactions in section 5.1, and Fig. 5). Therefore, as the reaction progresses, the rock consumes or releases free fluid available for diffusion in the shear zone (Fig. 6b). The final state of one simulation is shown on Fig. 7.

For simplification, only viscous deformation is accounted for in this model, and volume changes associated with the reactions are not considered. The equations are discretised over the 1D space using finite differences. The values of the parameters are described in section 6.2 and Table 3.

The propagation of free fluid F is modelled with a diffusion equation:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = D\frac{\partial^2 F}{\partial y^2}, \tag{7}$$

where D is the constant of fluid diffusivity, t is the time and y is the 1D spatial coordinate.

As fluid acts as a catalyst, the eclogitisation reaction is modelled with

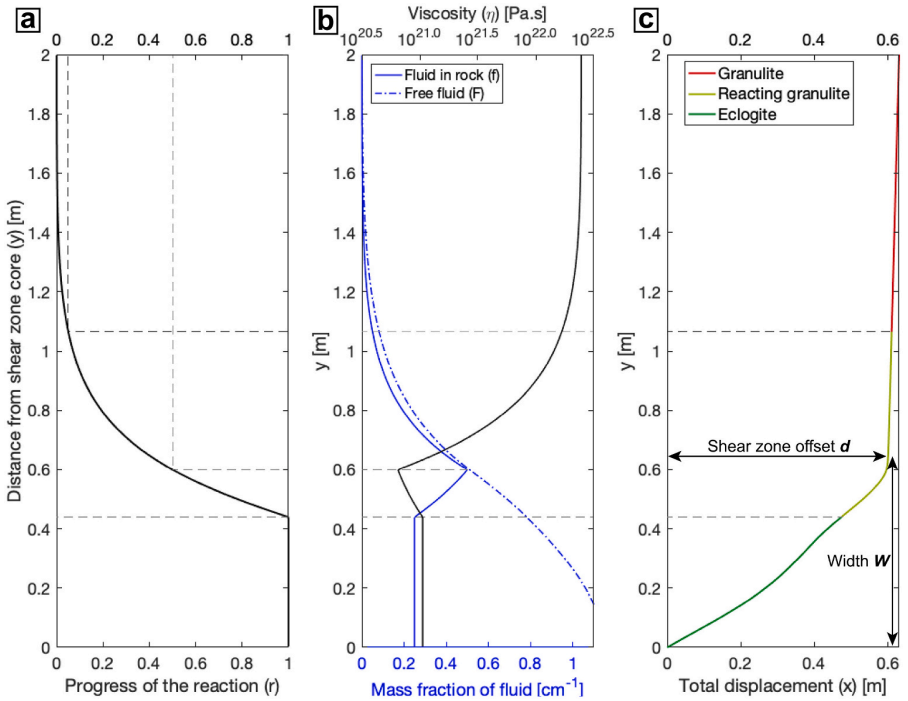


Fig. 7. Final state of a modelled shear zone after $t = 0.5$ Ma, using $D/\dot{\varepsilon} = 1$, $\alpha_r/\dot{\varepsilon} = 10$, and other parameters as in Table 3. (a) Progress of the metamorphic reaction along the vertical profile. (b) Fluid content and viscosity. (c) Geometry and petrology of the shear zone. Granulite is defined by $r < 0.05$, reacting granulite by $0.05 \leq r < 1$, and eclogite by $r = 1$.

Table 3
Parameters used in the numerical model.

Parameter	Symbol	Unit	Value		
Duration	t	Ma	0.5		
Background strain rate	$\dot{\varepsilon}$	s^{-1}	10^{-14}		
Temperature	T	°C	700		
Initial fluid pulse	F_0	–	50		
Reaction threshold	r_t	–	0.5		
Rheological parameters:	Symbol	Unit	Granulite	Reacting granulite	Eclogite
Pre-exponential factor	A	$Pa^{-n} . s^{-1}$	5.01×10^{-1}	6.31×10^{-36}	7.94×10^{-18}
Exponent	n	–	3	4	3.4
Activation energy	Q	$kJ.mol^{-1}$	648	135	480
Viscosity at $\dot{\varepsilon} = 10^{-14}$	η	Pa.s	2.47×10^{22}	6.46×10^{20}	1.06×10^{21}
Concentration of fluid in rock	f	cm^{-1}	0	0.5	0.25

a linear law involving the constant of reaction rate α_r and the amount of free fluid F:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial r}{\partial t} = \alpha_r \times F & \text{if } F < 1, \\ \dfrac{\partial r}{\partial t} = \alpha_r & \text{if } F > 1, \end{cases} \tag{8}$$

where r is the progress of the granulite to eclogite reaction: $r = 0$ corresponds to unaltered granulite, and $r = 1$ to fully reacted eclogite. When $F < 1$, the amount of fluid controls the rate of eclogitisation. When $F > 1$, fluid saturation is reached, i.e. adding more fluid does not increase the reaction rate.

As the reaction progresses, the reacting rock consumes or releases free fluid (Fig. 6b). The exchange of fluid is modelled with a 2-steps linear law:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial F}{\partial r} = \dfrac{f_r - f_g}{r_t} & \text{if } r < r_t, \\ \dfrac{\partial F}{\partial r} = \dfrac{f_e - f_r}{r_t} & \text{if } r > r_t, \end{cases} \tag{9}$$

where f_g, f_r and f_e are the amounts of constitutive fluid in the granulite, reacting granulite and eclogite, respectively. r_t is the threshold at which the reaction switches from a weakening behaviour to a strengthening behaviour. $r < r_t$ corresponds to the weakening stage of the reaction, and $r > r_t$ to the strengthening stage. The solutions of equations involving fluid (eqs. 7, 8 and 9) are solved through convergence of Picard iterations.

The rheology of end-member lithologies (eq. 10) is computed using a viscous rheological model following the dislocation creep eq. (11):

$$\sigma = 2\eta\dot{\varepsilon}, \tag{10}$$

$$\eta = \frac{\dot{\varepsilon}^{(1-n)/n}}{2\left[A \times exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)\right]^{1/n}}, \tag{11}$$

where σ is the stress, $\dot{\varepsilon}$ the strain rate, A the pre-exponential factor, n the stress exponent, Q the activation energy, T the temperature, and R the universal gas constant. A, n and Q are dislocation creep constants of a given end-member lithology (granulite, reacting granulite or eclogite).

The strength of the reacting rock is calculated from the strength of end-member lithologies using the minimised power geometric (MPG) model of Huet et al. (2014) (Fig. 6b). Calculations of intermediate strengths using the Reuss lower bound (weighted harmonic mean of the end-member viscosities, Reuss, 1929) or the Voigt upper bound (weighted arithmetic mean, Voigt, 1928) do not yield widely different results and lead to the same conclusions than the MPG model (see supplementary material D).

The Stokes equation, simplified for 1D simple shear with no inertial forces, is solved to calculate the velocity in the x direction V_x:

$$\frac{\partial\left(\eta \times \frac{\partial V_x}{\partial y}\right)}{\partial y} = 0. \tag{12}$$

As the viscosity is nonlinear ($n \neq 1$ in eq. 11), eq. 12 is solved through convergence of Picard iterations.

6.2. Model parameters

This section details how the parameters used in the model are determined. Their values are summarised in Table 3.

Background strain rate (). We use a strain rate of $\dot{\varepsilon} = 10^{-14}\ s^{-1}$, consistent with the estimate of $\dot{\varepsilon} = 10^{-14\pm1}\ s^{-1}$ by Fagereng and Biggs (2019) for crustal strain rate.

Duration of the model (t). The half-width (from core to border) of both SZ1 and SZ2 is about 0.6 m. It was impossible to measure the offset of the shear zones on the field, however Boundy et al. (1992) and Kaatz et al. (2021) reported that the offset of minor shear zones (< 1 m wide) is approximately equal to their width. The offset of SZ1 and SZ2 is therefore considered to be around 0.6 m.

In this model, the shear zone offset d depends only on the strain rate and on the model duration:

$$d = 2\dot{\varepsilon}Lt, \tag{13}$$

where L is the length of the model. Using L= 2 m, an offset of 0.6 m and a strain rate of $10^{-14}\ s^{-1}$, this yields $t \approx 0.5$ Ma.

Fluid concentration in rock (f_g, f_r, f_e). Using the proportions of hydrated phases (zoisite, phengite) given in Fig. 4, we calculated that the mass fraction of fluid is around $f_g = 0$ wt% in the granulite, $f_r = 0.5$ wt% in the reacting granulite and $f_e = 0.25$ wt% in the eclogite. As the mass fraction is dimensionless and the model is one-dimensional, the unit of fluid concentration is cm^{-1}.

Amount of fluid in initial pulse (F_0). This parameter is poorly constrained. However, the total amount of fluid must be somewhat limited, otherwise it would propagate after the deformation is achieved. For this reason we set the initial amount of fluid to be equal to the maximum theoretical amount of fluid contained in the rock: $F_0 = f_r \times L = 0.5 \times 200 = 100$. This amount is dimensionless.

Temperature (T). We used a constant temperature of T = 700 °C, close to that determined by Bhowany et al. (2018) for the peak eclogite facies metamorphism in Holsnøy (670–690 °C).

End-member rheology (n, A, Q, η). We used experimentally determined rheologies to model the rheology of granulite, reacting granulite and eclogite. We used the creep parameters of dry anorthite determined by Rybacki and Dresen (2000) to model the rheology of granulite, and creep parameters of omphacite determined by Zhang et al. (2006) to model the rheology of eclogite. Our previous observations suggest that the reacting granulite is the weakest phase. For this reason it was modelled by quartz, which is weaker than both anorthite and omphacite. We used the creep parameters of quartz determined by Hirth et al.

(2001). At $T = 700$ °C and $\dot{\varepsilon} = 10^{-14}$ s^{-1}, the strength ratios are $\eta_t/\eta_g \approx 1/38$ and $\eta_e/\eta_g \approx 1/23$, which compares to previous estimates for the same contexts (Labrousse et al., 2010).

Reaction threshold (r_t). Tests performed using different r_t values show that model results are not widely different if r_t varies from 0.1 to 0.9 (see supplementary material E). As the kinetics of reaction is poorly constrained we chose a median value of $r_t = 0.5$.

6.3. Role of diffusivity and reaction rate

In a first parametric study we determine realistic values of fluid diffusivity D and metamorphic reaction rate α_r, using the end-member rheologies chosen in section 6.2. In order to assess the validity of a model, we compare the petrology and geometry of the modelled shear zones to those observed on the field. Key constraints are:

1. the half width of the shear zone, $W \approx 0.6$ on the field (Fig. 2). As the width of a single shear zone can significantly vary on the field, we consider that the width of a modelled shear zone must be $W = 0.6 \pm 0.4$.
2. the petrology of the shear zone. The core of the shear zone is eclogite (D4) while the edge is reacting granulite (D2-D3). We implement this constraint in the model by monitoring the width of the eclogite core (W_e), relative to the width of the entire shear zone (W). As both the eclogite and the reacting granulite must coexist in the shear zone, we consider that W_e/W must be between 0.1 (10% of the shear zone is fully reacted eclogite) and 0.9.
3. the petrology outside the shear zone. On the field, D1 is within 0.5 m of the edge of the shear zone and has already started the metamorphic reaction, therefore the host-rock within a few tens of centimetres of the modelled shear zone must be reacting granulite.

On the figures, granulite is defined by $r < 0.05$, reacting granulite by $0.05 \leq r < 1$, and eclogite by $r = 1$.

There is a trade-off between the duration, t, and values of D, α_r and $\dot{\varepsilon}$. For instance the model yields the same results if t is multiplied by 10, and D, α_r and $\dot{\varepsilon}$ are all divided by 10. For this reason we can normalise D and α_r to $\dot{\varepsilon}$. This allows us to study the role of diffusivity and reaction rate independently of $\dot{\varepsilon}$. In order to investigate the role of D and α_r, we ran the model for a range of diffusivity values between $10^{-3} \times \dot{\varepsilon}$ and $10^{3} \times \dot{\varepsilon}$, and a range of reaction rate values between $10^{-1} \times \dot{\varepsilon}$ and $10^{4} \times \dot{\varepsilon}$. The results of this parametric study are shown in Fig. 8.

Different $D - \alpha_r$ combinations produce shear zones with widely varying geometry and petrology. A slow diffusivity and a fast reaction rate produce a shear zone where all the fluid remains in a narrow zone which reacts quickly. The final shear zone is very narrow, and has fully reacted (Fig. 8, model 1). A fast diffusivity and a slow reaction rate produce a zone that widens rapidly and consumes all the fluid in the reacting granulite, such that there is no more fluid left to catalyse the reaction. The shear zone is therefore wide but its core has not transformed into eclogite (Fig. 8, model 3). A very slow reaction rate and/or a very fast diffusivity do not result in the formation of a shear zone because the granulite is not weakened enough to localise deformation (Fig. 8, model 4). Only a small range of D and α_r values ($D/\dot{\varepsilon} = 10^{-2} - 10^{1}$, $\alpha_r/\dot{\varepsilon} = 10^{1} - 10^{2}$) results in shear zone geometry and petrology similar to those observed in the field (Fig. 8, model 2): (1) the width is $\approx$ 0.6 m; (2) the shear zone consists of an eclogite core and a reacting edge; and (3) the granulite started to react within 50 cm of the edge of the shear zone.

6.4. Role of viscosity changes

The strength of the different end-member lithologies, and especially of reacting granulite, is not well constrained. For this reason we conducted a second parametric study in order to constrain the relative strengths of granulite, reacting granulite and eclogite. We used the parameters in Table 3 and realistic values of D and α_r determined in section 6.3: $D/\dot{\varepsilon} = 1$, $\alpha_r/\dot{\varepsilon} = 10$. We set the strength of granulite to $\eta_g = 1$, and tested a range of of reacting granulite strength (η_t) and of eclogite strength (η_e), relative to that of granulite. The results of this parametric study are shown in Fig. 9.

For $\eta_t > \eta_e$ ("transient strengthening", Fig. 9, model 5), the shear zone is entirely composed of eclogite. Reacting granulite is only present outside the shear zone, but not on the edge of the shear zone. This model does not reproduce the observed petrology, which shows that the transient rheology can not be stronger than the end-product eclogite.

For and $\eta_t < \eta_g$ (Transient weakening, Fig. 9, models 6 and 7), the geometry and petrology of the shear zones are realistic and similar to that of model 2 (Fig. 8). The models are realistic even if the final eclogite is stronger than granulite (model 7), as long as transient weakening occurs during the reaction.

Our numerical simulations reproduce realistic shear zones patterns only in a narrow parametric space: $D/\dot{\varepsilon} = 10^{-2} - 10^{1}$, $\alpha_r/\dot{\varepsilon} = 10^{1} - 10^{2}$, $\eta_t/\eta_g < 1$, $\eta_t/\eta_e < 1$. Out of this $D - \alpha_r - \eta_t - \eta_e$ space, modelled shear zones are too localised or too diffuse, or their petrological pattern does not match that observed on the field.

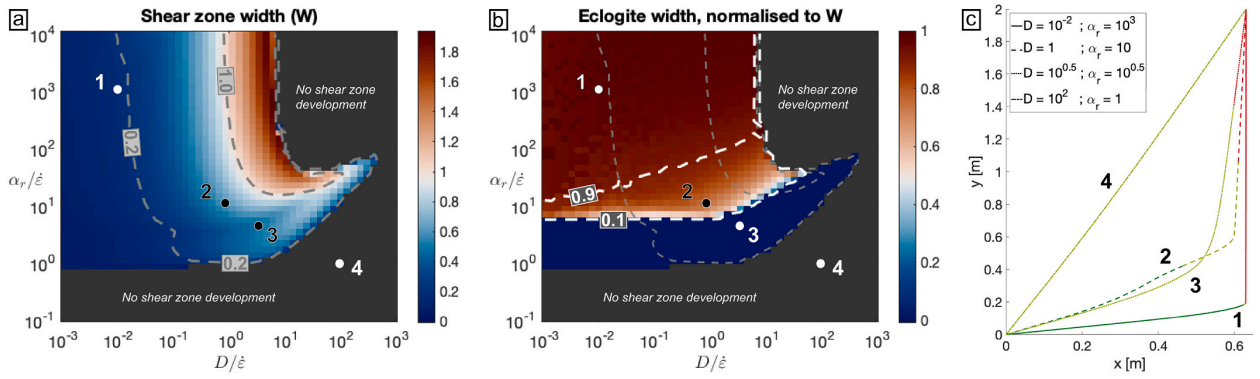


Fig. 8. Role of D and α_r on (a) the width of the shear zone and (b) the width of the eclogite shear zone core, normalised to the shear zone width. 0.1 means 10% of the width of the shear zone fully reacted to eclogite, i.e. reached $r = 1$. Contour lines delimit realistic models, with shear zone width between 0.2 and 1 m and normalised eclogite width between 0.1 and 0.9. (c) Shear zone profile of 4 models localised on (a) and (b).

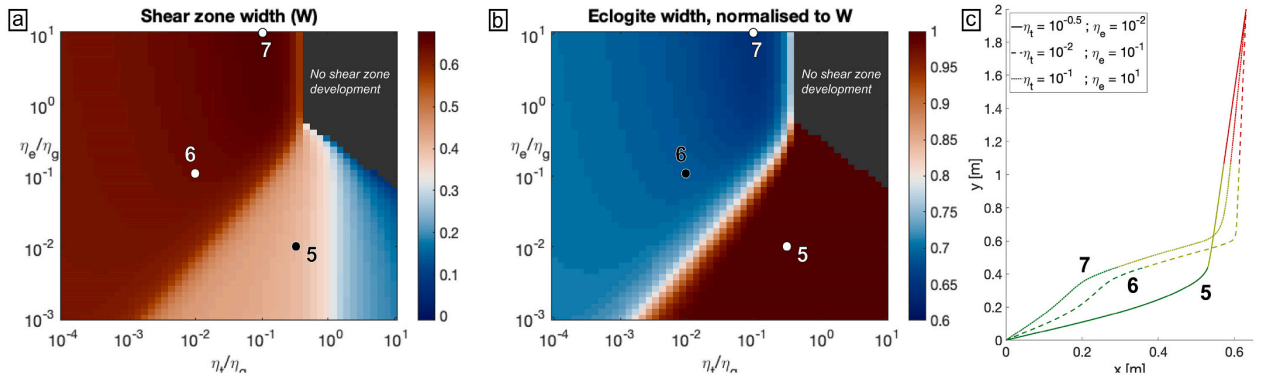


Fig. 9. Role of reacting granulite and eclogite strength, relative to granulite strength, on (a) the width of the shear zone and (b) the width of the fully transformed shear zone core, normalised to the shear zone width. In (a), the red domain ($W \approx 0.65$ m) corresponds to a domain where transient weakening occurs: $\eta_t < \eta_g$ and $\eta_t < \eta_e$. The orange domain ($W \approx 0.40$ m) corresponds to a domain of gradual weakening: $\eta_g > \eta_t > \eta_e$. The blue domain ($W \approx 0.20$ m) corresponds to a domain of "transient strengthening": $\eta_t > \eta_g$ and $\eta_t > \eta_e$. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

7. Discussion

7.1. Chemical equilibrium

An important field observation is that the granulite is chemically heterogeneous at the cm-, and even dm-scale, as inferred from the coronas/matrix texture. We have shown that this heterogeneity is well preserved in the shear zone and only disappears in the core of the shear zone (D4), where the metamorphic reactions sequence (1) to (5) is complete. Similarly, there is a compositional heterogeneity of omphacite in the shear zone that only disappears in the core (Tables 1 and 2). In particular, in D2 and D3 the omphacites of the coronas and the omphacites of the matrix have a different composition. For example in D2, $X_{jd} = 0.42$ in the coronas and $X_{jd} = 0.54$ in the matrix (Table 1). In D4 the composition of omphacite is the same in the coronas and in matrix. These changes in omphacite composition can be caused by changes in the equilibrium bulk composition, but we showed that minor shear zones in Holsnøy are essentially isochemical. It is therefore likely that the composition of omphacite is controlled by local chemical equilibrium in distinct petrological domains of varying scale, at constant eclogite facies *P-T* conditions. In D2 and D3, the omphacites are in equilibrium with different local chemical compositions (matrix vs corona). Likewise, the transient eclogite assemblage in D1-D3 is a result of a local chemical equilibrium. Metamorphic reactions, deformation and fluid assisted chemical diffusion progressively equilibrated the reacting rock at larger scale, until the eclogite became texturally and chemically homogeneous in the core of the shear zone. If the transformation of granulite into eclogite happened instantaneously, with a large scale (over tens of centimetres) equilibrium composition, then the entire shear zone would always be composed of "true" eclogite as observed in the core: Omp + Ky + Grt + Zo + Ph + Qtz. However, because of spatial disequilibrium and reactions kinetics, the margin of the shear zones, which started reacting the latest, consist of a transient transforming assemblage. Observations of such equilibration in shear zones were also made by Koons et al. (1987) in the Sesia zone (Alps), by Mørk (1985) in Flemsøy (Western Norway), or by Goncalves et al. (2012) in the Aar massif (Alps).

7.2. Causes of transient weakening

In this work we showed that transient weakening must have occurred in the Holsnøy shear zones, but the mechanisms causing the change in rheology are poorly understood. Dislocation creep probably dominates the deformation mechanisms in omphacite (Boundy et al., 1992; Godard and van Roermund, 1995; Bascou et al., 2001, 2002) and kyanite (Beane and Field, 2007); however transient mechanisms activated during a metamorphic reaction can enhance deformation of the transforming rock (Brodie and Rutter, 1985; Rubie, 1990; Rutter and Brodie, 1995). We therefore propose the following interpretation for the evolution of rheology during the eclogitisation of granulite:

(1) During the first stage of eclogitisation (D0 to D3, i.e. reactions 1 to 4), most of the original coarse (>1 mm in diameter) granulite facies minerals (plagioclase, pyroxene) are replaced by small eclogite facies minerals (omphacite, zoisite, kyanite), as illustrated on Figs. 4 and 5. The intense mineral replacement, grain size reduction and volume reduction are inferred to activate transient deformation mechanisms that weaken the transforming rock: diffusion creep during dissolution of granulite minerals and precipitation of eclogite minerals (e.g. Stünitz and Tullis, 2001; Marti et al., 2018; Stünitz et al., 2020), grain boundary migration in dynamically recrystallised small plagioclase grains (Klaper, 1990), transformation plasticity during volume reduction (Poirier, 1982). The volume reduction also yields an increased porosity which can weaken the solid framework and change the fluid pressure field, promote fluid influx and further promote the reaction (Kaatz et al., 2021). The fine-grained matrix forms interconnected weak layers that accommodate most of the strain (Klaper, 1990; Handy, 1990, 1994).

(2) Contrary to the first stage, the second stage of eclogitisation is not marked by intense mineral replacement but rather by a textural and chemical equilibration induced by reaction (5) (compare D3 and D4 panels on Fig. 5). We therefore expect the weakening induced by the previous transient processes to be limited during this reaction stage. On the contrary, the textural and chemical equilibration increases the grain size and obliterates the interconnected weak layers structure, which hardens the reacted eclogite.

It is out of the scope of this study to determine the deformation mechanisms at work in the shear zones, and for this reason the rheology of the rocks is only modelled by dislocation creep in our numerical model. Taking into account transient deformation mechanisms as described above, such as diffusion creep during the metamorphic reaction (e.g. Stünitz et al., 2020), would amplify the importance of transient weakening on the evolution of the shear zones.

In the shear zones studied in this work, only the core of the shear zone, which started the reaction the earliest and underwent more strain and fluid infiltration, could complete the hardening stage of eclogitisation. The edge, which started the reaction later, only underwent the weakening stage of eclogitisation.

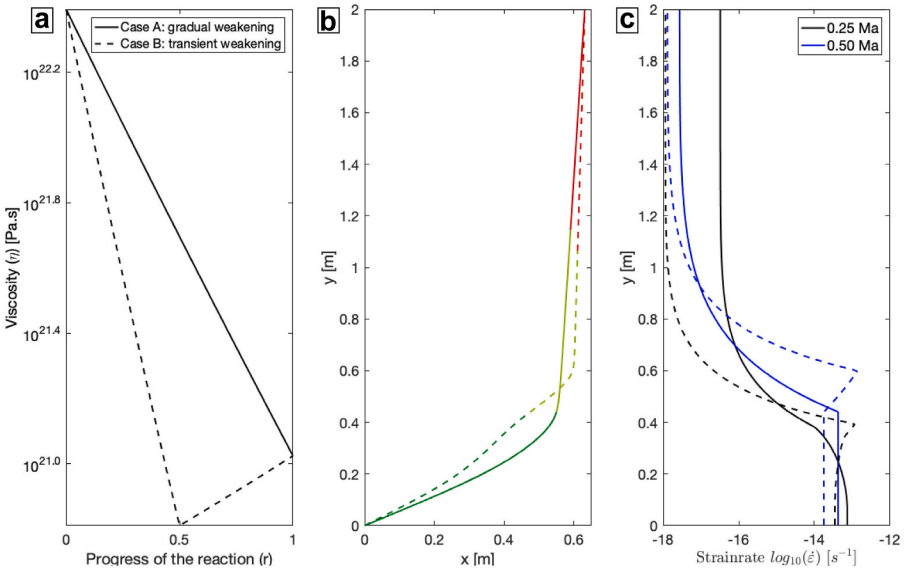


Fig. 10. Role of transient weakening on shear zone width. Both cases use the parameters and rheology described in Table 3. (a): changes in viscosity as the reaction progresses from granulite (r = 0) to eclogite (r = 1). Starting granulite strength and ending eclogite strength are the same in both cases. (b): shear zone geometry. In case A the shear zone is 44 cm wide, and in case B, 62 cm wide. (c): strain rate in the shear zone at two different time steps (middle and end of the simulation) for cases A and B. Without transient weakening the strain rate is localised in the core of the shear zone, whereas it is localised on the edge of the shear zone in the case of transient weakening.

7.3. End-members rheologies

The numerical models show that the transient weakening of the granulite undergoing the metamorphic reaction is necessary to explain the geometry and petrology of the shear zones observed in the field. However our model does not constrain the relative strengths of granulite and eclogite: as long as the transforming rock goes through a weak transient stage, the model yields realistic results, regardless of the rheology of the protolith and of the final transformed assemblage.

7.4. Role of eclogite hardening on shear zones widening

The acknowledged interpretation of the evolution of Holsnøy shear zones is that only fluid infiltration is responsible for shear zone widening (e.g. Austrheim, 1987; Kaatz et al., 2021). Fig. 10 shows a comparison between this classical scenario (case A) and transient weakening associated with a fluid infiltration scenario (case B). Both cases use the same parameters, although the evolution of rock strength is different (Fig. 10a). In case A the rock strength gradually decreases from granulite strength at $r = 0$ to eclogite strength at $r = 1$. In case B the strength evolution follows the two stages described in the previous models. In case A the shear zone is 44 cm wide while in case B it is 62 cm wide. This substantial width increase (+18 cm, i.e. +40%) is due to the hardening stage: progression of the reaction in the core pushes strain localisation outwards from the shear zone (Fig. 10c) and hence promotes shear zone widening. The strain partition in the shear zone is similar to that of paired shear zones (Mancktelow and Pennacchioni, 2005), with a hardened central part and the margins undergoing most of the strain. However, our model shows that since the shear zones are continuously expanding and transforming due to fluid infiltration, they do not evolve into paired shear zones but rather into shear zones with a sigmoid-shape foliation, as observed on the field. No change in reaction kinetics induced by strain or strain rate has been accounted for in our model, but such feedback mechanisms would amplify the process presented here (e.g. Snow and Yund, 1987; Yund and Tullis, 1991). Therefore, although shear zone widening is mostly controlled by fluid diffusion that weakens the rock, the hardening of the eclogite at the end of the metamorphic reaction also plays an important role in the widening of the shear zone.

7.5. Fluid supply in the shear zones

The fluid supply can be modelled by a continuous influx or an instantaneous pulse of fluid (Kaatz et al., 2021). In Holsnøy, fluid infiltration was induced by earthquakes in brittle granulite. This argues in favour of infiltration by instantaneous fluid pulses following earthquakes (as in Malvoisin et al., 2020) and for this reason we used this hypothesis in the model.

For the sake of completeness, we tested a scenario where the fluid continuously infiltrates the granulite, as in the model of Kaatz et al. (2021). Assuming that the total amount of fluid injected into the shear zone is the same in both scenarios, we used a continuous influx of fluid of $Q = F_0/t = 6.4 \times 10^{-12}$ s^{-1}. The results of this model (shown in supplementary material F) show similar results to our scenario that uses pulsed fluid. The only difference is that the continuous influx model allows for lower fluid diffusivity, in agreement with the value determined by Kaatz et al. (2021). Therefore, although the regime of fluid infiltration in Holsnøy is poorly understood, it has little implications on the conclusions presented here.

7.6. Fluid diffusivity and reaction rate

Constraining the parametric study with field observations, we found $D/\dot{\varepsilon} = 10^{-2} - 10^{1}$ and $\alpha_r/\dot{\varepsilon} = 10^{1} - 10^{2}$ as realistic diffusivity and reaction rate values, respectively (Fig. 8). With a strain rate of $\dot{\varepsilon} = 10^{-14}$ s^{-1} used in the model, this yields $D = 10^{-16} - 10^{-13}$ m^2.s^{-1}, and $\alpha_r = 10^{-13} - 10^{-12}$ s^{-1}. Another commonly used value of strain rate in Holsnøy is $\dot{\varepsilon} = 10^{-13}$ s^{-1} (Labrousse et al., 2010; Kaatz et al., 2021). Using this value yields $D = 10^{-15} - 10^{-12}$ m^2.s^{-1}, and $\alpha_r = 10^{-12} - 10^{-11}$ s^{-1}. We therefore consider that reasonable values for Holsnøy shear zones are $D = 10^{-14\pm2}$ m^2.s^{-1} and $\alpha_r = 10^{-12\pm1}$ s^{-1}.

Our reaction rate is higher than those compiled by Baxter (2003) in natural rocks undergoing regional metamorphism ($6 \times 10^{-16} - 6 \times 10^{-14}$ s^{-1}). It is close to the upper bound of reaction rate determined by Cruz-Uribe et al. (2014) in mafic rocks, using Nb diffusion in rutile and titanite ($4 \times 10^{-16} - 2 \times 10^{-13}$ s^{-1}). The difference in reaction rate magnitudes is likely due to the disequilibrium condition of granulite: as granulite is metastable at eclogite facies *P-T* conditions, any source of energy brought to the system, like a fluid pulse, can instantaneously lead to a fast reaction (Rubie, 1998).

Diffusion coefficients of hydrogen can be used to estimate the diffusivity of water, as in Malvoisin et al. (2020). Diffusivity of hydrogen in granulite and eclogite minerals (clinopyroxene, garnet, feldspar, zoisite) at 650–700 °C is between 10^{-15} and 10^{-11} $m^2.s^{-1}$ (Ingrin and Blanchard, 2006; Farver, 2010). The value we deduced from our numerical model is close to these experimentally determined values and shows that modelling the fluid flow by a diffusion process is reasonable. With a numerical model of Holsnøy eclogite shear zones, Kaatz et al. (2021) determined a value of $D = 10^{-16\pm1}$, which is in agreement with our work.

7.7. Model limitations

In reality, the fluid flow is likely to be controlled by fluid pressure and porosity, following Darcy's law (e.g. Connolly and Podladchikov, 1998). The fluid pressure varies when metamorphic reactions consume or release free fluid. The transformation of granulite into eclogite also induces a significant increase in rock density (Austrheim, 1987; Centrella, 2019, this work), which decreases the rock volume, thus increasing the porosity and enhancing the fluid flow. These couplings between metamorphic reactions, fluid flow and pressure variations are complex, and only few numerical models allow an in-depth study of these processes (Malvoisin et al., 2015; Omlin et al., 2017; Schmalholz et al., 2020). Implementing all these couplings in our 1D model is out of the scope of this work. However, our model accurately replicates field and petrological observations, with parameters in good agreement with those found in the literature. Therefore, even if our 1D numerical model cannot be used as a perfectly quantitative tool, we argue that it provides a sensible insight of the processes at work in the shear zones. A more complex model, with an approach similar to that of Malvoisin et al. (2015) and Schmalholz et al. (2020), would allow to refine the findings of our study.

8. Conclusion

In Holsnøy, field observations suggest that the instantaneous shear is higher on the edge of the eclogite shear zones than in the core. This is consistent with the rheological evolution across a shear zone: away from the shear zone, the granulite is dry and is composed of millimetre-sized grains of strong phases (plagioclase, garnet). In the edge of the shear zone, the foliation is marked by interconnected weak layers of denser and smaller grains, and strong layer inherited from the granulite coronas. In the core of the shear zone, the weak phases are less abundant, the foliation is less pronounced and the grains are larger than in the edge of the shear zone. This suggest that the edge of a shear zone is mechanically weaker than its core. As the shear zones widen over time, this spatial evolution is interpreted as a temporal evolution from the unreacted granulite to the fully reacted eclogite. This suggests that transient weakening occurs in the shear zones of Holsnøy, during the granulite to eclogite metamorphic reaction. The weakening is likely to be caused by a combination of grain size reduction and volume decrease. Textural heterogeneities inherited from the protolith are still present in the transforming rock. Textural and chemical equilibration at the cm- and dm-scale is only reached at the end of the reaction, and triggers the hardening of the eclogite.

Pairing petrological and field investigations with numerical modelling confirms the occurrence of transient weakening. We showed that the widening of the shear zones is not only caused by fluid infiltration, but also by shear zone hardening. We highlight the importance of both the reaction rate and the diffusivity on the evolution of eclogite shear zones.

Declaration of Competing Interest

The authors have no conflict of interest to declare.

Acknowledgements

This work has been financially supported by the INSU SYSTER program (AO Tellus). P.Y. thanks the Institut Universitaire de France for financial support. The authors thank Håkon Austrheim and Torgeir Andersen for their help on the field and for insightful discussions, Thibault Duretz for his help with numerical modelling, and Omar Boudouma and Nicolas Rividi for their assistance on SEM and EPMA analyses. We thank Tim Johnson and an anonymous reviewer for very helpful comments that have improved and clarified the paper. The MATLAB numerical code is available on request to E.B.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.tecto.2021.229026.

References

Abers, G.A., Hacker, B.R., 2016. A matlab toolbox and excel workbook for calculating the densities, seismic wave speeds, and major element composition of minerals and rocks at pressure and temperature. Geochem. Geophys. Geosyst. 17, 616–624. https://doi.org/10.1002/2015GC006171.

Andersen, T.B., Jamtveit, B., Dewey, J.F., Swensson, E., 1991. Subduction and eduction of continental crust: Major mechanisms during continent-continent collision and orogenic extensional collapse, a model based on the south norwegian caledonides. Terra Nova 3, 303–310. https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1991.tb00148.x.

Austrheim, H., 1987. Eclogitization of lower crustal granulites by fluid migration through shear zones. Earth Planet. Sci. Lett. 81, 221–232. https://doi.org/10.1016/0012-821X(87)90158-0.

Austrheim, H., 1990. The granulite-eclogite facies transition: a comparison of experimental work and a natural occurrence in the Bergen arcs, western Norway. Lithos 25, 163–169. https://doi.org/10.1016/0024-4937(90)90012-P.

Austrheim, H., 1991. Eclogite formation and dynamics of crustal roots under continental collision zones. Terra Nova 3, 492–499. https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1991.tb00184.x.

Austrheim, H., 1998. Influence of fluid and deformation on metamorphism of the deep crust and consequences for the geodynamics of collision zones. In: Hacker, B.R., Liou, J.G. (Eds.), When Continents Collide: Geodynamics and Geochemistry of Ultrahigh-Pressure Rocks. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 297–323. https://doi.org/10.1007/978-94-015-9050-1_12.

Austrheim, H., 2013. Fluid and deformation induced metamorphic processes around moho beneath continent collision zones: examples from the exposed root zone of the caledonian mountain belt, w-Norway. Tectonophysics 609, 620–635. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.08.030.

Austrheim, H., Griffin, W.L., 1985. Shear deformation and eclogite formation within granulite-facies anorthosites of the Bergen arcs, western Norway. Chem. Geol. 50, 267–281. https://doi.org/10.1016/0009-2541(85)90124-X.

Bascou, J., Barruol, G., Vauchez, A., Mainprice, D., Egydio-Silva, M., 2001. Ebsd-measured lattice-preferred orientations and seismic properties of eclogites. Tectonophysics 342, 61–80. https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00156-1.

Bascou, J., Tommasi, A., Mainprice, D., 2002. Plastic deformation and development of clinopyroxene lattice preferred orientations in eclogites. J. Struct. Geol. 24, 1357–1368. https://doi.org/10.1016/S0191-8141(01)00137-7.

Baxter, E.F., 2003. Natural constraints on metamorphic reaction rates. Geol. Soc. Lond., Spec. Publ. 220, 183–202. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2003.220.01.11.

Beane, R., Field, C., 2007. Kyanite deformation in whiteschist of the ultrahigh-pressure metamorphic kokchetav massif, Kazakhstan. J. Metamorph. Geol. 25, 117–128. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2007.00692.x.

Bhowany, K., Hand, M., Clark, C., Kelsey, D.E., Reddy, S.M., Pearce, M.A., Tucker, N.M., Morrissey, L.J., 2018. Phase equilibria modelling constraints on p–t conditions during fluid catalysed conversion of granulite to eclogite in the Bergen arcs, Norway. J. Metamorph. Geol. 36, 315–342. https://doi.org/10.1111/jmg.12294.

Bingen, B., Davis, W.J., Austrheim, H., 2001. Zircon u-pb geochronology in the Bergen arc eclogites and their proterozoic protoliths, and implications for the pre-scandian evolution of the caledonides in western Norway. Geol. Soc. Am. Bull. 113, 640–649. https://doi.org/10.1130/0016-7606(2001)113<0640:ZUPGIT>2.0.CO;2.

Bjørnerud, M.G., Austrheim, H., Lund, M.G., 2002. Processes leading to eclogitization (densification) of subducted and tectonically buried crust. J. Geophys. Res. Solid Earth 107. https://doi.org/10.1029/2001JB000527. ETG–14.

Boundy, T.M., Fountain, D.M., Austrheim, H., 1992. Structural development and petrofabrics of eclogite facies shear zones, Bergen arcs, western Norway: implications for deep crustal deformational processes. J. Metamorph. Geol. 10, 127–146. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1992.tb00075.x.

Brodholt, J., Wood, B., 1993. Simulations of the structure and thermodynamic properties of water at high pressures and temperatures. J. Geophys. Res. Solid Earth 98, 519–536. https://doi.org/10.1029/92JB01407.

Brodie, K.H., Rutter, E.H., 1985. On the relationship between deformation and metamorphism, with special reference to the behavior of basic rocks. In: Thompson, A.B., Rubie, D.C. (Eds.), Metamorphic Reactions: Kinetics, Textures, and

Deformation. Springer New York, New York, NY, pp. 138–179. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-5066-1_6.
Brodie, K.H., Rutter, E.H., 1987. The role of transiently fine-grained reaction products in syntectonic metamorphism: natural and experimental examples. Can. J. Earth Sci. 24, 556–564. https://doi.org/10.1139/e87-054.
Centrella, S., 2019. The granulite-to eclogite-and amphibolite-facies transition: a volume and mass transfer study in the lindås nappe, Bergen arcs, West Norway. Geol. Soc. Lond., Spec. Publ. 478, 241–264. https://doi.org/10.1144/SP478.9.
Chen, S., Hiraga, T., Kohlstedt, D.L., 2006. Water weakening of clinopyroxene in the dislocation creep regime. J. Geophys. Res. Solid Earth 111. https://doi.org/10.1029/2005JB003885.
Connolly, J.A.D., Podladchikov, Y.Y., 1998. Compaction-driven fluid flow in viscoelastic rock. Geodin. Acta 11, 55–84. https://doi.org/10.1016/S0985-3111(98)80006-5.
Cruz-Uribe, A.M., Feineman, M.D., Zack, T., Barth, M., 2014. Metamorphic reaction rates at 650–800° c from diffusion of niobium in rutile. Geochim. Cosmochim. Acta 130, 63–77. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.015.
Fagereng, Å., Biggs, J., 2019. New perspectives on 'geological strain rates' calculated from both naturally deformed and actively deforming rocks. J. Struct. Geol. 125, 100–110. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2018.10.004.
Farver, J.R., 2010. Oxygen and hydrogen diffusion in minerals. Rev. Mineral. Geochem. 72, 447–507. https://doi.org/10.2138/rmg.2010.72.10.
Fossen, H., Cavalcante, G.C.G., 2017. Shear zones–a review. Earth Sci. Rev. 171, 434–455. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.05.002.
Früh-Green, G.L., 1994. Interdependence of deformation, fluid infiltration and reaction progress recorded in eclogitic metagranitoids (sesia zone, western alps). J. Metamorph. Geol. 12, 327–343. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1994.tb00026.x.
Glodny, J., Kühn, A., Austrheim, H., 2008. Geochronology of fluid-induced eclogite and amphibolite facies metamorphic reactions in a subduction–collision system, Bergen arcs, Norway. Contrib. Mineral. Petrol. 156, 27–48. https://doi.org/10.1007/s00410-007-0272-y.
Godard, G., van Roermund, H.L., 1995. Deformation-induced clinopyroxene fabrics from eclogites. J. Struct. Geol. 17, 1425–1443. https://doi.org/10.1016/0191-8141(95)00038-F.
Goncalves, P., Oliot, E., Marquer, D., Connolly, J., 2012. Role of chemical processes on shear zone formation: an example from the grimsel metagranodiorite (aar massif, central alps). J. Metamorph. Geol. 30, 703–722. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2012.00991.x.
Gueydan, F., Leroy, Y.M., Jolivet, L., Agard, P., 2003. Analysis of continental midcrustal strain localization induced by microfracturing and reaction-softening. J. Geophys. Res. Solid Earth 108. https://doi.org/10.1029/2001JB000611.
Handy, M.R., 1989. Deformation regimes and the rheological evolution of fault zones in the lithosphere: the effects of pressure, temperature, grainsize and time. Tectonophysics 163, 119–152. https://doi.org/10.1016/0040-1951(89)90122-4.
Handy, M.R., 1990. The solid-state flow of polymineralic rocks. J. Geophys. Res. Solid Earth 95, 8647–8661. https://doi.org/10.1029/JB095iB06p08647.
Handy, M.R., 1994. Flow laws for rocks containing two non-linear viscous phases: a phenomenological approach. J. Struct. Geol. 16, 287–301. https://doi.org/10.1016/0191-8141(94)90035-3.
Hawemann, F., Mancktelow, N.S., Pennacchioni, G., Wex, S., Camacho, A., 2019. Weak and slow, strong and fast: how shear zones evolve in a dry continental crust (musgrave ranges, Central Australia). J. Geophys. Res. Solid Earth 124, 219–240. https://doi.org/10.1029/2018JB016559.
Hetényi, G., Cattin, R., Brunet, F., Bollinger, L., Vergne, J., Nábělek, J.L., Diament, M., 2007. Density distribution of the India plate beneath the tibetan plateau: Geophysical and petrological constraints on the kinetics of lower-crustal eclogitization. Earth Planet. Sci. Lett. 264, 226–244. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.09.036.
Hirth, G., Teyssier, C., Dunlap, J.W., 2001. An evaluation of quartzite flow laws based on comparisons between experimentally and naturally deformed rocks. Int. J. Earth Sci. 90, 77–87. https://doi.org/10.1007/s005310000152.
Huet, B., Yamato, P., Grasemann, B., 2014. The minimized power geometric model: an analytical mixing model for calculating polyphase rock viscosities consistent with experimental data. J. Geophys. Res. Solid Earth 119, 3897–3924. https://doi.org/10.1002/2013JB010453.
Incel, S., Renner, J., Jamtveit, B., 2020. Evolution of brittle structures in plagioclase-rich rocks at high-pressure and high-temperature conditions—linking laboratory results to field observations. Geochem. Geophys. Geosyst. 21 https://doi.org/10.1029/2020GC009028 e2020GC009028.
Ingrin, J., Blanchard, M., 2006. Diffusion of hydrogen in minerals. Rev. Mineral. Geochem. 62, 291–320. https://doi.org/10.2138/rmg.2006.62.13.
Jackson, J.A., Austrheim, H., McKenzie, D., Priestley, K., 2004. Metastability, mechanical strength, and the support of mountain belts. Geology 32, 625–628. https://doi.org/10.1130/G20397.1.
Jakob, J., Alsaif, M., Corfu, F., Andersen, T.B., 2017. Age and origin of thin discontinuous gneiss sheets in the distal domain of the magma-poor hyperextended pre-caledonian margin of baltica, southern Norway. J. Geol. Soc. 174, 557–571. https://doi.org/10.1144/jgs2016-049.
Jamtveit, B., Bucher-Nurminen, K., Austrheim, H., 1990. Fluid controlled eclogitization of granulites in deep crustal shear zones, Bergen arcs, western Norway. Contrib. Mineral. Petrol. 104, 184–193. https://doi.org/10.1007/BF00306442.
Jamtveit, B., Austrheim, H., Putnis, A., 2016. Disequilibrium metamorphism of stressed lithosphere. Earth Sci. Rev. 154, 1–13. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.12.002.
Jamtveit, B., Ben-Zion, Y., Renard, F., Austrheim, H., 2018. Earthquake-induced transformation of the lower crust. Nature 556, 487–491. https://doi.org/10.1038/s41586-018-0045-y.
Jamtveit, B., Petley-Ragan, A., Incel, S., Dunkel, K.G., Aupart, C., Austrheim, H., Corfu, F., Menegon, L., Renard, F., 2019. The effects of earthquakes and fluids on the metamorphism of the lower continental crust. J. Geophys. Res. Solid Earth 124, 7725–7755. https://doi.org/10.1029/2018JB016461.
Jolivet, L., Raimbourg, H., Labrousse, L., Avigad, D., Leroy, Y., Austrheim, H., Andersen, T.B., 2005. Softening trigerred by eclogitization, the first step toward exhumation during continental subduction. Earth Planet. Sci. Lett. 237, 532–547. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.06.047.
Kaatz, L., Zertani, S., Moulas, E., John, T., Labrousse, L., Schmalholz, S.M., Andersen, T. B., 2021. Widening of hydrous shear zones during incipient eclogitization of metastable dry and rigid lower crust – holsnøy, western Norway. Tectonics. https://doi.org/10.1029/2020TC006572 e2020TC006572.
Klaper, E.M., 1990. Reaction-enhanced formation of eclogite-facies shear zones in granulite-facies anorthosites. Geol. Soc. Lond., Spec. Publ. 54, 167–173. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1990.054.01.16.
Kohlstedt, D.L., 2006. The role of water in high-temperature rock deformation. Rev. Mineral. Geochem. 62, 377–396. https://doi.org/10.2138/rmg.2006.62.16.
Koons, P.O., Rubie, D.C., Früh-Green, G., 1987. The effects of disequilibrium and deformation on the mineralogical evolution of quartz diorite during metamorphism in the eclogite facies. J. Petrol. 28, 679–700. https://doi.org/10.1093/petrology/28.4.679.
Kretz, R., 1983. Symbols for rock-forming minerals. Am. Mineral. 68, 277–279.
Labrousse, L., Hetényi, G., Raimbourg, H., Jolivet, L., Andersen, T.B., 2010. Initiation of crustal-scale thrusts triggered by metamorphic reactions at depth: Insights from a comparison between the himalayas and scandinavian caledonides. Tectonics 29, TC5002. https://doi.org/10.1029/2009TC002602.
Malvoisin, B., Podladchikov, Y.Y., Vrijmoed, J.C., 2015. Coupling changes in densities and porosity to fluid pressure variations in reactive porous fluid flow: local thermodynamic equilibrium. Geochem. Geophys. Geosyst. 16, 4362–4387. https://doi.org/10.1002/2015GC006019.
Malvoisin, B., Austrheim, H., Hetényi, G., Reynes, J., Hermann, J., Baumgartner, L.P., Podladchikov, Y.Y., 2020. Sustainable densification of the deep crust. Geology 48, 673–677. https://doi.org/10.1130/G47201.1.
Mancktelow, N.S., Pennacchioni, G., 2005. The control of precursor brittle fracture and fluid–rock interaction on the development of single and paired ductile shear zones. J. Struct. Geol. 27, 645–661. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2004.12.001.
Marti, S., Stünitz, H., Heilbronner, R., Plümper, O., Kilian, R., 2018. Syn-kinematic hydration reactions, grain size reduction, and dissolution–precipitation creep in experimentally deformed plagioclase–pyroxene mixtures. Solid Earth 9, 985–1009. https://doi.org/10.5194/se-9-985-2018.
Mattey, D., Jackson, D.H., Harris, N.B.W., Kelley, S., 1994. Isotopic constraints on fluid infiltration from an eclogite facies shear zone, holsenøy, Norway. J. Metamorph. Geol. 12, 311–325. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1994.tb00025.x.
Mørk, M.B.E., 1985. A gabbro to eclogite transition on flemsøy, sunnmøre, western Norway. Chem. Geol. 50, 283–310. https://doi.org/10.1016/0009-2541(85)90125-1.
Oliot, E., Goncalves, P., Marquer, D., 2010. Role of plagioclase and reaction softening in a metagranite shear zone at mid-crustal conditions (gotthard massif, swiss central alps). J. Metamorph. Geol. 28, 849–871. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2010.00897.x.
Omlin, S., Malvoisin, B., Podladchikov, Y.Y., 2017. Pore fluid extraction by reactive solitary waves in 3-d. Geophys. Res. Lett. 44, 9267–9275. https://doi.org/10.1002/2017GL074293.
Pennacchioni, G., 2005. Control of the geometry of precursor brittle structures on the type of ductile shear zone in the adamello tonalites, southern alps (Italy). J. Struct. Geol. 27, 627–644. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2004.11.008.
Pennacchioni, G., Mancktelow, N., 2018. Small-scale ductile shear zones: neither extending, nor thickening, nor narrowing. Earth Sci. Rev. 184, 1–12. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.06.004.
Poirier, J.P., 1982. On transformation plasticity. J. Geophys. Res. Solid Earth 87, 6791–6797. https://doi.org/10.1029/JB087iB08p06791.
Putnis, A., Austrheim, H., 2010. Fluid-induced processes: metasomatism and metamorphism. Geofluids 10, 254–269. https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2010.00285.x.
Putnis, A., Jamtveit, B., Austrheim, H., 2017. Metamorphic processes and seismicity: the Bergen arcs as a natural laboratory. J. Petrol. 58, 1871–1898. https://doi.org/10.1093/petrology/egx076.
Raimbourg, H., 2005. Mécanismes d'éclogitisation et conséquences pour l'exhumation des roches métamorphiques de haute pression: l'exemple de l'Arc de Bergen, Norvège. Ph.D. thesis. Paris, p. 6.
Raimbourg, H., Jolivet, L., Labrousse, L., Leroy, Y., Avigad, D., 2005. Kinematics of syneclogite deformation in the Bergen arcs, Norway: implications for exhumation mechanisms. Geol. Soc. Lond., Spec. Publ. 243, 175–192. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2005.243.01.13.
Reuss, A., 1929. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. Z. Angew. Math. Mech. 9, 49–58.
Roberts, D., 2003. The scandinavian caledonides: event chronology, palaeogeographic settings and likely modern analogues. Tectonophysics 365, 283–299. https://doi.org/10.1016/S0040-1951(03)00026-X.
Rubie, D.C., 1986. The catalysis of mineral reactions by water and restrictions on the presence of aqueous fluid during metamorphism. Mineral. Mag. 50, 399–415. https://doi.org/10.1180/minmag.1986.050.357.05.

Rubie, D.C., 1990. Mechanisms of Reaction-Enhanced Deformability in Minerals and Rocks. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 262–295. https://doi.org/10.1007/978-94-011-6827-4_11.

Rubie, D.C., 1998. Disequilibrium during metamorphism: the role of nucleation kinetics. Geol. Soc. Lond., Spec. Publ. 138, 199–214. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1996.138.01.12.

Rutter, E.H., Brodie, K.H., 1988a. Experimental "syntectonic" dehydration of serpentinite under conditions of controlled pore water pressure. J. Geophys. Res. Solid Earth 93, 4907–4932. https://doi.org/10.1029/JB093iB05p04907.

Rutter, E.H., Brodie, K.H., 1988b. The role of tectonic grain size reduction in the rheological stratification of the lithosphere. Geol. Rundsch. 77, 295–307. https://doi.org/10.1007/BF01848691.

Rutter, E.H., Brodie, K.H., 1995. Mechanistic interactions between deformation and metamorphism. Geol. J. 30, 227–240. https://doi.org/10.1002/gj.3350300304.

Rybacki, E., Dresen, G., 2000. Dislocation and diffusion creep of synthetic anorthite aggregates. J. Geophys. Res. Solid Earth 105, 26017–26036. https://doi.org/10.1029/2000JB900223.

Schmalholz, S.M., Moulas, E., Plümper, O., Myasnikov, A.V., Podladchikov, Y.Y., 2020. 2d hydro-mechanical-chemical modeling of (de)hydration reactions in deforming heterogeneous rock: The periclase-brucite model reaction. Geochem. Geophys. Geosyst. 21 https://doi.org/10.1029/2020GC009351 e2020GC009351.

Schneider, J., Bosch, D., Monie, P., Bruguier, O., 2007. Micro-scale element migration during eclogitisation in the Bergen arcs (Norway): a case study on the role of fluids and deformation. Lithos 96, 325–352. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2006.10.001.

Shi, F., Wang, Y., Yu, T., Zhu, L., Zhang, J., Wen, J., Gasc, J., Incel, S., Schubnel, A., Li, Z., Chen, T., Liu, W., Prakapenla, V., Jin, Z., 2018. Lower-crustal earthquakes in southern Tibet are linked to eclogitization of dry metastable granulite. Nat. Commun. 9, 1–13. https://doi.org/10.1038/s41467-018-05964-1.

Snow, E., Yund, R.A., 1987. The effect of ductile deformation on the kinetics and mechanisms of the aragonite-calcite transformation. J. Metamorph. Geol. 5, 141–153. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1987.tb00376.x.

Steffen, K., Selverstone, J., Brearley, A., 2001. Episodic weakening and strengthening during synmetamorphic deformation in a deep-crustal shear zone in the alps. Geol. Soc. Lond., Spec. Publ. 186, 141–156. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2001.186.01.09.

Stünitz, H., Tullis, J., 2001. Weakening and strain localization produced by syn-deformational reaction of plagioclase. Int. J. Earth Sci. 90, 136–148. https://doi.org/10.1007/s005310000148.

Stünitz, H., Neufeld, K., Heilbronner, R., Finstad, A.K., Konopásek, J., Mackenzie, J.R., 2020. Transformation weakening: Diffusion creep in eclogites as a result of interaction of mineral reactions and deformation. J. Struct. Geol. 139, 104129. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2020.104129.

Tullis, J., Yund, R.A., 1980. Hydrolytic weakening of experimentally deformed westerly granite and hale albite rock. J. Struct. Geol. 2, 439–451. https://doi.org/10.1016/0191-8141(80)90005-X.

Vitale, S., Mazzoli, S., 2008. Heterogeneous shear zone evolution: the role of shear strain hardening/softening. J. Struct. Geol. 30, 1383–1395. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2008.07.006.

Voigt, W., 1928. Lehrbuch der kristallphysik. Teubner, Leipzig, Germany.

Yund, R.A., Tullis, J., 1991. Compositional changes of minerals associated with dynamic recrystallizatin. Contrib. Mineral. Petrol. 108, 346–355. https://doi.org/10.1007/BF00285942.

Zertani, S., Labrousse, L., John, T., Andersen, T.B., Tilmann, F., 2019. The interplay of eclogitization and deformation during deep burial of the lower continental crust—a case study from the Bergen arcs (western Norway). Tectonics 38, 898–915. https://doi.org/10.1029/2018TC005297.

Zhang, J., Green II, H.W., Bozhilov, K.N., 2006. Rheology of omphacite at high temperature and pressure and significance of its lattice preferred orientations. Earth Planet. Sci. Lett. 246, 432–443. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.04.006.

Annexe 2

Tectonophysics 816 (2021) 229032

Contents lists available at ScienceDirect

Tectonophysics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tecto

A new generation Griggs apparatus with active acoustic monitoring

Arefeh Moarefvand [a,*], Julien Gasc [a], Julien Fauconnier [a], Marie Baïsset [b], Eric Burdette [c], Loïc Labrousse [b], Alexandre Schubnel [a]

[a] Laboratoire de Géologie, École Normale Supérieure/CNRS UMR 8538, PSL University, Paris, France
[b] ISTEP, Sorbonne Université, Paris, France
[c] Department of Earth, Environmental and Planetary Sciences, Brown University, Providence, RI, USA

ARTICLE INFO

Keywords:
Active acoustic monitoring
P-wave velocities
Griggs apparatus
Metamorphic reactions
High-pressure experiment
α → β quartz transition

ABSTRACT

High pressure and temperature experiments are necessary to understand geological processes at deep earth conditions. Here, we present a new generation *Griggs*-type apparatus, designed to perform deformation experiments at P-T conditions of the lower crust and upper mantle, i.e. up to 5 GPa and 1000 °C. We first detail the experimental design, set-up and procedure, as well as the calibration protocol of the apparatus. The main innovation of this new set-up is the development of an active acoustic monitoring pulse-transmission technique, which enables us to monitor the evolution of P-wave elastic velocities, at 5 MHz, contemporaneously with deformation. This may provide information on the evolution of the microstructure, in particular when mineralogical (metamorphic) reactions are taking place. For instance, P-wave velocity variations across the α → β quartz transition are recorded for the first time within a *Griggs* apparatus, at 0.5 and 0.8 GPa. This new set-up opens up important perspectives for the study of the complex couplings that may take place between mineral reactions and deformation under in lithospheric stress and temperature conditions.

1. Introduction

The study of rock deformation under Earth's pressure and temperature conditions is a relatively young field of science that emerged with the advent of the first tri-axial apparatus designed by Theodore von Kármán in 1910, which could deform rock samples up to lateral confinement stresses of up to 165 MPa confinement, i.e. the pressure prevalent at 5 km depth (Vásárhelyi, 2010). Shortly afterwards, using a new sealing technology (famously now referred to as the Bridgman seal), Percy Bridgman reached the symbolic frontier of the gigapascal in a pressure device (Bridgman, 1914; Bridgman, 1912), i.e. the pressure at approximately 30 km depth.

In 1936, David T. Griggs reported "*a series of experiments to investigate the physical processes underlying rock deformation. The apparatus used took advantage of recent developments in highpressure technique by Bridgman (…). The relation between strength and confining pressure was investigated up to 11000 atmospheres*" (i.e. 1.1 GPa). These pioneering experiments were the foundation to his seminal "*Theory of Mountain building*" (1939), where he argued, on the basis of experimental data, that thermal convection currents in the Earth's mantle might be responsible for the distribution of mountain-building episodes in the Earth's crust. After WWII, Griggs and his PhD. students at UCLA laid foundations of the emerging field of high-pressure and temperature rock deformation, with the development of several apparatuses that either became standards or inspired further experimental developments (Getting and Christie, 1994).

Amongst these, the modified solid-medium piston cylinder apparatus still colloquially bears the name of the *Griggs*-apparatus. It is a device with cylindrical geometry, modified in the sense that an extra-piston enables the users to deform centimeter-size rock samples at conditions of the Earth's lithosphere. The *Griggs-apparatus* was first designed in the 1960s and has been modified and improved several times over the years, most notably by (Tullis and Tullis, 1986) who extended its pressure range to 5 GPa. The cell assembly has also been drastically improved (Green and Borch, 1989; Mirwald et al., 1975). The stress and strain resolutions of the apparatus have been extensively discussed and compared for different cell (Holyoke and Kronenberg, 2010; Kido et al., 2016). This device, along with the Paterson gas-medium apparatus (Paterson, 1970) whose pressure range is limited to 500 MPa, have provided much of the information available on the plastic deformation mechanisms and flow laws of minerals and rocks (Karato et al., 2002; Paterson and Wong, 2005; Tullis, 1979).

* Corresponding author.
E-mail address: moaref@geologie.ens.fr (A. Moarefvand).

https://doi.org/10.1016/j.tecto.2021.229032
Received 21 April 2021; Received in revised form 27 July 2021; Accepted 12 August 2021
Available online 14 August 2021
0040-1951/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

With the advent of the Deformation-DIA apparatus (Wang et al., 2003), the field of experimental rock deformation has now been extended to conditions reaching that of the lower mantle (above 20 GPa). Mounted on a synchrotron, the D-DIA enables in-situ access to deformation mechanisms, direct monitoring of crystalline texture development and/or evolving mineralogy under high stress, pressure and temperature (Incel et al., 2017). The primary drawbacks of this apparatus and the need for a small, intense beam of synchrotron light is that measurements of strain and stress are restricted to small (millimetric) samples, and limitations of beamtime to perform long-term or large sets of experiments.

In the 1960s, Albert Francis Birch, developed a device to monitor ultrasonic waves velocities through rocks under hydrostatic conditions up to 1GPa at room temperature, laying the foundation to the empirical *Birch's law*, which states that elastic wave velocities increase linearly with bulk density (Birch, 1961; Birch, 1960). The experimental technique used by Birch was based on the piezoelectric effect: high amplitude - high frequency voltage is sent to a polarized piezo-ceramic source transducer, which converts this voltage into motion. The elastic waves generated by this motion then travel through a specimen and are recovered by a piezo-ceramic receiver, which converts motion back into a low amplitude high frequency voltage. The time of flight between the source and the receiver is measured and permits the calculation of elastic wave velocities in the specimen.

This simple in situ non-destructive monitoring technique has been modified and adapted to various high-pressure and temperature devices in order to measure wave-speeds of crustal rocks at crustal pressure and temperature conditions, as applied by (Christensen, 1979) or (Kern and Richter, 1981), to measure compressive and shear wave velocities Vp and Vs, respectively, in rock specimens up to 600 MPa and 700 °C. A modified technique, known as the pulse-echo interferometry method, where the same transducer is used as both source and receiver, was later adapted to the multi-anvil apparatus by (Li et al., 1996), and enabled measurements of elastic wave velocities at mantle transition zone pressure and temperature conditions (Gwanmesia et al., 1990). The technique has also recently been adapted to the Diamond Anvil Cell (DAC) by (Jacobsen et al., 2002). In both cases, elastic wave velocities are best retrieved under synchrotron light, in order to measure variations in sample's length (Li and Liebermann, 2007).

Here, we report on a third generation *Griggs* apparatus, recently installed at the Laboratoire de Géologie of the Ecole Normale Supérieure de Paris. This apparatus, fully servo-controlled with hydraulics, has a similar pressure and temperature range as that of the second generation, up to 5 GPa and 1200 °C (Précigout et al., 2018). However, its main innovation resides in its capability of performing active ultrasonic monitoring contemporaneously with rock deformation at high pressure and temperature conditions. After a short description of the apparatus design and of the experimental methods, we show a few examples where elastic wave velocities were monitored during deformation at high pressure and temperature, and how their variations may be a good nondestructive proxy to track phase transitions and mineral reactions.

2. Experimental set-up

This section consists of the first description of the *Griggs* apparatus recently installed in *École Normale Supérieure de Paris*. The current sample's assembly, the mechanical set-up, including hydraulics, heating and cooling systems, and the acoustic monitoring set-up are detailed in the following.

2.1. Sample's assembly

At the core of our apparatus is a 20 mm diameter solid-medium sample assembly (Fig. 1). The sample itself (~4.5 mm in diameter, and 10 mm height), located at the center of this assembly, consists either of a sample core-drilled from natural or synthetic rocks, or of a fine-grained powder of known grain size and mineralogy. The sample is encapsulated within a gold (or platinum) jacket of 0.25 mm wall-thickness.

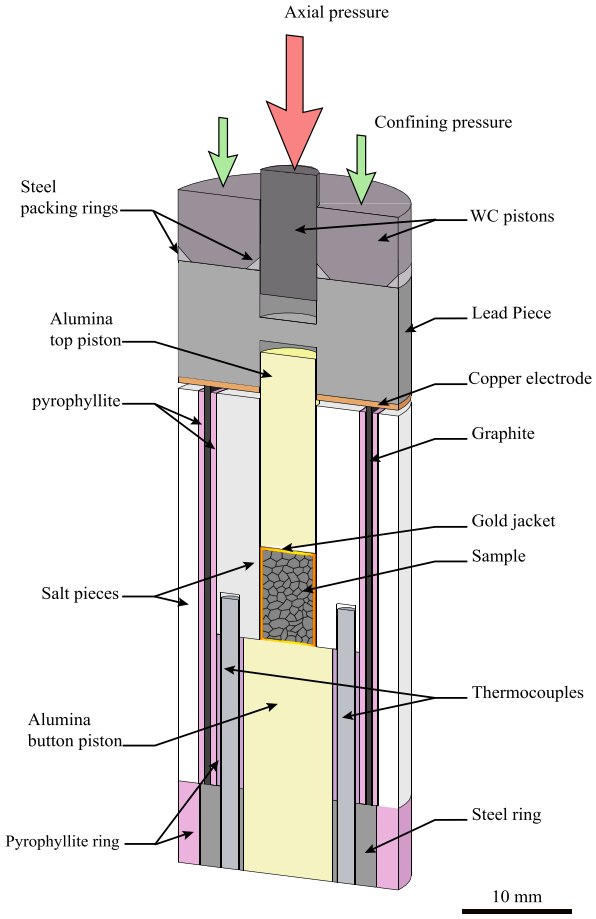


Fig. 1. Vertical cross-section of the sample's assembly.

The confining pressure medium around the sample consists of highly-compacted fine-grained *NaCl* powder (99.9% purity). Thanks to its low viscosity, *NaCl* transmits a quasi-hydrostatic (uniform) confining pressure to the sample. Two holes are drilled to half sample-height within the internal salt piece to place thermocouples and monitor the temperature inside the assembly. In general, sheathed K-type (Ni-chromium/Ni-Alumel) thermocouples (Omega XL-K-M, 1.5 mm diam) are used because of their wide range of temperature, from room temperature to approximately 1100 °C. They are inserted within the assembly after soldering, through the bottom hard-fired pyrophyllite and hardened steel parts.

Joule heating is performed via a graphite furnace sleeve (0.5 mm wall thickness), mechanically reinforced by inner and outer hard-fired pyrophyllite sleeves. AC-current flows into the furnace via the hardened steel piece on which it rests. That steel piece is directly connected to an electrically insulated 'bottom-plate', made of tungsten carbide (WC), which acts as one of the electrodes. Current flows out of the furnace via a copper disc placed on top of the assembly that connects to the pressure vessel, which acts as a zero potential (ground) electrode.

Axial load is applied via a *5* mm diameter piston at the top of the sample, which in turn, sits on an 8 mm diameter pedestal (Fig. 1). Both the piston and the pedestal are made of non-porous alumina (Al_2O_3), a material known to retain high strength even at high temperature. Therefore, both the alumina piston and pedestal deform elastically

during the deformation stage of our experiments. A disk of lead separates the top WC pistons from the assembly, with the aim of keeping the sample in hydrostatic condition during pressurization. Lead, because of the low strength in the outermost, colder portions of the assembly, acts as a pressure/load buffer. Finally, two mitre rings (Fig. 1), made of high-grade steel, prevent the lead and the salt from flowing out of the assembly upon pressurization/deformation.

2.2. Mechanical Set up

The apparatus consists of a pressure vessel and two hydraulic rams, framed by three horizontal platens and four vertical columns (Fig. 2). Strecon, a Danish company, manufactured all of our vessels. The pressure vessel (Figs. 2 & 3) has an outer diameter of 300 mm, a thickness of 55 mm, and includes three parts. First, a cylindrical core that consists of a 100 mm outer diameter WC die (with high Co-binding), with a 20 mm cylindrical inner borehole, where the sample assembly is inserted during the experiment. Second, a strip-steel container is made of high-strength steel that remains fully elastic up to approximately 2GPa. The core was forced mechanically into the container, in order to obtain optimal radial pre-stressing of the WC die. The interference angle between the core and the container was of 0.4°. That way, the ultimate strength of core is approximately 5 GPa, i.e. twice the initial compressive strength of WC. Finally, the pressure vessel is sandwiched between two cooling plates, in

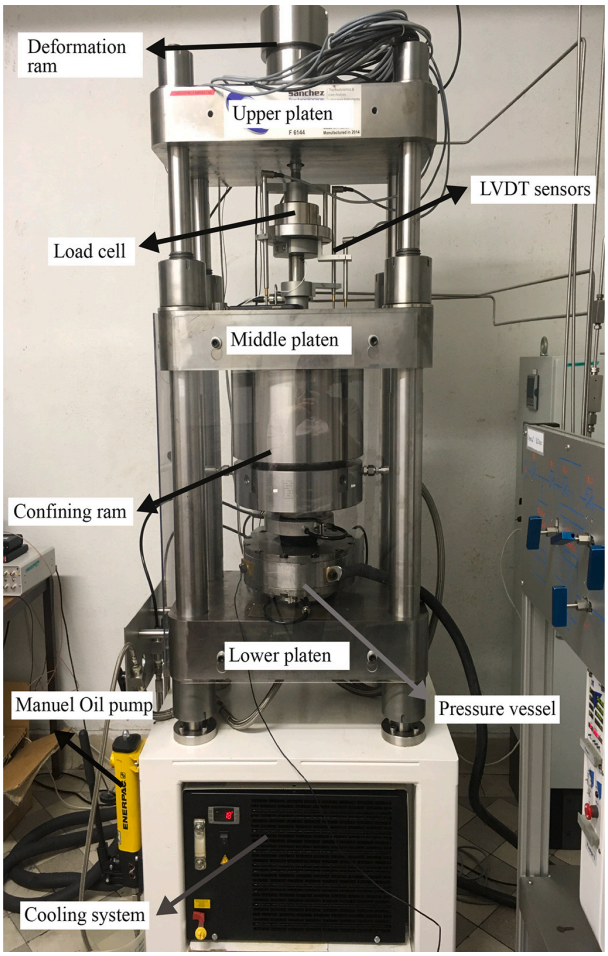


Fig. 2. The Griggs apparatus installed at the Laboratoire de Géologie of ENS Paris.

which water-based coolant is continuously flowed so that the outer temperature of the vessel remains below 40 °C during the experiments.

The main hydraulic ram (Fig. 2) is attached to the middle platen. It consists of a double piston (Fig. 3), which can develop a total force of 3.6 MN (i.e., 360 tons). The outer piston, referred to as the end-load piston, loads the WC core in order to avoid disking and splitting of the core during the experiments. The end-load is transmitted to the WC core via a hardened steel spacer. The inner part of the piston, referred to as confining pressure (or σ_3) piston, transmits the load, to a cylindrical WC piston of 20 mm diameter and onto the cell assembly via a WC piston. The ram is designed in such a way that the ratio between the load transmitted to the WC core and that transmitted to the assembly is fixed and equal 1.5. This way 60% of the load applied by the ram is transmitted to the core, while the remaining 40% is transmitted to the assembly. The maximum load (3.6 MN) corresponds to a confining pressure of 4.85 GPa inside the sample assembly. The displacement of the ram can be as large as 50 mm, monitored via a LVDT (Linear Variable Differential Transformer) placed between the upper and middle platens. The ram is servocontrolled, either by pressure or displacement (constant pressure, oil influx or outflux inside the upper or lower pressure chambers), via a 150 MPa high-pressure syringe pump of 100 mL capacity (Fig. 3).

The deformation ram (Figs. 2 & 3) is attached to the upper platen. The applied load produced by this ram is transmitted to the sample through the main hydraulic ram (Fig. 2), via a deformation column made of a hardened steel piston, a WC spacer, a WC piston, and a 50 mm long – 5 mm diameter WC piston. The latter sits within the lead piece placed atop the sample assembly. ~~Note that~~ the hardened steel piston has a 2 mm center hole, in order to instrument the WC spacer with an acoustic transducer (see Fig. 3 and Section 2.3). At maximum load (235kN), the theoretical axial stress (σ1) applied to a 5 mm diameter sample reaches 12 GPa. An industrial load cell (HBM 1-C2/200KN) monitors the load developed by the deformation ram with an accuracy of 0.1kN (i.e. +/− 5 MPa on a 5 mm diameter sample). Two LVDTs, one long range (0–50 mm) and one short range (0–10 mm), monitor the displacement of the deformation ram (maximum course 50 mm). The accuracy of the short range LVDT (HBM 1-WA/10MM-T) is better than 0.1 μm; this latter LVDT is therefore used during the deformation stage of the experiment to determine the assembly column shortening from which sample shortening is deduced after correcting for elastic distortion of the load system. The deformation ram is servo-controlled, either by pressure or by displacement (constant pressure, oil influx or outflux inside the upper or lower pressure chambers), via a 30 MPa high-pressure syringe pump of 1000 mL capacity (Fig. 3).

The pressures inside the upper pressure chamber of both rams and inside the syringe pumps are monitored using high-resolution pressure transducers with a resolution of 1 kPa. Both syringe pumps are software-controlled and can be controlled linearly, either in pressure or flow rate. In pressure mode, a target (increase or decrease) pressure can be set along with a ramp. In flow mode, a target volume of injection can be set, along with a flow rate. Constant displacement rate of the ram can be achieved using the pump in constant flow rate mode. Constant pressure (or stress) can be achieved using the pump in controlled pressure mode. The minimum oil flow rate of 0.01 ml/h within the deformation ram corresponds, to a displacement of approximately 0.5 μm/h, i.e. a minimum strain rate of approximately 2×10^{-8}/s for a 10 mm long sample. The minimum pressurization rate of 1 kPa/s within the main ram corresponds to a pressurization rate of the sample assembly of approximately 0.1 GPa/h. A mix of air-actuated and manual high-pressure valves drives the direction of oil flow in or out from the pumps (and rams) and changes configuration during loading and unloading. Schematics of the hydraulics are detailed in Fig. 3.

Hydraulic rams, the frame and the syringe pumps were manufactured, custom made, by Sanchez technologies - Corelab France. Data coming from the 3 LVDTs, the load cell, the two pressure transducers and the two thermocouples are digitized using a QuantumX (HBM) data

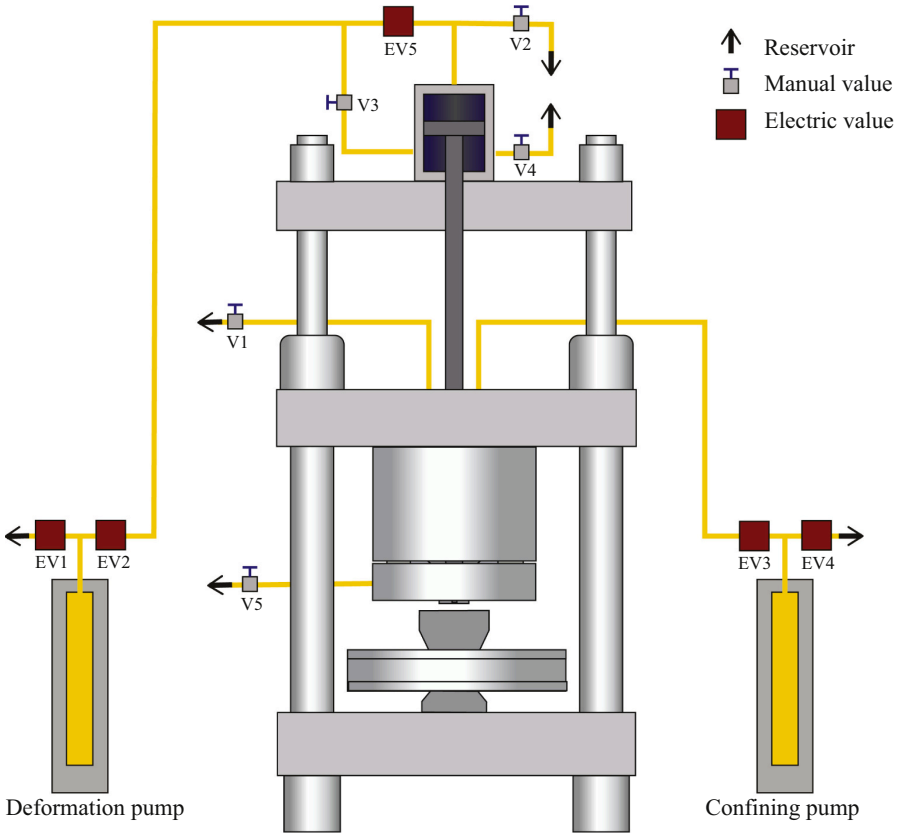


Fig. 3. Schematics of the hydraulic system.

recorder and pre-processed using the software CatmanEasy (HBM). The maximum data sampling rate is 2 kHz, but typical experiments are recorded at 1–10 Hz.

2.3. Heating and cooling units

The resistive graphite furnace heats the assembly at low voltage (max 15 V) and high current (max 400 A), provided by a 24 V-2.5A power supply (Omron S8VK-G06024), a phase-angle thyristor power controller (Jumo GmbH TYA 201), a 6 kW (15 V/400A) transformer (SBA Trafotech GmbH, USI 128–6000) and a Eurotherm controller (3504), all enclosed within an electric cabinet manufactured by Max-Voggenreiter GmbH. Typically, we observe a linear relationship between input power and the temperature read by the thermocouples within the sample assembly, up to ≈ 1100 °C, a temperature reached for a typical power of approximately 2.5 kW and a furnace resistance of 20 mΩ.

The Eurotherm heat controller software can be used either in power control mode (PC) or in temperature control mode (TC). Temperature or power set points can also be given manually. For safety purposes, the system will quench automatically if both thermocouples fail when in TC mode.

In order to cool the vessel, a 4 kW-cooling unit constantly flows chilled water within a closed-loop, through the cooling plates placed above and below the pressure vessel, around the bottom-plate and the end-load piston spacer. The cooling system regulates the cooling water temperature above the dew-point in the room, typically at 15 °C. A PT-100 probe fixed on the outside wall of the pressure vessel monitors its temperature. With this efficient cooling, the vessel's outside wall typically reaches a temperature of 30 °C, when thermocouples read a temperature above 1000 °C inside the assembly. For safety purpose, the heating system is programmed to quench automatically, and both rams will also stop, as soon as the vessel's outer wall temperature goes beyond 40 °C.

2.4. Acoustic set-up

Our equipment was designed specifically to perform active acoustic monitoring during rock deformation experiments at high pressure and temperature. Fig. 4 displays the schematics of our ultrasound recording system.

Two industrial ultrasonic transducers are used, both sensitive to longitudinal (P) waves, i.e. elastic waves propagating and vibrating along the direction of maximum compression (σ_1). The bottom transducer (Olympus V110, 5 MHz center frequency) is glued on a 0.25 mm thick alumina ceramic disk with a high temperature 2 components epoxy bonding (Epotek 353ND), which is then directly glued, using the same bonding, at the back of the WC base plate (Fig. 4), below the sample assembly. The ceramic disk provides electrical insulation to the transducer, as current flows through the base plate (cf. previous section). This transducer is used as an acoustic source and will be later referred as such. The top transducer (Olympus V129, P wave, 10 MHz center frequency) is glued using the same bonding material within the WC spacer located in the deformation column, above the sample's assembly (Fig. 4). Again, a 0.25 mm thick alumina disk is used to electrically insulate the transducer from the apparatus. This transducer is used as an ultrasonic receiver.

A high frequency, high voltage pulser (Eurosonic Mistras UTC-110)

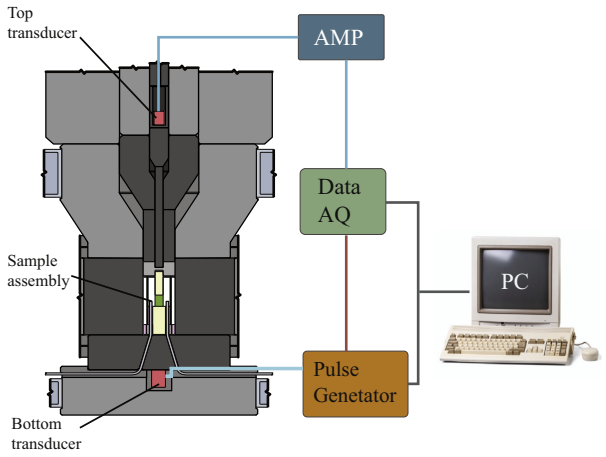


Fig. 4. Schematics of the active acoustic monitoring system.

is used to excite the acoustic source. The pulser, which is software-controlled, provides an electric pulse of 50 to 250 V amplitude, for durations of 0.05 to 0.5 μs, at a repetition rate of up to 1 kHz. In general, 250 V pulses, with time-width of 0.1 μs, at 1 kHz repetition rate are used. The receiver is amplified at 38 dB using a high-frequency amplifier with a flat response between 0.5 and 20 MHz.

The pulser synchronization channel, the source and the receiver are all connected via 50 Ω coaxial cables, microdot 1032 and BNC coaxial connectors to a 4 channels USB oscilloscope (Cecchi HS4, Tiepie engineering). 4096-point acoustic waveform data are recorded at a 50 MHz sampling rate, and a resolution of 12 bits, on each channel. In order to increase the signal to noise ratio, 1000 stacked waveforms are recorded every minute during the experiment. These data are then referred to as a 'survey'. Typical waveforms obtained during an experiment are presented in Fig. 5.

Data management and pre-processing are performed using the software Insite (Applied Seismology Consulting). After each experiment, a master survey is chosen and picked manually. Arrival time differences, in reference to the master waveform, are then determined using a cross-correlation (CCR) algorithm on a 50 points (1 μs) centered time window, interpolated at 5 ns (i.e. 200 MHz) using a spline function (Fig. 5). Resolution of the measured time difference is therefore of the order of 10 ns.

3. Experimental procedures and calibrations

Experiments in a Griggs apparatus start with a loading stage during which the pressure and temperature are increased gradually until intended P-T conditions are reached (Fig. 6). During this stage approximately hydrostatic pressure states are imposed by making sure the maximum amount of lead is maintained on top of the sample (Fig. 7).

After the loading stage, the deformation stage is initiated by keeping the confining pressure constant and setting a constant flow rate on the deformation pump to obtain a constant strain rate (cf. Section 2.2). The deformation stage includes two parts: in the first part, strain is accommodated by the lateral lead escape until there is no more lead between the sample and the alumina piston (Figs. 6 & 7). In the second part, strain is accommodated by the sample itself. The transition between those two stages is referred to as the "hit-point". The extent of sample shortening performed depends on the experiment purpose. The maximum amount of deformation available is constrained by the 5 mm course of the deformation piston, and therefore translates to maximum pure shear strains of about 50% for a 10 mm long initial sample. All experiments end with an unloading stage during which, pressure and temperature are decreased until atmospheric conditions are reached. In

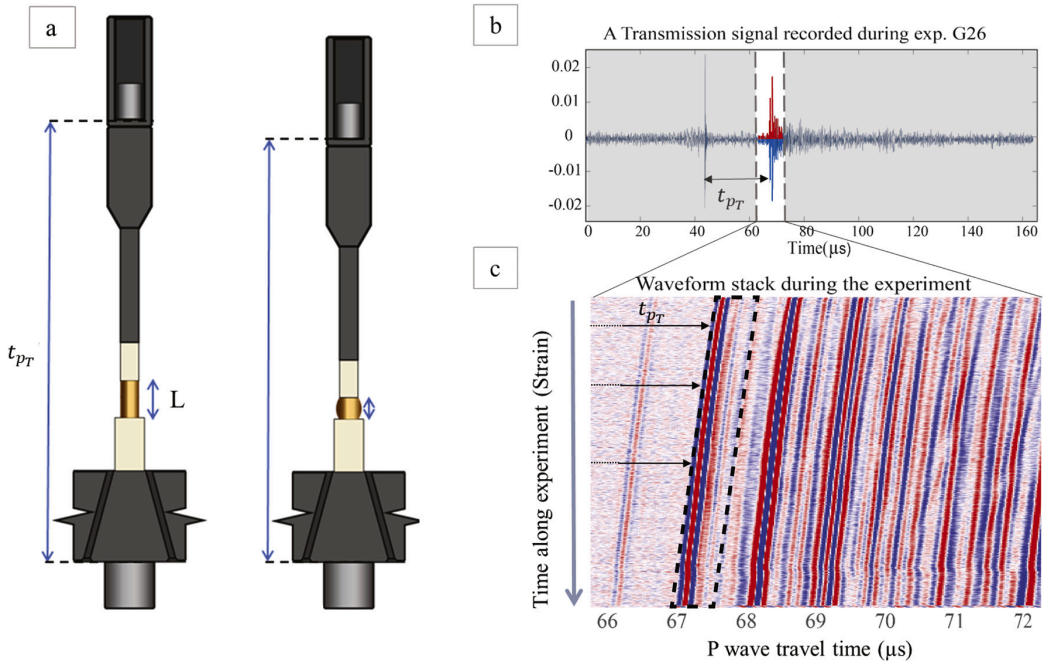


Fig. 5. a) Schematics of the P-wave travel path. During an experiment, L the sample height gets smaller because of deformation. b) Typical waveform and time of flight t_{pt} recorded by the top piezoelectric transducer. (c) Signals recorded during an experiment are plotted with red for positive amplitude and blue for negative amplitude. The time of flight t_{pt} is determined relative to that of the maser waveform (b) using a simple cross-correlation algorithm. The dashed-box represents the moving time window used during cross-correlation. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

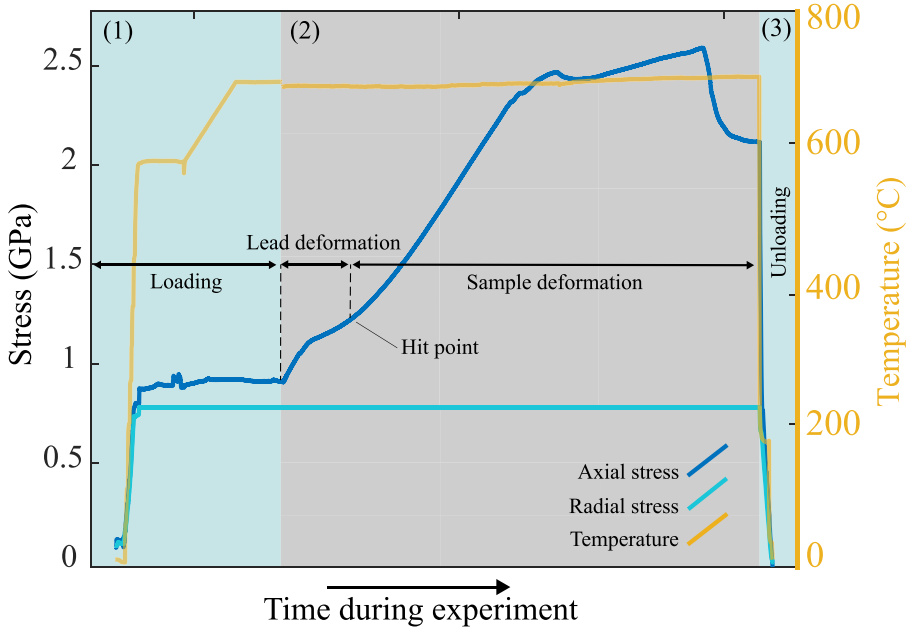


Fig. 6. Load vs. time during an experiment. Stage 1, loading and heating until the intended PT condition. Stage 2, lead and sample deformation until the yield point, Stage 3, unloading and cooling until atmospheric conditions.

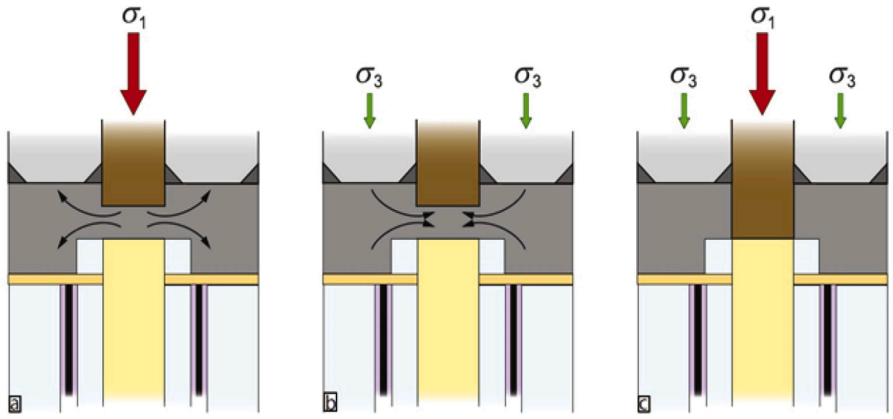


Fig. 7. Description of experimental deformation procedure, (a) the lead between alumina and WC piston flow to the outside with σ1 and (b) flow to the inside with σ3, (c) once σ1 > σ3, the lead is squeezed and two pistons are on contact and sample deformation start. Modified from [Pec et al. (2012)].

order to limit the development of decompression cracks, axial pressure is maintained higher than radial pressure during the decompression stage. In this stage, we sometimes also quench the temperature to preserve the transformation product in the sample.

3.1. Temperature calibration

A thermal numerical model was developed using Matlab to constrain the temperature distribution in the deforming cell, and the temperature gradients between the thermocouples (measured temperature) and the sample (temperature of interest). This code solves the heat equation, by using an implicit finite difference method in cylindrical coordinates (r, v, θ), with no variations of temperature in θ:

$$\rho.C_p.\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r}.\frac{\partial}{\partial r}\left(k.r.\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(k.\frac{\partial T}{\partial y}\right) + Q \quad (1)$$

where ρ is the density, C_p is the heat capacity, k is the thermal conductivity, T is temperature, r is radial distance, y is axial distance, and Q is the heat production.

The initial model configuration has been drawn to represent a 2D axial cross-section through the sample assembly, which is surrounded by tungsten carbide at the top (pistons) bottom (base platen) and sides (pressure vessel core) (cf. Figs. 2 & 3). For faster calculations, we performed simulations with a half model, as the set-up is symmetrical in the radial direction (Fig. 8). Thermocouples are not included in the model and the materials and their physical properties are listed in Table 1.

The initial temperature in the whole model is set to $T_o = 20$ °C. The heat source in the graphite furnace elements is computed as a volumetric production (see Table 1) that represents the heat generated by Joule effect in our experiments. Temperature at the top, bottom, and outer side boundaries is fixed to 20 °C. The inner side boundary is set to zero flux for symmetry reasons. The temperature field inside the sample

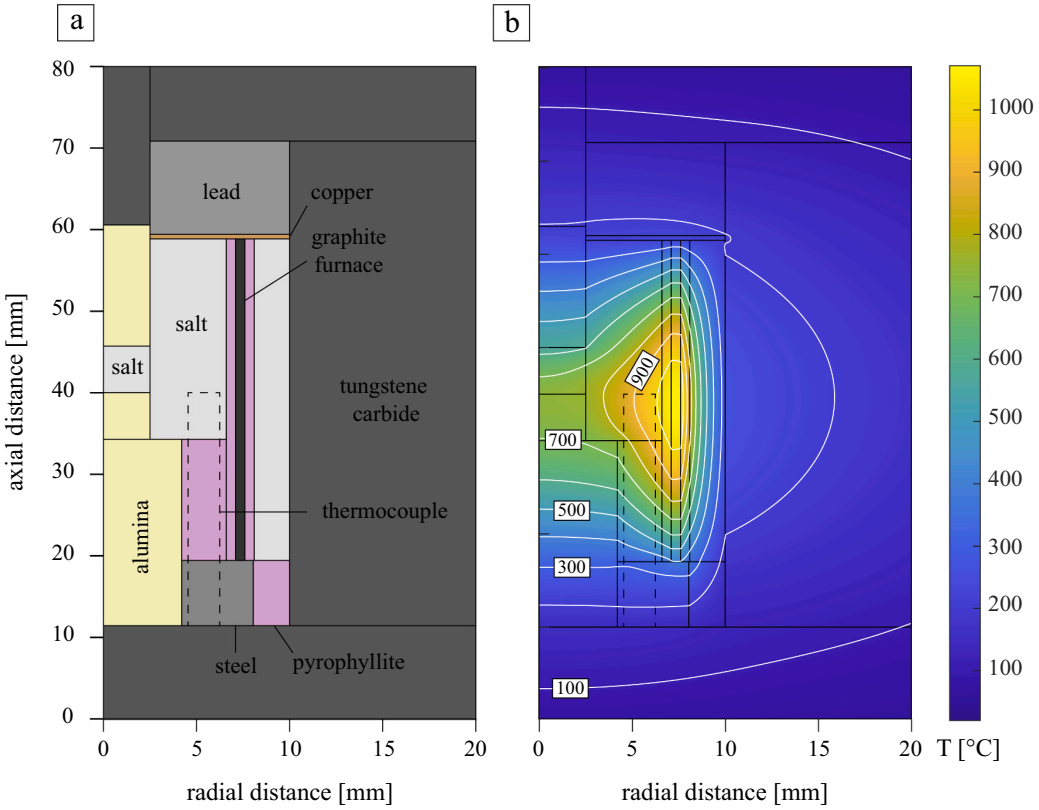


Fig. 8. Schematics of the modeled assembly (left). The simulation considers a half-assembly only. Temperature field predicted by the model inside the assembly for 1.7kWs power output. Note the important gradient and differences in temperature predicted between the graphite furnace, the thermocouples and the sample.

Table 1
Physical properties and materials used for the heat diffusion model of our assembly.

Material	ρ [kg.m^{-3}]	C_p [J.kg^{-1}.K^{-1}]	k [W.m^{-1}.K^{-1}]
Tungsten carbide	15,630	5.12×10^{1} x ln(T) - 1.26×10^{2}	-1.38×10^{-2} x T + 6.17×10^{1}
Steel	8000	-1×10^{-4} x T^2 + 3.07×10^{-1} x T+386.69	2.16×10^{-2} x T+ 1.55×10^{1}
Salt	2400	101 x ln(T) + 278	1.10×10^{-11} x T^4–4.51×10^{-8} x T^3+ 7.02×10^{-5} x T^2–5.11×10^{-2} x T+ 1.66e1
Pyrophyllite	2840	6.43e2*ln(T) - 2.87e3	6.43×10^{2} x ln(T) - 2.87×10^{3}
Graphite	2200	-1.49×10^{-10} x T^4 + 1.16×10^{-6} xT^3 -3.39×10^{-3} x T^2 + 4.58 x T- 3.94×10^{2}	-6.54×10^{-9} x T^3 + 5.43×10^{-5} x T^2- 1.49×10^{-1} x T+ 1.49×10^{2}
Gold	21,400	130.79–8.7×10^{-3} x T + 2.51 x10^{-5} x T^2–1.91×10^{5}/T^2	$(4.79 \times 10^{-4}$ x T+ 0.24)$^{-1}$
Alumina	3950	3.30×10^{2} x ln(T) - 1.07×10^{3}	4.10×10^{-11} x T^4 - 1.90×10^{-7} x T^3 +3.33×10^{-4} x T^2 - 2.69×10^{-1} x T+9.19×10^{1}
Copper	8960	1.07e-1*T+ 3.52e2	-6.77×10^{-2} x T+ 4.23×10^{2}
Lead	11,300	3.22×10^{-2} x T+ 120.71	−1.59e-2*T+ 4e1
Heat production parameters			
Initial temperature	T_{ini} = 20 °C		
Output power	1.7 kW		

assembly predicted by the model is shown on Fig. 8 (right panel). For an output power of 1.7 kW, the model predicts a temperature of approximately 1000 °C in the furnace, 900 °C at the thermocouple location, and 700 °C at the center of the specimen. To confirm the important difference between the temperatures predicted at the thermocouple location and inside the sample, a calibration experiment was performed using a right-angled thermocouple (Fig. 9), with the aim of measuring the temperature at the center of sample's assembly. In this case, a cylinder of non-porous alumina replaced the lower half of the sample, while the upper part of the sample was replaced by salt. The right angle thermocouple was bent such as to measure the temperature at the center of the assembly, at the interface between salt and alumina.

Measurements were carried out for temperatures ranging from 200 to 1000 °C, and confining pressures of 0.5, 1.0, 1.5 and 2 GPa. Results of the calibration experiments revealed that the temperature difference between the temperature measured by both thermocouples is linear, with a ratio of 0.81 between the temperature measured at the center of the assembly, and that measured at the thermocouple location, i.e. a difference less dramatic than the 0.75 predicted by the heat-diffusion model. A recent run, including both the presence of metal thermocouples and temperature dependence of conductivity, density and heat capacity for salt (and pyrophylite using talc as a proxy) showed that the

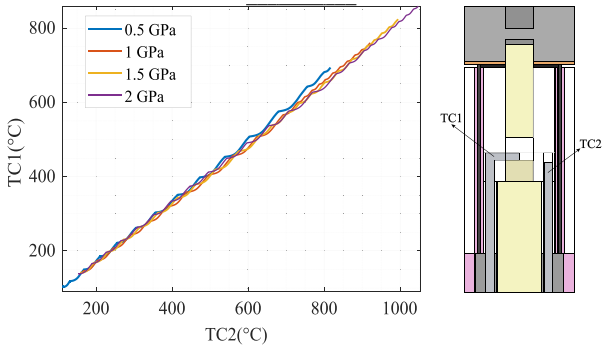


Fig. 9. Left. TC2 vs. Tc1 (right- angled thermocouple) at 0.5, 1, 1.5 and 2 GPa hydrostatic pressure, and within the range 200–1000 °C. Right. Sketch of the modified sample assembly used for temperature calibration. The small oscillations on these curves are the result of the system being used in output power mode. Indeed, after each increase in output power, the temperatures within the sample assembly stabilized only after 5–10 min (maybe because of efficient cooling of the vessel).

difference was smaller (0.88 instead of 0.75) when these are taken into account, but still comparable to the one measured experimentally (0.81). This value is similar to the 0.9 measured experimentally by (Kirby and Kronenberg, 1984), albeit between a right-angle thermocouple placed on the side of the specimen and thermocouple placed in the center of the sample assembly. In the following, all the measured temperatures reported in text and figures have been corrected using the 0.81 linear ratio.

3.2. Hit-point determination

The hit-point represents the beginning of sample deformation, when the lead has completely escaped the gap between the alumina and WC pistons (Fig. 7). It can be determined using both mechanical and active (pulse-transmitted) acoustic data.

The lead flow-strength is significantly lower than that of the sample elastic strength, so the mechanical hit point is defined by an increase of the slope in the axial stress - axial shortening (time) curve. In practice, the hit-point is determined as the intersection of the two linear approximations corresponding to the viscous drag due to lead flow on the one side and the sole elastic loading of the column on the other side (Fig. 10). Resistance of the assembly to lateral escape of lead is possibly responsible for the significant hardening during lead flow. A change in slope in the travel-time shift – (experimental) time is also observed at the hit-point (Fig. 10). Indeed, the P-wave velocity in lead is approximately ≈ 2 km/s, i.e. significantly lower than in the rest of the axial column (≈ 6.3 km/s), the progressive lateral escape of the lead from the loading column induces an increase in the apparent column velocity (see Section 3.4).

These two independent determinations of the hit-point allow for an estimate of the uncertainty on its exact position. Curves on molybdenum and nickel show a ± 50 MPa uncertainty on the hit-point position along the differential stress (σ_1- σ_3) axis, and therefore the same systematic uncertainty for differential stress when counted from the hit point reference. The hit-point in this study is determined from the differential stress curve and in the following, both the differential stress (σ_1- σ_3) and the axial shortening will be evaluated relative to hit-point.

3.3. Apparatus (mechanical) stiffness calibration

As described previously, the load column includes several parts, which deform elastically when stress is applied. Therefore, the displacement measured by LVDTs during our experiments also includes elastic shortening of the load-column, proportional to the applied force, i.e. to the apparatus stiffness *Km* (N/m).

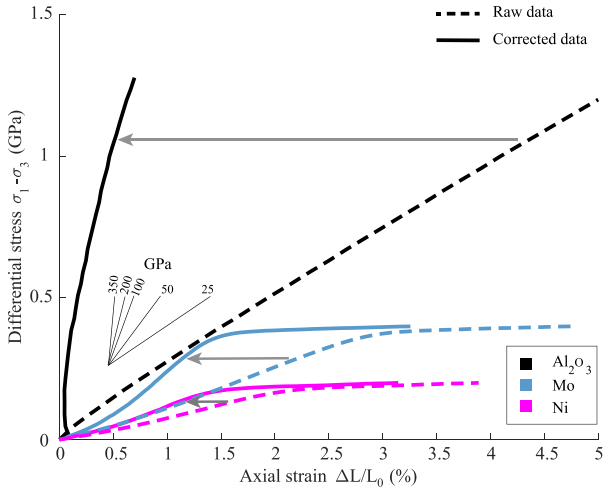


Fig. 11. Stress vs. strain for alumina, molybdenum, nickel and quartz. Dash lines represent non-corrected data and solid lines represent corrected strain in %. Inset represents Young's modulus trajectories.

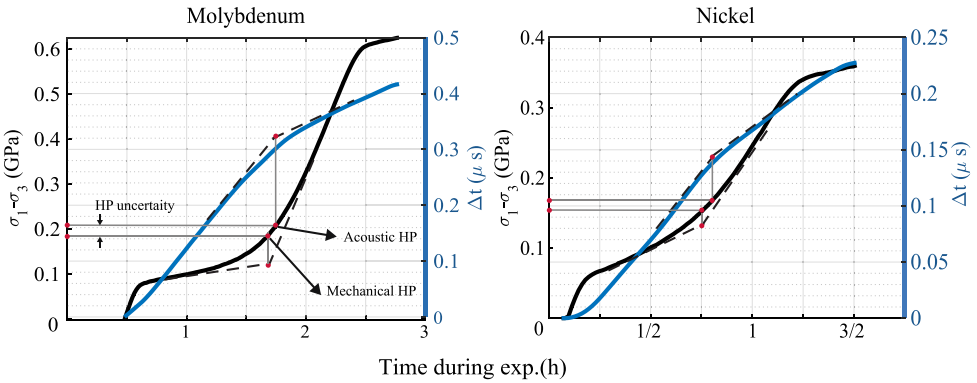


Fig. 10. Hit points for two experiment performed on molybdenum (left) and nickel (right). The hit point is defined as the intercept between lead deformation and elastic loading of the sample. The left axis corresponds to the differential stress vs. time record (black curve) and the right axis corresponds to the acoustic travel time shift vs. time record. Both hit-points differ slightly and in the following the traditional differential stress vs. time (strain) hit-point was used.

In order to measure the stiffness of the load-column, several calibration experiments were performed at different P-T conditions (Fig. 11).

First, a sample of non-porous alumina was used for calibration experiments (at 1.5 GPa & 700 °C) so that the whole column behaves elastically The raw stress-strain curve observed with an alumina sample is indeed linear (Fig. 10) and yields an elastic loading curve slope of 25 GPa corresponding to the overall elastic strength of the various parts composing the column. However, if the Young's modulus of alumina, in these P-T conditions, is set to 350 GPa, as expected for A1 grade Al2O3 ceramic at 500 °C (Shimada et al., 1984) for the first deformation increments (up to 0.5 GPa differential stress and 0.17% strain), then the true shortening of the sample *dl, can be estimated*. The apparatus stiffness compliance K_m and the sample shortening dl are related:

$$dl = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{E_{Al2O3}} = \Delta L_R - \frac{F}{K_m} \tag{2}$$

where *dl* and ΔL_r (mm) are the corrected and raw displacements, $\sigma_1 + \sigma_3$ (Pa) is the differential stress, E_{Al2O3} (Pa) the Young's modulus of alumina and *F* (N) the applied (differential) load. From that calibration experiment, we obtain a value for the stiffness of $K_m = 52$ kN/mm (or apparatus compliance $k_m = \frac{1}{K_m} = 19$ μm/kN). Because this calibration does not take into account the possible deformation of the middle-platen (see Fig. 3, Burdette and Hirth, 2020) during the test, we should consider it as valid for 'isobaric' conditions only, i.e. when the confining pressure remains constant. A set-up using two LVDTS mounted on the bottom and middle platen as in (Rybacki et al., 1998) could help determining the apparatus stiffness linked to a change in confining pressure.

This calibration was validated using molybdenum and nickel samples (similar to that of (Holyoke and Kronenberg, 2010; Kido et al., 2016) at 0.5GPa and 500 °C and a strain rate of $\approx 10^{-5}$/ s. The difference between stiffness corrected stress-strain curves and the non-corrected ones are displayed on Fig. 11. Arrows highlight the impact of stiffness correction on our data, the magnitude of which increases with sample strength. Note that the correction has no impact on the flow stress, but lowers the axial strain needed to reach plastic flow.

3.4. Acoustic stiffness calibration

The most challenging part of acoustic monitoring is calibration. As described above, two high frequency (5-10 MHz) piezoelectric transducers are used for active acoustic monitoring. During deformation, the distance between the top and bottom transducers changes (Fig. 5a) and as a consequence, so does the time of flight t_{pt} between the two (Fig. 5b). The typical evolution of t_{pt} during an experiment is displayed on Fig. 5c, where the x-axis is travel time, the y-axis is time during the experiment and the colour scale gives the amplitude of the acoustic signals (red = positive, blue = negative). One can clearly see the shift in travel time as the sample is shortened. t_{pt} may vary because of three combined contributions: 1) a change in sample length; 2) a change in velocity within the sample itself, and finally 3) a change in column length due to elastic loading (or unloading), a contribution that needs to be accounted for.

To account for the first two contributions, let *t* be the travel-time though a sample of length *L* and velocity *V*. The three quantities are related via: $L = V\,t$. *dt* is therefore the change in travel time (further on referred as time shift), *dL* is the shortening, *dV* is the velocity evolution, all three within the sample only. The time shift is the combination of the respective effects of the sample shortening *dl/L* and of the velocity change *dv/V* within the sample:

$$\frac{dt}{t} = \frac{dl}{L} - \frac{dv}{v} \tag{3}$$

In such a way, in the absence of velocity change ($dv = 0$) within the sample, the P-wave velocity can be obtained from the time shift *dt* and the sample shortening *dl* only, i.e. $V = dl/dt$, once the contribution of the elastic shortening of the column is accounted for.

For practical purposes, we measure the time shift Δt_{raw} by cross-correlation of signals relative to the signal obtained at the hit point, which serves as a reference. The time shift due to elastic deformation of the column must be proportional to the applied load so that the true time shift *dt*, the measured time shift Δt_{raw} and the applied load *F* [kN] are related as follows:

$$dt = \Delta t_{raw} - \frac{F}{K_a} \tag{4}$$

where *Ka* is an 'acoustic stiffness' [kN/μs]. We will note $Vm = Ka/Km$ the apparent wave speed of the loading column [mm/μs ≡ km/s].

In order to measure K_a, several calibration experiments were performed with materials (nickel, molybdenum and lead) for which the room temperature P wave velocity is known (Fig. 12).

Fig. 12 compares the corrected shortening vs. time shift curves with raw data. Minimizing the error on the estimate of P wave velocities in lead, nickel and molybdenum yields an acoustic compliance $k_a = 1/K_a = 0.003$ μs/kN, P-wave velocities at 0.5 GPa and 500 °C were fitted along the dashed portion of the curves to be of 2.2, 5.05 and 5.6 km/s for lead, nickel and molybdenum respectively, to be compared to 2.2, 5.6 and 6.2 km/s at room pressure and temperature.

Note that the value of acoustic compliance k_a also yields an apparent P-wave velocity of the loading column $V_m = k_m/k_a = 6.3$ km/s, equal to that commonly reported for tungsten carbide, a material which constitutes close to 75% of the travel path between the two transducers (see Fig. 11). Finally, these reported values for k_a, k_m and V_m are the ones expected for a column made of 100 mm WC and 40 mm Al_2O_3, with respective Young's moduli of $E_{WC} = 600$ GPa and $E_{Al2O3} = 200$ GPa and velocities of $Vp_{WC} = 6.2$ km/s and $Vp_{Al2O3} = 10.5$ km/s.

3.5. Thermal expansion of the column

Finally, a reference experiment was performed to estimate the isobaric thermal expansion of the loading column. For this experiment, an alumina cylinder was used as a sample at 1 GPa and the temperature was increased from 200 to 900 °C, before hit-point, and while maintaining the hydrostatic pressure constant. The measured thermal expansion of the column during this heating cycle was constant, equal to $\approx 10^{-3}$ mm/K, with a corresponding time-shift of $\alpha_a = 4 \times 10^{-4}$ μs/K, which yields an apparent column velocity of $V_c = 2.5$ km/s upon heating

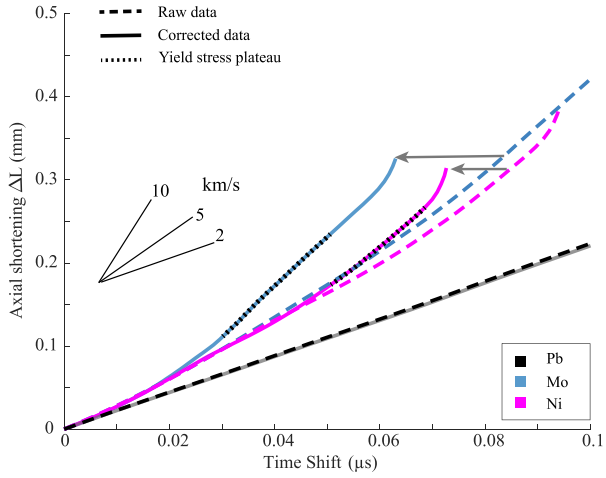


Fig. 12. Axial shortening vs. time shift for molybdenum, nickel and lead. Dashed and solid lines represent non-corrected data and corrected time-shifts, respectively, i.e., Δt_{raw} and dt in 948 Eq. (4), respectively. Inset represents trajectories for different values of the P-wave velocity.

under hydrostatic conditions. This value for apparent velocity highlights that lead flowing inside or outside the loading column accommodates most of the travel-time shift. Consequently, an additional correction to the time-shift is needed due to the expansion of the column upon temperature change during an experiment:

$$dt = \Delta t_{Raw} - \alpha_a \Delta T \quad (5)$$

where α_a is the 'acoustic' thermal expansion of the column (μs/K) and ΔT the temperature change relative to the reference value. The absolute velocity within the sample may then be calculated using:

$$V_p = \frac{L_0(1+\alpha\Delta T)}{t_0 - dt} \quad (6)$$

with L_0 the sample initial height, α the thermal expansion coefficient of the sample material, ΔT the change in temperature and $t_0 = L_0/V_0$, where $V_0$is obtained from a thermodynamics database such as that of (Abers and Hacker, 2016).

3.6. Uncertainty on our measurements

As previously presented, several calibration methods are used in order to obtain precise measurements. From the difference between acoustic and mechanical hit-point, we have an uncertainty of about ±50 GPa on our stress measurements. Using alumina as a primary standard, we obtained a load column stiffness $Km = 52$ kN/mm. This calibration allows us to fit the alumina.

Young's modulus at the beginning of loading which correspond to the elastic stage (Fig. 10). We cannot fit Young's modulus of molybdenum and nickel because determination in these experiments is not purely elastic. However, our corrected data, compare well with those of (Holyoke and Kronenberg, 2010; Kido et al., 2016) (Fig. 13) who compiled experimental data on the deformation of Nickel and Molybdenum, in similar conditions (300 MPa, 600 °C, 2×10^4/s), using either a gas or a *Griggs* apparatus, in the latter case using either solid salt and molten assemblies. The data shows that the resolution in differential stress of our *Griggs* apparatus, using a solid salt assembly, is comparable to that of former generations, of the order of 50 MPa. Note that one important contribution to uncertainties in our measurement of differential stress is the friction between the deformation piston, the mitre ring and the sample's assembly (Pec et al., 2012). The best way to correct for friction within a Griggs apparatus remains under debate (Heilbronner et al., 2020) and hence was not taken into account in this study. However, depending on pressure and temperature conditions, one can expect a discrepancy ranging between 10, and as much as 30%, between the value of differential stress measured by the load cell after hit-point determination and its true value.

Using lead as primary standard for P wave velocity, we tuned acoustic compliance k_a to 0.003 μs/kN to fit the sound velocity for lead. Lead has been chosen to take advantage of the unequivocal linear first order effect of lead extrusion on the time flight data (Fig. 12). Although pressure and temperature derivatives for lead are not known in the solid domain, its relatively limited density variation from 0 to 500 °C (about 1% for alpha = 29. 10^{-6} K^{-1}) allows to use the 2.16 km/s atmospheric condition P-wave velocity as a reference. Using this, P-wave velocities of.

5.05 and 5.6 km/s were estimated for Mo and Ni, used here as secondary standard for error estimates. Using standard velocity values and temperature-related partial derivatives for these two metals (Chen, 2011; Dickinson and Armstrong, 1967) P-wave velocities for these two metals at 500 °C are estimated at 6.12 and 5.53 km/s for Mo and Ni, respectively. Pressure effects are neglected due to their second order effect (Duffy and Ahrens, 1994). The error in Vp is therefore −16% for Mo and − 8% for Ni. Our apparatus generally tends to systematically underestimate velocities but with less than 15% error in absolute value. This can be explained by the effects of interfaces acting as slow domains along the wave path. However, we believe our error in relative elastic wave velocity evolution (ie. dv/v) is much lower than the 10% above mentioned, capable of detecting changes in velocity in the sample of the order of 0.1 km/s.

4. Experimental results

4.1. Evolution of P-wave velocities during the deformation of quartz

In order to test the consistency and stability of the P wave velocity determination system on mineral aggregates, four deformation experiments were done on samples of dry samples of Arkansas Novaculite (grainsize 5–10 μm), in the α-quartz P-T domain at 725 °C, confining pressures of 0.75, 1 and 1.5GPa, and strain rates of 10^{-6}/s, 5×10^{-6}/s and 10^{-5}/s (Fig. 14). Corrected differential stress (σ_1- σ_3) versus axial strain curves show a typical elastic to plastic behavior, with an apparent Young's modulus close to 50 GPa. Our yield stress values are comparable to those reported by Hirth and Tullis (1994), who reported semi-brittle behavior in Heavytree quartzite, a material with much larger grainsize (200 μm), under similar pressure, temperature and strain rate

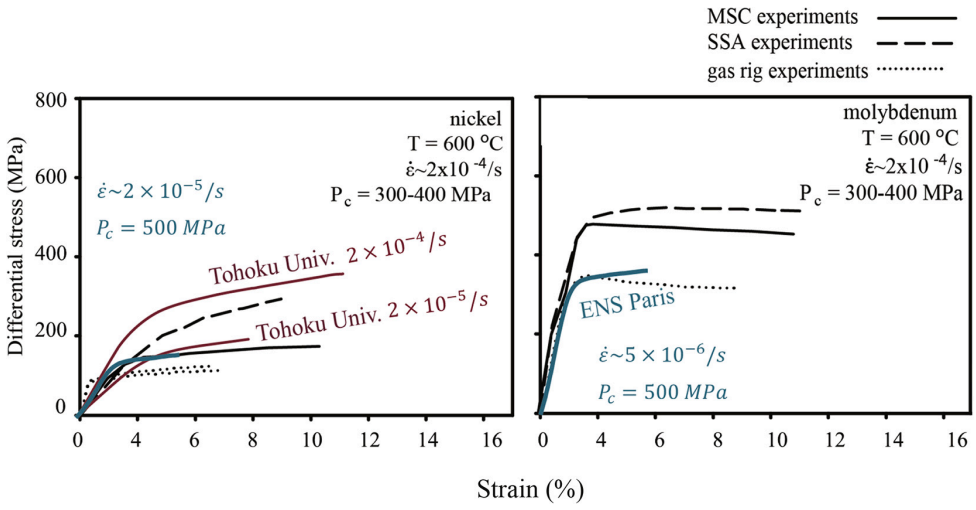


Fig. 13. Corrected stress-strain curves for molybdenum and nickel, compared to available data by Holyoke and Kronenberg (2010) and Kido et al. (2016).

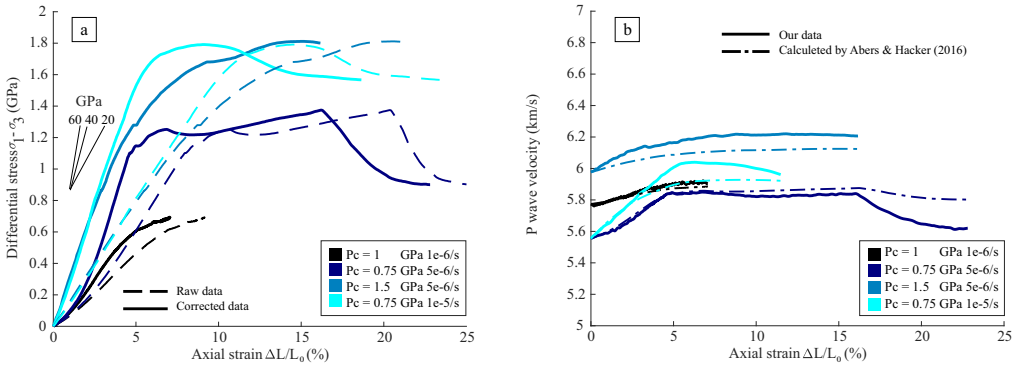


Fig. 14. (a) Differential stress vs. axial strain during the deformation of cored samples of Arkansas Novaculite (5 μm grain size, 99% pure quartz), at T = 725 °C. Pc = 0.75, 1 and 1.5 GPa, and strain rates ranging from 10 to 6/s (at 1GPa), to 5 × 10–6/s (1.5 and 0.75 GPa) and 10–5/s (0.75GPa). Dashed curves are raw data (i.e. before stiffness correction). Inset gives Young's modulus trajectories for E = 20, 40 and 60GPa. (b) P-wave velocity vs. axial strain during the same experiments. Solid lines represent the velocities calculated from our experiments and dashed-linear represent the velocities calculated using Abers and Hacker (2016) algorithm with pressure equal to effective mean stress P = $(\sigma_1 + 2\sigma_3)/3$.

conditions. For instance, the yield stresses of 1.2 to 1.8 GPa we measured at $T = 725$ °C are comparable to the value of 1.75 MPa they reported for $T = 700$ °C, $P = 0.8$ GPa, and 10^{-5}/s. Our results highlight the pressure dependence of yield stress of quartz, which, at a strain arte of 5×10^{-6}/s, increases from 1.2 GPa to 1.8GPa at 0.75 GPa and 1.5GPa confinement respectively. This pressure dependence is compatible with the observations of Hirth and Tullis (1994). They observe a yield stress going from 1.14 to 1.5GPa, with 0.75 GPa and 1.2 GPa confinement pressure respectively and both at 700 °C with the strain rate of 5×10^{-6}/s. Finally, our observations also highlight the important strain rate dependence of quartz strength under these relatively cold conditions, with a yield stress of 0.7 GPa at the slowest strain rate tested (10^{-6}/s), again comparable to observations performed by (Hirth and Tullis, 1992) on Heavytree quartitze ($\sigma_y = 800$ MPa at 1.5GPa, 700 °C and 10^{-6}/s) or Novaculite ($\sigma_y = 600$ MPa at 1.5GPa, 700 °C and 10^{-6}/s but 0.17 wt% water added).

The right panel of Fig. 14 shows the evolution of P-wave velocities during deformation for the four experiments. Velocities were calculated using the formula: $V_p = (L_0 - dL)/(t_0 - dt)$ with L_0 the sample initial height, dL the corrected shortening, dt the corrected time shift calculated by cross-correlation according to Eq. (4) and $t_0 = L_0/V_0$, where V_o is the velocity at P,T conditions, before deformation, obtained using the database of (Abers and Hacker, 2016). The figure compares the evolution of our velocity measurements (solid lines) with the prediction of Abers and Hacker (2016), using effective mean stress values $(\sigma_1 + 2\sigma_3)/3$ measured in the experiments as pressure values in the Abers and Hacker (2016) computing toolbox. Our measurements and the prediction of Abers and Hacker (2016) remain close to one another within 0.1 km/s during the entire range of the experiments. Though measurements are somewhat higher than predictions, particularly at the fastest strain rate. Nevertheless, our measurements tend to systematically overestimate increase in P-wave velocity, which is particularly clear for the experiment performed at fastest strain rate. This discrepancy could be due to an acoustoelastic effect recently described in olivine by Traylor et al. (2019).

4.2. Evolution of P-wave velocities at the α → β quartz phase transition

In order to test the sensitivity of the active acoustic monitoring system to measure sample P-wave velocity, the α → β quartz transition has been chosen for its instantaneous kinetics and its theoretical sharp signature in P wave velocity (Abers and Hacker, 2016). Arkansas Novaculite was used for hydrostatic pressure experiments at 0.5 and 0.8 GPa which gradually increasing the temperature from 200 to 900 °C

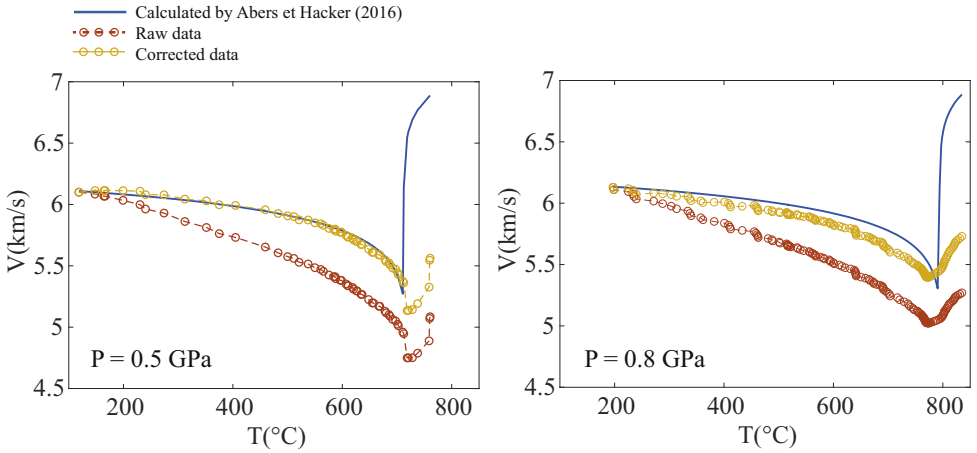


Fig. 15. P wave velocity vs. temperature for two experiments at Pc = 0.5 GPa (left) and 0.8 GPa (right) hydrostatic pressure performed on Arkansas Novaculite. Red and yellow lines are raw and corrected data, respectively. Solid lines are velocity trajectories calculated for pure quartz using Abers and Hacker (2016). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

(Fig. 15), in order to cross the transition. During such experiments, a negative displacement of the deformation ram is observed, due to the thermal expansion of the loading column while maintaining a constant confining pressure. (nb: For an increase of 700 °C in temperature, the thermal expansion of our quartz sample is less than 0.1 mm, which cannot account for the observed displacements). Using Eqs. (5–6), the corrected Temperature - velocity (Fig. 15) curves for two experiments performed at 0.5 and 0.8 GPa hydrostatic pressure are compared to the velocity curves calculated by Abers and Hacker (2016). At both confining pressures, we observe a decrease (i.e., a softening) of the velocity with increasing temperature. The magnitude of this softening phase increases approaching the α → β quartz phase transition and is comparable to that expected from the thermodynamic database of Abers and Hacker (2016). The temperature at which the transition is observed is in remarkable agreement with the predicted temperature. These crucial observations prove the reliability of our measurements and applied corrections. We see an increase of the transition temperature with pressure, from 718 °C at 0.5 GPa, to 769 °C at 0.8 GPa, which yields an experimental determination of Clapeyron slope of the transition of 5.9 MPa/K, or 0.17 K/MPa, to be compared with values ranging between 0.214 and 0.26 reported by various studies (Bagdassarov and Delépine, 2004). This last point suggests that we either might be overestimating the temperature correction, or maybe that the transition is not linear in P-T space as previously suggested by (Mirwald and Massonne, 1980; Shen et al., 1993).

However, only a slight increase in Vp is observed at temperature beyond the transition, in disagreement with the sharp change in velocity predicted by (Abers and Hacker, 2016), and measured experimentally (Kern, 1982; Zappone and Benson, 2013), albeit at lower pressure. The causes of this discrepancy, may be due to experimental artifacts such as a strong thermal gradient in our sample or micro-cracks induced by the structural transition (Glover et al., 1995; Johnson et al., 2021), or possibly inaccurate thermodynamic databases.

5. Perspectives for geological and geophysical interest

Acoustic properties of natural aggregates are controlled to first order by the elastic properties of their constituting mineral phases, their textures and the presence of fluid. Active acoustic monitoring of deformation experiments is a promising tool to (1) explore how in-situ acoustic properties are impacted by strain and metamorphic reactions and (2) establish the seismological signature of these transformations at larger space scales and lower wave frequencies.

Some metamorphic reactions or phase transitions, have a large enough acoustic signature to be directly detected in the geophysical signal. For instance, the α → β quartz transition, is associated with a V_p change of about 1.1 km/s at 900 °C in pure quartz and a 0.3 to 0.5 km/s change in granite with 30% quartz (Mechie et al., 2004). The displacive nature of the phase transitions limits the depth range over which quartz turns from β to α with increasing pressure to a few hundred meters, hence generating a sharp impedance contrast visible both in tomography (Mechie et al., 2004) and receiver functions and attenuation (Sheehan et al., 2014).

Drastic change in Poisson's ratio in the vicinity of the reaction, due to change of sign of stiffness constants, is also expected to have an impact on geophysical signatures (Pimienta et al., 2018).

Such features have been used in geophysics to estimate temperatures at depth, based on (1) an assumption on the local geotherm, to estimate at what temperature the reaction is crossed, and (2) the assumption that the phase reaction is solely controlled by temperature and hydrostatic pressure, to relate pressure to depth. Even though low confinement experiments on the α → β transition (Coe and Paterson, 1969) show that the mean stress (pressure stricto sensu) controls the reaction, the extrapolation of this result to natural pressures must still be confirmed. Comparable experiments on the quartz-coesite transition at higher confining pressures (Ji and Wang, 2011; Richter et al., 2016) for instance, show a more complex interaction between stress state and reaction. Active acoustic monitoring is a promising tool to investigate these questions. While the transient decrease in Young's Modulus in the vicinity of the reaction (Peng and Redfern, 2013; Westbrook, 1958) is expected to be seen in the strength record (hence providing an independent estimate on the reaction occurrence), velocity changes of 5% are well above the sensitivity estimated for our device. Any deviation or offset from theoretical values could reveal reaction-induced self-cataclasis (Glover et al., 1995; McKnight et al., 2008) Dauphiné twinning effects (Menegon et al., 2011) or possibly, the occurrence of incommensurate transient phase (Dolino et al., 1984). Such experiments could also yield direct evidence of the strain localization within quartz aggregates when crossing their α → β transition such as deduced from internal friction estimates from mechanical spectroscopic investigations (Nikitin et al., 2007).

Another first order velocity change that can be investigated using our device is partial melting, the occurrence of which is deduced from Vp/Vs ratio or attenuation studies, such as applied beneath the Himalayas (Kind et al., 1996; Shapiro, 2004) and the Altiplano (Schilling et al., 2006). The interpretation of velocity change in terms of partial melting is not unique as the anomaly could be affected by the presence of micas, and depends on the exact shape of melt inclusions (Hacker et al., 2014). The topology of partial melting has a direct impact on the bulk velocity of the rocks (Takei, 2017). Progressive deformation during partial melting may allow us to explore the complex interaction between deformation, melt production, drainage and fluid collection by their signature on active acoustic monitoring measurements. Pairing the acoustic data with mechanical data will help to solve these complexities. So far, the weakening effect of partial melting has only been correlated to partial melting rates and critical thresholds have been determined solely on the basis of post-mortem analysis. Independent and synchronous estimates of partial melting rates and measure of aggregates strength are required, facilitate by acoustic velocity measurements.

Third, dehydration reactions of phyllosilicates, such as serpentine group minerals, are also expected to produce important elastic wave velocity anomalies at depth and produce regions with anomalous Vp/Vs ratios (Kato et al., 2010; Kodaira, 2004; Peacock et al., 2011) because of the conjunction of high pore fluid pressure and dehydration induced micro-cracking (Pimienta et al., 2018; Wang et al., 2012). Experimental data on (Popp and Kern, 1993), the topic are uncommon at present, and our device should enable many new measurements, including P-wave and S-wave velocities and Vp/Vs ratios.

6. Conclusions

We presented a third generation Griggs type apparatus installed at the Laboratoire de Géologie of ENS Paris. Assembly preparation, and mechanical and acoustic set-up were explained in detail along with pressure and temperature calibrations. Uncertainties in stress measurement is on the order of ±50 MPa, temperatures are known to ±20 °C, and absolute P-wave velocities are measurable to 10%, with relative velocity changes measurable to with a few % (ie. 0.1 km/s). Experiments on dry Arkansas Novaculite have demonstrated the sensitivity of P–wave elastic wave velocities to phase changes and deformation.

Our *Griggs* apparatus with acoustic monitoring opens a wide field of possible investigation to understand the mutual impact of deformation and metamorphic reactions at lower crust and upper mantle conditions, at laboratory timescales. For instance, the α → β quartz transition, investigated here as a test for our system, is also an important geobarometer commonly used in large scale geophysical imaging (Mechie et al., 2004; Sheehan et al., 2014).

Metamorphic reactions with a significant elastic property change or volume change could all be good candidates for an in-situ velocity study. For example, the present method should be able to detect *syn*-deformation partial melting with applications to geophysical signatures of partial melting (Kind et al., 1996; Shapiro, 2004), and mechanical

behavior of partial melts (Rosenberg and Handy, 2005), and more complex eclogitization reactions that give rise to velocity rises in the mantle (Ringwood and Green, 1966; Wittlinger et al., 2009) and strain localization (Austrheim and Griffin, 1985) in subducting slabs.

Additional experimental developments could include the combined measurements of P-wave, S-wave velocities and Vp/Vs ratios, by combining pulse-echo and pulse transmission techniques. Finally, since the pioneering works of (Mogi, 1962), piezo-ceramics have also been commonly used by the experimental rock mechanics community in passive (i.e. listening mode) applications to detect and locate acoustic emission, (i.e. high frequency elastic waves emitted by the dynamic propagation of micro-cracks) in rocks (Lockner et al., 1991; Scholz, 1968). The same technique has been successfully applied to the detection of dislocations and dislocation avalanches in ice (Weiss and Grasso, 1997) or the detection of mineral phase transitions at high-pressure (Meade and Jeanloz, 1989). Acoustic emission system has already been developed within *Griggs*-type apparatus (Green et al., 1992; Okazaki and Hirth, 2016), including recently on a system of the same generation (Ghaffari and Pec, 2020). Gasc et al. (2021) have recently developed this technique within our system in order to further understand the generation of deep focus earthquakes by olivine phase transitions.

Declaration of Competing Interest

None.

Acknowledgments

The development of this new generation *Griggs* apparatus could not have been achieved without the invaluable help and advice of the late Prof. Harry W. Green II. The authors would also like to thank the editor Prof. Ramon Carbonell, Prof. Pamela Burnley and Prof. Andreas Kronenberg for their constructive reviews and comments, which greatly helped improved this manuscript. Prof. Andreas Kronenberg also provided the molybdenum and nickel samples used for the cross-calibration of our apparatus. The European Research Council funded this work through grant #681346 REALISM.

References

Abers, G.A., Hacker, B.R., 2016. A MATLAB toolbox and Excel workbook for calculating the densities, seismic wave speeds, and major element composition of minerals and rocks at pressure and temperature: Matlab and excel tools for rock wave speeds. Geochem. Geophys. Geosyst. 17, 616–624. https://doi.org/10.1002/2015GC006171.

Austrheim, H., Griffin, W.L., 1985. Shear deformation and eclogite formation within granulite-facies anorthosites of the Bergen Arcs, western Norway. Chem. Geol. 50, 267–281. https://doi.org/10.1016/0009-2541(85)90124-X.

Bagdassarov, N.S., Delépine, N., 2004. α–β Inversion in quartz from low frequency electrical impedance spectroscopy. J. Phys. Chem. Solids 65, 1517–1526. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.075.

Birch, F., 1960. The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars: 1. J. Geophys. Res. 65, 1083–1102. https://doi.org/10.1029/JZ065i004p01083.

Birch, F., 1961. The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars: 2. J. Geophys. Res. 66, 2199–2224. https://doi.org/10.1029/JZ066i007p02199.

Bridgman, P.W., 1912. Thermodynamic Properties of Liquid Water to 80° and 12000 Kgm. Proc. Am. Acad. Arts Sci. 48, 309. https://doi.org/10.2307/20022832.

Bridgman, P.W., 1914. The Technique of High pressure Experimenting. Proc. Am. Acad. Arts Sci. 49, 627. https://doi.org/10.2307/20025490.

Burdette, E., Hirth, G., 2020. Enhanced dehydration weakening of antigorite driven by slow shear heating: insights from high-pressure experiments with a modified apparatus stiffness. J. Geophys. Res. Solid Earth 125. https://doi.org/10.1029/2020JB020064.

Chen, X.R., 2011. Thermoelastic properties of nickel from molecular dynamic simulations. J. At. Mol. Sci. 2, 10–19. https://doi.org/10.4208/jams.310810.200910a.

Christensen, N.I., 1979. Compressional wave velocities in rocks at high temperatures and pressures, critical thermal gradients, and crustal low-velocity zones. J. Geophys. Res. Solid Earth 84, 6849–6857. https://doi.org/10.1029/JB084iB12p06849.

Coe, R.S., Paterson, M.S., 1969. The α-β Inversion in quartz: a coherent phase transition under nonhydrostatic stress. J. Geophys. Res. 74, 4921–4948. https://doi.org/10.1029/JB074i020p04921.

Dickinson, J.M., Armstrong, P.E., 1967. Temperature dependence of the elastic constants of molybdenum. J. Appl. Phys. 38, 602–606. https://doi.org/10.1063/1.1709381.

Dolino, G., Bachheimer, J.P., Berge, B., Zeyen, C.M.E., 1984. Incommensurate phase of quartz: I. Elastic neutron scattering. J. Phys. 45, 361–371. https://doi.org/10.1051/jphys:01984004502036100.

Duffy, T.S., Ahrens, T.J., 1994. Dynamic response of molybdenum shock compressed at 1400 °C. J. Appl. Phys. 76, 835–842. https://doi.org/10.1063/1.357758.

Gasc, J., Daigre, C., Moarefvand, A., Deldicque, D., Fauconnier, J., Gardonio, B., Madonna, C., Burnley, P., Schubnel, A., 2021. Deep focus earthquakes: from high temperature experiments to cold slabs. Geol. Submitted for publication.

Getting, I.A., Christie, J.M., 1994. David tressel griggs. Natl. Acad. Press Biogr. Mem. 64.

Ghaffari, H.O., Pec, M., 2020. An ultrasound probe array for a high-pressure, high-temperature solid medium deformation apparatus. Rev. Sci. Instrum. 91, 085117 https://doi.org/10.1063/5.0004035.

Glover, P.W.J., Baud, P., Darot, M., Meredith, P.G., Boon, S.A., LeRavalec, M., Zoussi, S., Reuschlé, T., 1995. α/β phase transition in quartz monitored using acoustic emissions. Geophys. J. Int. 120, 775–782. https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1995.tb01852.x.

Green, H.W., Borch, R.S., 1989. A new molten salt cell for precision stress measurement at high pressure. Eur. J. Mineral. 1, 213–220. https://doi.org/10.1127/ejm/1/2/0213.

Green, H.W., Scholz, C.H., Tingle, T.N., Young, T.E., Koczynski, T.A., 1992. Acoustic emissions produced by anticrack faulting during the olivine→spinel transformation. Geophys. Res. Lett. 19, 789–792. https://doi.org/10.1029/92GL00751.

Gwanmesia, G.D., Rigden, S., Jackson, I., Liebermann, R.C., 1990. Pressure Dependence of Elastic Wave Velocity for beta-Mg2SiO4 and the Composition of the Earth's Mantle. Science 250, 794–797. https://doi.org/10.1126/science.250.4982.794.

Hacker, B.R., Ritzwoller, M.H., Xie, J., 2014. Partially melted, mica-bearing crust in Central Tibet. Tectonics 33, 1408–1424. https://doi.org/10.1002/2014TC003545.

Heilbronner, R., Stunitz, H., Précigout, J., Raimbourg, H., 2020. The solid medium deformation apparatus - reloaded (other). Oral. https://doi.org/10.5194/egusphere-egu2020-9859.

Hirth, G., Tullis, J., 1992. Dislocation creep regimes in quartz aggregates. J. Struct. Geol. 14, 145–159. https://doi.org/10.1016/0191-8141(92)90053-Y.

Hirth, G., Tullis, J., 1994. The brittle-plastic transition in experimentally deformed quartz aggregates. J. Geophys. Res. Solid Earth 99, 11731–11747. https://doi.org/10.1029/93JB02873.

Holyoke, C.W., Kronenberg, A.K., 2010. Accurate differential stress measurement using the molten salt cell and solid salt assemblies in the Griggs apparatus with applications to strength, piezometers and rheology. Tectonophysics 494, 17–31. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2010.08.001.

Incel, S., Hilairet, N., Labrousse, L., John, T., Deldicque, D., Ferrand, T., Wang, Y., Renner, J., Morales, L., Schubnel, A., 2017. Laboratory earthquakes triggered during eclogitization of lawsonite-bearing blueschist. Earth Planet. Sci. Lett. 459, 320–331. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.11.047.

Jacobsen, S.D., Spetzler, H.A., Reichmann, H.-J., Smyth, J.R., Mackwell, S.J., Angel, R.J., Bassett, W.A., 2002. Gigahertz ultrasonic interferometry at high *P* and *T*: new tools for obtaining a thermodynamic equation of state. J. Phys. Condens. Matter 14, 11525–11530. https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/44/510.

Ji, S., Wang, Q., 2011. Interfacial friction-induced pressure and implications for the formation and preservation of intergranular coesite in metamorphic rocks. J. Struct. Geol. 33, 107–113. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2010.11.013.

Johnson, S.E., Song, W.J., Cook, A.C., Vel, S.S., Gerbi, C.C., 2021. The quartz α↔β phase transition: does it drive damage and reaction in continental crust? Earth Planet. Sci. Lett. 553, 116622. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116622.

Karato, S., Wenk, H.-R., Mineralogical Society of America, Geochemical Society (Eds.), 2002. Plastic Deformation of Minerals and Rocks, Reviews in Mineralogy & Geochemistry. Mineralogical Society of America, Washington, DC.

Kato, A., Iidaka, T., Ikuta, R., Yoshida, Y., Katsumata, K., Iwasaki, T., Sakai, S., Thurber, C., Tsumura, N., Yamaoka, K., Watanabe, T., Kunitomo, T., Yamazaki, F., Okubo, M., Suzuki, S., Hirata, N., 2010. Variations of fluid pressure within the subducting oceanic crust and slow earthquakes: fluid pressure variations and slow slips. Geophys. Res. Lett. 37 https://doi.org/10.1029/2010GL043723.

Kern, H., 1982. Elastic-wave velocity in crustal and mantle rocks at high pressure and temperature: the role of the high-low quartz transition and of dehydration reactions. Phys. Earth Planet. Inter. 29, 12–23. https://doi.org/10.1016/0031-9201(82)90133-9.

Kern, H., Richter, A., 1981. Temperature derivatives of compressional and shear wave velocities in crustal and mantle rocks at 6 Kbar confining pressure. J. Geophys. 49, 47–56.

Kido, M., Muto, J., Nagahama, H., 2016. Method for correction of differential stress calculations from experiments using the solid salt assembly in a Griggs-type deformation apparatus. Tectonophysics 672–673, 170–176. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2016.02.011.

Kind, R., Ni, J., Zhao, W., Wu, J., Yuan, X., Zhao, L., Sandvol, E., Reese, C., Nabelek, J., Hearn, T., 1996. Evidence from earthquake data for a partially molten crustal layer in Southern Tibet. Science 274, 1692–1694. https://doi.org/10.1126/science.274.5293.1692.

Kirby, S.H., Kronenberg, A.K., 1984. Deformation of clinopyroxenite: evidence for a transition in flow mechanisms and semibrittle behavior. J. Geophys. Res. Solid Earth 89, 3177–3192. https://doi.org/10.1029/JB089iB05p03177.

Kodaira, S., 2004. High Pore Fluid pressure May Cause Silent Slip in the Nankai Trough. Science 304, 1295–1298. https://doi.org/10.1126/science.1096535.

Li, B., Liebermann, R.C., 2007. Indoor seismology by probing the Earth's interior by using sound velocity measurements at high pressures and temperatures. Proc. Natl. Acad. Sci. 104, 9145–9150. https://doi.org/10.1073/pnas.0608609104.

Li, B., Jackson, I., Gasparik, T., Liebermann, R.C., 1996. Elastic wave velocity measurement in multi-anvil apparatus to 10 GPa using ultrasonic interferometry. Phys. Earth Planet. Inter. 98, 79–91. https://doi.org/10.1016/S0031-9201(96)03173-1.

Lockner, D.A., Byerlee, J.D., Kuksenko, V., Ponomarev, A., Sidorin, A., 1991. Quasi-static fault growth and shear fracture energy in granite. Nature 350, 39–42. https://doi.org/10.1038/350039a0.

McKnight, R.E.A., Moxon, T., Buckley, A., Taylor, P.A., Darling, T.W., Carpenter, M.A., 2008. Grain size dependence of elastic anomalies accompanying the α–β phase transition in polycrystalline quartz. J. Phys. Condens. Matter 20, 075229. https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/7/075229.

Meade, C., Jeanloz, R., 1989. Acoustic emissions and shear instabilities during phase transformations in Si and Ge at ultrahigh pressures. Nature 339, 616–618. https://doi.org/10.1038/339616a0.

Mechie, J., Sobolev, S.V., Ratschbacher, L., Babeyko, A.Y., Bock, G., Jones, A.G., Nelson, K.D., Solon, K.D., Brown, L.D., Zhao, W., 2004. Precise temperature estimation in the Tibetan crust from seismic detection of the α-β quartz transition. Geology 32, 601. https://doi.org/10.1130/G20367.1.

Menegon, L., Nasipuri, P., Stünitz, H., Behrens, H., Ravna, E., 2011. Dry and strong quartz during deformation of the lower crust in the presence of melt. J. Geophys. Res. 116 https://doi.org/10.1029/2011JB008371.

Mirwald, P.W., Massonne, H.-J., 1980. The low-high quartz and quartz-coesite transition to 40 kbar between 600° and 1600°C and some reconnaissance data on the effect of $NaAlO_2$ component on the low quartz-coesite transition. J. Geophys. Res. 85, 6983. https://doi.org/10.1029/JB085iB12p06983.

Mirwald, P.W., Getting, I.C., Kennedy, G.C., 1975. Low-friction cell for piston-cylinder high-pressure apparatus. J. Geophys. Res. 80, 1519–1525. https://doi.org/10.1029/JB080i011p01519.

Mogi, K., 1962. Study of elastic shocks caused by the fracture of heterogeneous materials and its relations to earthquake phenomena. Bull. Earthq. Res. Inst. 東京大学地震研究所 40, 125–173.

Nikitin, A.N., Markova, G.V., Balagurov, A.M., Vasin, R.N., Alekseeva, O.V., 2007. Investigation of the structure and properties of quartz in the α-β transition range by neutron diffraction and mechanical spectroscopy. Crystallogr. Rep. 52, 428–435. https://doi.org/10.1134/S1063774507030145.

Okazaki, K., Hirth, G., 2016. Dehydration of lawsonite could directly trigger earthquakes in subducting oceanic crust. Nature 530, 81–84. https://doi.org/10.1038/nature16501.

Paterson, M.S., 1970. A high-pressure, high-temperature apparatus for rock deformation. Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr. 7, 517–526. https://doi.org/10.1016/0148-9062(70)90004-5.

Paterson, M.S., Wong, T., 2005. Experimental Rock Deformation - The Brittle Field. Springer Science & Business Media.

Peacock, S.M., Christensen, N.I., Bostock, M.G., Audet, P., 2011. High pore pressures and porosity at 35 km depth in the Cascadia subduction zone. Geology 39, 471–474. https://doi.org/10.1130/G31649.1.

Pec, Matej, Stünitz, Holger, Heilbronner, Renée, Druryc, Martyn, de Capitania, Christian, 2012. Origin of pseudotachylites in slow creep experiments. Earth and Planetary Science Letters 355–356, 299–310. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.09.004.

Peng, Z., Redfern, S.A.T., 2013. Mechanical properties of quartz at The α-β phase transition: Implications for tectonic and seismic anomalies: Quartz at the α-β phase transition. Geochem. Geophys. Geosyst. 14, 18–28. https://doi.org/10.1029/2012GC004482.

Pimienta, L., Schubnel, A., Violay, M., Fortin, J., Guéguen, Y., Lyon-Caen, H., 2018. Anomalous V_p/V_s ratios at seismic frequencies might evidence highly damaged rocks in subduction zones. Geophys. Res. Lett. 45, 12,210–12,217. https://doi.org/10.1029/2018GL080132.

Popp, T., Kern, H., 1993. Thermal dehydration reactions characterised by combined measurements of electrical conductivity and elastic wave velocities. Earth Planet. Sci. Lett. 120, 43–57. https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90022-2.

Précigout, J., Stünitz, H., Pinquier, Y., Champallier, R., Schubnel, A., 2018. High-pressure, high-temperature deformation experiment using the new generation Griggs-type apparatus. J. Vis. Exp. https://doi.org/10.3791/56841.

Richter, B., Stünitz, H., Heilbronner, R., 2016. Stresses and pressures at the quartz-to-coesite phase transformation in shear deformation experiments. J. Geophys. Res. Solid Earth 121, 8015–8033. https://doi.org/10.1002/2016JB013084.

Ringwood, A.E., Green, D.H., 1966. An experimental investigation of the Gabbro-Eclogite transformation and some geophysical implications. Tectonophysics 3, 383–427. https://doi.org/10.1016/0040-1951(66)90009-6.

Rosenberg, C.L., Handy, M.R., 2005. Experimental deformation of partially melted granite revisited: implications for the continental crust. J. Metamorph. Geol. 23, 19–28. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2005.00555.x.

Rybacki, E., Renner, J., Konrad, K., Harbott, W., Rummel, F., Stöckhert, B., 1998. A Servohydraulically-controlled deformation apparatus for rock deformation under conditions of ultra-high pressure metamorphism. Pure Appl. Geophys. 152, 579–606. https://doi.org/10.1007/s000240050168.

Schilling, F.R., Trumbull, R.B., Brasse, H., Haberland, C., Asch, G., Bruhn, D., Mai, K., Haak, V., Giese, P., Muñoz, M., Ramelow, J., Rietbrock, A., Ricaldi, E., Vietor, T., 2006. Partial melting in the central andean crust: a review of geophysical, petrophysical, and petrologic evidence. In: Oncken, O., Chong, G., Franz, G., Giese, P., Götze, H.-J., Ramos, V.A., Strecker, M.R., Wigger, P. (Eds.), The Andes. Springer, Berlin Heidelberg, pp. 459–474. https://doi.org/10.1007/978-3-540-48684-8_22.

Scholz, C.H., 1968. Microfracturing and the inelastic deformation of rock in compression. J. Geophys. Res. 73, 1417–1432. https://doi.org/10.1029/JB073i004p01417.

Shapiro, N.M., 2004. Thinning and flow of tibetan crust constrained by seismic anisotropy. Science 305, 233–236. https://doi.org/10.1126/science.1098276.

Sheehan, A.F., de la Torre, T.L., Monsalve, G., Abers, G.A., Hacker, B.R., 2014. Physical state of Himalayan crust and uppermost mantle: Constraints from seismic attenuation and velocity tomography: Himalayan seismic attenuation. J. Geophys. Res. Solid Earth 119, 567–580. https://doi.org/10.1002/2013JB010601.

Shen, A.H., Bassett, W.A., Chou, I.M., 1993. The α-β quartz transition at high temperatures and pressures in a diamond-anvil cell by laser interferometry. Am. Mineral. 78, 694–698.

Shimada, M., Matsushita, K., Kuratani, S., Okamoto, T., Koizumi, M., Tsukuma, K., Tsukidate, T., 1984. Temperature dependence of young's modulus and internal friction in alumina, silicon nitride, and partially stabilized zirconia ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 67, C–23-C-24. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb09612.x.

Takei, Y., 2017. Effects of Partial Melting on Seismic Velocity and Attenuation: a New Insight from experiments. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 45, 447–470. https://doi.org/10.1146/annurev-earth-063016-015820.

Traylor, T., Burnley, P., Whitaker, M.L., 2019. Steady state deformation and ultrasonics: a study on the elasticity of polycrystalline Olivine. In: Abstr. MR31B-0081 Fall Meet. AGU San Franc.

Tullis, J.A., 1979. High temperature deformation of rocks and minerals. Rev. Geophys. 17, 1137. https://doi.org/10.1029/RG017i006p01137.

Tullis, T.E., Tullis, J., 1986. Experimental rock deformation techniques. Miner. Rock Deform. Lab. Stud. Am. Geophys. Union Wash. DC 36, 297–324.

Vásárhelyi, B., 2010. Tribute to the first triaxial test performed in 1910. Acta Geod. Geophys. Hung. 45, 227–230. https://doi.org/10.1556/AGeod.45.2010.2.7.

Wang, X.-Q., Schubnel, A., Fortin, J., David, E.C., Guéguen, Y., Ge, H.-K., 2012. High Vp/Vs ratio: saturated cracks or anisotropy effects?: high vp/vs ratio-crack anisotropy? Geophys. Res. Lett. 39 https://doi.org/10.1029/2012GL051742.

Wang, Y., Durham, W.B., Getting, I.C., Weidner, D.J., 2003. The deformation-DIA: a new apparatus for high temperature triaxial deformation to pressures up to 15 GPa. Rev. Sci. Instrum. 74, 3002–3011. https://doi.org/10.1063/1.1570948.

Weiss, J., Grasso, J.-R., 1997. Acoustic Emission in Single Crystals of Ice. J. Phys. Chem. B 101, 6113–6117. https://doi.org/10.1021/jp963157f.

Westbrook, J.H., 1958. Temperature Dependence of Strength and Brittleness of some Quartz Structures. J. Am. Ceram. Soc. 41, 433–440. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb12891.x.

Wittlinger, G., Farra, V., Hetényi, G., Vergne, J., Nábělek, J., 2009. Seismic velocities in Southern Tibet lower crust: a receiver function approach for eclogite detection. Geophys. J. Int. 177, 1037–1049. https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2008.04084.x.

Zappone, A.S., Benson, P.M., 2013. Effect of phase transitions on seismic properties of metapelites: a new high-temperature laboratory calibration. Geology 41, 463–466. https://doi.org/10.1130/G33713.1.

Annexe 3

Earth and Planetary Science Letters 584 (2022) 117520

Contents lists available at ScienceDirect

Earth and Planetary Science Letters

www.elsevier.com/locate/epsl

Reaction-induced volume change triggers brittle failure at eclogite facies conditions

P. Yamato [a,b,*], T. Duretz [c,a], M. Baïsset [d], C. Luisier [c,a]

[a] Univ Rennes, CNRS, Géosciences Rennes - UMR 6118, F-35000 Rennes, France
[b] Institut Universitaire de France, Paris, France
[c] Institüt für Geowissenschaften, Goethe Universität, 60438 Frankfurt am Main, Germany
[d] Institut des Sciences de la Terre de Paris, Université Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 14 November 2021
Received in revised form 10 March 2022
Accepted 22 March 2022
Available online 7 April 2022
Editor: A. Webb

Dataset link: https://github.com/tduretz/MDOODZ6.0

Keywords:
volume change
high-pressure metamorphism
frictional plasticity
numerical modelling

ABSTRACT

Metamorphic reactions can lead to important changes in rock strength and density. Eclogitization constitutes one of the most emblematic transformations in continental subduction zones, where conversion of lower crustal rocks into eclogite facies rocks correlates with the occurrence of seismogenic events. The relationship between eclogitization and seismicity has been highlighted in several studies, but the processes that trigger brittle failure remain highly debated. Indeed, whether the change in density (from ~2850 kg.m^{-3} to ~3300 kg.m^{-3}) or the change in rheology can lead to embrittlement is still enigmatic. Here we show that eclogitization-induced volume change occurring out of equilibrium can, by itself, generate sufficient shear stress to fail the rocks at high-pressure conditions. Intermediate-depth earthquakes in continental subduction zones could therefore be explained by volume changes, even without considering rheological modifications induced by mineral reactions. Our results also indicate that interplay between negative volume change and frictional plastic yielding can enhance the propagation of the eclogitization process by a runaway mechanism as long as the reaction is not limited by the lack of reactants.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

When buried at depth in convergent zones, rocks are subjected to pressure (P) and temperature (T) changes. Depending on their chemical composition and fluid content, the mineral assemblages and proportions evolve toward more thermodynamically stable assemblages at increasing P-T conditions (Spear, 1993). Eclogitization of the oceanic and continental crust involves a large increase in solid density and fluid release, which have significant impacts on tectonic deformation and long-term lithosphere dynamics (e.g., Kirby et al., 1996; Hacker et al., 2003; Jung et al., 2004; Hetényi et al., 2007, 2021; Malvoisin et al., 2020). In addition, there is growing evidence supporting a genetic link between eclogitization reactions and short-term geological processes, such as the generation of seismic events at intermediate depth (Fig. 1a, b, Hacker et al., 2003; Jung et al., 2004; Austrheim and Boundy, 1994; Hetényi et al., 2007; Nakajima et al., 2013; Shi et al., 2018; Incel et al., 2019).

However, it is still unclear and there is no consensus yet on the mechanism responsible for this behaviour. Indeed, even the strongest mineral phases are expected to deform in a ductile rather than brittle manner above 700°C and 1 GPa of confining pressure, and for a strain rate of 10^{-14} s^{-1} (e.g. dry plagioclase flow laws, Rybacki and Dresen, 2000, 2004). We thus face a chicken-and-egg problem: it is hard to decipher whether brittle deformation is induced by metamorphic reactions or if the reaction itself triggers embrittlement at high pressure. Several studies have addressed this issue by proposing either of these scenarios. On one hand, reaction-induced embrittlement has been proposed to be caused by (i) the change in strength of the newly formed reaction products (grain-size reduction, nucleation and/or growth of weaker phases, Stünitz and Tullis, 2001; John et al., 2009; Thielmann et al., 2015; Incel et al., 2017), (ii) dehydration of the transforming rocks leading to hydrofracturing through a pore fluid pressure increase (Hacker et al., 2003; Jung et al., 2004, Hetényi et al., 2007, 2021; Alvizuri and Hetényi, 2019), and (iii) volume change (McGarr, 1976; Pennington, 1984; Kirby et al., 1996; Malvoisin et al., 2017, 2020). On the other hand, it has been proposed that brittle fracturing could be triggered by transient high stress conditions over very short timescales, leading to external fluid infiltration and subsequent transformation of the granulite into eclogite (e.g.,

* Corresponding author at: Univ Rennes, CNRS, Géosciences Rennes - UMR 6118, F-35000 Rennes, France.
E-mail address: philippe.yamato@gmail.com (P. Yamato).

https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117520
0012-821X/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

Jamtveit et al., 2018). In the latter case, brittle failure at intermediate depths is induced in response to remote seismic events occurring in the seismogenic zone at shallower levels (Jamtveit et al., 2018), while in the other aforementioned scenarios, brittle failure occurs in situ as a consequence of a reaction-induced stress perturbation. Whatever the mechanism responsible for embrittlement, it is also plausible that the deformation of the lower continental crust results from a cyclic interplay between fracturing–induced reaction and reaction-induced fracturing involving successive stages of fluid pumping and release. Another mechanism that has been proposed to explain embrittlement is volume change. Although embrittlement triggered by diminishing solid density reactions (e.g., serpentinization, melting) has already been suggested (e.g., Kelemen and Hirth, 2012; Vrijmoed et al., 2009; Schmalholz et al., 2020; Malvoisin et al., 2021) and studied using numerical models (Malvoisin et al., 2017; Ulven et al., 2014), densification has received less attention. Moreover, due to complex numerical issues, only recently could frictional plasticity be robustly included into models that account for non-linear visco-elasto-plastic deformation of heterogeneous and compressible materials (e.g., Duretz et al., 2021).

Lower crustal rocks consist of amphibolite to granulite facies rocks, whose densification is mainly controlled by the transformation of plagioclase into omphacite (Fig. 1c-e). It is associated with an important density change of $\sim$ 400-500 kg.m^{-3} (Fig. 1f) and with a transient variations of material strength (Bras et al., 2021). Another major characteristic of densification reactions in fluid under-saturated lower crustal rocks, such as amphibolites and granulites, is that they usually take place far from the predicted thermodynamic equilibrium (e.g., Austrheim, 1987; Wayte et al., 1989; Wain et al., 2001; Jackson et al., 2004; Hetényi et al., 2007, 2021). Metastability of such rocks in subduction zones has been discussed in several studies (Lund et al., 2004; Young and Kylander-Clark, 2015; Palin et al., 2017) and fast rock transformation, after a delay corresponding to a reaction overstep of several kbars, has been proposed as a cause of intermediate-depth earthquakes (Dennis and Walker, 1965; Jamtveit et al., 2016; Incel et al., 2019; Hetényi et al., 2007, 2021).

Here, we investigate the mechanical response to densification of the lower crust using thermo-mechanical numerical modelling. The aim of this study is therefore to quantify the amount of shear stress that can be generated by the solid volume change induced by eclogitization, by taking into account reaction pressure overstepping (Fig. 2 a, b). We consider the eclogitization as a densification reaction and voluntary ignore the potential strength variations induced by this transformation (i.e. reaction softening/hardening). Our study can then be considered as an end-member case, in which adding a softening mechanism would further amplify strain localisation that is already generated by densification. We show that, in deforming rocks, the stress generated during densification can indeed overcome the yield stress, hence generating frictional plastic yielding in rocks that would otherwise be in the ductile realm.

2. Methods

2.1. Modelling strategy and validation

We designed numerical models to simulate the progress of eclogitization of a radial inclusion enclosed in a granulitic material (Fig. 2c, d) placed at metastable conditions (i.e., at a background pressure (P_{BG}) larger than the pressure of the reaction (P_r) predicted by equilibrium thermodynamics) for a fixed temperature (Fig. 2a, b). The initial degree of overstepping is set by initially placing the whole model at a background pressure of 500 MPa (for the reference model) above the pressure of reaction (i.e., $P_{\mathrm{BG}} = 2.0$ GPa and $P_r = 1.5$ GPa).

First, a one-dimensional (1D) model (Fig. 2c) involving linear viscous rheology was used to extract the maximum shear stress obtained during the densification of a segment of the model (r_{inc}) placed in metastable conditions (i.e., $P_{\mathrm{BG}} > P_r$), assuming no background strain rate (see section 2.3). A constant linear viscous rheology ($\eta = 10^{22}$ Pa.s) is used throughout the model. Parameters are given in Table 1. This model allowed us to perform an intensive parametric study on the following parameters: degrees of overstepping (ΔP_{m}), density variation ($\Delta\rho$), shapes of density evolution (d_{Pr}), reaction kinetics (τ_k), shear modulus (G), bulk modulus (K), and linear viscosities (η). Results of this parametric study are presented in Supplementary Figure 1.

Two-dimensional (2D) models (Fig. 2d), built upon the 1D models, were used to incorporate the effect of background strain rate and to account for visco-elasto-viscoplastic (V-E-VP) rheologies (see section 2.4), allowing to better quantify the amount of brittle failure and its spatial evolution.

Both 1D and 2D models were tested against an analytical solution based on the approach of Lee and Tromp (1995; see section 2.2. and Supplementary Figure 2). Matlab scripts to solve the analytical solution and to reproduce the 1D model are provided in the Supplementary Materials. The results of the 1D and 2D models are identical and both converge with increasing grid resolution (see Supplementary Figure 3).

2.2. Analytical solution

The analytical solution was developed following the method presented in Lee and Tromp (1995). To allow for a direct comparison with the 2D models, the original solution was modified to account for cylindrical coordinates. Displacement, pressure and stress fields are caused by the instantaneous density change (from ρ_{i} to ρ_{f}) of a cylindrical inclusion of radius r_{inc} embedded in an elastic matrix. The associated volume change generates a self-induced stress, which is proportional to the density change through a constant C that can be expressed as:

$$C = -\frac{1}{2}\ln\frac{\rho_f}{\rho_i} \tag{1}$$

The radial displacement vector (u_r), in cylindrical coordinates, can then be computed analytically for a variable radial distance r using the following equation:

$$u_r = Ar - B\frac{1}{2r} \tag{2}$$

where A and B, that depend on C, are constants. The latter may be determined from the application of boundary and transmission conditions associated with material interfaces (i.e. inclusion for $r \leq r_{inc}$ and matrix for $r > r_{inc}$, see script SphereInHole_cylindrical.ipynb for more details). The inclusion and the matrix are both considered elastic with similar material properties (i.e. bulk modulus $K = 40$ GPa and shear modulus $G = 30$ GPa). However, the proposed analytical solution could also be used for different elastic properties between the reacting inclusion and the matrix. The Matlab script corresponding to this analytical solution is provided in supplementary file (AnalyticalSolution.m). It allows to test the validity of both the 1D and the 2D model used in our study (see Supplementary Figure 2).

2.3. Description of the 1D model

The 1D model used in this study solves the continuity and momentum equations in the $[r, p]$ polar coordinates. In this coordinate system, we consider the volume change affecting a radial

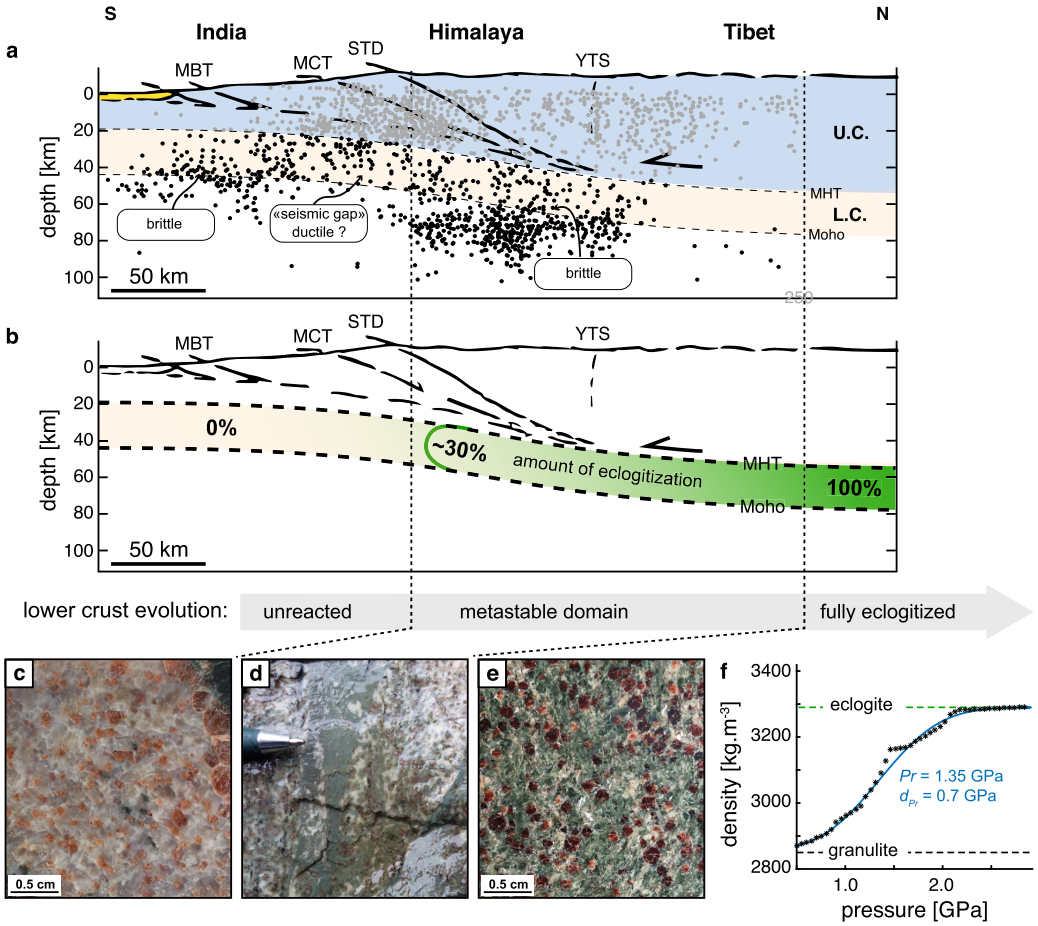


Fig. 1. (a) Cross-section in southern Tibet with seismicity datasets from Monsalve et al., 2006, 2009 and Schulte-Pelkum et al., 2019. Seismic events in the upper crust are plotted in grey. Deeper events are in black. Abbreviations: U.C. = upper crust, L.C. = lower crust, MBT = Main boundary thrust, MCT = Main Central Thrust, STD = Southern Tibet Detachment, YTS = Yarlung Tsangpo Suture, MHT = Main Himalayan thrust. (b) Estimated amount of eclogitization of the lower crust for the same cross-section (after Hetényi et al., 2007, 2021 and Schulte-Pelkum et al., 2005). c, d, e: Field photographs from Holsnøy displaying progressive eclogitisation of lower continental granulite. (c) Untransformed granulite mainly constituted by garnet, plagioclase and pyroxene (red, white and black minerals, respectively). (d) High-pressure pseudotachylyte formed during eclogitization (Austrheim and Boundy, 1994; Bjørnerud and Magloughlin, 2004). (e) Granulite fully transformed into eclogite with garnet (red), omphacite (green) and zoisite-kyanite-quartz (yellowish assemblage). (f) Possible evolution of rock's density with pressure during the granulite to eclogite metamorphic transformation. Black stars correspond to density data extracted from Perple_X_6.9.1 (Connolly, 1990, 2009) at $T = 680°C$ (see details in section 2.5.). Blue curve corresponds to a possible fit of the density evolution using a cumulative distribution function with a mean pressure (P_r) of 1.35 GPa and a standard deviation (d_{Pr}) of 0.7 GPa as defined in Fig. 2b and considering reference densities of 2850 kg.m^{-3} and 3290 kg.m^{-3} for granulite and eclogite, respectively. (For interpretation of the colours in the figure(s), the reader is referred to the web version of this article.)

inclusion (with a radius r_{inc}) embedded in a radial domain (Fig. 2c). In the absence of body forces and inertia, the continuity and momentum equations are expressed as:

$$\frac{d\ln(\rho)}{dt} = -\frac{1}{r}\frac{\partial(rV_r)}{\partial r} \tag{3}$$

and:

$$\frac{\partial\sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{1}{r}(\sigma_{rr} - \sigma_{pp}) = 0 \tag{4}$$

where ρ is the density, V the velocity, r the distance from the center of the model, and σ_{rr} and σ_{pp} are the normal stress in r and p direction, respectively. By definition, total stresses (σ_{rr} and σ_{pp}) can be decomposed as:

$$\begin{cases} \sigma_{rr} = -P + \tau_{rr} \\ \sigma_{pp} = -P + \tau_{pp} \end{cases} \tag{5}$$

where P is the pressure and τ_{rr} and τ_{pp}, the deviatoric stresses. Note that here stresses are defined as negative in compression. Material constituting the inclusion and the matrix are defined with visco-elastic rheology (see parameters in Table 1) considering a linear viscosity (η) and a shear modulus (G). Deviatoric stresses can therefore be computed as:

$$\begin{cases} \tau_{rr} = 2\eta_{ve}\dot{\varepsilon}'_{rr} \\ \tau_{pp} = 2\eta_{ve}\dot{\varepsilon}'_{pp} \end{cases}, \tag{6}$$

where $\dot{\varepsilon}'_{rr}$ and $\dot{\varepsilon}'_{pp}$ are the effective deviatoric strain rate components, and η_{ve} corresponds to an effective visco-elastic modulus expressed as follows:

$$\eta_{ve} = \left(\frac{1}{\eta} + \frac{1}{G\Delta t}\right)^{-1}, \tag{7}$$

where Δt corresponds to the time step used in the model for time discretisation. The effective visco-elastic deviatoric strain rate components are expressed as:

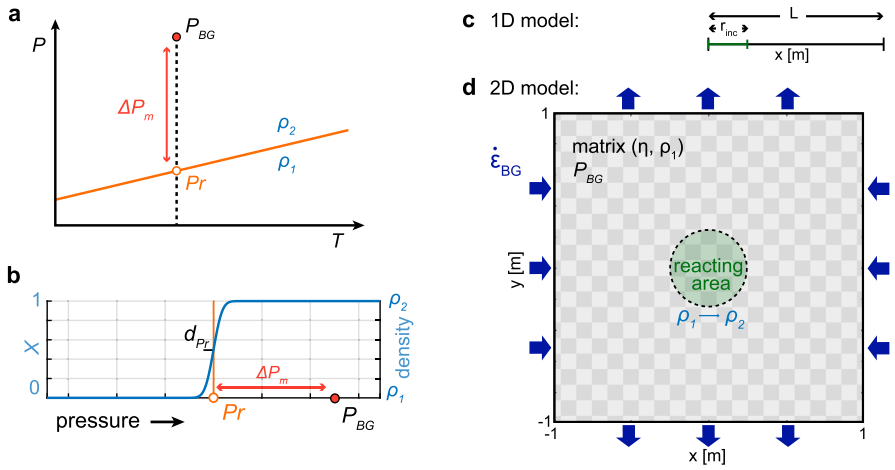


Fig. 2. (a) Pressure (P) – temperature (T) diagram presenting a metamorphic reaction (orange line) associated with a density change (from ρ_1 to ρ_2). ΔP_m corresponds to the initial pressure overstepping, i.e. the difference between the background pressure (P_{BG}) and the pressure of the metamorphic reaction (P_r), for a fixed temperature. (b) Model of density evolution of a rock in thermodynamic equilibrium along the pressure path of Fig. 2a. (dashed line). This model (blue line) corresponds to a cumulative distribution function centred on P_r with a standard deviation of d_{Pr} that controls the density change sharpness. It also reflects the progress of the reaction from $X = 0$ (unreacted material) to $X = 1$ (fully reacted material). (c) 1D model setup (see section 2.3). L is the total length of the model. r_{inc} is the part where metamorphic reaction (i.e. density change) occurs. (d) 2D model setup with background strain rate ($\dot{\varepsilon}_{BG}$) as boundary conditions (dark blue arrows, see section 2.4). Green inclusion (reacting area) has the same material properties as the matrix, but density change associated with metamorphic reaction is activated in this domain.

Table 1
Parameters used in reference models.

Symbol	Meaning	Unit	Value
1D reference model (without background strain rate and using linear viscosity)			
P_{BG}	Background pressure	GPa	2.0
P_r	Pressure of reaction	GPa	1.5
ΔP_m	Pressure overstepping (P_{BG}-P_r)	GPa	0.5
d_{Pr}	P_r standard deviation	GPa	0.7
ρ_1	Initial density (before transformation)	kg.m^{-3}	2850
ρ_2	Final density (after total transformation)	kg.m^{-3}	3250
t_k	Kinetic parameter*	s	3.1558×10^{9}
K	Bulk modulus	GPa	80
G	Shear modulus	GPa	40
η	Viscosity	Pa.s	10^{22}
2D reference model (with background strain rate and visco-elasto-plastic rheologies)**			
$\dot{\varepsilon}_{BG}$	Background strain rate	s^{-1}	10^{-14}
T_{BG}	Temperature	°C	680
A	Pre-exponential factor (dislocation creep)***	Pa^{-n}.s^{-1}	5.0119×10^{-6}
n	Exponent (dislocation creep)***	-	3
E_a	Activation energy (dislocation creep)***	kJ.mol^{-1}	648
C	Cohesion	MPa	50
φ	Friction angle	°	30
η_{vp}	Viscoplastic viscosity	Pa.s	5×10^{18}
C_p	Heat capacity	J.kg^{-1}.K^{-1}	1050
k	Conductivity	W.m^{-1}.K^{-1}	2.3

*see Supplementary Fig. 1 for more details **Parameters that are the same in both 1D and 2D model (i.e. elastic and metamorphic reaction properties) are not recalled for 2D reference model. ***Values from Rybacki and Dresen (2000) for anorthite dry.

$$\begin{cases} \dot{\varepsilon}'_{rr} = \dot{\varepsilon}_{rr} + \frac{\tau^0_{rr}}{2G\Delta t} \\ \dot{\varepsilon}'_{pp} = \dot{\varepsilon}_{pp} + \frac{\tau^0_{pp}}{2G\Delta t} \end{cases}, \tag{8}$$

τ^0_{rr} and τ^0_{pp} corresponding to the deviatoric stresses obtained in the previous time step (see Duretz et al., 2021). The driving force in the model is only controlled by the volume change associated with the density change. Motion occurs because the initial pressure (P_{BG}) is higher than the pressure of reaction (P_r). The reaction progress (see Fig. 2b), depends on pressure P and is expressed as a cumulative distribution function (CDF) and takes the following form:

$$X_{eq} = 1 - \frac{1}{2}\left(\mathrm{erfc}\left(\frac{P - P_r}{d_{P_r}}\right)\right) \tag{9}$$

where P_r is the "pressure of reaction" (reaction line on Fig. 2a) and d_{Pr} corresponds to a standard deviation of the CDF controlling the density change sharpness (Fig. 2b). At a given P, the value of X_{eq} computed using (9) therefore corresponds to a value at equilibrium. In order to introduce a reaction kinetics, the value of X considered is computed implicitly using:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{X_{eq} - X}{t_k} \tag{10}$$

t_k being the kinetic parameter that defines the characteristic reaction time. The reference density is then computed at each time step as:

$$\rho_0 = X\rho_{0f} + (1 - X)\,\rho_{0i} \tag{11}$$

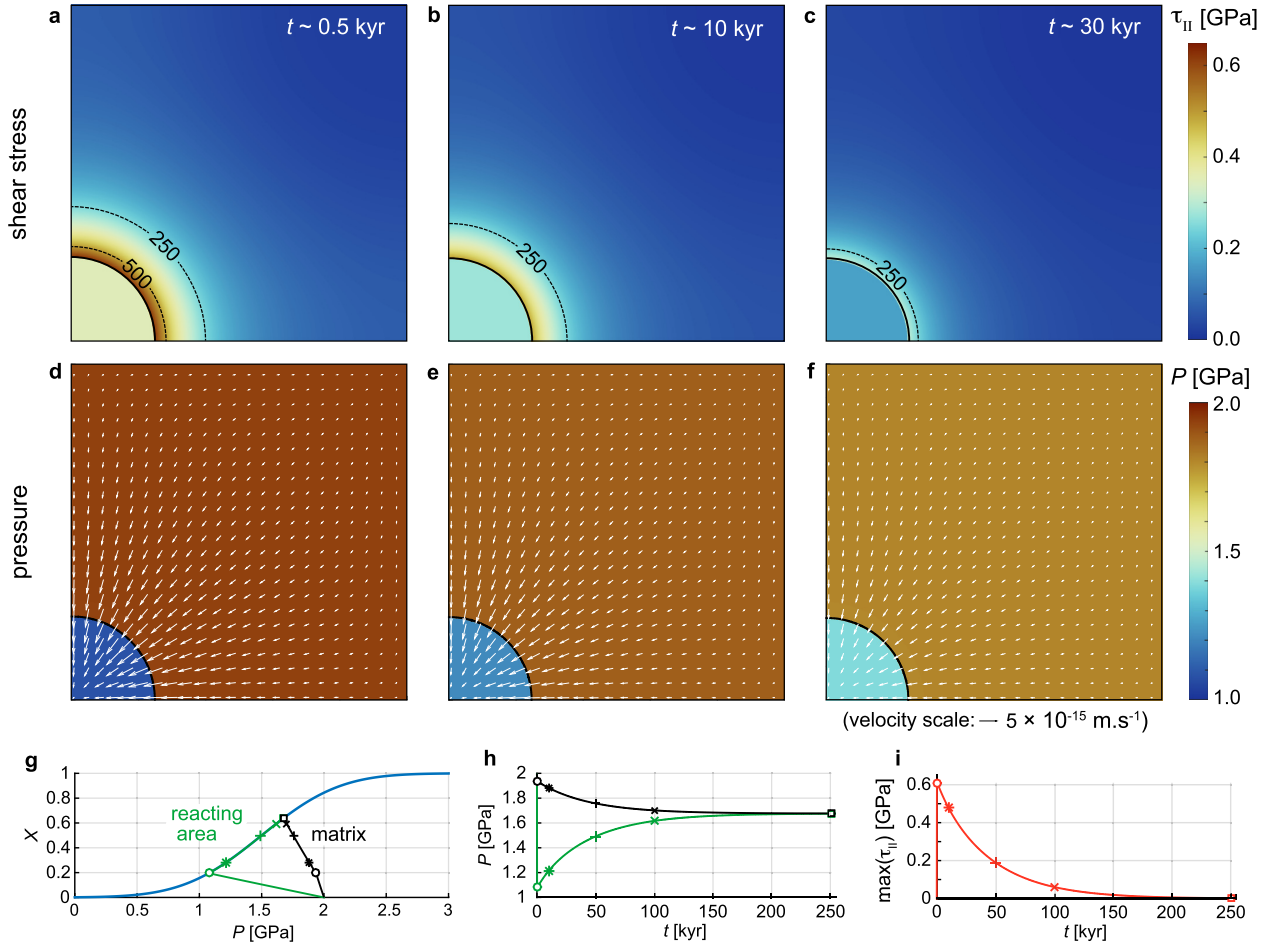


Fig. 3. Evolution of shear stress (a-c), pressure and velocity field (d-f) for the 2D reference model with time (top-right quarter of the model only). Parameters used are those of the 1D reference model (see Table 1). For comparison, results from the 1D model (see section 2.3. and Table 1 for parameters) are presented in (g) to (i) as follows: (g) Evolution of pressure with reaction progress (X) in matrix (black line) and in the reacting area (green line). Circle, asterisk, plus and multiplication symbols corresponds to different times (0.5, 10, 50, 100 and 250 kyrs, respectively). Blue line is for a rock in thermodynamic equilibrium. (h) Evolution of pressure with time (t) for matrix (black line) and reacting area (green line). (i) Evolution with time of maximum of shear stress ($\max(\tau_{II})$) recorded in the matrix.

where ρ_{0i} and ρ_{0f} corresponds to the initial reference density (2850 kg.m^{-3} for the granulite) and the final reference density (3250 kg.m^{-3} for the eclogite), respectively. Density introduced in continuity equation includes pressure dependency and therefore corresponds to:

$$\rho = \rho_0 \exp(\beta P) \tag{12}$$

where $\beta = 1/K$, is the compressibility (see Table 1). Note that thermal expansivity is not considered and temperature is kept constant throughout the simulations. At each time step, the equations (3)-(4) are discretized using a staggered finite difference scheme and solved using a pseudo-transient solving strategy (e.g. Duretz et al., 2019). The mesh is advected in a Lagrangian manner following the obtained velocity field. The Matlab script corresponding to this code is provided in supplementary file (Numerics1D_polar.m). It allows to run the 1D reference model and can thus be used to reproduce Figs. 3g-i.

2.4. Description of the 2D model

The 2D thermo-mechanical simulations were carried out using the code MDoodz6.0, which accounts for a V-E-VP rheological model (Duretz et al., 2021). The continuity and momentum equations are solved in 2D Cartesian $[x,y]$ coordinates, neglecting both gravity and inertial terms, such as:

$$\frac{d\ln(\rho)}{dt} = -\frac{\partial v_i}{\partial x_i} \tag{13}$$

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0 \tag{14}$$

The heat transfer equation is expressed as:

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(k\frac{\partial T}{\partial x_i}\right) + Q_s \tag{15}$$

where k is the conductivity and C_p the heat capacity. Q_s corresponds to viscoplastic dissipation. Note that heat transfer does not affect our results: the temperature remains constant at the considered spatio-temporal scale.

The partial differential equations are discretised using a staggered finite difference scheme and markers-in-cell method (Gerya and Yuen, 2003). The non-linear mechanical equations are solved using a full Newton-Raphson method with analytical derivation of the Jacobian (see Duretz et al., 2021). Successive Newton corrections are computed using a direct-iterative scheme that relies

on Powell-Hestenes iterations, Cholesky factorization of the symmetrised Jacobian operator and Generalized Conjuguate Residual (Räss et al., 2017). The optimal Newton step is computed via a direct line-search globalization procedure (Duretz et al., 2015). Marker positions are evolved forward in time using a fourth order (in space) Runge-Kutta scheme. The Courant number is set to 0.2. The implementation of the V-E-VP rheological model follows Yamato et al. (2019) and Duretz et al. (2021). The contribution of each deformation mechanism is computed iteratively to satisfy the following Maxwell model (e.g., Popov and Sobolev, 2008):

$$\dot{\varepsilon}_{ij} = \dot{\varepsilon}^{\mathrm{v}}_{ij} + \dot{\varepsilon}^{\mathrm{e}}_{ij} + \dot{\varepsilon}^{\mathrm{vp}}_{ij} \tag{16}$$

where the v, e and vp superscripts refer to the viscous, elastic, and visco-plastic (frictional) contributions to the total strain rate. In contrast to the 1D model, a dislocation creep flow law is considered in the 2D model. The flow stress (τ_v) is thus stress and thermal dependent and is expressed as:

$$\tau_{\mathrm{v}} = 2F_{\mathrm{pwl}} A^{-\frac{1}{n}} \exp\left(\frac{Q}{nRT}\right) \dot{\varepsilon}_{\mathrm{II}}^{\frac{1}{n}} \tag{17}$$

where n, A, and Q are the dislocation creep parameters of the material (see Table 1) and R is the universal gas constant (R = 8.314510 J·K−1·mol−1). Fpwl corresponds to the correction factor (e.g., Schmalholz and Fletcher, 2011) for invariant formulation relative to the type of experiments used for calibration (here axial compression), such as:

$$F_{\mathrm{pwl}} = \frac{1}{6} 2^{\frac{1}{n}} 3^{\frac{n-1}{2n}}. \tag{18}$$

In contrast to the 1D simulations, the 2D simulations include the effect of frictional rheology. To this end a viscoplastic Drucker-Prager rheological model is employed[35]. The yield function is expressed as:

$$F = \tau_{\mathrm{II}} - P\sin\varphi - C\cos\varphi - 2\eta_{\mathrm{vp}}\dot{\varepsilon}^{\mathrm{vp}}_{\mathrm{II}} \tag{19}$$

where τ_{II} is the deviatoric second stress invariant, P is the pressure, C is the cohesion and φ is the friction angle. The viscoplastic parameter, η_{vp}, is set such that the overstress ($2\eta_{\mathrm{vp}}\dot{\varepsilon}^{\mathrm{vp}}_{\mathrm{II}}$) is on the order of 0.1 MPa (i.e. $\eta_{\mathrm{vp}} = 5\times10^{18}$ Pa.s for $\dot{\varepsilon}_{\mathrm{BG}} = 10^{-14}$ s^{-1}) in our simulations. Tests of convergence for 2D models involving plasticity can be found in Supplementary Figure 5. The effect of plastic dilation is neglected and the plastic flow potential (Q) thus simply reads as $Q = \tau_{\mathrm{II}}$. The reaction progress law and reaction kinetics are included in a similar manner as in the 1D code described above (see eq. (9) to (12)).

2.5. Choice of parameters for reference models

In this study, eclogitization is restricted to a progressive densification process (Fig. 2b). The choice of parameters for defining a reference model is based on data from granulite to eclogite transformation, that has been intensively studied in the Bergen Arcs. Based on recent chemical data and *P-T* estimates performed in Holsnøy (Bhowany et al., 2018), we set P_r for the granulite to eclogite transformation at 1.5 GPa for a temperature of 680°C. A d_{P_r} value of 700 MPa was chosen as it seems to be in good agreement with the density evolution that encompass several reactions occurring with a P increase (Bras et al., 2021, Fig. 1f). Thermodynamic modelling providing the Fig. 1f was performed using Perple_X_6.9.1 (Connolly, 1990, 2009) and the internally consistent thermodynamic database hp62ver.dat (Holland and Powell, 2011). The solution models are for feldspar (Fuhrman and Lindsley, 1988), garnet (White et al., 2014), clinopyroxene (Green et al., 2007), clinoamphibole (Green et al., 2016), epidote (Holland and Powell, 2011), white mica (White et al., 2014), and melt (Green et al., 2016). Bulk composition used corresponds to sample HOL7C_2014 (Bhowany et al., 2018). A difference in density of 400 kg.m^{-3} using a reference density of 2850 kg.m^{-3} for the granulite ($X = 0$) and of 3250 kg.m^{-3} for the eclogite (X=1) appears also in good agreement with previous studies (Austrheim, 1987; Hetényi et al., 2007). The kinetic parameter t_k has been fixed to 100 yrs as there are arguments that granulite to eclogite transformation is rather a fast process (Malvoisin et al., 2020). The choice of the anorthite dry (Rybacki and Dresen, 2000) was stimulated by the fact that initial material corresponds to dry granulite. K and G values (Motra and Zertani, 2018). For 2D model involving plasticity, cohesion and friction angle were set to 50 MPa and 30°, as they correspond to an extrapolation of Byerlee's (1978) data at high pressure. The strain rate used in the 2D reference model is 10^{-14} s^{-1}.

3. Results

3.1. Results from the reference model

Fig. 3 displays the results obtained in absence of background strain rate and for a linear viscosity set to 10^{22} Pa.s. It shows that reaction-induced volume change affects both shear stress and pressure fields. Shear stresses (τ_{II}) generated by the negative volume change of the inclusion are distributed in a radial configuration around the inclusion (Fig. 3a-c). A fast, transient and important shear stress increase, larger than 500 MPa, occurs in the vicinity of the reacting area at a time close to the onset of reaction (Fig. 3a). After reaching a maximum value (here of ∼0.6 GPa), shear stresses then decrease following a Maxwell-type relaxation (Dabrowski et al., 2015) until they become null once equilibrium density is reached.

Simultaneously, the densification reaction induces a pressure decrease in both the matrix and the inclusion (Fig. 3 d-f). In the inclusion, there is first a rapid pressure drop (see Fig. 3d compared to the 2.0 GPa initial pressure in both inclusion and matrix, and green line in Fig. 3g-h), followed by a consecutive pressure increase to reach the same pressure as in the matrix (Fig. 3g, h). The pressure decrease in the matrix is smoother (black line in Fig. 3g-h). It is associated to the increase in matrix volume accommodating the shrinking of the inclusion, to satisfy mass conservation. An important point to note is that the reaction stops as soon as both the inclusion and the matrix reached the same density, since our model is only driven by density change, which is not necessarily the one predicted for the reaction to be complete (i.e., $X = 1$).

As the value of the maximum shear stress reached ($\max(\tau_{\mathrm{II}})$) constitutes a useful metric that indicates whether reaction-induced volume change can lead to rock failure, we have tracked this value through a complete parametric study (see Supplementary Figure 1). Fig. 4a shows the effect of pressure overstepping and density change associated to the metamorphic reaction on the value of $\max(\tau_{\mathrm{II}})$. The results show that density variations produce shear stress. They also show that when a metamorphic reaction is associated with a change in density larger than a few tens of kg.m^{-3}, pressure overstepping always leads to shear stress generation, and that the larger the density change is, the higher the effect of the overstepping is.

The proportion of reacting material is also a key factor (Fig. 4b). Maximum shear stress is reached when the amount of initial reacting material is small (<10%) in comparison to the total amount of material. If the initial reacting area is higher than 20-30%, the maximum shear stress reached is much less important.

3.2. Influence of densification on frictional plastic shear banding

The mechanical consequences of volume changes in an isoviscous host-inclusion system are different from that in host-inclusion

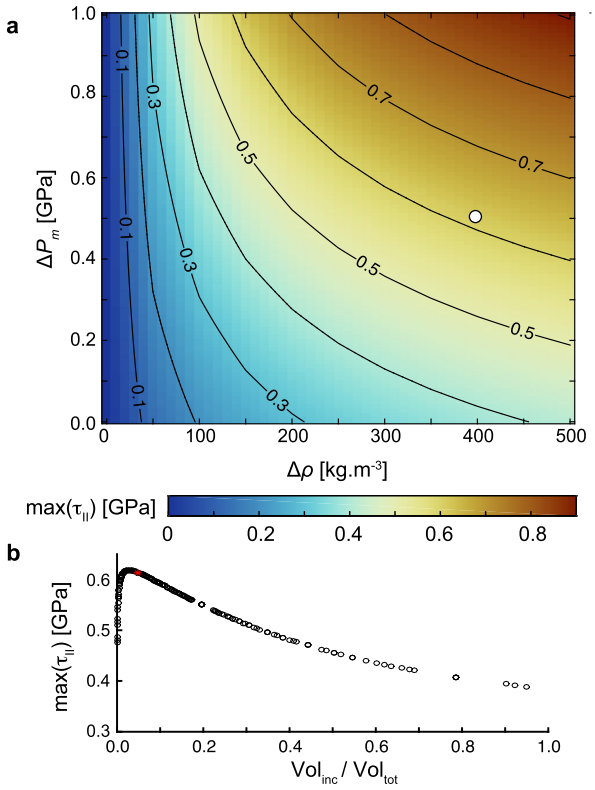


Fig. 4. Shear stress generated by volume change. (a) Colourplot of maximum of shear stress, max(τ_{II}), recorded in the matrix as a function of degree of overstepping (ΔP_m) and density change associated to the metamorphic reaction ($\Delta\rho$). White dots correspond to the reference models presented in Fig. 3 (peak of max(τ_{II}) in Fig. 3i). (b) Influence of the initial size of the reacting area on the obtained maximum shear stress. Red star corresponds to result obtained in reference model (i.e. with $r_{inc} = 0.25$ m and $L = 2$ m). $Vol_{inc}/Vol_{tot} = \pi r_{inc}^2/L^2$.

systems involving viscosity contrasts and subjected to shear (e.g. Schmid and Podladchikov, 2003; Moulas et al., 2014; Luisier et al., 2019). Fig. 5 compares pressure and shear stress fields obtained for models including reaction-induced volume change (Fig. 5a, b) with models involving a viscosity ratio of 1000 between inclusion and matrix (Fig. 5 c, d), under a background strain rate of 10^{-14} s^{-1}.

In Fig. 5a, inclusion and matrix have the same viscosity and frictional plasticity is not activated. In this case, there is no significant change in pressure around the inclusion. The shear stress (τ_{II}) generated by the negative volume change of the inclusion is radial (see Fig. 3a), but because of the pure shear background strain rate (horizontal shortening and vertical stretching), the shear stress field is different in vertical and horizontal direction. τ_{II} values are higher in the vertical direction where shear stresses due to the volume change and shear stresses due to stretching are in the opposite sense. For the same reason, τ_{II} values are smaller in the horizontal direction where shortening accompanies the shrinking of the inclusion. When frictional plasticity (i.e. pressure dependent) is accounted for (Fig. 5b), we observe that plastic yield stress in matrix is reached in the area undergoing stretching (where τ_{II} values are high) whereas it is not reached in the area undergoing shortening (where τ_{II} values are low). The regions undergoing plastic deformation (contoured in white in Fig. 5b) are located close to the reacting inclusion in the stretching direction. Fig. 5c displays pressure and shear stress field obtained for a model using the same parameters as in Fig. 5a, except that (i) there is no volume change and (ii) inclusion and matrix have different viscosities (viscosity 1000 times weaker in the inclusion). In this case, the shear stress field is identical in vertical and horizontal directions, but the pressure field is not. Due to the presence of a weak inclusion, a pressure increase occurs in the matrix close to the inclusion in the vertical direction (parallel to stretching). In the horizontal direction, the pressure decreases. Pressure and shear stress fields are therefore drastically different than in the previous case involving volume changes without viscosity contrast. In the "viscosity-contrast" case, shear stress is maximum where the pressure is the lowest in the matrix, close to the inclusion in horizontal direction. These areas constitute favourable locations for frictional plastic yielding. In the vertical direction, because of locally higher pressure values, a larger shear stress is required to reach the yielding. This is the reason why the parts undergoing plastic deformation (white contours in Fig. 5d) are located close to the reacting inclusion in the shortening direction, in the case where plasticity is switched on.

In Fig. 5, viscosities are considered stress dependent with a stress exponent $n = 3$. Even if n is known to affect relaxation time and pressure evolution (Dabrowski et al., 2015), performing the same models considering a constant viscosity with $n = 1$ does not drastically change the results concerning matrix deformation over the considered time scale (see Supplementary Figure 4).

3.3. Brittle failure in ductile realm

Our results show that depending on ΔP_m, the amount of shear stress produced (max(τ_{II})) by considering only reaction-induced volume change is significant (Fig. 4). For a given material, at a fixed pressure-temperature-strain rate (P-T-$\dot{\varepsilon}$) conditions in the ductile field, shear stress (τ_v) supported by this material is below the yield stress value (τ_y) required to fail (Fig. 6a). By definition, this difference in stress $\Delta\tau$ (with $\Delta\tau = \tau_y$-τ_v) can be overcome by (1) increasing strain rate, (2) decreasing pressure and/or (3) decreasing temperature. We here show that shear stresses resulting from reaction-induced volume change can also overcome $\Delta\tau$ and thus trigger yielding. The occurrence of ductile and brittle deformation is therefore strongly linked to volume changes associated with metamorphic reactions.

Fig. 6b displays the value of $\Delta\tau$ as a function of P and $\dot{\varepsilon}$ for dry anorthite (Rybacki and Dresen, 2000). $\Delta\tau$ isocontours are presented in black. The brittle-ductile transition (BDT, yellow line) corresponds to $\Delta\tau = 0$. Conditions of the parametric study performed for different degrees of overstepping (right vertical axis) and different background strain rates considering a density difference $\Delta\rho$ of 400 $kg.m^{-3}$ (i.e., roughly as in the granulite to eclogite transformation) are also presented (see symbols). White lines correspond to isovalues of the amount of anorthite matrix that undergone brittle failure in case of reaction-induced volume change. An illustration of the effect of the background strain rate is presented in Fig. 6c-g. Results show that the field where yield stress is achievable due to reaction-induced volume change covers a large part of the domain where ductile deformation is expected for dry anorthite if metamorphic transformation were not activated (Fig. 6b). By accounting for the stress induced by volume change, the position of the brittle-ductile boundary can be shifted towards lower strain rate values, reducing the required strain rate necessary to fail the rock up to two orders of magnitude. Destabilization of a ductile metastable granulite into eclogite anywhere in this domain can lead to brittle failure.

4. Discussion and conclusion

Our results show that eclogitization-induced densification occurring under metastable conditions can, by itself, generate sufficient shear stress to fail the rocks at high-pressure conditions.

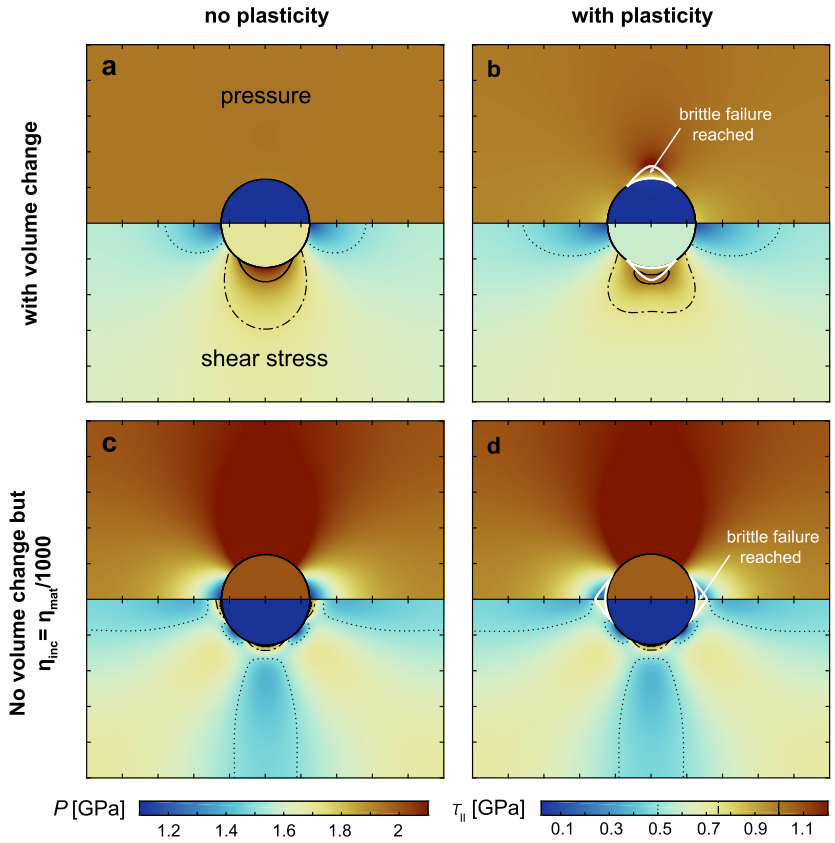


Fig. 5. Volume change vs. viscosity contrast under pure shear deformation. Results are extracted from the 2D model (see section 2.4. and Table 1 for parameters) at $P_{BG} = 2$ GPa, $T = 680°C$ and $\dot{\varepsilon}_{BG} = 10^{-14}$ s^{-1} after $t = 500$ yrs. Each plot displays two panels as follows: (top) pressure field (bottom) shear stress (i.e. second invariant of the stress tensor) field. Plasticity is switched-off for models (a) and (c) and activated for models (b) and (d). In (a) and (b), densification is activated in the reacting inclusion ($\Delta\rho = 400$ kg.m^{-3}; $P_r = 1.5$ GPa; $d_{Pr} = 700$ MPa) but inclusion and matrix have the same material property (Table 1). Viscosity present a stress exponent (n=3). In contrast, in (c) and (d), volume change due to the reaction is switched-off and the only difference between the inclusion and the matrix corresponds to a viscosity ratio (reference viscosity in the inclusion is 10^3 times weaker than in the matrix, and $n = 3$). White contours delimitate the parts of the matrix that reached the yield stress and have undergone brittle failure.

Brittle failure in rocks can therefore be explained by densification reactions, without even considering the rheological changes induced by the reaction. In light of these results, it is now possible to further discuss the applicability of our model on natural cases and the broader implications of this study on the strength of the continental lithosphere subjected to metamorphic reactions. These points will be addressed in the following, after a discussion on possible perspectives concerning our modelling approach.

4.1. Modelling perspectives

In the present study we intentionally did not consider the potential rheological changes associated with the metamorphic transformation. Modification of strength is transient and only caused by densification. This choice has been made to isolate and study in detail the effect of densification alone. One important consequence of this is the value of pressure obtained in the transforming area, which is lower than the pressure in the unreacted matrix. However, in models considering only strength difference between inclusion and matrix (as in Fig. 5c, d), the weaker the inclusion is compared to its matrix, the higher the pressure difference will be between the inclusion and matrix (Schmid and Podladchikov, 2003; Moulas et al., 2014; Luisier et al., 2019). We can therefore speculate that by taking into account a viscosity decrease of the inclusion in addition to volume change during the transformation would lead to higher pressure inside the inclusion compared to models that only consider volume changes. Depending on the magnitude of such a viscosity decrease, the pressure inside the inclusion could even be higher than the pressure in the surrounding matrix. In such a case, this pressure increase would extend the degree of overstepping of the rock. This is something that can be expected for the eclogitization process in specific cases, such as the granulite to eclogite transformation, as it is classically proposed that the eclogite is weaker, at least transiently, than its granulitic protolith (Labrousse et al., 2010; Bras et al., 2021; Kaatz et al., 2021).

Our models assume that the third direction of space is infinite. Our analytical solution (see section 2.2) shows that the stresses induced by volume change ("self-induced stresses") in cylindrical coordinates corresponds to 2/3 of the self-induced stresses obtain in spherical coordinates (Lee and Tromp, 1995; Gillet et al., 1984). Hence, considering the eclogitization process in 3D would therefore lead to higher self-induced stresses than in 2D. In that sense, our estimates of the ability to reach brittle failure can then be taken as minimum.

We assume conservation of mass and thus consider a closed system. A variation of density therefore only impacts volume change. However, it is well known that any replacement reaction, whether it is a volume increase or reduction, involves the formation of intra-crystalline porosity along with the product minerals, as evidenced by pseudomorph microtextures (Putnis, 2002, 2009, 2015). In the case of an open system subjected to input of ex-

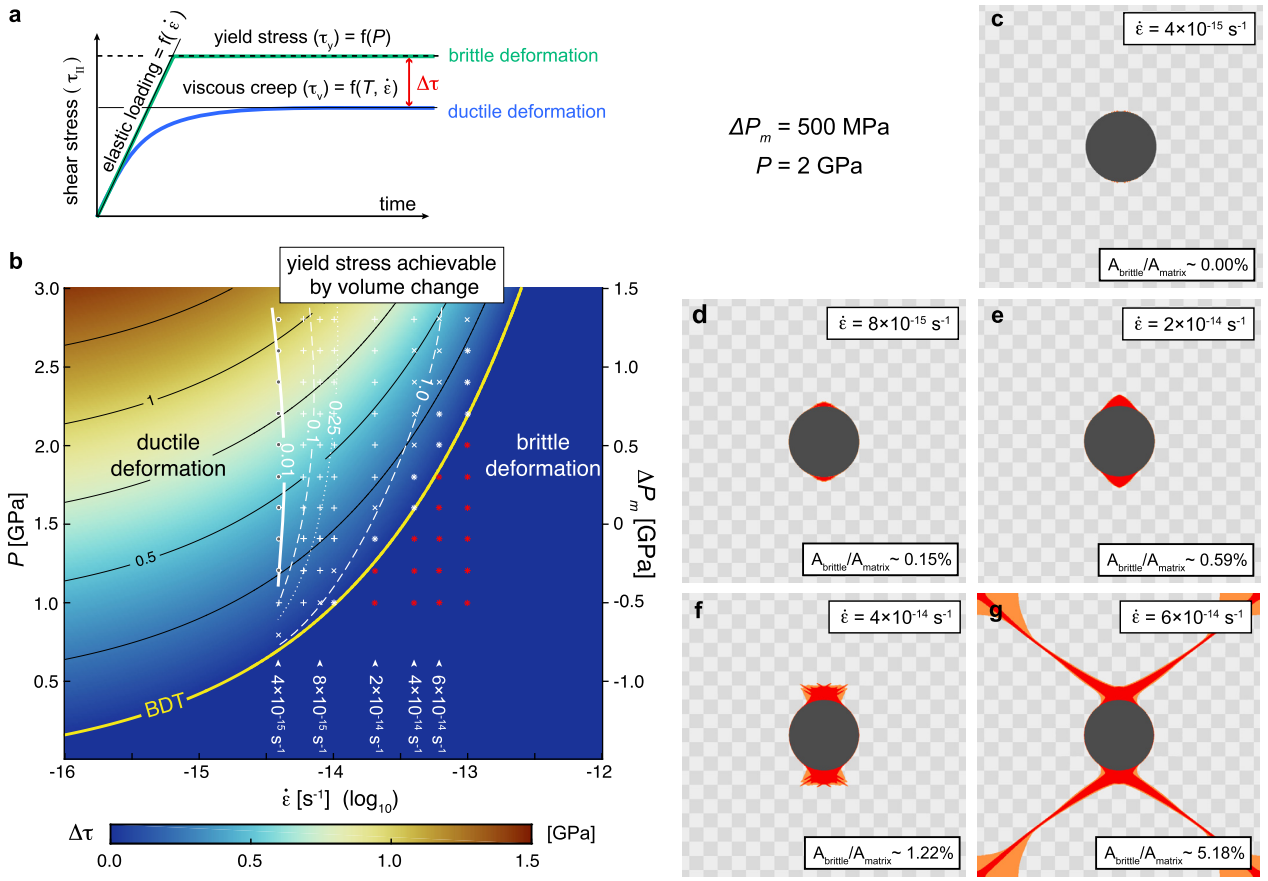


Fig. 6. Overstepping and strain rate effects on brittle-ductile transition. (a) Loading curves for a visco-elasto-plastic material undergoing ductile deformation (in blue) and frictional deformation (in green). $\Delta\tau$ is the difference of shear stress (τ_{II}) between τ_y (yield stress value) and τ_v (viscous shear stress). (b) Values of $\Delta\tau$ in the P vs. $\dot{\varepsilon}$ diagram for anorthite dry (see parameters in Table 1) at $T = 680°C$. Symbols correspond to simulations performed using the 2D model (see section 2.4.) at $T = 680°C$ for $P_r = 1.5$ GPa and $d_{Pr} = 700$ MPa. Results (extracted after $t = 1000$ yrs) allows to define the ratio between the amount of matrix area that reached the yield stress ($A_{brittle}$, red colours in (c-g)) and the total amount of matrix material (A_{matrix}). Areas depicted in orange and red correspond to zones that reached a plastic strain of 10^{-5} and 10^{-3}, respectively. White dashed lines in (b) correspond to isocontours of this ratio (in %). BDT = Brittle-ductile transition. Five different symbols are used to group the similar results: Grey dots are used for models similar to (c), i.e. where brittle features are not significant; + signs are used for models as in (d) and (e), x signs are used when shear zones start to propagate as in (f); stars are used when well developed shear zones propagate as in (g); red stars correspond to models belonging to the brittle domain as illustrated in Supplementary Figure 5.

ternally derived fluids, such a porosity can be filled by product minerals, thus limiting or even inhibiting the volume change (Centrella et al., 2015). Similarly, mineral replacement can occur via a process of isovolumetric interface-coupled dissolution-precipitation during open system fluid-rock interaction (Putnis, 2009; Centrella et al., 2015). From this point of view, our model constitutes an end-member that can however be applied in cases where mass balance is fulfilled (Centrella et al., 2018).

4.2. Applications and implications

The degree of overstepping a rock can sustain before reacting plays a major role on its mechanical behaviour. Indeed, our results show that it extends the brittle field toward lower strain rate values (Fig. 6). Many examples have been reported where the plagioclase breakdown reaction is thought to have been inhibited because of the lack of free fluid (Austrheim, 1987; Wayte et al., 1989; Rubie, 1998; Jackson et al., 2004; Young and Kylander-Clark, 2015; Jamtveit et al., 2016; Palin et al., 2017). The preservation of metastable plagioclase at high pressure can generate pressure overstepping of the order of several 100's of MPa as already suggested by Wayte et al. (1989) for the Allalin metagabbro (Alps) and Hetényi et al. (2007, 2021) for the Indian lower crust (beneath the Tibetan Plateau), and sometimes up to pressure higher than 1.0 GPa (e.g., Wain et al., 2001). Densification of rocks triggered by mineral reactions that take place far from the equilibrium constitutes therefore a mechanism for explaining the nucleation of mechanical instabilities at depth during the burial of a dry continental lithosphere and it is in good agreement with kinetics laws (e.g. Cahn, 1956). In the case of a densification reaction such as the eclogitization of plagioclase-bearing rocks (e.g. Norvegian or Himalayan granulites, Alpine gabbros), it is hence appropriate to study the effects of volume change on the initiation of such instabilities.

Assessing the seismic potential of such a failure occurring at intermediate depth in continental subduction zones is challenging and remains under the scope of this study. The question regarding their potential seismogenic nature remains open and could be answered by using dynamic rupture models (Gabriel et al., 2021, Thomas and Bhat, 2018) and/or laboratory experiments (Schubnel et al., 2013).

Our results also show that the mechanical effect of reaction-induced volume change on deformation is important even if only a small amount of material is transformed. Reaction-induced shear

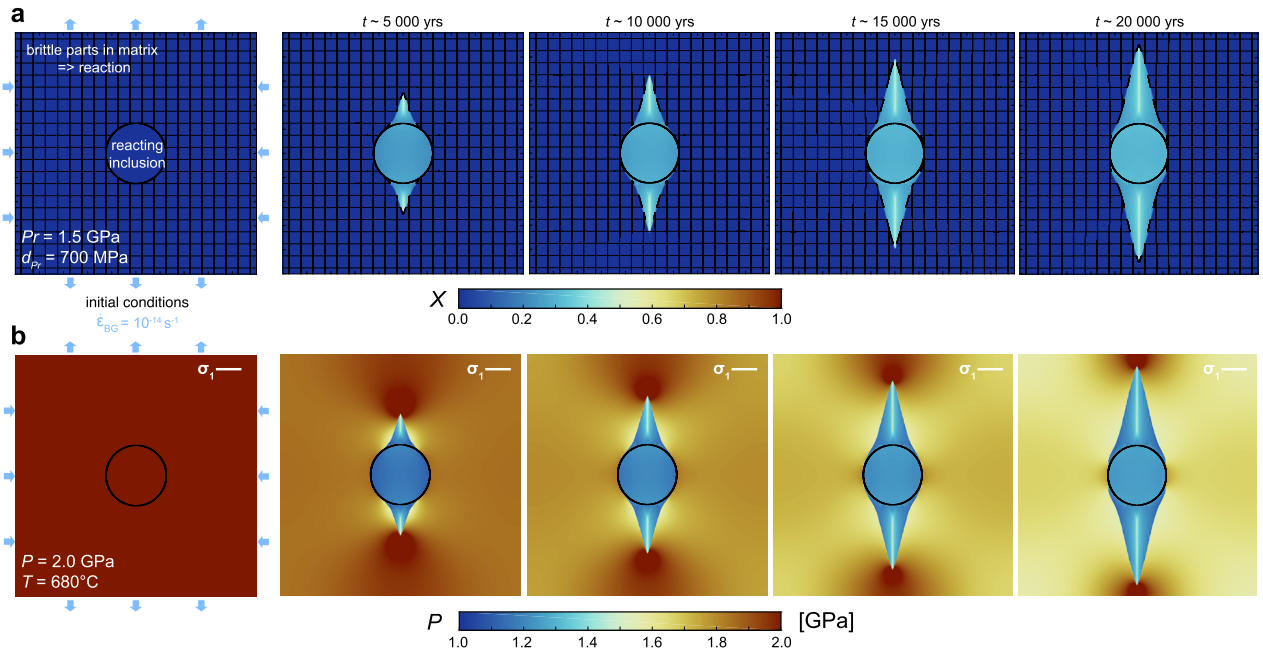


Fig. 7. Models of transformation propagation. In these models, the parts of the matrix that reached an accumulated plastic strain of 10^{-3} (i.e., red area from Fig. 6e) are allowed to react (i.e. same properties as the initial inclusion are affected to them). (a) Reaction progress with time (b) Pressure evolution. Black contour corresponds to the initial position of the reacting area. White line shows the orientation of the maximum principal stress (σ_1) applied on the model.

stress is indeed maximum when the initial amount of material allowed to react is small (<10%, see Fig. 4b). Maximum shear stress values then gently decrease when the ratio between the initial volume of reacting material and total volume of rocks increase (Vol_{inc}/Vol_{tot} in Fig. 4b), reaching a plateau of low shear stresses for values of Vol_{inc}/Vol_{tot} ~30-40%. This is in good agreement with the absence of seismicity observed in subducting continental crust where eclogitization progress exceed 30-40% (see Fig. 1a, b). This could explain why pseudotachylytes are only observed in partially transformed granulites from Holsnøy (Fig. 1d-f), where the percentage of eclogitization is below ~40% (Boundy et al., 1992).

In addition, our results show that even if frictional yielding is reached, the amount of material that undergoes plastic deformation is generally low (i.e., in the order of 1% or less, see Fig. 6). However, this should not be overlooked. When yielding occurs, the pressure in the damaged area drops. In contrast, pressure increases at the tip of the area that has undergone plastic deformation (Fig. 5b). The development of such a pressure gradient could be responsible for a transfer of fluid that may favourably circulate through the damaged zone. Because transformation of granulite into eclogite is mainly driven by the presence of fluids, we can speculate that, if even a small amount of fluid is present in the granulite, it will favourably be collected toward the damage zone and then allow transformation of this area. Fig. 7 displays a model where this hypothesis is tested, by allowing areas that have undergone plastic deformation to react (i.e., by allowing density change as it is the case for the initial reacting inclusion). It illustrates progressive eclogitization by a runaway mechanism, which lasts as long as the reaction is not limited by the lack of reactive product. In that case, eclogitization of the granulite self-propagates in the direction perpendicular to the shortening direction, forming finger-like structure of eclogitized material as described in the Holsnøy area (e.g., so-called "static eclogites", Putnis et al., 2021; Zertani et al., 2019; Jamtveit et al., 2000, 2016).

This study has therefore strong implications for our understanding of the state of stress of the continental lithosphere in convergence zones. In such geodynamic contexts, rocks buried at depth are mainly subjected to metamorphic reactions leading to an increase in density. Our results show that the nucleation of brittle instabilities due to the densification reaction taking place far from equilibrium can generate important transient stresses, hence extending the domain where frictional plastic yielding can occur.

CRediT authorship contribution statement

P. Yamato: Conceptualization, Investigation, Methodology, Software, Validation, Visualization, Writing – original draft, Writing – review & editing. **T. Duretz:** Methodology, Software, Validation, Writing – review & editing. **M. Baïsset:** Validation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **C. Luisier:** Validation, Writing – review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data and code availability

All numerical model outputs are available from the corresponding author upon request. They can also be reproduced by using the scripts provided in supplementary materials.

Matlab scripts for the analytical solution and the 1D model are provided in supplementary materials. The 2D code is available here: https://github.com/tduretz/MDOODZ6.0 (input file for the 2D reference model is given in supplementary materials). For further requests on the numerical code please contact the authors.

Acknowledgements

P.Y. thanks the Institut Universitaire de France for financial support. We also thank Alexander Webb and an anonymous reviewer

for their comments and the editorial handling which contributed to the improvement of the final version of the manuscript.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117520.

References

Alvizuri, C., Hetényi, G., 2019. Source mechanism of a lower crust earthquake beneath the Himalayas and its possible relation to metamorphism. Tectonophysics 769, 128153.

Austrheim, H., 1987. Eclogitization of lower crustal granulites by fluid migration through shear zones. Earth Planet. Sci. Lett. 81 (2–3), 221–232.

Austrheim, H., Boundy, T.M., 1994. Pseudotachylytes generated during seismic faulting and eclogitization of the deep crust. Science 265 (5168), 82–83.

Bhowany, K., et al., 2018. Phase equilibria modelling constraints on P–T conditions during fluid catalysed conversion of granulite to eclogite in the Bergen Arcs, Norway. J. Metamorph. Geol. 36 (3), 315–342.

Bjørnerud, M., Magloughlin, J.F., 2004. Pressure-related feedback processes in the generation of pseudotachylytes. J. Struct. Geol. 26 (12), 2317–2323.

Boundy, T.M., Fountain, D.M., Austrheim, H., 1992. Structural development and petrofabrics of eclogite facies shear zones, Bergen Arcs, western Norway: implications for deep crustal deformational processes. J. Metamorph. Geol. 10 (2), 127–146.

Bras, E., Baïsset, M., Yamato, P., Labrousse, L., 2021. Transient weakening during the granulite to eclogite transformation within hydrous shear zones (Holsnøy, Norway). Tectonophysics 229026.

Byerlee, J., 1978. Friction of rocks. In: Rock Friction and Earthquake Prediction. Birkhäuser, Basel, pp. 615–626.

Cahn, J.W., 1956. The kinetics of grain boundary nucleated reactions. Acta Metall. 4, 449–459.

Centrella, S., Austrheim, H., Putnis, A., 2015. Coupled mass transfer through a fluid phase and volume preservation during the hydration of granulite: an example from the Bergen Arcs, Norway. Lithos 236, 245–255.

Centrella, S., Putnis, A., Lanari, P., Austrheim, H., 2018. Textural and chemical evolution of pyroxene during hydration and deformation: a consequence of retrograde metamorphism. Lithos 296, 245–264.

Connolly, J.A.D., 1990. Multivariable phase diagrams; an algorithm based on generalized thermodynamics. Am. J. Sci. 290 (6), 666–718.

Connolly, J.A.D., 2009. The geodynamic equation of state: what and how. Geochem. Geophys. Geosyst. 10 (10).

Dabrowski, M., Powell, R., Podladchikov, Y., 2015. Viscous relaxation of grain-scale pressure variations. J. Metamorph. Geol. 33 (8), 859–868.

Dennis, J.G., Walker, C.T., 1965. Earthquakes resulting from metastable phase transitions. Tectonophysics 2 (5), 401–407.

Duretz, T., Schmalholz, S.M., Podladchikov, Y.Y., 2015. Shear heating-induced strain localisation across the scales. Philos. Mag. 95 (28–30), 3192–3207.

Duretz, T., Räss, L., Podladchikov, Y.Y., Schmalholz, S.M., 2019. Resolving thermomechanical coupling in two and three dimensions: spontaneous strain localization owing to shear heating. Geophys. J. Int. 216 (1), 365–379.

Duretz, T., de Borst, R., Yamato, P., 2021. Modeling lithospheric deformation using a compressible visco-elasto-viscoplastic rheology and the effective viscosity approach. Geochem. Geophys. Geosyst. 22 (8), e2021GC009675.

Fuhrman, M.L., Lindsley, D.H., 1988. Ternary-feldspar modeling and thermometry. Am. Mineral. 73 (3–4), 201–215.

Gabriel, A.A., Li, D., Chiocchetti, S., Tavelli, M., Peshkov, I., Romenski, E., Dumbser, M., 2021. A unified first-order hyperbolic model for nonlinear dynamic rupture processes in diffuse fracture zones. Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A 379 (2196), 20200130.

Gerya, T.V., Yuen, D.A., 2003. Characteristics-based marker-in-cell method with conservative finite-differences schemes for modeling geological flows with strongly variable transport properties. Phys. Earth Planet. Inter. 140 (4), 293–318.

Gillet, P., Ingrin, J., Chopin, C., 1984. Coesite in subducted continental crust: PT history deduced from an elastic model. Earth Planet. Sci. Lett. 70 (2), 426–436.

Green, E., Holland, T., Powell, R., 2007. An order-disorder model for omphacitic pyroxenes in the system jadeite-diopside-hedenbergite-acmite, with applications to eclogitic rocks. Am. Mineral. 92, 1181–1189.

Green, E., White, R., Diener, J., Powell, R., Holland, T., Palin, R., 2016. Activity–composition relations for the calculation of partial melting equilibria in metabasic rocks. J. Metamorph. Geol. 34, 845–869.

Hacker, B.R., Peacock, S.M., Abers, G.A., Holloway, S.D., 2003. Subduction factory 2. Are intermediate-depth earthquakes in subducting slabs linked to metamorphic dehydration reactions? J. Geophys. Res., Solid Earth 108 (B1).

Hetényi, G., Cattin, R., Brunet, F., Bollinger, L., Vergne, J., Nábělek, J.L., Diament, M., 2007. Density distribution of the India plate beneath the Tibetan plateau: geophysical and petrological constraints on the kinetics of lower-crustal eclogitization. Earth Planet. Sci. Lett. 264 (1–2), 226–244.

Hetényi, G., Chanard, K., Baumgartner, L.P., Herman, F., 2021. Metamorphic transformation rate over large spatial and temporal scales constrained by geophysical data and coupled modelling. J. Metamorph. Geol.

Holland, T.J.B., Powell, R., 2011. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. J. Metamorph. Geol. 29 (3), 333–383.

Incel, S., et al., 2017. Laboratory earthquakes triggered during eclogitization of lawsonite-bearing blueschist. Earth Planet. Sci. Lett. 459, 320–331.

Incel, S., et al., 2019. Reaction-induced embrittlement of the lower continental crust. Geology 47 (3), 235–238.

Jackson, J.A., Austrheim, H., McKenzie, D., Priestley, K., 2004. Metastability mechanical strength, and the support of mountain belts. Geology 32 (7), 625–628.

Jamtveit, B., Austrheim, H., Malthe-Sørenssen, A., 2000. Accelerated hydration of the Earth's deep crust induced by stress perturbations. Nature 408 (6808), 75–78.

Jamtveit, B., Austrheim, H., Putnis, A., 2016. Disequilibrium metamorphism of stressed lithosphere. Earth-Sci. Rev. 154, 1–13.

Jamtveit, B., Ben-Zion, Y., Renard, F., Austrheim, H., 2018. Earthquake-induced transformation of the lower crust. Nature 556 (7702), 487–491.

John, T., Medvedev, S., Rüpke, L.H., Andersen, T.B., Podladchikov, Y.Y., Austrheim, H., 2009. Generation of intermediate-depth earthquakes by self-localizing thermal runaway. Nat. Geosci. 2 (2), 137–140.

Jung, H., Green II, H., Dobrzhinetskaya, L., 2004. Intermediate-depth earthquake faulting by dehydration embrittlement with negative volume change. Nature 428, 545–549.

Kaatz, L., Zertani, S., Moulas, E., John, T., Labrousse, L., Schmalholz, S.M., Andersen, T.B., 2021. Widening of hydrous shear zones during incipient eclogitization of metastable dry and rigid lower crust – holsnøy, western Norway. Tectonics 40, e2020TC006572.

Kelemen, P.B., Hirth, G., 2012. Reaction-driven cracking during retrograde metamorphism: olivine hydration and carbonation. Earth Planet. Sci. Lett. 345, 81–89.

Kirby, S.H., Stein, S., Okal, E.A., Rubie, D.C., 1996. Metastable mantle phase transformations and deep earthquakes in subducting oceanic lithosphere. Rev. Geophys. 34 (2), 261–306.

Lee, J.K., Tromp, J., 1995. Self-induced fracture generation in zircon. J. Geophys. Res., Solid Earth 100 (B9), 17753–17770.

Lund, M.G., Austrheim, H., Erambert, M., 2004. Earthquakes in the deep continental crust-insights from studies on exhumed high-pressure rocks. Geophys. J. Int. 158 (2), 569–576.

Labrousse, L., Hetényi, G., Raimbourg, H., Jolivet, L., Andersen, T.B., 2010. Initiation of crustal-scale thrusts triggered by metamorphic reactions at depth: insights from a comparison between the Himalayas and Scandinavian Caledonides. Tectonics 29 (5).

Luisier, C., Baumgartner, L., Schmalholz, S.M., Siron, G., Vennemann, T., 2019. Metamorphic pressure variation in a coherent Alpine nappe challenges lithostatic pressure paradigm. Nat. Commun. 10 (1), 1–11.

Malvoisin, B., Podladchikov, Y.Y., Myasnikov, A.V., 2021. Achieving complete reaction while the solid volume increases: a numerical model applied to serpentinisation. Earth Planet. Sci. Lett. 563, 116859.

Malvoisin, B., Austrheim, H., Hetényi, G., Reynes, J., Hermann, J., Baumgartner, L.P., Podladchikov, Y.Y., 2020. Sustainable densification of the deep crust. Geology 48 (7), 673–677.

Malvoisin, B., Brantut, N., Kaczmarek, M.A., 2017. Control of serpentinisation rate by reaction-induced cracking. Earth Planet. Sci. Lett. 476, 143–152.

McGarr, A., 1976. Seismic moments and volume changes. J. Geophys. Res. 81 (8), 1487–1494.

Monsalve, G., McGovern, P., Sheehan, A., 2009. Mantle fault zones beneath the Himalayan collision: flexure of the continental lithosphere. Tectonophysics 477 (1–2), 66–76.

Monsalve, G., Sheehan, A., Schulte-Pelkum, V., Rajaure, S., Pandey, M.R., Wu, F., 2006. Seismicity and one-dimensional velocity structure of the Himalayan collision zone: earthquakes in the crust and upper mantle. J. Geophys. Res., Solid Earth 111 (B10).

Motra, H.B., Zertani, S., 2018. Influence of loading and heating processes on elastic and geomechanical properties of eclogites and granulites. J. Rock Mech. Geotech. Eng. 10 (1), 127–137.

Moulas, E., Burg, J.P., Podladchikov, Y., 2014. Stress field associated with elliptical inclusions in a deforming matrix: mathematical model and implications for tectonic overpressure in the lithosphere. Tectonophysics 631, 37–49.

Nakajima, J., Uchida, N., Shiina, T., Hasegawa, A., Hacker, B.R., Kirby, S.H., 2013. Intermediate-depth earthquakes facilitated by eclogitization-related stresses. Geology 41 (6), 659–662.

Palin, R.M., Reuber, G.S., White, R.W., Kaus, B.J., Weller, O.M., 2017. Subduction metamorphism in the Himalayan ultrahigh-pressure Tso Morari massif: an integrated geodynamic and petrological modelling approach. Earth Planet. Sci. Lett. 467, 108–119.

Pennington, W.D., 1984. The effect of oceanic crustal structure on phase changes and subduction. Tectonophysics 102 (1–4), 377–398.

Popov, A.A., Sobolev, S.V., 2008. SLIM3D: a tool for three-dimensional thermomechanical modeling of lithospheric deformation with elasto-visco-plastic rheology. Phys. Earth Planet. Inter. 171 (1–4), 55–75.

Putnis, A., 2002. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. Mineral. Mag. 66 (5), 689–708.
Putnis, A., 2009. Mineral replacement reactions. Rev. Mineral. Geochem. 70 (1), 87–124.
Putnis, A., 2015. Transient porosity resulting from fluid–mineral interaction and its consequences. Rev. Mineral. Geochem. 80 (1), 1–23.
Putnis, A., Moore, J., Prent, A.M., Beinlich, A., Austrheim, H., 2021. Preservation of granulite in a partially eclogitized terrane: Metastable phenomena or local pressure variations? Lithos 400, 106413.
Räss, L., Duretz, T., Podladchikov, Y.Y., Schmalholz, S.M., 2017. M2Di: concise and efficient MATLAB 2-DS tokes solvers using the Finite Difference Method. Geochem. Geophys. Geosyst. 18 (2), 755–768.
Rubie, D.C., 1998. Disequilibrium during metamorphism: the role of nucleation kinetics. Geol. Soc. (Lond.) Spec. Publ. 138 (1), 199–214.
Rybacki, E., Dresen, G., 2000. Dislocation and diffusion creep of synthetic anorthite aggregates. J. Geophys. Res., Solid Earth 105 (B11), 26017–26036.
Rybacki, E., Dresen, G., 2004. Deformation mechanism maps for feldspar rocks. Tectonophysics 382 (3–4), 173–187.
Schmalholz, S.M., Fletcher, R.C., 2011. The exponential flow law applied to necking and folding of a ductile layer. Geophys. J. Int. 184 (1), 83–89.
Schmalholz, S.M., Moulas, E., Plümper, O., Myasnikov, A.V., Podladchikov, Y.Y., 2020. 2D hydro-mechanical-chemical modeling of (de) hydration reactions in deforming heterogeneous rock: the periclase-brucite model reaction. Geochem. Geophys. Geosyst. 21 (11), e2020GC009351.
Schmid, D.W., Podladchikov, Y.Y., 2003. Analytical solutions for deformable elliptical inclusions in general shear. Geophys. J. Int. 155 (1), 269–288.
Schubnel, A., Brunet, F., Hilairet, N., Gasc, J., Wang, Y., Green, H.W., 2013. Deep-focus earthquake analogs recorded at high pressure and temperature in the laboratory. Science 341 (6152), 1377–1380.
Schulte-Pelkum, V., Monsalve, G., Sheehan, A., Pandey, M.R., Sapkota, S., Bilham, R., Wu, F., 2005. Imaging the Indian subcontinent beneath the Himalaya. Nature 435 (7046), 1222–1225.
Schulte-Pelkum, V., Monsalve, G., Sheehan, A.F., Shearer, P., Wu, F., Rajaure, S., 2019. Mantle earthquakes in the Himalayan collision zone. Geology 47 (9), 815–819.
Shi, F., et al., 2018. Lower-crustal earthquakes in southern Tibet are linked to eclogitization of dry metastable granulite. Nat. Commun. 9 (1), 1–13.
Spear, F.S., 1993. Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths: Washington, D.C. Mineral. Soc. Am. Monogr. 1. 799 p.
Stünitz, H., Tullis, J., 2001. Weakening and strain localization produced by syn-deformational reaction of plagioclase. Int. J. Earth Sci. 90 (1), 136–148.
Thielmann, M., Rozel, A., Kaus, B.J.P., Ricard, Y., 2015. Intermediate-depth earthquake generation and shear zone formation caused by grain size reduction and shear heating. Geology 43 (9), 791–794.
Thomas, M.Y., Bhat, H.S., 2018. Dynamic evolution of off-fault medium during an earthquake: a micromechanics based model. Geophys. J. Int. 214 (2), 1267–1280.
Ulven, O.I., Storheim, H., Austrheim, H., Malthe-Sørenssen, A., 2014. Fracture initiation during volume increasing reactions in rocks and applications for CO2 sequestration. Earth Planet. Sci. Lett. 389, 132–142.
Vrijmoed, J.C., Podladchikov, Y.Y., Andersen, T.B., Hartz, E.H., 2009. An alternative model for ultra-high pressure in the Svartberget Fe-Ti garnet-peridotite, Western Gneiss Region, Norway. Eur. J. Mineral. 21 (6), 1119–1133.
Wain, A.L., Waters, D.J., Austrheim, H., 2001. Metastability of granulites and processes of eclogitisation in the UHP region of western Norway. J. Metamorph. Geol. 19 (5), 609–625.
Wayte, G.J., Worden, R.H., Rubie, D.C., Droop, G.T., 1989. A TEM study of disequilibrium plagioclase breakdown at high pressure: the role of infiltrating fluid. Contrib. Mineral. Petrol. 101 (4), 426–437.
White, R., Powell, R., Holland, T., Johnson, T., Green, E., 2014. New mineral activity–composition relations for thermodynamic calculations in metapelitic systems. J. Metamorph. Geol. 32, 261–286.
Yamato, P., Duretz, T., Angiboust, S., 2019. Brittle/ductile deformation of eclogites: insights from numerical models. Geochem. Geophys. Geosyst. 20 (7), 3116–3133.
Young, D.J., Kylander-Clark, A.R.C., 2015. Does continental crust transform during eclogite facies metamorphism? J. Metamorph. Geol. 33 (4), 331–357.
Zertani, S., Labrousse, L., John, T., Andersen, T.B., Tilmann, F., 2019. The interplay of Eclogitization and deformation during deep burial of the lower continental crust—a case study from the Bergen Arcs (Western Norway). Tectonics 38 (3), 898–915.

Annexe 4

Check for updates

Received: 9 August 2021 | Revised: 4 August 2022 | Accepted: 3 September 2022

DOI: 10.1111/jmg.12702

ORIGINAL ARTICLE

Journal of METAMORPHIC GEOLOGY WILEY

Partial melting and reaction along deformation features in plagioclase

Sarah Incel[1,2] | **Marie Baïsset**[3] | **Loïc Labrousse**[3] | **Alexandre Schubnel**[4]

[1]Institute for Geology, Mineralogy, and Geophysics, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Germany

[2]Department of Materials, Imperial College London, South Kensington Campus, London, UK

[3]Sorbonne Université, CNRS-INSU, Institut des Sciences de la Terre Paris, ISTeP, UMR7193, Paris, France

[4]Laboratoire de Géologie de l'ENS - PSL Research University - UMR8538 du CNRS, Paris, France

Correspondence
Sarah Incel, Department of Materials, Imperial College London, South Kensington Campus, London SW7 2AZ, UK.
Email: sincel@imperial.ac.uk

Handling Editor: Dr. Katy Evans

Funding information
European Research Council, Grant/Award Number: 2016-grant 681346; Alexander von Humboldt-foundation

Abstract

Geological processes involving deformation and/or reactions are highly influenced by the rock grain size, especially if diffusion-controlled processes take place such as metamorphic reactions and diffusion creep. Although many processes, inducing grain-size reduction, are documented and understood at relatively high stresses and low temperatures (e.g., cataclasis) as well as at lower stress and higher temperature conditions (e.g., bulging and subgrain rotation), deformation twinning, a plastic deformation mechanism active in various minerals at lower temperatures, has been neglected as nucleation site for melting and reaction and thus as a cause for grain-size reduction so far. We conducted experiments on natural plagioclase-bearing aggregates at 2.5 to 3 GPa confining pressure and temperatures of 700°C to 950°C using two different deformation apparatus, a deformation multianvil apparatus (DDIA) and a Griggs press, as well as a piston-cylinder apparatus. Regardless of the apparatus type, we observe the breakdown of plagioclase into an eclogite-facies paragenesis, which is associated with partial melting in the high temperature domain of the eclogite facies. Partial melting mostly takes place along the grain and interphase boundaries. However, several melt patches or plagioclase decomposition products coincide with the occurrence of deformation twins and grain-scale microcracking in plagioclase indicating intracrystalline melting and reaction in addition to melting and reaction along grain and interphase boundaries. In the present study, we demonstrate how the interplay between brittle microcracking and plastic deformation twinning can cause intracrystalline melting and/or reaction, which has the potential to lower the effective grain size of plagioclase-rich rocks and thus impacts their reactivity and deformation behaviour.

KEYWORDS
continental crust, deformation twinning, partial melting, plagioclase deformation, semibrittle regime

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.
© 2022 The Authors. *Journal of Metamorphic Geology* published by John Wiley & Sons Ltd.

15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

1 | INTRODUCTION

Partial melting under eclogite-facies conditions, and especially under Ultra High Pressure (UHP) conditions, has been documented from the Central Alps (Pellegrino et al., 2020), the Bohemian Massif (Ferrero et al., 2015), the Western Gneiss Region in Norway to the North Qaidam (Cao et al., 2019), and the central Sulu mountain belt in China (Wang et al., 2020). It has been shown experimentally that the strength of plagioclase-rich rocks dramatically drops at melt fractions ϕ between 0.0 and 0.07 (Rosenberg & Handy, 2005). Partial melting in the UHP domain is therefore expected to dramatically change force balance within collision wedges.

Plagioclase minerals (comprising ∼39 vol.%) are the most common rock-forming mineral group of Earth's crust (Klein, 2001). Rocks such as gabbros, basalts, anorthosites, and granulites can consist almost entirely of plagioclase feldspars, and in granites, granodiorites, and tonalites, common rock types of the continental crust, plagioclase feldspar is a major phase besides quartz and alkali-feldspar. Therefore, the deformation behaviour of these rocks, but also the chemical reactions taking place in them, will depend on the physical and chemical properties of plagioclase. Besides studies investigating the mechanical behaviour of plagioclase-rich rocks over a broad pressure (P) temperature (T)–strain rate ($\dot{\varepsilon}$) range (Fukuda et al., 2018; Fukuda et al., 2022; Rybacki et al., 2006; Rybacki & Dresen, 2004; Tullis, 2018; Tullis & Yund, 1992, 1987), there are also studies focusing on the impact of plagioclase breakdown at high pressure (HP) conditions. This decomposition of plagioclase at HP is considered as one of the most important metamorphic reactions in the crust, and the modalities of its breakdown directly control the mechanical behaviour of the reacting rock (Stünitz & Tullis, 2001). The metastability of plagioclase under eclogite-facies conditions has been widely documented in subducted continental units (Austrheim, 1986; John & Schenk, 2003; Schorn & Diener, 2017), and the first steps of eclogitization at HP conditions actually relate to the triggering of its destabilization in the presence of water. Understanding how plagioclase reacts at HP conditions is therefore a first-order step towards understanding of mechanical behaviour changes in the subducting crust.

Besides P, T, $\dot{\varepsilon}$, and water fugacity, grain size also has a tremendous influence on a rock's mechanical behaviour as well as on the onset and progress of metamorphic reactions. In most systems, deformation and reaction are closely coupled. Metamorphic reactions can transiently decrease the grain size of a rock (Jamtveit et al., 2009; Putnis et al., 2007; Røyne et al., 2008) and therefore influence its deformation behaviour (Renner et al., 2002). Moreover, some deformation processes result in grain-size reduction and thus increase the reactive surface area. Among these mechanisms, cataclasis is acknowledged in the low temperature–high stress regime and can lead to cataclastic flow (Passchier & Trouw, 2005). At higher temperatures and lower stress, crystal plastic deformation can lead to grain-size reduction by dynamic recrystallization. Dislocation glide can result in subgrain rotation which is considered as a first-order mechanism for creep in low temperature mylonites (Hirth & Tullis, 1992; Stipp et al., 2002). Deformation twin or twin boundaries in general have been discussed as possible planes of weakness facilitating crack propagation leading to grain-scale fracturing in the brittle or semibrittle field (e.g., Tullis & Yund, 1992, p. 107). Yet, in situations in which crystal plastic deformation dominates, recovery of deformation twins by twin boundary migration recrystallization will not result in grain-size reduction (Passchier & Trouw, 2005).

Plagioclase is known for its extensive polysynthetic twinning. Polysynthetic twins are caused by interruptions during grain growth (e.g., Cahn, 1954, ch. 2.1.3.3; Smith & Brown, 1988, ch. 18). Further, plagioclase is able to form twins under stress resulting in the formation of so-called mechanical or deformation twins (Borg & Heard, 1969; Marshall & McLaren, 1977; Smith & Brown, 1988, ch. 18). There are two deformation twin systems in plagioclase-producing albite twins, with (010) as the twin plane, and pericline deformation twins, with [010] as the twin axis and the so-called "rhombic section" as the twin plane (Smith & Brown, 1988, ch. 18). Deformation twins form when a critical shear stress is resolved along the relevant crystallographic planes and directions in plagioclase. Microscopically, growth and deformation twins can be differentiated based on their shape. Growth twins mostly strike through the entire grain and form parallel twin boundaries, whereas deformation twins show a lenticular form and affect only a small volume of the grain. In most cases, deformation twins are limited by grain boundaries, cracks, or other lattice defects that act as stress heterogeneities (Cahn, 1954, ch. 3.1.9 and 3.2.5). Thus, besides grain or interphase boundaries, plagioclase exhibits numerous other interfaces such as growth and deformation twin boundaries.

In the present experimental study, we show that the breakdown of plagioclase at eclogite-facies conditions can start with partial melting not only along grain and/or interface boundaries but also along cleavage cracks and deformation twin boundaries. The exploitation of deformation features for melting and reaction ultimately leads to a much lower effective grain size compared with the same processes when solely restrained to grain boundaries.

15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

2 | MATERIALS AND METHODS

2.1 | Sample preparation, characterization of the starting material, and thermodynamic modelling

Experiments were conducted on a granulite-drill core or on granulite powders obtained by crushing and grinding of a mafic granulite from Holsnøy, SW Norway (60°31′57.7″ N, 5°07′14.5″ E). Additional information on the drill core is given by Incel et al. (2020). After grinding, the powder was sieved using a mesh width of 38 μm and washed using distilled water to remove dust. Once dried, the final granulite powder served as starting material for the experiments and consists almost exclusively of plagioclase (~90 vol.%) showing intermediate composition ($anorthite_{47}albite_{52}orthoclase_1$). The remaining 10 vol.% consists of clinopyroxene and orthopyroxene (Opx; Cpx), spinel (Spl), corundum (Crn), and epidote group minerals (Ep) intergrown with alkali-feldspar (Afs; mineral abbreviations follow Whitney & Evans, 2010). Occasionally, garnet (Grt), quartz (Qz), phlogopite (Phl), and amphibole (Amp) grains can be found. Thermodynamic modelling was conducted using Perple_X (Connolly, 1990). The thermodynamic database used was from Holland and Powell (1998), and we chose melt (HP), Gt (HP), Pl(h), Pheng (HP), and Omph (HP) as solution models (Holland & Powell, 1996, 1998, 2001, 2003; White et al., 2001).

2.2 | Experimental and analytical methods

For the current study, we used three different deformation apparatus, a deformation multianvil apparatus (DDIA) press and two different Griggs apparatus, as well as a piston-cylinder press. The DDIA apparatus used for this study is mounted on the 13 BM-D beamline at the Advanced Photon Source, National Laboratory Argonne, Il, USA. Prior to deformation, the samples were hot pressed at 2.5 GPa and ~720°C for 1 h. Then, deformation was initiated by advancing the upper and bottom pistons at a constant rate in displacement-controlled mode. During deformation, the DDIA sample (NG_2.5_1225 in Incel, Labrousse, et al., 2019) experienced syndeformational heating in three steps from ~720°C to 850°C at 14% strain, to ~900°C at 23% strain, and to the final temperature of ~950°C at 30% strain after which the sample was quenched by cutting off the power supply for the graphite furnace. The total axial strain was 34% and deformation lasted ~2 h. The effective strain rate on the sample was $\sim 5{\cdot}10^{-5}$ s^{-1}. Temperatures were calculated by offline calibrations, and uncertainties are below 10% (Hilairet et al., 2012). Details on the sample assembly used, as well as on the calculation of the strain, strain rate, and differential stress, are given by Incel et al. (2017) and Incel, Labrousse, et al. (2019). Further details on the experimental setup can be found in Wang et al. (2003). We performed another deformation test using the same powder in a Griggs deformation rig at constant pressure and temperature conditions of 2.5 GPa and ~700°C and a deformation rate of $4{\cdot}10^{-6}$ s^{-1}. Information about the sample assembly used can be found in Moarefvand et al. (2021). A second experiment was conducted in another Griggs apparatus at 2.5 GPa at 900°C. The strain rate was $\sim 5{\cdot}10^{-5}$ s^{-1}. In contrast to the other deformation tests, these Griggs tests were conducted using the granulite-drill core ("as-is" sample deformed at 2.5 GPa and 900°C to ~35% strain in Incel et al., 2020). Further details on the apparatus and the sample assembly used can be found in Rybacki et al. (1998). In order to test the influence of deformation on plagioclase microstructures, we conducted an additional experiment under static pressure conditions using a piston-cylinder press. The sample remained under 3 GPa and 950°C for ~24 h. The experimental conditions for every run and the sample nomenclature are listed in Table 1. The Griggs experiments were performed in the Experimental Geophysics Laboratory at Ruhr-Universität Bochum, Germany, and in the Laboratoire de Géologie at Ecole Normale Supérieure Paris, France. The piston-cylinder experiments were performed at the Institut de Physique du Globe Paris, France.

The recovered samples were embedded in epoxy, cut lengthwise, polished, and carbon coated for microstructural analyses in the scanning-electron microscope

TABLE 1 Experimental conditions

Sample	Press	Starting material	*P* (GPa)	*T* (°C)	Strain rate (s^{-1})	Total strain (%)
D_2.5_720-950	DDIA	Powder	2.5	720–950	$5{\cdot}10^{-5}$	35
G_2.5_700	Griggs	Powder	2.5	700	$4{\cdot}10^{-6}$	28
G_2.5_900	Griggs	Drill core	2.5	900	$5{\cdot}10^{-5}$	35
P_3_950	Piston cylinder	Powder	3.0	950	—	—

Abbreviation: DDIA, deformation multianvil apparatus.

15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

(SEM). The SEM analyses include low- and high-magnification images taken in backscatter electron (BSE) mode, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and electron-backscatter diffraction (EBSD). The BSE images were taken at an acceleration voltage of 20 kV, and the EBSD maps were acquired with an acceleration voltage of 10 kV and a step or pixel size of 0.5 μm. The EBSD data were processed using the open-source crystallographic toolbox MTEX (Bachmann et al., 2010). We considered non-indexed pixels to have a mean angular deviation value <1 and non-indexed grains to contain less than 2 indexed pixels (<1 μm). Twin boundaries were detected with misorientation angles >178°.

3 | RESULTS

In the SEM, the recovered samples from deformation tests on a powdered starting material show numerous areas that are appearing darker than the surrounding plagioclase matrix in BSE mode (Figures 1–5). These dark zones exhibit small vesicles (Figures 1f, 2a, and 3a) and coincide with non-indexed areas indicating that they are either poorly crystalline or consist of grains with a grain size smaller than the step size used for the analyses (Figures 3b–d and 5b). Further, interaction with the electron beam causes the formation of alteration haloes in these zones (Figures 3a and 5a). BSE images and EBSD analyses demonstrate that although most of these areas are restricted to grain or interphase boundaries and show no particular shape, some also appear to have penetrated plagioclase grains along specific directions or formed patch-like features, commonly with sharp edges oriented ±45° relative to the direction of maximum compression (σ_1; Figures 1b, 2a, 3, and 5). The host plagioclase around these patches shows no to very little difference in orientation as highlighted by an Euler map and inverse pole figures (Figure 3). Schmid factor maps demonstrate that the dark, non-indexed zones often coincide with the presence of albite-deformation twins in plagioclase (Figure 5b,c), which formed in favourably oriented plagioclase grains with respect to σ_1 during deformation (Figures 4b, black arrows, and 5d). However, also grains that are less favourably oriented for deformation twinning (greenish colours) reveal the presence of deformation twins spatially associated with non-indexed areas (red arrows in Figure 4b). Grains that are ideally oriented for deformation twinning appear to be slightly larger than the unfavourably oriented plagioclase grains (blueish colours in Figure 4b). Regardless of the location of these dark-appearing zones, that is, within plagioclase grains or surrounding them, they are commonly spatially associated with areas showing a higher microcrack density relative to the surrounding plagioclase-host grain or plagioclase matrix (Figures 1c,d and 4b,c). In sample D_2.5_720-950, at low magnification, most zones, showing a high microcrack density and the appearance of dark zones, form a band oriented at ~45° towards σ_1 (Figure 1a).

Phase maps and EDX analyses together with element distribution maps demonstrate the growth of mostly omphacite (Omp) and Ep, which sometimes forms euhedral-shaped grains, within the dark, non-indexed zones along the grain and interphase boundaries as well as along deformation twins (Figures 5a). Some patches reveal the growth of sub-euhedral Qz grains within the patches (Figures 1b and 2a). A composite image of K, Na, and Ca element distribution maps and a Si-distribution map demonstrate that the material surrounding the Qz grains, which fills the patch, is richer in K and Si than the initial plagioclase composition (Figure 2b,c). The plagioclase matrix around the patch is enriched in Na, and Ep needles can be found in the vicinity of this patch (Figure 2a,c). There are also patches present that do not reveal the growth of new phases such as Qz and Ep, at least not in this two-dimensional view of the exposed sample surface (Figure 3).

The drill core sample G_2.5_900, deformed at 2.5 GPa and 900°C, exhibits extensive cracking, slip along cleavage cracks, and deformation twinning in plagioclase in plane and crossed polarized light (Figure 6a,b,g,h). At higher magnification, areas that consist of finely grained material become visible (Figure 6c,d,g,h). This fine-grained material appears to form two sets of parallel bands that are oriented almost perpendicular to each other (Figure 6c–f). Further, these parallel bands seem to preferentially form in the vicinity of narrow zones, appearing darker than the surrounding plagioclase in BSE mode (Figure 6e,j) and are often found along cleavage cracks (Figure 6g–j). The parallel bands are made of two different phases, which could not be identified unequivocally, because of the small grain size (Figure 6k). Strikingly, the orientation of these parallel bands, made of these two small phases, coincides with the orientation of deformation twins (Figure 6d,e,f,h,j). Similar to samples D_2.5_720-950 and G_2.5_700, demonstrating a close spatial relation between cracking, twinning, and the presence of new phases, the drill core samples also exhibit that reaction dominantly occurs in areas that underwent pronounced deformation (Figures 1, 5, and 6).

Sample P_3_950, which experienced hydrostatic conditions, demonstrates dark areas that are mostly located along grain and interphase boundaries (Figure 7a). Within these dark zones, new eclogite-facies phases grew

15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

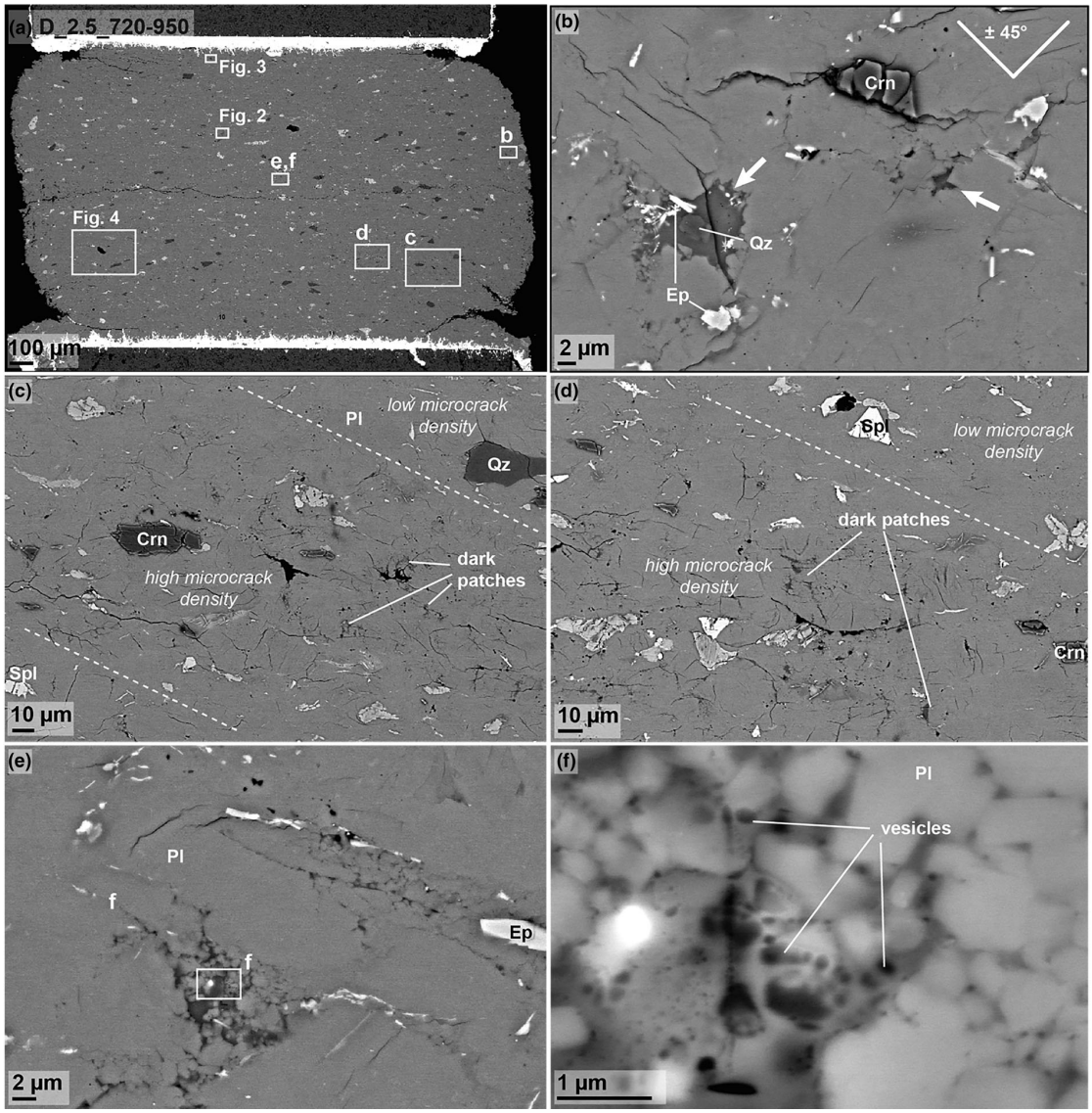


FIGURE 1 Backscatter electron images of the deformation multianvil apparatus sample D_2.5_720-950. (a) Low-magnification images of the sample with white rectangles marking the location of the Figures 2–4. (b) Dark patch with quartz and epidote grains. White arrows highlight another small patch that shows very sharp edges orientated with ±45° relative to σ_1 (perpendicular to the long edge of the image). (c, d) Dark patches mostly occur in areas with a high microcrack density limited by white dashed lines. (e) Some dark patches do not reveal any particular shape. (f) High-magnification image of the area marked in (e) showing numerous vesicles in the dark material that fills the patch

such as Ep, Qz, Grt, Omp, titanite (Ttn), and kyanite (Ky). Plagioclase twins are highlighted in red in the phase map shown in Figure 7b. Some plagioclase grains reveal parallel growth twin lamellae that run through the entire grain and a few lenticular-shaped deformation twins marked by red arrows in Figure 7b. In contrast to the deformation twins, found in the deformation samples, the deformation twins in the hydrostatic sample do not show a uniform orientation (Figure 7b). However, they show a close spatial relation with non-indexed areas of a few micrometre in size similar to the deformation twins in the deformation samples (red arrows in Figure 7b,c) in which we find bright, newly formed phases too small to be unequivocally identified (Figure 7a).

15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

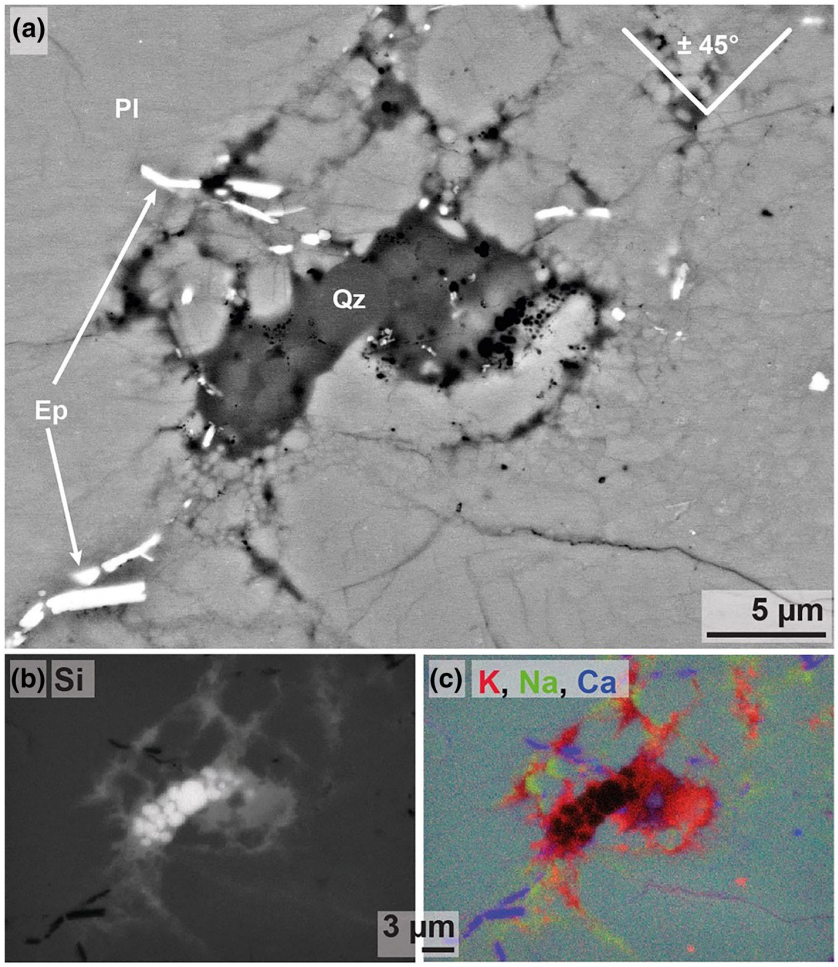


FIGURE 2 (a) High-magnification backscatter electron image showing a patch appearing darker than the surrounding plagioclase matrix. Subeuhedral quartz (Qz) formed within the patch and in its vicinity, we find needles of an epidote group mineral (Ep). The patch shows edges that are oriented at ±45° towards the direction of maximum compression (perpendicular to the long edge of the image). (b) Si-element distribution map of the area shown in (a) exhibiting that the patch filling material is enriched in Si. (c) Composite image of K-, Na-, and Ca-element distribution maps revealing that the patch filling material is enriched in K and the surrounding plagioclase is richer in Na relative to plagioclase from the starting material. Ep, epidote group mineral; Pl, plagioclase; Qz, quartz [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

4 | DISCUSSION

4.1 | Semibrittle deformation in plagioclase-rich rocks

In the deformation samples, we observe (i) a wide variation in grain size, indicative of cataclasis, that results from fracturing of grains unfavourably oriented for deformation twinning whereas favourably oriented plagioclase grains deformed by deformation twinning (Figure 4b), (ii) a close spatial relation between cleavage cracking and twinning (Figures 5 and 6), and (iii) slip along cleavage cracks adjacent to extensively twinned regions (Figure 6h). The association between brittle cracking and plastic deformation twinning clearly demonstrates that the deformation took place in the semibrittle regime. The seminal study by Tullis and Yund (1992) experimentally demonstrated that plagioclase-rich rocks deform by a mixture of brittle and plastic deformation mechanisms over a broad P–T–$\dot{\varepsilon}$ range. Previous studies discussed that brittle and plastic deformation often do not occur parallel but are strongly coupled and thus interdependent in plagioclase (McLaren & Pryer, 2001; Stünitz et al., 2003). This interplay between brittle microcracking and plastic deformation twinning is particularly clear at the grain scale in our deformation samples, in which we find deformation twins spatially associated with cleavage cracks (Figures 4b,c and 5). Deformation twins are often limited by {001} cleavage cracks (Figures 4b,c and 5), and we, therefore, interpret that the high stresses at the twin tips caused microcracking along {001} to relieve the stress and to stabilize or pin the twin (McLaren & Pryer, 2001). Yet, another possible scenario could be that cracking preceded twinning. Due to the high stresses at crack tips, the material affected will deform plastically in a zone around the crack tip thus called crack tip plastic zone. Crack formation will therefore produce zones with a high dislocation density in its vicinity, evidenced by transmission electron microscopy analyses in plagioclase Figure 5a in Stünitz et al. (2003). Hence, plastic deformation can nucleate in areas that underwent brittle deformation (McLaren & Pryer, 2001). Regardless of the exact deformation

15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

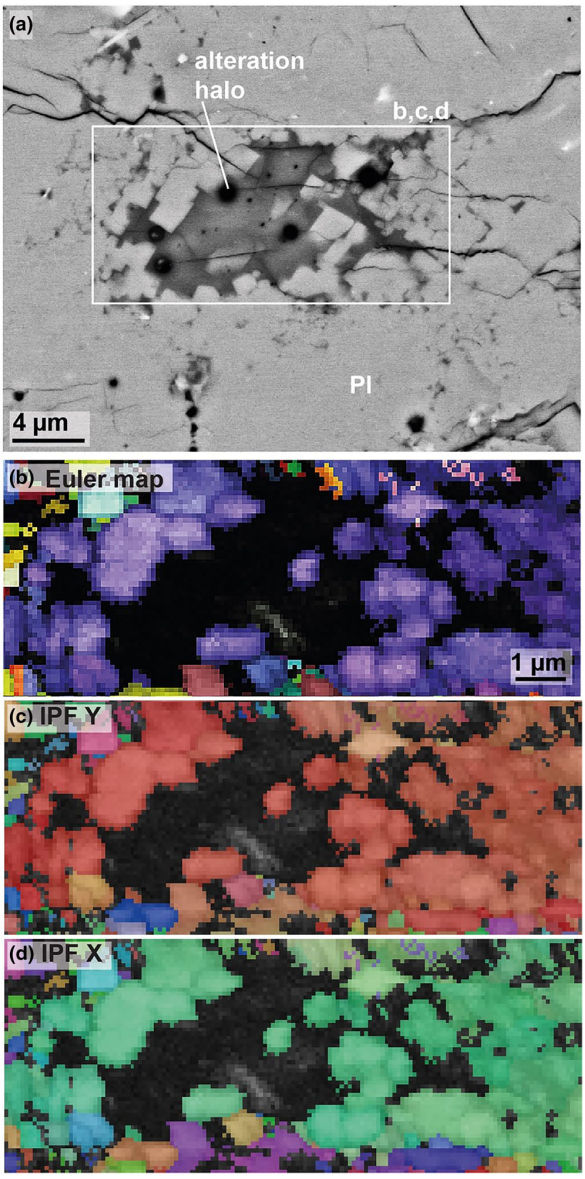


FIGURE 3 (a) Microstructural data of a patch appearing darker relative to the surrounding plagioclase matrix in backscatter electron mode. (b–d) Euler map and inverse pole figure (IPFs) of the area marked in (a). The non-indexed areas are shown in black. Most of the grains surrounding the patch show no or very little difference in grain orientation. [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

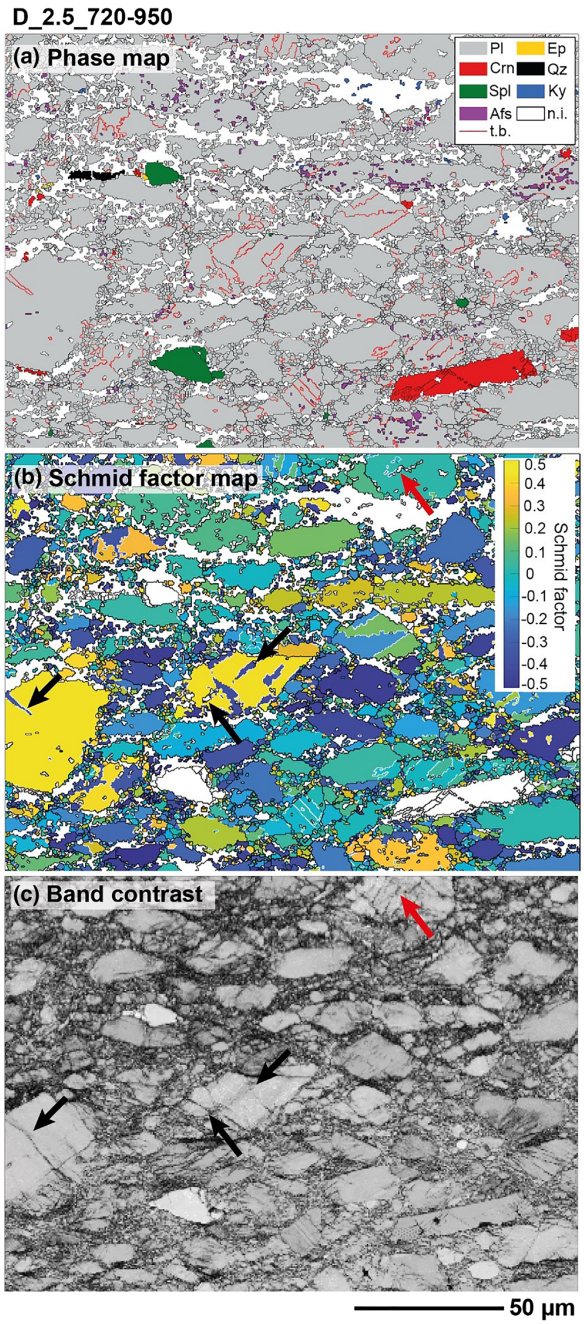


FIGURE 4 Electron-backscatter diffraction data of the area marked in Figure 1. (a) Phase map showing the growth of new phases and the location of non-indexed areas. (b) Schmid factor map. Black arrows highlight the deformation twins that were favourably oriented for deformation twinning. (c) Band contrast image showing that plagioclase grains that underwent deformation twinning also reveal numerous microcracks. Afs, alkali-feldspar; Crn, corundum; Ep, epidote group mineral; Ky, kyanite; n.i., not indexed; Pl, plagioclase; Qz, quartz; Spl, spinel; t.b., twin boundary [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

sequence, both processes, cracking and deformation twinning, will locally increase the dislocation density, and stress relief will result in the creation of new interfaces, for example, cleavage cracks or cracks in general and twin boundaries.

15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

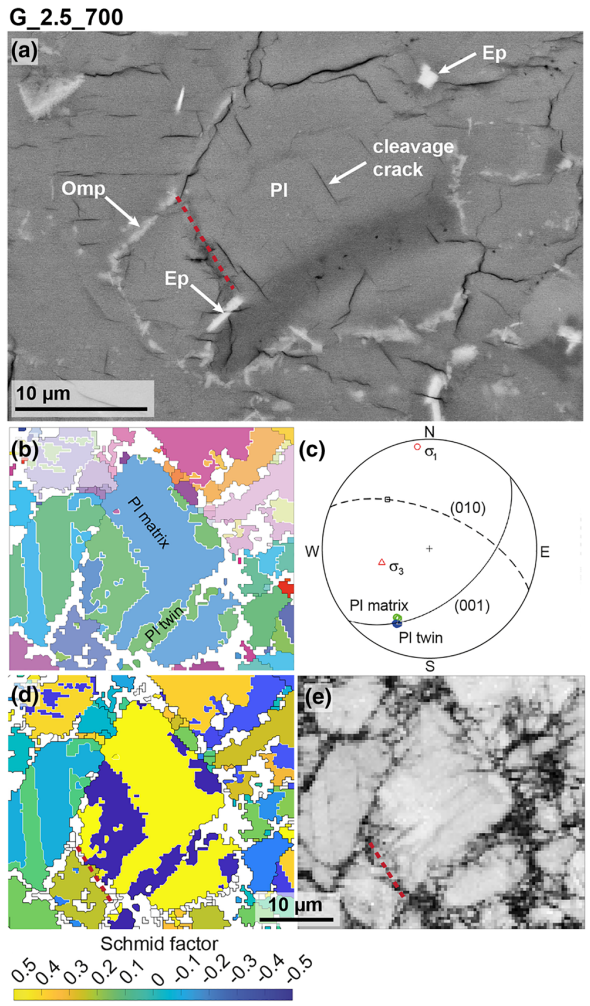


FIGURE 5 Microstructural analyses of the Griggs deformation sample G_2.5_700 that experienced deformation at a strain rate of $4{\cdot}10^{-6}$ s^{-1} under 2.5 GPa and 700°C. The red dashed line was added as marker to facilitate the comparison between the images. The direction of maximum compression (σ_1) is oriented perpendicular to the upper and bottom edges of the images. (a) Backscatter electron image showing a plagioclase grain with numerous cleavage cracks surrounded by mainly Omp and Ep. Latter also form euhedral grains. (b, c) Inverse pole figure and corresponding stereonet showing the orientation of the Pl matrix and Pl twin. (d) Schmid factor map exhibiting that the band, appearing dark in backscatter electron mode in (a), follows a deformation twin in plagioclase and is sensitive to the electron beam indicated by the formation of alteration holes. (e) Band contrast image demonstrating that twins are spatially associated with cracks. Ep, epidote group mineral; Omp, omphacite; Pl, plagioclase [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

4.2 | Partial melting of plagioclase

We found zones made of a material, which contains vesicles and is sensitive to the electron beam (Figures 1–3, and 5), and sometimes hosts subhedral or euhedral Qz and/or Ep grains (Figures 1b, 2b, and 5a), all indicators that partial melting took place. Furthermore, the chemical composition of the patches demonstrates enrichment in Si and K relative to the initial plagioclase composition (Figure 2b,c). This particular chemical signature has been previously observed in partially molten plagioclase samples (Dimanov et al., 2000; Tsuchiyama & Takahashi, 1983) and in natural shock molten plagioclase (Chen & El Goresy, 2000) and also fits the expected melt composition calculated using Perple_X. Thermodynamic calculations also demonstrate that partial melting occurs beyond ~810°C at 2.5 GPa and above ~900°C at 3 GPa (Figure 8). The extent of melting, found in the samples, correlates with the maximum temperature reached and the time the samples spent at that temperature. Drill-core sample G_2.5_900 shows a similar amount of partial melting relative to the DDIA sample that experienced up to 950°C, and both samples show less melting relative to the static sample P_3_950 that remained at 950°C for 24 h. Yet, it is difficult to directly compare the amount of melting observed in samples in which we used powders with those in which we used a drill core due to the large difference in grain size (<38 vs. ~1000 µm). The reason we observe a similar amount of partial melting in the drill core sample G_2.5_900 and the DDIA sample D_2.5_720-900 is probably the result of a counterbalancing effect on melting kinetics between grain size and time spent at high temperatures. Although the drill core sample has a much larger grains size, which is ~2 orders of magnitude larger relative to the DDIA sample, it spent with ~1.6 h around twice the time at 900°C than the DDIA sample that experienced temperatures of 900 to 950°C for only 0.75 h.

The thermodynamic calculations show that sample G_2.5_700 should not undergo partial melting. The presence of areas with a small grain size (<1 µm) that consequently show a high crack density could also produce non-indexation in EBSD data. Extreme grain size reduction or grain comminution have been previously documented in samples that experienced large displacements (Pec et al., 2012; Yund et al., 1990). The absence of large displacements in the microstructures of these samples (Figure 5b), however, as well as the lack of significant differences in grain orientation (Figure 5b) of the surrounding plagioclase, eliminates grain comminution as cause of the formation of these non-indexed zones. Combining various microstructural data of these samples reveals that deformation twins are spatially associated with grain-scale microcracks (Figure 5). Therefore, the interplay between plastic deformation twinning and brittle cracking at the grain scale may result in an extensively twinned and cracked volume. Although we do not have

15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

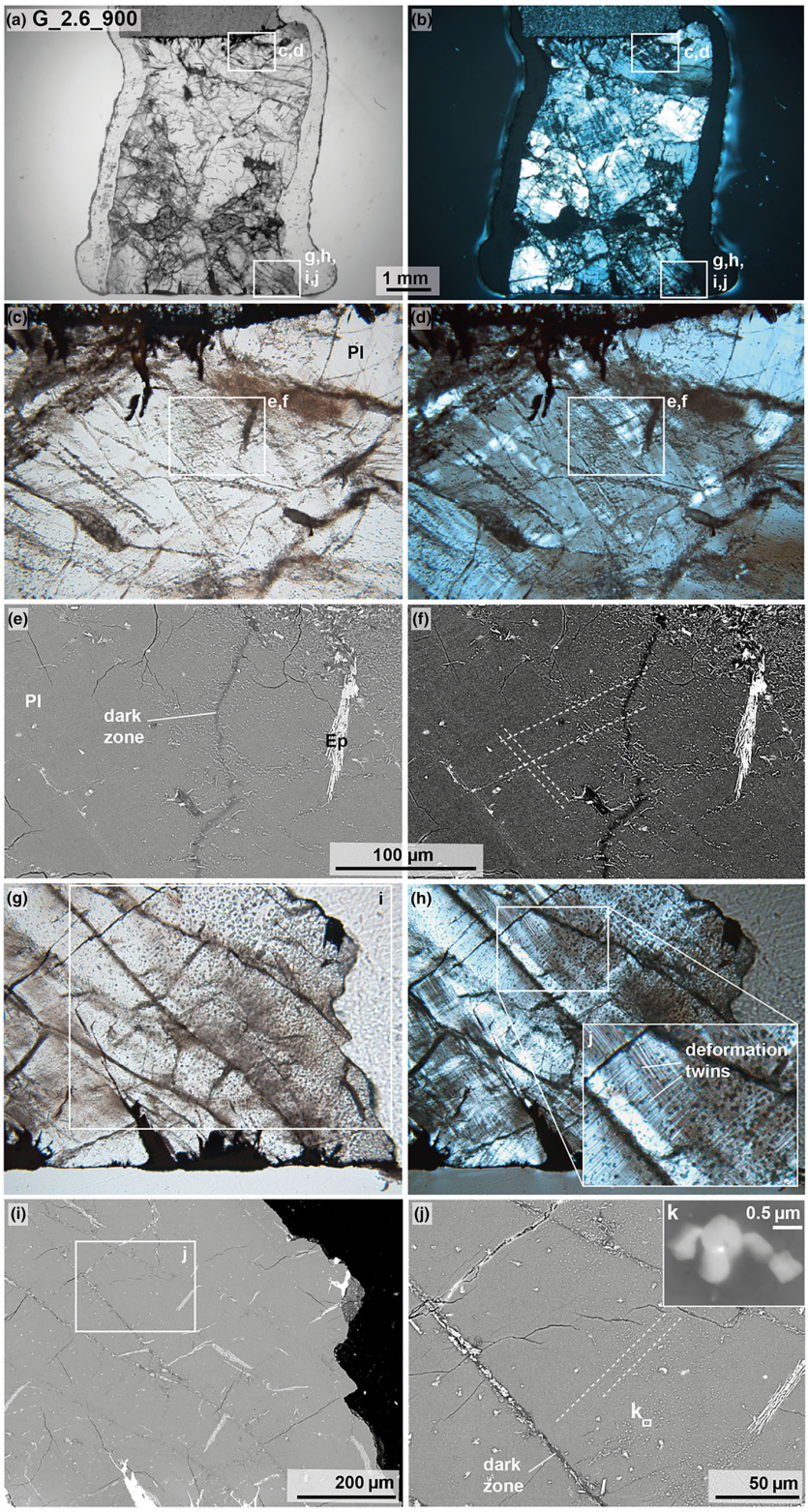


FIGURE 6 Drill core sample G_2.5_900 deformed in a Griggs press at 2.5 GPa, 900°C to ~35% axial strain. Image taken (a) in plane polarized light and (b) in crossed polarized light marking the locations for the high-magnification images presented in (c), (d), (g), and (h). (c, d) Area with small grains visible in plane polarized light (c) that coincides with the occurrence of deformation twins visible in crossed polarized light (d). (e, f) Backscatter electron images of the areas marked in (c) and (d) exhibiting two sets of planes that are formed by tiny, bright phases. These bright phases mainly formed in the vicinity of the dark appearing vein. (g, h) Extensive cleavage cracking in the lower right corner of the sample shown in plane and crossed polarized light. (i, j) The cracks are filled with a dark material in which bright phases grew identified as Ep. In the vicinity of the cracks, we find parallel planes that are made of these bright phases. A high-magnification image of these phases is presented in (k). [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

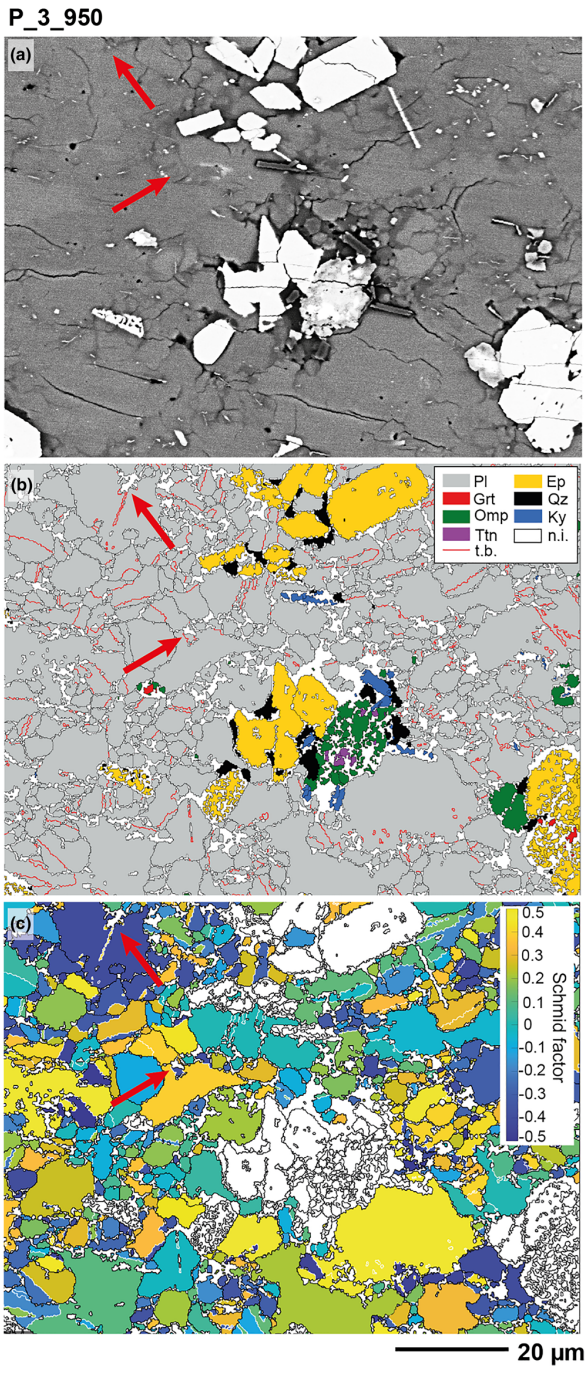


FIGURE 7 Microstructural analyses of the hydrostatic sample P_2.5_950 that experienced 3 GPa and 950°C for 24 h in backscatter electron mode (a), as phase map (b), and as Schmid factor map (c). The red arrows in (b) and (c) mark the position of deformation twins associated with non-indexed zones. Ep, epidote group mineral; Grt, garnet; i.n., not indexed; Ky, kyanite; Omp, omphacite; Pl, plagioclase; Qz, quartz; t.b., twin boundary; Ttn, titanite/sphene [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

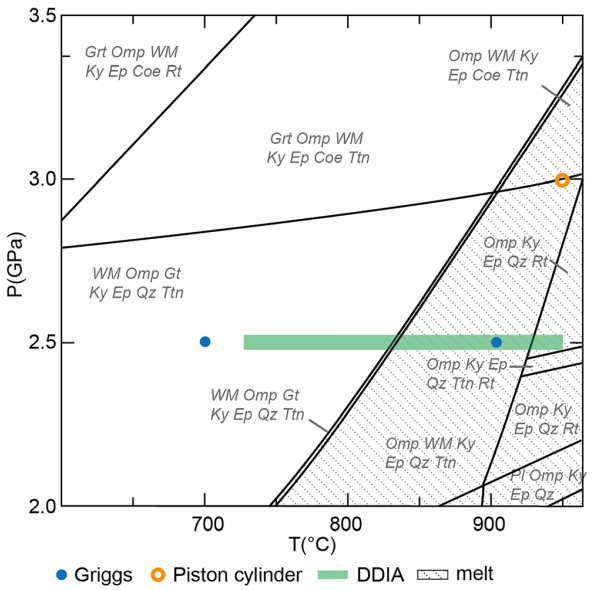


FIGURE 8 *P–T* pseudosection showing the expected onset of melting in the samples at elevated temperatures (dashed area). Coe, coesite; Ep, epidote-group mineral; Ky, kyanite; Omp, omphacite; Pl, plagioclase; Qz, quartz; Rt, rutile; Ttn, titanite/sphene; WM, white mica [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

unequivocal evidence that melting occurred in this region, the sensitivity to the electron beam as evidenced by alteration haloes and the growth of euhedral Ep suggest that partial melting took place locally.

4.3 | Nucleation sites for melt and melt initiation

We observe that melting and reaction occurred in two different sites. One site was along grain or interphase boundaries resulting in zones with no particular shape (Figures 1c–e, 4a,b, 5b, and 7). A second melting and reaction site is restricted to deformation features such as cracks and/or deformation twins. Sample G_2.5_900 clearly displays the occurrence of melting along cracks and cleavage cracks (Figure 6e,j). EBSD data demonstrate the close spatial relation between deformation twins spatially associated with cracks and zones that we interpret as quenched partial melt for the above-mentioned reasons of being sensitive to the electron beam, containing vesicles, exhibiting newly formed subhedral or euhedral grains, and showing non-indexation in EBSD data (Figures 1b,f, 2a, 3a, 4b, and 5b).

In order to initialize melting of a solid, the interfacial energy between melt and solid must be overcome.

15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

Further, melting temperatures are typically dramatically decreased in the presence of water (Johannes et al., 1994). Partial melting is expected to initiate at grain or interphase boundaries, cracks, and cleavage planes, because these loci show higher interface energies than the intact grain interior (Tsuchiyama & Takahashi, 1983) and because that is where fluids can more easily percolate, further lowering the melting point. Apart from the influence of H_2O on decreasing melting temperatures, it has been shown that the presence of SiO_2 either from an external SiO_2 source such as quartz or due to plagioclase decomposition itself (albite $\leftrightarrow$ jadeite + quartz; Holland, 1980) further lowers the melting point of plagioclase if an Al_2O_3 sink is present (Johannes et al., 1994). In sample D_2.5_720-950, we observe a clear enrichment of SiO_2 in the melt patches due to the decomposition of plagioclase and find epidote grains that can act as Al_2O_3 sink before kyanite starts to nucleate and grow at a reaction progress above ~10% (Figures 1c and 3a; Wayte et al., 1989). The enrichment in Si in the melt patches eventually caused the growth of quartz. Some melt patches appear to lack new crystallites (Figure 1d), because (i) they are simply not exposed on the surface or (ii) partial melting did not occur at the same time throughout the sample and those patches lacking quartz crystals represent partial melting that took place at a later stage during deformation. As a result, the crystals had insufficient time to nucleate and grow prior to quenching. Melt patches showing quartz grains uniformly exhibit rougher patch edges (Figures 1b and 2) relative to those that lack quartz and show very smooth edges (Figure 3). The roughness is probably due to ongoing deformation causing further grain size reduction and grain rotation, therefore destroying the sharpness of the initial patch edges. This scenario would thus support the hypothesis that patches lacking quartz formed at a later stage during deformation, and therefore, the pristine melting structure is still preserved.

Johannes et al. (1994) experimentally demonstrated that wet melting mainly takes place along grain boundary and cracks, connected to the grain boundary, relative to dry melting that also affects the inside of plagioclase grains, for example, twin boundaries. This is well in accordance with our static sample, in which we mainly observe melting along plagioclase grain boundaries evidenced by melt patches showing no particular orientation (Figure 4). Yet, in addition to reaction and partial melting along grain boundaries, the samples also exhibit melting along cracks and deformation twin boundaries and thus of the grain interiors, which has solely been observed for dry partial melting of plagioclase >1300°C (Figures 1–3; Johannes et al., 1994, Tsuchiyama & Takahashi, 1983).

4.4 | Deformation-facilitated melting and reaction

In contrast to growth twins, deformation twins show considerable distortion of the material in their vicinity (Cahn, 1954, ch. 3.1.8, p. 420), which is accommodated by twinning disconnections (Hirth et al., 2019; Xie et al., 2019), resulting in higher interface energies relative to areas around parallel sided, through-going growth twins (Brown & Macaudière, 1986) or along deformation twin boundaries that underwent recovery. Thus, the highly strained areas around the lenticular-shaped deformation twins represent higher internal energy domains where the energy threshold for melting reactions could be more easily overcome. It has also been demonstrated in previous studies that deformation twins are prone to chemical etching (Cahn, 1954, ch. 3.1.8, p. 420) as well as to partial melting at dry experimental conditions > 1100°C (Johannes et al., 1994; Tsuchiyama & Takahashi, 1983), and the isotropization along twin boundaries is also used to estimate conditions during shock metamorphism (Bischoff & Stöffler, 1992).

Although melting could be facilitated due to a higher defect density associated with deformation twins, the maximum temperatures during deformation did not surpass 950°C and thus remained 375°C to 625°C below plagioclase's dry solidus of 1325°C. However, it is likely that during sample preparation of the powdered samples, water from air humidity adhered onto the grain surfaces, supported by the observation that most Ep formed along plagioclase grains (Figure 5). Deformation twins are either limited by grain boundaries or cracks connected to the grain boundary and are thus either directly or indirectly connected with the wetted grain boundaries (Figures 4 and 5). In addition to melting along grain boundaries, we, therefore, observe melting along deformation twins that either directly commence at grain boundaries or are linked to grain boundaries via cracks providing a fluid pathway into the grain's interior (Figure 5b).

Because grains that show growth twins did not undergo partial melting, it appears that the combination of the high defect density around deformation twins associated with cracks in conjunction with minor amounts of fluid leads to partial melting inside of deformed plagioclase grains. Strikingly, the presence of non-indexed areas along deformation twins in the piston-cylinder sample provides evidence that partial melting along deformation twin boundaries also occurred under hydrostatic conditions (red arrows in Figure 7b,c). Some of these deformation twins were probably already present in the starting material or local stress concentration due to volume changes during reaction of the sample caused deformation twinning and subsequent melting in plagioclase during

15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

the test. Regardless of the formation history of these deformation twins, they are likely to be surrounded by a higher defect concentration than an undeformed area within plagioclase. Defect-facilitated melting could also explain the occurrence of partial melting in sample G_2.5_700, in which thermodynamic modelling does not predict partial melting at 2.5 GPa and 700°C (Figures 5 and 8).

A previous study documented partial melting in perthite samples deformed in the semibrittle regime (Negrini et al., 2014). The authors observe melting to be restricted to areas that underwent extensive microcracking and therefore conclude that the initiation of melting is likely to be caused by dilatancy during cracking. Because we also find that melting in the deformation samples is spatially associated with areas exhibiting a high microcrack density (Figure 1), melting due to dilatancy caused by cracking is also a viable explanation in our samples. In addition to melting caused by cracking, we also document that deformation twinning or rather the interdependence between deformation twinning and cracking can cause melting even inside of plagioclase grains. The preferential growth of the plagioclase decomposition phases Ep and Omp in parallel planes that coincide with deformation twins (Figure 6e,j) also demonstrates that reaction in general is not limited to grain or interphase boundaries but affects other intragrain interfaces such as cleavage cracks and deformation twin boundaries. To summarize, our study and previous studies on plagioclase deformation demonstrate that deformation twinning and cracking are interdependent (McLaren & Pryer, 2001; Tullis & Yund, 1992). Because both mechanisms are so closely spatially related, it is difficult to determine if cracking and accompanied dilatancy led to melting, as demonstrated by Negrini et al. (2014), or if the local increase in defect density due to the interplay between cracking and deformation twinning facilitated partial melting and reaction. Most likely partial melting in our samples is a result of both processes—melt initiation due to dilatancy caused by cracking (Figure 1) and the onset of melting due the interaction between deformation twins and cracks resulting in a higher defect density (e.g., Figure 5).

4.5 | Link to nature

In general, natural long-term deformation rates are ~7 orders of magnitudes slower than our laboratory strain rates. However, deformation twinning mainly depends on stress magnitude and stress direction and is rather insensitive to variations in strain rate (Borg & Handin, 1966; Borg & Heard, 1969; De Bresser & Spiers, 1990, 1997; Rowe & Rutter, 1990). Furthermore, due to the presence of one perfect and one good cleavage plane in plagioclase, cleavage cracking is likely to prevail even at lower strain rates.

It is expected that plagioclase-rich rocks of the lower continental crust equilibrated at granulite-facies conditions corresponding to temperatures of 800°C to 900°C and pressures below 1 GPa (Austrheim & Griffin, 1985). Therefore, partial melting, starting at temperatures >750°C and pressures >1 GPa, is not expected under granulite-facies conditions (Boettcher, 1970; Goldsmith, 1981). Yet, in an anisotropic stress field, the maximum principal stress (σ_1) could be locally much higher, for example, at grain–grain contacts, thus surpassing plagioclase's wet solidus (Hirth & Tullis, 1994; Kirby, 1987; Richter et al., 2016). Lower crustal rocks exposed throughout Norway (Bergen Arcs, Western Gneiss Region, and Lofoten archipelago) indicate peak pressure at eclogite-facies peak-pressure conditions (Austrheim & Griffin, 1985; Bhowany et al., 2017; John et al., 2009; Steltenpohl et al., 2006). The exact timing of peak temperature and peak pressure conditions a rock mass experienced are often difficult to constrain. Therefore, during ongoing crustal thickening, it is possible that the rock masses cross the wet solidus thus tracing an anticlockwise *P*–*T* path, which has been discussed for the Scandinavian Caledonides (Faber et al., 2019). Previous studies also documented and discussed the occurrence of partial melts in plagioclase-rich rocks that formed at UHP conditions (Labrousse et al., 2011; Vrijmoed et al., 2009). Deformation-facilitated partial melting of plagioclase along deformation features such as deformation twins and cleavage cracks would therefore be relevant for settings in which the continental crust has been thickened due to continent collision, for example, the Himalayas and the Scandinavian Caledonides, and especially in the deep continental crust close to the Mohorovičić discontinuity where pressures and temperatures are the highest.

Furthermore, shearing associated with twinning under high differential stresses and temperatures could also contribute to local shear heating, especially because twinning occurs very rapidly as evidenced by acoustic emissions in laboratory experiments on various metals (e.g., Christian & Mahajan, 1995, p. 147). A local temperature increase ΔT due to plastic shearing can be expressed by

$$\Delta T = (\sigma_d \cdot \gamma)/(\rho \cdot c_p). \quad (1)$$

The shear strain γ associated with twinning in plagioclase is 0.136 (Borg & Handin, 1966; Xie et al., 2019). Using the inverted Schmid's law

15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

$$\sigma_1 - \sigma_3 = \sigma_{CRSS}/(\cos(\gamma)\cos(\theta) \quad (2)$$

and a critical resolved shear stress σ_{CRSS} of 100 MPa for albite twinning (0.8 to 1.0 GPa at 800°C; estimated by Borg & Heard, 1969) would give a differential stress (σ_1-σ_3) of 0.2 GPa if the crystal was ideally oriented for twinning, that is, cos(γ)cos(θ) = 0.5, where γ is the angle of the normal to the glide or in this case twin plane with the maximum principal stress and θ is the angle between the maximum compression direction and the glide direction. Taking 0.2 GPa as lower bound for the differential stress estimate and 0.8 GPa as upper bound (Tajčmanová et al., 2014), a specific heat capacity for plagioclase of $c_p = 907\ J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ (Benisek et al., 2009) and a plagioclase density ρ of 2760 kg cm^{-3} (Hacker et al., 2003) would lead to an increase in temperature ΔT of ~10°C to 40°C. Yet, transient stresses caused by seismic events might be much higher as evidenced by pulverized garnet grains in natural and experimental rocks (Austrheim et al., 2017; Incel, Schubnel, et al., 2019). Experimental data on plagioclase aggregates, deformed under H*P*, high-temperature conditions (2.5–3 GPa and 720–950°C), demonstrate differential stresses of up to 2 to 3 GPa (Incel, Labrousse, et al., 2019), and sample G_2.5_700 experienced a maximum differential stress of ~1.5 GPa. However, due to the sample geometry as well as due to grain–grain contacts, stresses may have been locally much higher. These high differential stresses would lead to a twin-induced temperature increase of ~110°C to 160°C and of ~80°C for sample G_2.5_700. Considering an error for the temperature of ~20°C together with the uncertainty of modelling partial melting using thermodynamic databases, a temperature increase of 80°C due to twinning shear in conjunction with a high defect density may have caused partial melting along deformation twins in sample G_2.5_700. Thus, under high stresses in the GPa range due to elevated deformation rates, twinning shear could initiate local melting at background temperatures significantly lower than the melting point. This is especially interesting for situations in which dry and therefore strong plagioclase-rich rocks survive metastable at H*P* high temperature conditions of the eclogite-facies (Austrheim & Griffin, 1985; Stünitz & Tullis, 2001; Tullis & Yund, 1992).

5 | CONCLUSION AND IMPLICATIONS

In the present experimental study, we performed a hydrostatic experiment in a piston-cylinder press and several deformation tests in three different deformation apparatus, a DDIA apparatus and two Griggs presses, on granulite samples under eclogite-facies conditions. In every sample, we observed evidence for partial melting due to the decomposition of plagioclase at H*P*, high-temperature conditions in the presence of H_2O. Deformation features such as deformation twins spatially related with cleavage cracks or cracks in general are additional sites for melt nucleation probably due to the high defect density associated with these deformation structures, but dilatancy due to cracking may also play a significant role in the initiation of melting (Negrini et al., 2014). Regardless of the underlying mechanism leading to melting (cracking or deformation twinning), the present study highlights a close coupling between deformation and melting/reaction. The exploitation of other crystallographic planes such as cleavage planes and deformation twins for melting and reaction in plagioclase may significantly decrease the sample grain size. Consequently, the lowered effective grain size will not only influence the deformation behaviour but also the reactivity of the sample. The occurrence of deformation twinning and associated reaction or even partial melting under eclogite-facies conditions could be one more process explaining the dramatic mechanical impact of eclogitization. This could add to the acknowledged transient weakening associated to eclogite formation (Stünitz et al., 2020), by promoting grain-size sensitive deformation mechanisms.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank the handling editor Katy Evans and the two reviewers, Jun Muto and Holger Stünitz, for their thorough reviews that helped improving this manuscript and especially thank Holger Stünitz for additional discussions. S. I. is very grateful to Marieke Rempe for the fruitful discussions during coffee breaks and walks, to Jörg Renner and Ralf Dohmen for helpful comments on the experimental results, and to Christopher Beyer for discussions on crystal melting. S. I. thanks Damien Deldicque for the EBSD analyses performed at ENS Paris. S. I. and A. S. thank Yanbin Wang, Nadège Hilairet, and Julien Gasc very much for their help during the experiments, and M. B. thanks Julien Siebert and Nicolas Wehr from the Institut de Physique du Globe Paris for the support during the piston-cylinder experiments. S. I. acknowledges the Alexander von Humboldt-foundation for funding her Humboldt fellowship. A. S. acknowledges the European Research Council grant REALISM (2016-grant 681346).

CONFLICT OF INTEREST

There is no conflict of interest.

ORCID

Marie Baïsset https://orcid.org/0000-0001-5611-5470

15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

REFERENCES

Austrheim, H. (1986). Eclogitization of lower crustal granulites by fluid migration through shear zones. *Earth and Planetary Science Letters*, *81*, 221–232. https://doi.org/10.1016/0012-821X(87)90158-0

Austrheim, H., Dunkel, K. G., Plümper, O., Ildefonse, B., Liu, Y., & Jamtveit, B. (2017). Fragmentation of wall rock garnets during deep crustal earthquakes. *Science Advances*, *3*(2), 1–7. https://doi.org/10.1126/sciadv.1602067

Austrheim, H., & Griffin, W. L. (1985). Shear deformation and eclogite formation within granulite-facies anorthosites of the Bergen arcs, western Norway. *Chemical Geology*, *50*(1–3), 267–281. https://doi.org/10.1016/0009-2541(85)90124-X

Bachmann, F., Hielscher, R., & Schaeben, H. (2010). Texture analysis with MTEX—Free and open source software toolbox. *Solid State Phenomena*, *160*, 63–68. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.160.63

Benisek, A., Dachs, E., & Kroll, H. (2009). Excess heat capacity and entropy of mixing in high structural state plagioclase. *American Mineralogist*, *94*(8–9), 1153–1161. https://doi.org/10.2138/am.2009.3151

Bhowany, K., Hand, M., Clark, C., Kelsey, D. E., Reddy, S. M., Pearce, M. A., Tucker, N. M., & Morrissey, L. J. (2017). Phase equilibria modelling constraints on *P–T* conditions during fluid catalysed conversion of granulite to eclogite in the Bergen arcs, Norway. *Journal of Metamorphic Geology*, *36*(3), 315–342. https://doi.org/10.1111/jmg.12294

Bischoff, A., & Stöffler, D. (1992). Shock metamorphism as a fundamental process in the evolution of planetary bodies: Information from meteorites. *European Journal of Mineralogy*, *4*, 707–755. https://doi.org/10.1127/ejm/4/4/0707

Boettcher, A. L. (1970). The system $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ at high pressures and temperatures. *Journal of Petrology*, *11*(69), 337–379. https://doi.org/10.1093/petrology/11.2.337

Borg, I., & Handin, J. (1966). Experimental deformation of crystalline rocks. *Tectonophysics*, *3*(4), 249–367. https://doi.org/10.1016/0040-1951(66)90019-9

Borg, I. Y., & Heard, H. C. (1969). Mechanical twinning and slip in experimentally deformed plagioclases. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *23*(2), 128–135. https://doi.org/10.1007/BF00375174

Brown, W. L., & Macaudière, J. (1986). Mechanical twinning of plagioclase in a deformed meta-anorthosite—The production of M-twinning. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *92*(1), 44–56. https://doi.org/10.1007/BF00373962

Cahn, R. W. (1954). Twinned crystals. *Advances in Physics*, *3*(12), 363–445. https://doi.org/10.1080/00018735400101223

Cao, Y., Liu, L., Yang, W., Gao, Y., & Zhu, X. (2019). Reconstruction the process of partial melting of the retrograde eclogite from the North Qaidam, Western China: Constraints from Titanite U-Pb dating and mineral chemistry. *Journal of Earth Science*, *30*(6), 1166–1177. https://doi.org/10.1007/s12583-019-1253-6

Chen, M., & El Goresy, A. (2000). The nature of maskelynite in shocked meteorites: Not diaplectic glass but a glass quenched from shock-induced dense melt at high pressures. *Earth and Planetary Science Letters*, *179*(3–4), 489–502. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00130-8

Christian, J. W., & Mahajan, S. (1995). Deformation twinning. *Progress in Materials Science*, *39*, 1–157. https://doi.org/10.1016/0079-6425(94)00007-7

Connolly, J. A. D. (1990). Multivariable phase diagrams: An algorithm based on generalized thermodynamics. *American Journal of Science*, *290*, 666–718. https://doi.org/10.2475/ajs.290.6.666

De Bresser, J. H. P., & Spiers, C. J. (1990). High-temperature deformation of calcite single crystals by r^+ and f^+ slip. In R. J. Knipe & E. H. Rutter (Eds.). *Geological society special publication* (Vol. 54) (pp. 285–298). Geological Society Special Publications. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1990.054.01.25

De Bresser, J. H. P., & Spiers, C. J. (1997). Strength characteristics of the r, f, and c slip systems in calcite. *Tectonophysics*, *272*(1), 1–23. https://doi.org/10.1016/S0040-1951(96)00273-9

Dimanov, A., Wirth, R., & Dresen, G. (2000). The effect of melt distribution on the rheology of plagioclase rocks. *Tectonophysics*, *328*(3–4), 307–327. https://doi.org/10.1016/S0040-1951(00)00214-6

Faber, C., Stünitz, H., Gasser, D., Jeřábek, P., Kraus, K., Corfu, F., Ravna, E. K., & Konopásek, J. (2019). Anticlockwise metamorphic pressure-temperature paths and nappe stacking in the Reisa Nappe Complex in the Scandinavian Caledonides, northern Norway: Evidence for weakening of lower continental crust before and during continental collision. *Solid Earth*, *10*(1), 117–148. https://doi.org/10.5194/se-10-117-2019

Ferrero, S., Wunder, B., Walczak, K., O'Brien, P. J., & Ziemann, M. A. (2015). Preserved near ultrahigh-pressure melt from continental crust subducted to mantle depths. *Geology*, *43*, 447–450. https://doi.org/10.1130/G36534.1

Fukuda, J., Muto, J., Koizumi, S., Sawa, S., & Nagahama, H. (2022). Enhancement of ductile deformation in polycrystalline anorthite due to the addition of water. *Journal of Structural Geology*, *156*(February), 104547. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2022.104547

Fukuda, J.-i., Muto, J., & Nagahama, H. (2018). Strain localization and fabric development in polycrystalline anorthite + melt by water diffusion in an axial deformation experiment. *Earth, Planets and Space*, *70*(1), 3. https://doi.org/10.1186/s40623-017-0776-2

Goldsmith, J. R. (1981). The join $CaAl_2Si_2O\text{–}H_2O$ (anorthite–water) at elevated pressures and temperatures. *American Mineralogist*, *66*, 1183–1188.

Hacker, B. R., Abers, G. A., & Peacock, S. M. (2003). Subduction factory 1. Theoretical mineralogy, densities, seismic wave speeds, and H_2O contents. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *108*(B1), 1–26. https://doi.org/10.1029/2001JB001127

Hilairet, N., Wang, Y., Sanehira, T., Merkel, S., & Mei, S. (2012). Deformation of olivine under mantle conditions: An in situ high-pressure, high-temperature study using monochromatic synchrotron radiation. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *117*(1), 1–16. https://doi.org/10.1029/2011JB008498

Hirth, G., & Tullis, J. (1992). Dislocation creep regimes in quartz aggregates. *Journal of Structural Geology*, *14*, 145–159. https://doi.org/10.1016/0191-8141(92)90053-Y

Hirth, G., & Tullis, J. (1994). The brittle-plastic transition in experimentally deformed quartz aggregates. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *99*(B6), 11731–11747. https://doi.org/10.1029/93JB02873

15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

Hirth, J. P., Wang, J., & Hirth, G. (2019). A topological model for defects and interfaces in complex crystal structures. *American Mineralogist*, *104*(7), 966–972. https://doi.org/10.2138/am-2019-6892

Holland, T., & Powell, R. (1996). Thermodynamics of order-disorder in minerals: II. Symmetric formalism applied to solid solutions. *American Mineralogist*, *81*, 1425–1437. https://doi.org/10.2138/am-1996-11-1215

Holland, T., & Powell, R. (2003). Activity–composition relations for phases in petrological calculations: An asymmetric multicomponent formulation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *145*, 492–501. https://doi.org/10.1007/s00410-003-0464-z

Holland, T. I. M., & Powell, R. (2001). Calculation of phase relations involving haplogranitic melts using an internally consistent thermodynamic dataset. *Journal of Petrology*, *42*(4), 673–683. https://doi.org/10.1093/petrology/42.4.673

Holland, T. J. B. (1980). The reaction albite = jadeite+quartz determined experimentally in the range 600–1200°C. *American Mineralogist*, *65*, 129–134. http://ammin.geoscienceworld.org/content/65/1-2/129.short

Holland, T. J. B., & Powell, R. (1998). An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, *16*(3), 309–343. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1998.00140.x

Incel, S., Hilairet, N., Labrousse, L., John, T., Deldicque, D., Ferrand, T. P., Wang, Y., Renner, J., Morales, L., & Schubnel, A. (2017). Laboratory earthquakes triggered during eclogitization of lawsonite-bearing blueschist. *Earth and Planetary Science Letters*, *459*, 320–331. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.11.047

Incel, S., Labrousse, L., Hilairet, N., John, T., Gasc, J., Shi, F., Wang, Y., Andersen, T. B., Renard, F., Jamtveit, B., & Schubnel, A. (2019). Reaction-induced embrittlement of the lower continental crust. *Geology*, *47*(3), 235–238. https://doi.org/10.1130/G45527.1

Incel, S., Renner, J., & Jamtveit, B. (2020). Evolution of brittle structures in plagioclase-rich rocks at high-pressure and high-temperature conditions—Linking laboratory results to field observations. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *21*, 1–18. https://doi.org/10.1029/2020GC009028

Incel, S., Schubnel, A., Renner, J., John, T., Labrousse, L., Hilairet, N., Freeman, H., Wang, Y., Renard, F., & Jamtveit, B. (2019). Experimental evidence for wall-rock pulverization during dynamic rupture at ultra-high pressure conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, *528*, 115832. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115832

Jamtveit, B., Putnis, C. V., & Malthe-Sørenssen, A. (2009). Reaction induced fracturing during replacement processes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *157*(1), 127–133. https://doi.org/10.1007/s00410-008-0324-y

Johannes, W., Koepke, J., & Behrens, H. (1994). Partial melting reactions of plagciolase and plagioclase-bearing systems. In I. Parsons (Ed.). *Feldspars and their reactions* (pp. 161–194). Kluwer Academic Publishers. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1106-5_4

John, T., Medvedev, S., Rüpke, L. H., Andersen, T. B., Podladchikov, Y. Y., & Austrheim, H. (2009). Generation of intermediate-depth earthquakes by self-localizing thermal runaway. *Nature Geoscience*, *2*(2), 137–140. https://doi.org/10.1038/ngeo419

John, T., & Schenk, V. (2003). Partial eclogitisation of gabbroic rocks in a late Precambrian subduction zone (Zambia): Prograde metamorphism triggered by fluid infiltration. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *146*, 174–191. https://doi.org/10.1007/s00410-003-0492-8

Kirby, S. H. (1987). Localized polymorphic phase transformations in high-pressure faults and applications to the physical mechanism of deep earthquakes. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *92*(B13), 13789–13800. https://doi.org/10.1029/JB092iB13p13789

Klein, C. (2001). *The 22nd edition of the manual of mineral science*. Wiley.

Labrousse, L., Prouteau, G., & Ganzhorn, A. C. (2011). Continental exhumation triggered by partial melting at ultrahigh pressure. *Geology*, *39*, 1171–1174. https://doi.org/10.1130/G32316.1

Marshall, D., & McLaren, A. (1977). Deformation mechanisms in experimentally deformed plagioclase feldspars. *Physics and Chemistry of Minerals*, *370*(August 1976), 351–370. https://doi.org/10.1007/BF00308845

McLaren, A. C., & Pryer, L. L. (2001). Microstructural investigation of the interaction and interdependence of cataclastic and plastic mechanisms in feldspar crystals deformed in the semi-brittle field. *Tectonophysics*, *335*, 1–15. https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00042-7

Moarefvand, A., Gasc, J., Fauconnier, J., Baïsset, M., Burdette, E., Labrousse, L., & Schubnel, A. (2021). A new generation Griggs apparatus with active acoustic monitoring. *Tectonophysics*, *816*(April), 229032. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2021.229032

Negrini, M., Stünitz, H., Nasipuri, P., Menegon, L., & Morales, L. F. G. (2014). Semibrittle deformation and partial melting of perthitic K-feldspar: An experimental study. *AGU: Journal of Geophysical Research, Solid Earth*, *119*, 3478–3502. https://doi.org/10.1002/2013JB010573

Passchier, C. W., & Trouw, R. A. J. (2005). Microtectonics. Microtectonics. https://doi.org/10.1007/3-540-29359-0

Pec, M., Stünitz, H., Heilbronner, R., Drury, M., & de Capitani, C. (2012). Origin of pseudotachylites in slow creep experiments. *Earth and Planetary Science Letters*, *355–356*, 299–310. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.09.004

Pellegrino, L., Malaspina, N., Zanchetta, S., Langone, A., & Tumiati, S. (2020). High pressure melting of eclogites and metasomatism of garnet peridotites from Monte Duria Area (Central Alps, N Italy): A proxy for melt-rock reaction during subduction. *Lithos*, *358-359*, 105391. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105391

Putnis, C. V., Geisler, T., Schmid-Beurmann, P., Stephan, T., & Giampaolo, C. (2007). An experimental study of the replacement of leucite by analcime. *American Mineralogist*, *92*(1), 19–26. https://doi.org/10.2138/am.2007.2249

Renner, J., Evans, B., & Siddiqi, G. (2002). Dislocation creep of calcite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *107*(B12), ECV 6-1–ECV 6-16. https://doi.org/10.1029/2001jb001680

Richter, B., Stünitz, H., & Heilbronner, R. (2016). Stresses and pressures at the quartz-to-coesite phase transformation in shear deformation experiments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *121*(11), 8015–8033. https://doi.org/10.1002/2016JB013084

15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

Rosenberg, C. L., & Handy, M. R. (2005). Experimental deformation of partially melted granite revisited: Implications for the continental crust. *Journal of Metamorphic Geology*, *23*(1), 19–28. https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2005.00555.x

Rowe, K. J., & Rutter, E. H. (1990). Palaeostress estimation using calcite twinning: Experimental calibration and application to nature. *Journal of Structural Geology*, *12*(1), 1–17. https://doi.org/10.1016/0191-8141(90)90044-Y

Røyne, A., Jamtveit, B., Mathiesen, J., & Malthe-Sørenssen, A. (2008). Controls on rock weathering rates by reaction-induced hierarchical fracturing. *Earth and Planetary Science Letters*, *275*(3–4), 364–369. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.08.035

Rybacki, E., Gottschalk, M., Wirth, R., & Dresen, G. (2006). Influence of water fugacity and activation volume on the flow properties of fine-grained anorthite aggregates. *Journal of Geophysical Research*, *111*(December 2005), 1–16. https://doi.org/10.1029/2005JB003663

Rybacki, E., Renner, J., Konrad, K., Herbott, W., Rummel, F., & Stöckhert, B. (1998). A servohydraulically controlled deformation apparatus for rock deformation under conditions of ultra high pressure metamorphism. *Pure and Applied Geophysics*, *152*, 579–606. https://doi.org/10.1007/s000240050168

Rybacki, E., & Dresen, G. (2004). Deformation mechanism maps for feldspar rocks. *Tectonophysics*, *382*, 173–187. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2004.01.006

Schorn, S., & Diener, J. F. A. (2017). Details of the gabbro-to-eclogite transition determined from microtextures and calculated chemical potential relationships. *Journal of Metamorphic Geology*, *35*, 55–75. https://doi.org/10.1111/jmg.12220

Smith, J. V., & Brown, W. L. (1988). *Feldspar minerals*. Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-72594-4

Steltenpohl, M. G., Kassos, G., & Andresen, A. (2006). Retrograded eclogite-facies pseudotachylytes as deep-crustal paleoseismic faults within continental basement of Lofoten, North Norway. *Geosphere*, *2*(1), 61–72. https://doi.org/10.1130/GES00035.1

Stipp, M., Stünitz, H., Heilbronner, R., & Schmid, S. M. (2002). The eastern Tonale fault zone: A "natural laboratory" for crystal plastic deformation of quartz over a temperature range from 250 to 700°C. *Journal of Structural Geology*, *24*(12), 1861–1884. https://doi.org/10.1016/S0191-8141(02)00035-4

Stünitz, H., Fitz Gerald, J. D., & Tullis, J. (2003). Dislocation generation, slip systems, and dynamic recrystallization in experimentally deformed plagioclase single crystals. *Tectonophysics*, *372*, 215–233. https://doi.org/10.1016/S0040-1951(03)00241-5

Stünitz, H., Neufeld, K., Heilbronner, R., Finstad, A. K., Konopásek, J., & Mackenzie, J. R. (2020). Transformation weakening: Diffusion creep in eclogites as a result of interaction of mineral reactions and deformation. *Journal of Structural Geology*, *139*, 104129. https://doi.org/10.1016/j.jsg.2020.104129

Stünitz, H., & Tullis, J. (2001). Weakening and strain localization produced by syn-deformational reaction of plagioclase. *International Journal of Earth Sciences*, *90*(1), 136–148. https://doi.org/10.1007/s005310000148

Tajčmanová, L., Podladchikov, Y., Powell, R., Moulas, E., Vrijmoed, J. C., & Connolly, J. A. D. (2014). Grain-scale pressure variations and chemical equilibrium in high-grade metamorphic rocks. *Journal of Metamorphic Geology*, *32*(2), 195–207. https://doi.org/10.1111/jmg.12066

Tsuchiyama, A., & Takahashi, E. (1983). Melting kinetics of a plagioclase feldspar. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *84*(4), 345–354. https://doi.org/10.1007/BF01160286

Tullis, J. (2018). Deformation of feldspars. In P. H. Ribbe (Ed.). *Feldspar mineralogy* (pp. 297–323). De Gruyter. https://doi.org/10.1515/9781501508547-018

Tullis, J., & Yund, R. (1992). The brittle-ductile transition in feldspar aggregates: An experimental study. *International Geophysics*, *51*(C), 89–117. https://doi.org/10.1016/S0074-6142(08)62816-8

Tullis, J., & Yund, R. A. (1987). Transition from cataclastic flow to dislocation creep of feldspar: Mechanisms and microstructures. *Geology*, *15*(7), 606–609. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1987)15<606:TFCFTD>2.0.CO

Vrijmoed, J. C., Podladchikov, Y. Y., Andersen, T. B., & Hartz, E. H. (2009). An alternative model for ultra-high pressure in the Svartberget Fe-Ti garnet-peridotite, Western Gneiss Region, Norway. *European Journal of Mineralogy*, *21*(6), 1119–1133. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2009/0021-1985

Wang, S. J., Wang, L., Brown, M., Johnson, T. E., Piccoli, P. M., Feng, P., & Wang, Z. L. (2020). Petrogenesis of leucosome sheets in migmatitic UHP eclogites—Evolution from silicate-rich supercritical fluid to hydrous melt. *Lithos*, *360-361*, 105442. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105442

Wang, Y., Durham, W. B., Getting, I. C., & Weidner, D. J. (2003). The deformation-DIA: A new apparatus for high temperature triaxial deformation to pressures up to 15 GPa. *Review of Scientific Instruments*, *74*(6), 3002–3011. https://doi.org/10.1063/1.1570948

Wayte, G. J., Worden, R. H., Rubie, D. C., & Droop, G. T. R. (1989). A TEM study of disequilibrium plagioclase breakdown at high pressure: The role of infiltrating fluid. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *101*(4), 426–437. https://doi.org/10.1007/BF00372216

White, R. W., Powell, R., & Holland, T. J. B. (2001). Calculation of partial melting equilibria in the system. *Journal of Metamorphic Geology*, *19*(2), 139–153. https://doi.org/10.1046/j.0263-4929.2000.00303.x

Whitney, D. L., & Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, *95*(1), 185–187. https://doi.org/10.2138/am.2010.3371

Xie, D., Hirth, G., Hirth, J. P., & Wang, J. (2019). Defects in deformation twins in plagioclase. *Physics and Chemistry of Minerals*, *46*(10), 959–975. https://doi.org/10.1007/s00269-019-01055-9

Yund, R. A., Blanpied, M. L., Tullis, T. E., & Weeks, J. D. (1990). Amorphous material in high strain experimental fault gouges. *Journal of Geophysical Research*, *95*(B10), 15589–15602. https://doi.org/10.1029/JB095iB10p15589

How to cite this article: Incel, S., Baïsset, M., Labrousse, L., & Schubnel, A. (2022). Partial melting and reaction along deformation features in plagioclase. *Journal of Metamorphic Geology*, 1–16. https://doi.org/10.1111/jmg.12702

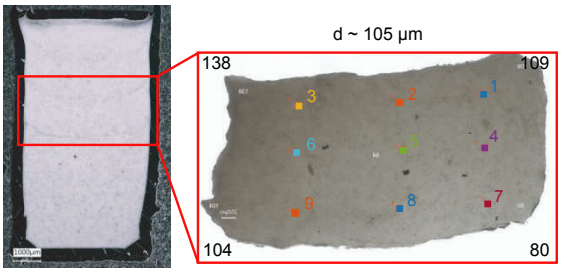
15251314, 0, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmg.12702 by Sorbonne Universite, Wiley Online Library on [08/12/2022]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

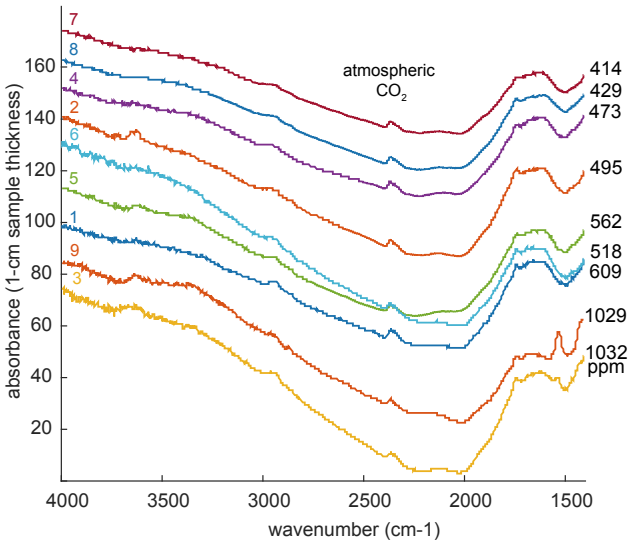
Annexe 5 : données supplémentaires de FTIR

Spectres FTIR brutes des échantillons G113, G134 et G133 réalisés sur des échantillons double-polis après étuvage à 120°C pendant 72h. L'épaisseur moyenne (d) ainsi que les mesures d'épaisseurs aux quatre coins des échantillons (chiffres noirs) sont indiquées sur les photographies en lumière transmise, elles même localisées sur les photographies en lumière réfléchie. Les calculs de quantité d'eau indiqués sont moyennés sur l'ensemble des spectres réalisés dans chaque échantillon.

G113 - 1 GPa - 800°C - 24h - «as-is»

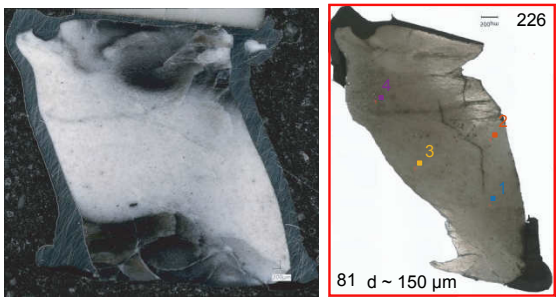
→ 0.062 ± 0.024 wt% H_2O

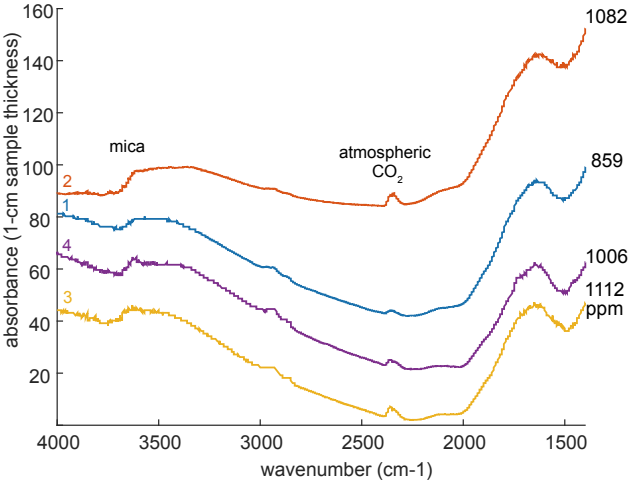




G134 - 1 GPa - 700°C - 4.10^{-6} s^{-1} - «as-is»

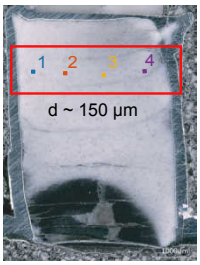
→ 0.101 ± 0.011 wt% H_2O

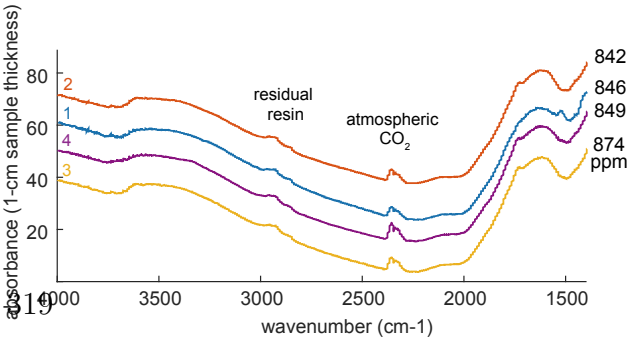




G133 - 1.5 GPa - 700°C - 4.10^{-5} s^{-1} - «as-is»

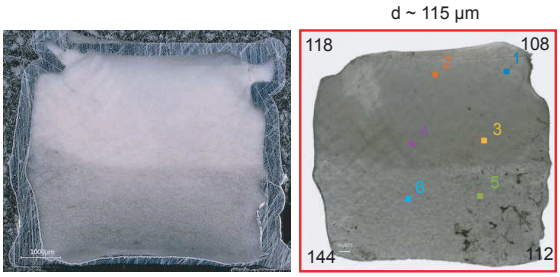
→ 0.085 ± 0.001 wt% H_2O

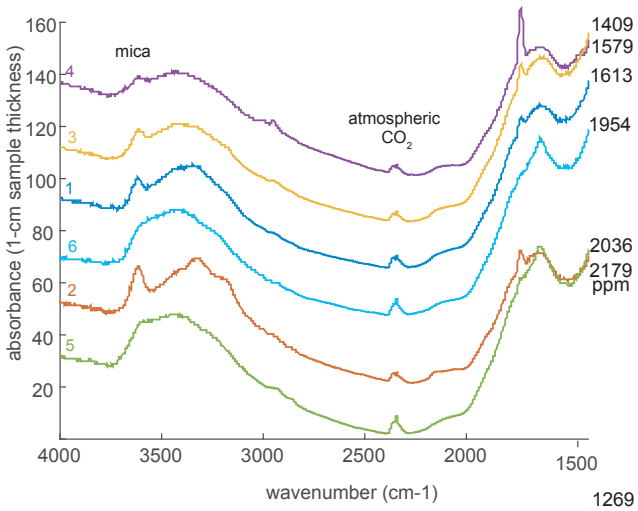




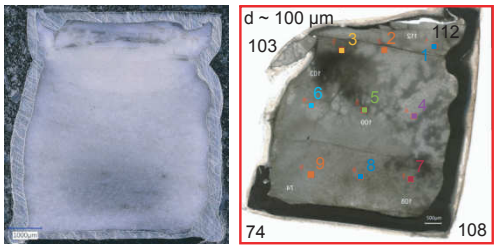
Spectres FTIR brutes des échantillons G135, G128 et G137.

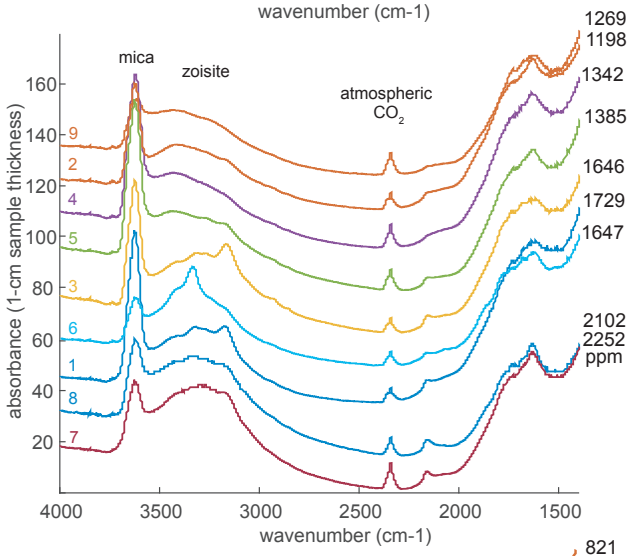
G135 - 1 GPa - 700°C - 4.10^{-6} s^{-1} «water-added»
→ 0.179 ± 0.030 wt% H_2O



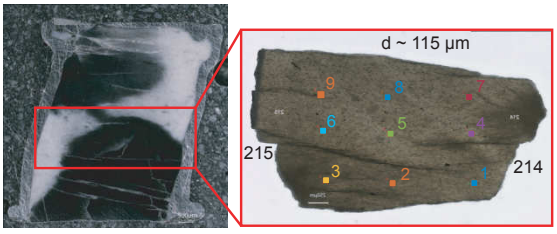


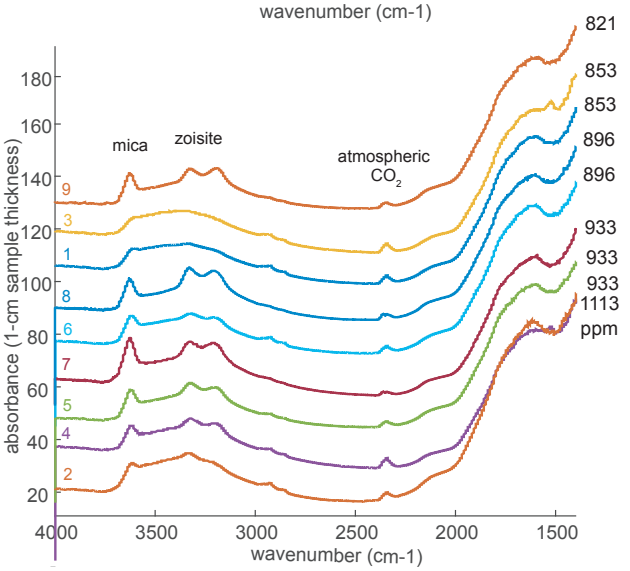
G128 - 1.5 GPa - 700°C - 4.10^{-6} s^{-1} - «water-added»
Water content in plagioclase: 0.162 ± 0.037 wt% H_2O





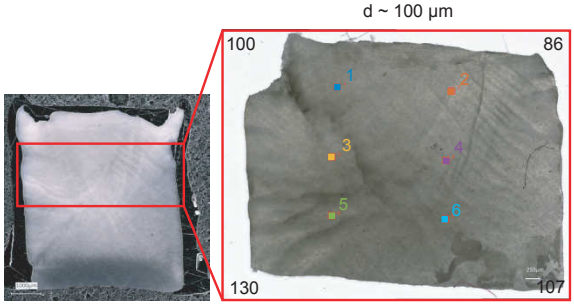
G137 - 1.5 GPa - 700°C - 4.10^{-6} s^{-1} - «as-is»
Water content in plagioclase: 0.091 ± 0.008 wt% H_2O

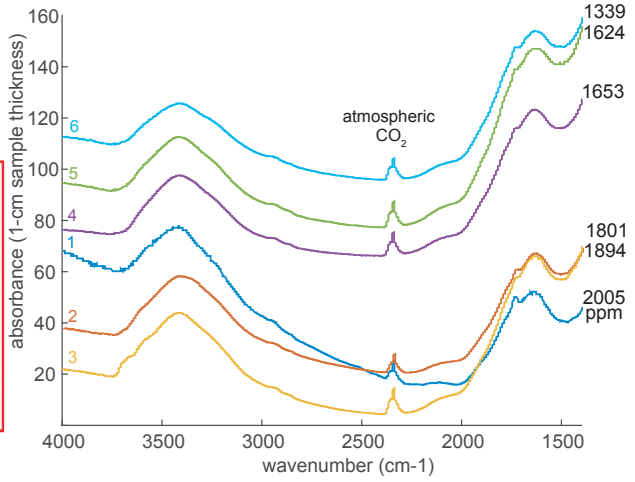




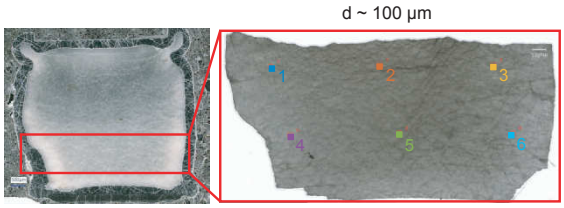
Spectres FTIR brutes des échantillons G114, G109 et G139.

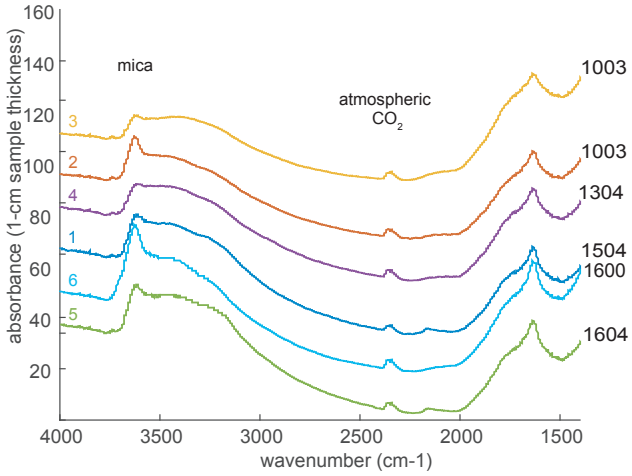
G114 - 1 GPa - 700°C - 4.10^{-5} s^{-1} «water-added»
→ 0.172 ± 0.023 wt% H_2O



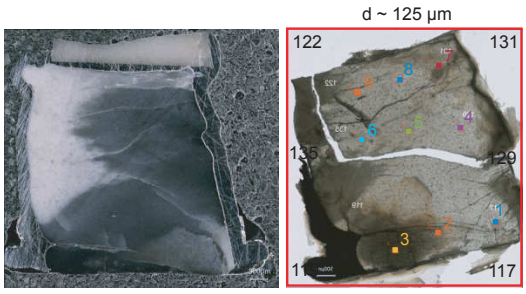


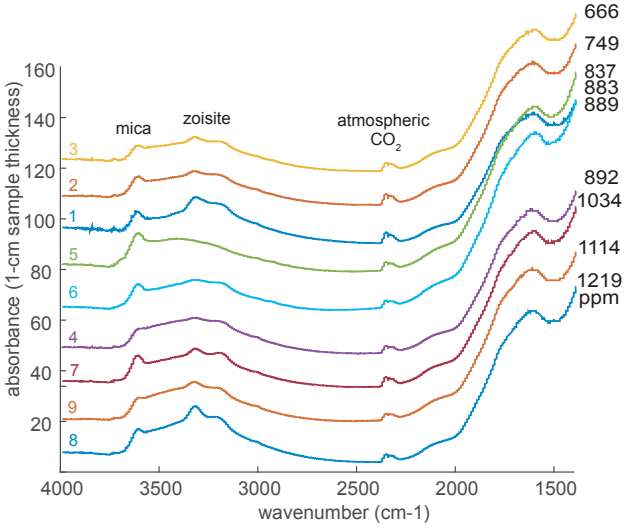
G109 - 1.5 GPa - 800°C - 4.10^{-5} s^{-1} - «water-added»
Water content in plagioclase: 0.134 ± 0.028 wt% H_2O





G139 - 1 GPa - 800°C - 4.10^{-5} s^{-1} - «as-is»
Water content in plagioclase: 0.092 ± 0.017 wt% H_2O

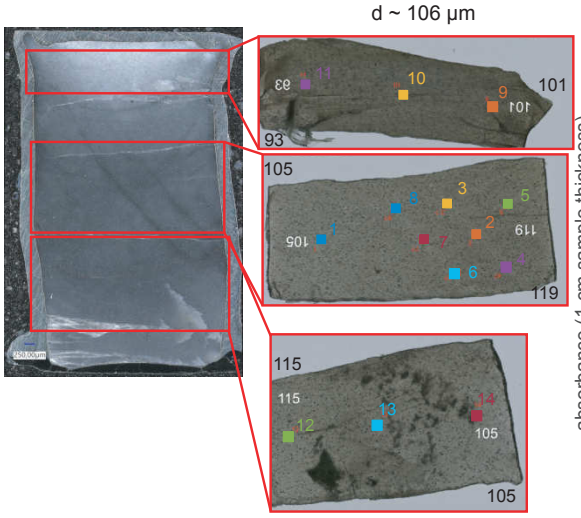


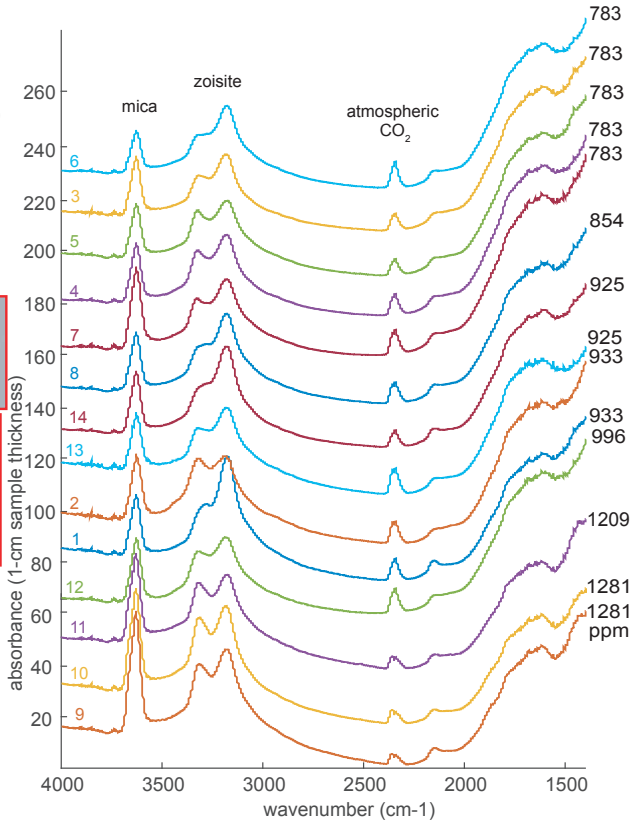


Spectres FTIR brutes des échantillons G127 et G140.

G127 - 2 GPa - 800°C - 4.10^{-6} s^{-1} «as-is» long HP

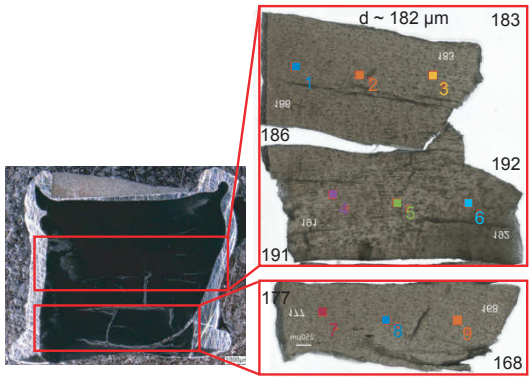
Water content in plagioclase: 0.094 ± 0.018 wt% H_2O

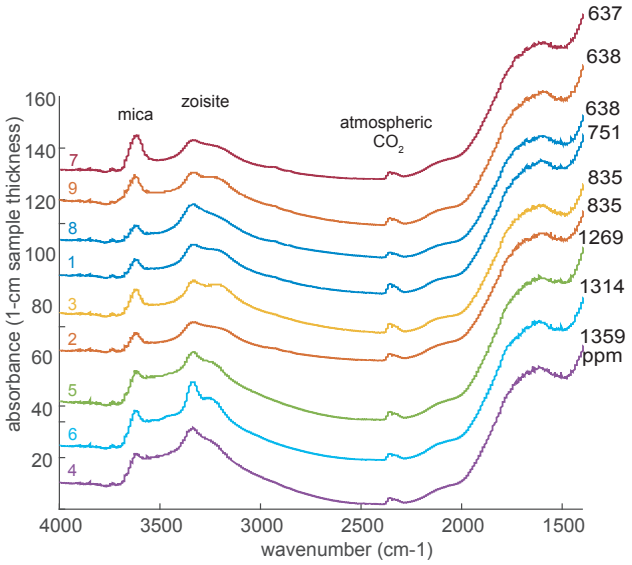




G140 - 2.5 GPa - 800°C - 4.10^{-5} s^{-1} - «as-is»

Water content in plagioclase: 0.092 ± 0.030 wt% H_2O

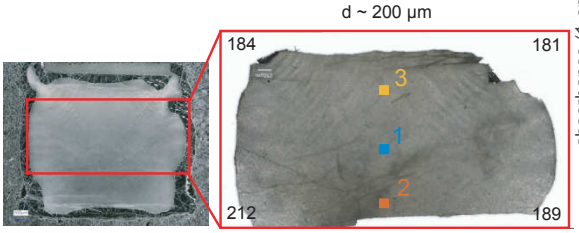


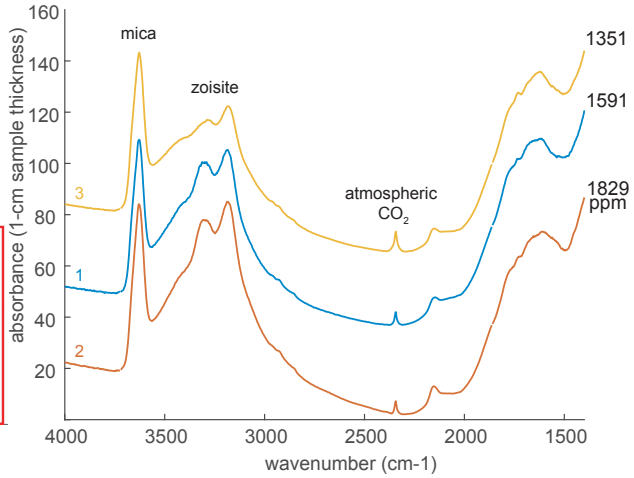


Spectres FTIR brutes des échantillons G112, G115 et G136, qui n'ont pas été étuvés avant les mesures.

G112 - 1.5 GPa - 700°C - 4.10^{-5} s^{-1} «water-added»

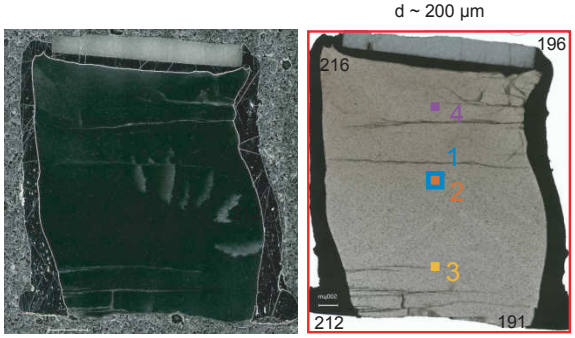
Water content in plagioclase: 0.159 ± 0.024 wt% H_2O

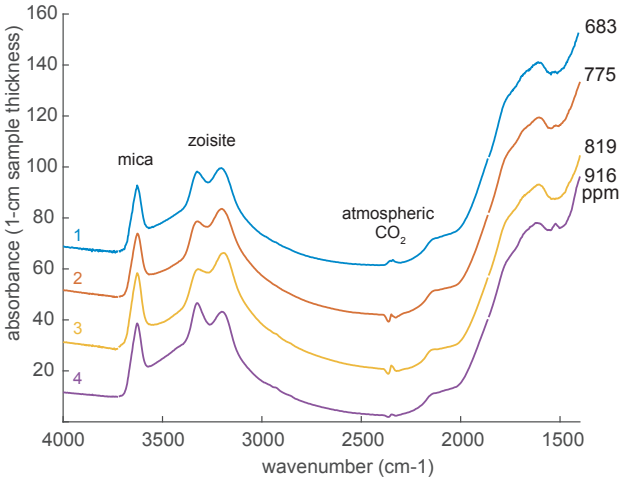




G115 - 2 GPa - 800°C - 4.10^{-5} s^{-1} - «as-is»

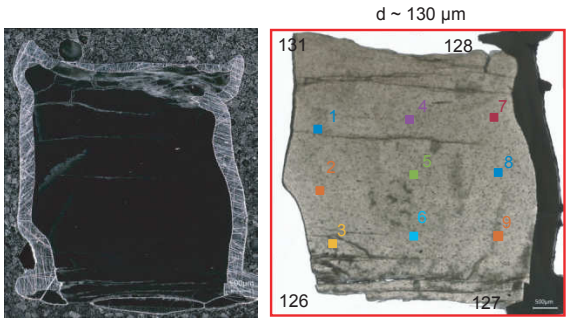
Water content in plagioclase: 0.079 ± 0.009 wt% H_2O

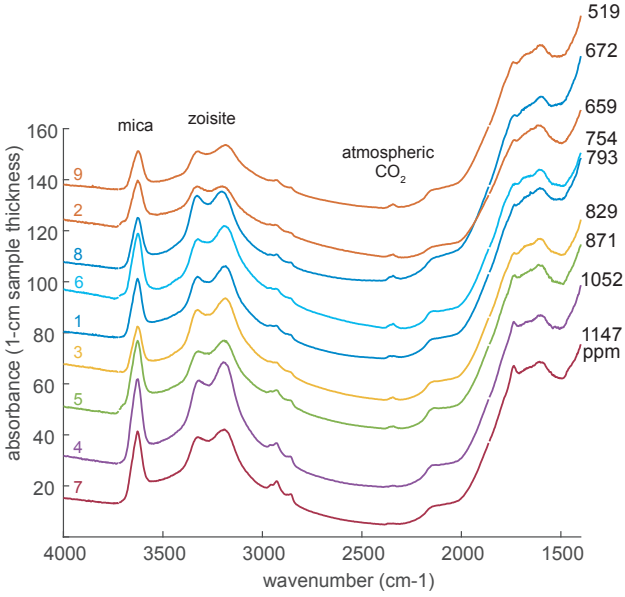




G136 - 2 GPa - 800°C - 4.10^{-6} s^{-1} - «as-is»

Water content in plagioclase: 0.081 ± 0.019 wt% H_2O

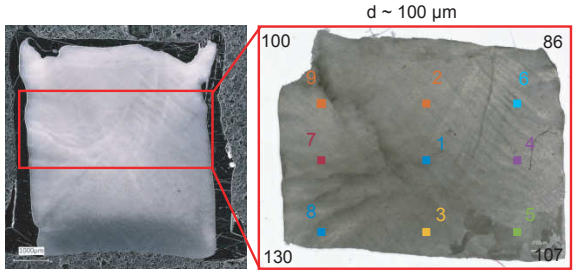


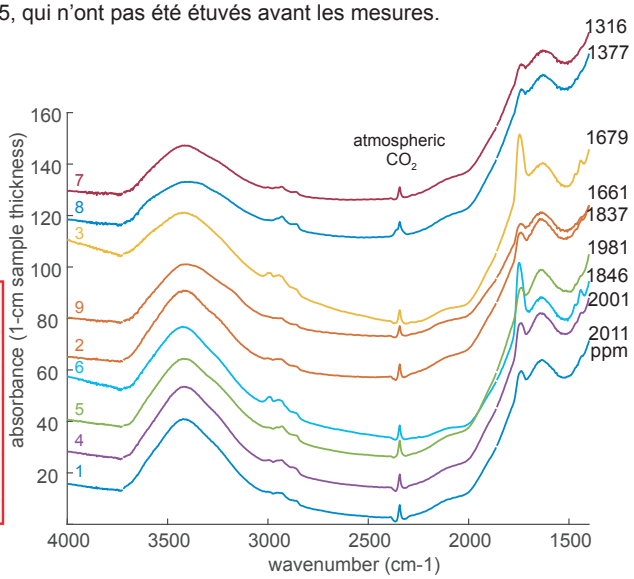


Spectres FTIR brutes des échantillons G114, G134 et G135, qui n'ont pas été étuvés avant les mesures.

G114 - 1 GPa - 700°C - 4.10^{-5} s^{-1} «water-added»

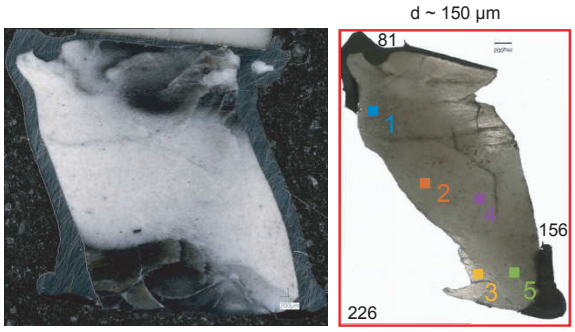
→ 0.174 ± 0.026 wt% H_2O

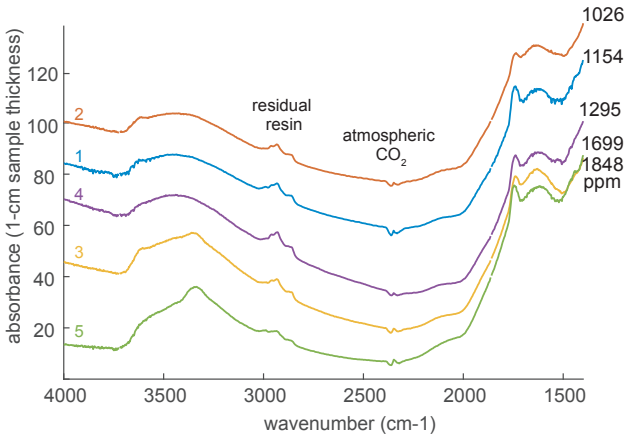




G134 - 1 GPa - 700°C - 4.10^{-6} s^{-1} - «as-is»

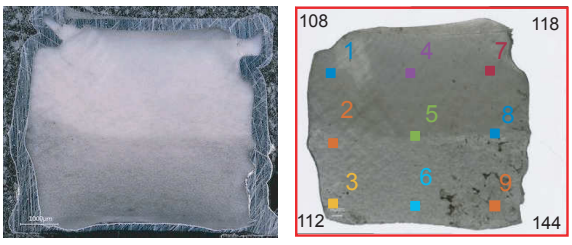
→ 0.140 ± 0.035 wt% H_2O

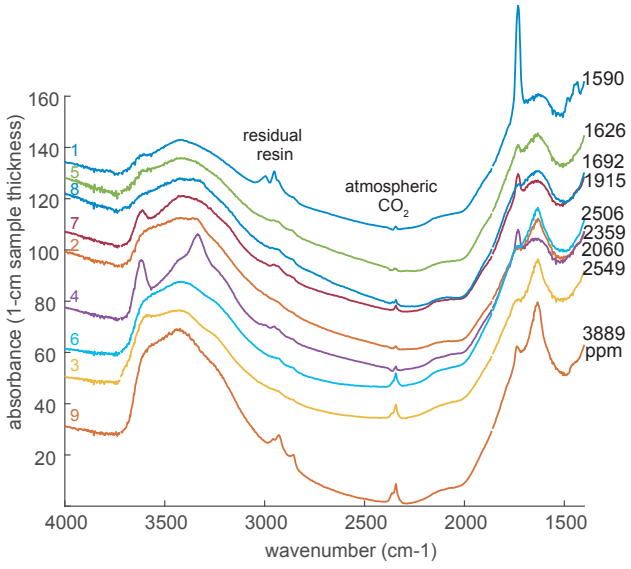




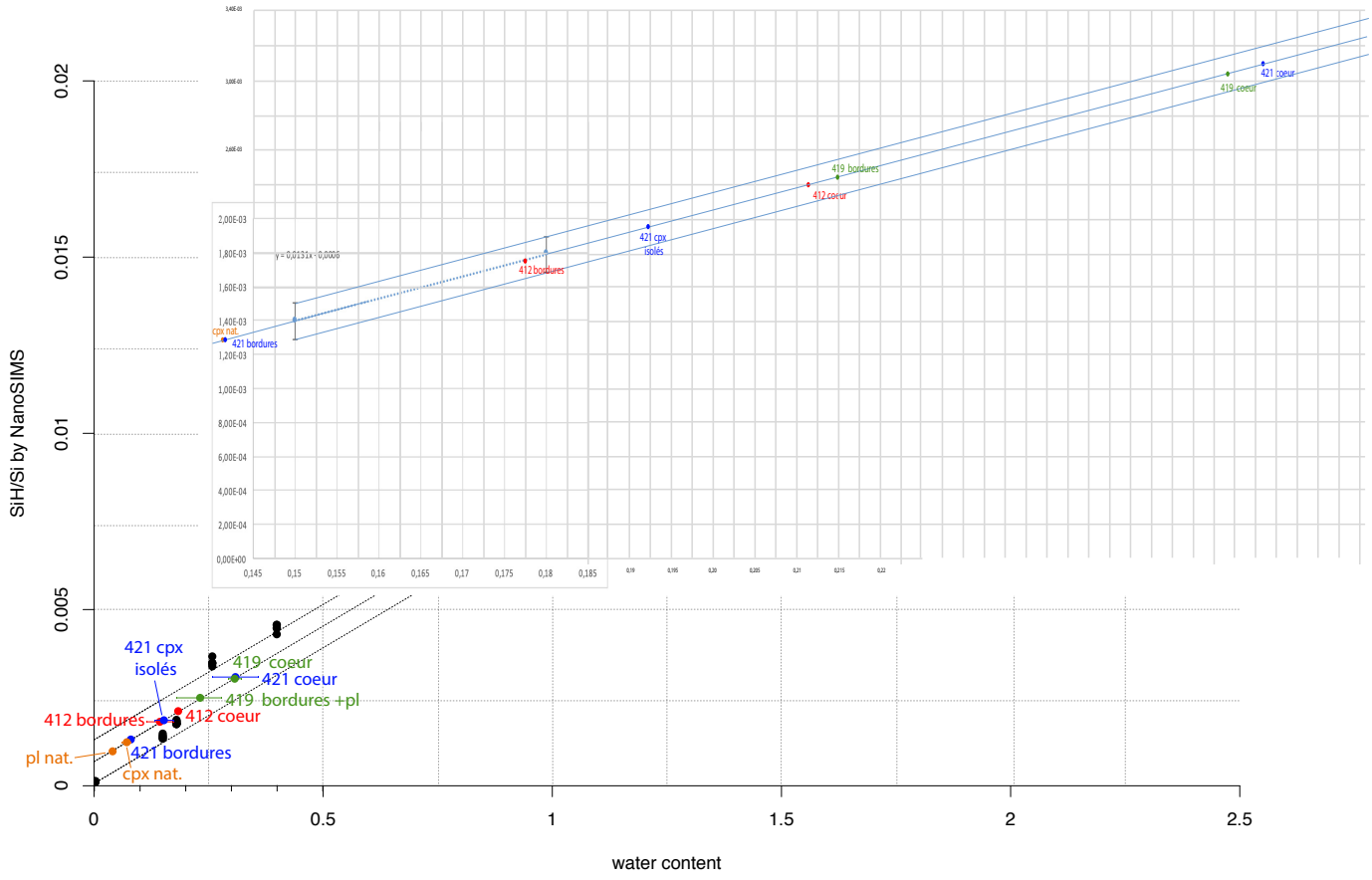
G135 - 1 GPa - 700°C - 4.10^{-6} s^{-1} - «water-added»

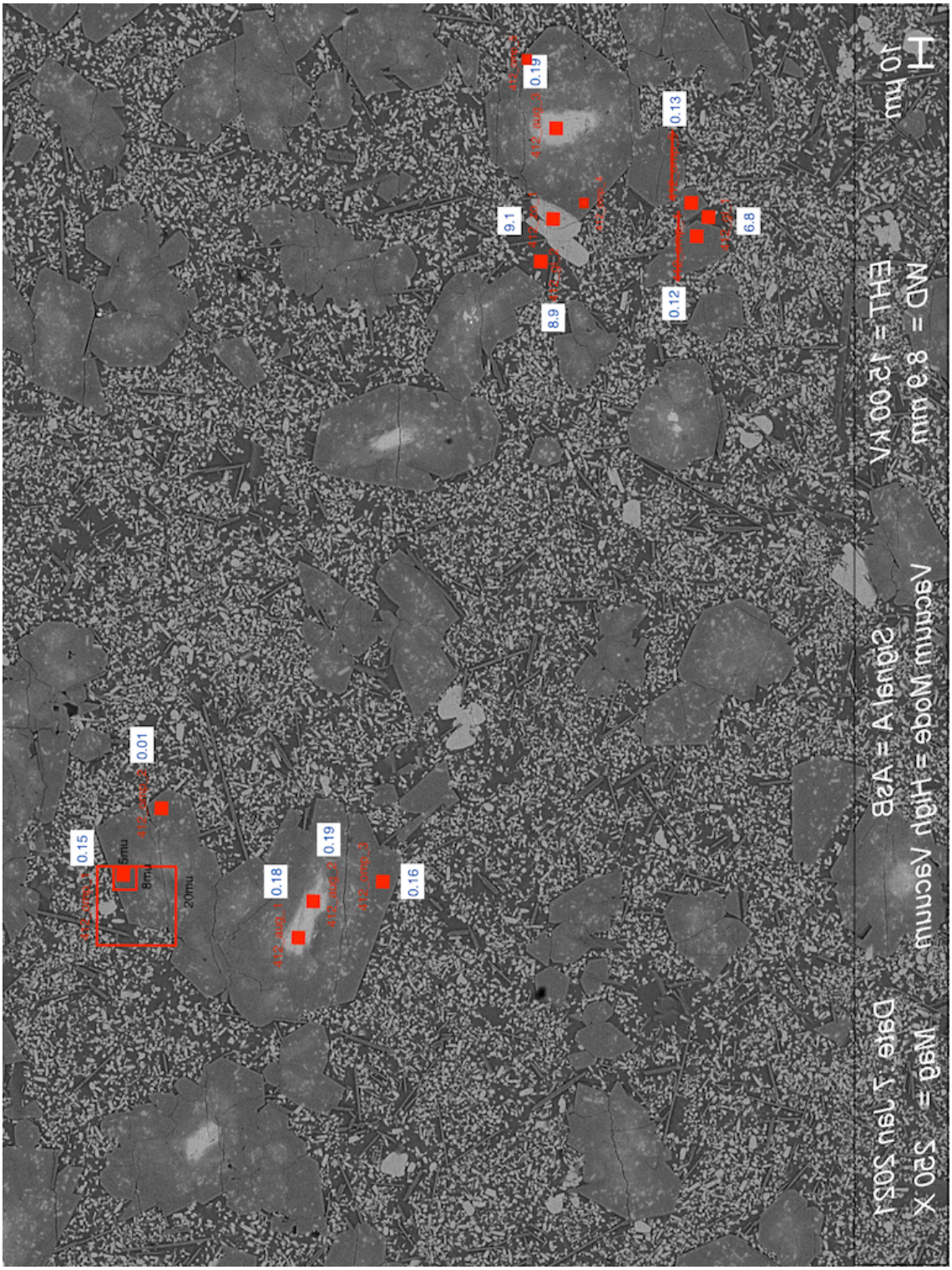
→ 0.224 ± 0.072 wt% H_2O





Annexe 6 : données brutes de NanoSIMS et localisation des points d'analyse




0.15
0.01
5mu
8mu
20mu
0.18
0.19
0.16
0.19
0.13
9.1
8.9
0.12
6.8
10 µm
EHT = 15.00 kV
WD = 8.9 mm
Vacuum Mode = High Vacuum
Signal A = AsB
Date 7 Jan 2021
Mag = 250 X

7.7
419_pl_2
6.9
419_pl_1
419_zo_1
1.03
419_omp_1
0.30
419_omp_2
0.33
0.07
419_pl_1
419_pl_2
0.40
419_aug_1
0.71
419_aug_2
0.28
0.15
419_omp_2

Ascent Mode = High Vacuum Mag = 250 X
WD = 9.7 mm
EHT = 12.00 kV
Date : 7 Jan 2021
Time : 10:11:01
421_drip_2
421_drip_3
421_drip_4
421_aug_3
421_drip_1
421_aug_2
421_aug_1
421_gl_3
421_gl_2
421_drip_5
421_gl_1
421_gl_4
421_gl_5
421_gl_6
421_gl_7
421_gl_8
421_gl_9
421_gl_10
421_gl_11
421_gl_12
421_gl_13
421_gl_14
421_gl_15
421_gl_16
421_gl_17
421_gl_18
421_gl_19
421_gl_20
421_gl_21
421_gl_22
421_gl_23
421_gl_24
421_gl_25
421_gl_26
421_gl_27
421_gl_28
421_gl_29
421_gl_30
421_gl_31
421_gl_32
421_gl_33
421_gl_34
421_gl_35
421_gl_36
421_gl_37
421_gl_38
421_gl_39
421_gl_40
421_gl_41
421_gl_42
421_gl_43
421_gl_44
421_gl_45
421_gl_46
421_gl_47
421_gl_48
421_gl_49
421_gl_50
421_gl_51
421_gl_52
421_gl_53
421_gl_54
421_gl_55
421_gl_56
421_gl_57
421_gl_58
421_gl_59
421_gl_60
421_gl_61
421_gl_62
421_gl_63
421_gl_64
421_gl_65
421_gl_66
421_gl_67
421_gl_68
421_gl_69
421_gl_70
421_gl_71
421_gl_72
421_gl_73
421_gl_74
421_gl_75
421_gl_76
421_gl_77
421_gl_78
421_gl_79
421_gl_80
421_gl_81
421_gl_82
421_gl_83
421_gl_84
421_gl_85
421_gl_86
421_gl_87
421_gl_88
421_gl_89
421_gl_90
421_gl_91
421_gl_92
421_gl_93
421_gl_94
421_gl_95
421_gl_96
421_gl_97
421_gl_98
421_gl_99
421_gl_100
421_gl_101
421_gl_102
421_gl_103
421_gl_104
421_gl_105
421_gl_106
421_gl_107
421_gl_108
421_gl_109
421_gl_110
421_gl_111
421_gl_112
421_gl_113
421_gl_114
421_gl_115
421_gl_116
421_gl_117
421_gl_118
421_gl_119
421_gl_120
421_gl_121
421_gl_122
421_gl_123
421_gl_124
421_gl_125
421_gl_126
421_gl_127
421_gl_128
421_gl_129
421_gl_130
421_gl_131
421_gl_132
421_gl_133
421_gl_134
421_gl_135
421_gl_136
421_gl_137
421_gl_138
421_gl_139
421_gl_140
421_gl_141
421_gl_142
421_gl_143
421_gl_144
421_gl_145
421_gl_146
421_gl_147
421_gl_148
421_gl_149
421_gl_150
421_gl_151
421_gl_152
421_gl_153
421_gl_154
421_gl_155
421_gl_156
421_gl_157
421_gl_158
421_gl_159
421_gl_160
421_gl_161
421_gl_162
421_gl_163
421_gl_164
421_gl_165
421_gl_166
421_gl_167
421_gl_168
421_gl_169
421_gl_170
421_gl_171
421_gl_172
421_gl_173
421_gl_174
421_gl_175
421_gl_176
421_gl_177
421_gl_178
421_gl_179
421_gl_180
421_gl_181
421_gl_182
421_gl_183
421_gl_184
421_gl_185
421_gl_186
421_gl_187
421_gl_188
421_gl_189
421_gl_190
421_gl_191
421_gl_192
421_gl_193
421_gl_194
421_gl_195
421_gl_196
421_gl_197
421_gl_198
421_gl_199
421_gl_200
421_gl_201
421_gl_202
421_gl_203
421_gl_204
421_gl_205
421_gl_206
421_gl_207
421_gl_208
421_gl_209
421_gl_210
421_gl_211
421_gl_212
421_gl_213
421_gl_214
421_gl_215
421_gl_216
421_gl_217
421_gl_218
421_gl_219
421_gl_220
421_gl_221
421_gl_222
421_gl_223
421_gl_224
421_gl_225
421_gl_226
421_gl_227
421_gl_228
421_gl_229
421_gl_230
421_gl_231
421_gl_232
421_gl_233
421_gl_234
421_gl_235
421_gl_236
421_gl_237
421_gl_238
421_gl_239
421_gl_240
421_gl_241
421_gl_242
421_gl_243
421_gl_244
421_gl_245
421_gl_246
421_gl_247
421_gl_248
421_gl_249
421_gl_250
421_gl_251
421_gl_252
421_gl_253
421_gl_254
421_gl_255
421_gl_256
421_gl_257
421_gl_258
421_gl_259
421_gl_260
421_gl_261
421_gl_262
421_gl_263
421_gl_264
421_gl_265
421_gl_266
421_gl_267
421_gl_268
421_gl_269
421_gl_270
421_gl_271
421_gl_272
421_gl_273
421_gl_274
421_gl_275
421_gl_276
421_gl_277
421_gl_278
421_gl_279
421_gl_280
421_gl_281
421_gl_282
421_gl_283
421_gl_284
421_gl_285
421_gl_286
421_gl_287
421_gl_288
421_gl_289
421_gl_290
421_gl_291
421_gl_292
421_gl_293
421_gl_294
421_gl_295
421_gl_296
421_gl_297
421_gl_298
421_gl_299
421_gl_300
421_gl_301
421_gl_302
421_gl_303
421_gl_304
421_gl_305
421_gl_306
421_gl_307
421_gl_308
421_gl_309
421_gl_310
421_gl_311
421_gl_312
421_gl_313
421_gl_314
421_gl_315
421_gl_316
421_gl_317
421_gl_318
421_gl_319
421_gl_320
421_gl_321
421_gl_322
421_gl_323
421_gl_324
421_gl_325
421_gl_326
421_gl_327
421_gl_328
421_gl_329
421_gl_330
421_gl_331
421_gl_332
421_gl_333
421_gl_334
421_gl_335
421_gl_336
421_gl_337
421_gl_338
421_gl_339
421_gl_340
421_gl_341
421_gl_342
421_gl_343
421_gl_344
421_gl_345
421_gl_346
421_gl_347
421_gl_348
421_gl_349
421_gl_350
421_gl_351
421_gl_352
421_gl_353
421_gl_354
421_gl_355
421_gl_356
421_gl_357
421_gl_358
421_gl_359
421_gl_360
421_gl_361
421_gl_362
421_gl_363
421_gl_364
421_gl_365
421_gl_366
421_gl_367
421_gl_368
421_gl_369
421_gl_370
421_gl_371
421_gl_372
421_gl_373
421_gl_374
421_gl_375
421_gl_376
421_gl_377
421_gl_378
421_gl_379
421_gl_380
421_gl_381
421_gl_382
421_gl_383
421_gl_384
421_gl_385
421_gl_386
421_gl_387
421_gl_388
421_gl_389
421_gl_390
421_gl_391
421_gl_392
421_gl_393
421_gl_394
421_gl_395
421_gl_396
421_gl_397
421_gl_398
421_gl_399
421_gl_400
421_gl_401
421_gl_402
421_gl_403
421_gl_404
421_gl_405
421_gl_406
421_gl_407
421_gl_408
421_gl_409
421_gl_410
421_gl_411
421_gl_412
421_gl_413
421_gl_414
421_gl_415
421_gl_416
421_gl_417
421_gl_418
421_gl_419
421_gl_420
421_gl_421
421_gl_422
421_gl_423
421_gl_424
421_gl_425
421_gl_426
421_gl_427
421_gl_428
421_gl_429
421_gl_430
421_gl_431
421_gl_432
421_gl_433
421_gl_434
421_gl_435
421_gl_436
421_gl_437
421_gl_438
421_gl_439
421_gl_440
421_gl_441
421_gl_442
421_gl_443
421_gl_444
421_gl_445
421_gl_446
421_gl_447
421_gl_448
421_gl_449
421_gl_450
421_gl_451
421_gl_452
421_gl_453
421_gl_454
421_gl_455
421_gl_456
421_gl_457
421_gl_458
421_gl_459
421_gl_460
421_gl_461
421_gl_462
421_gl_463
421_gl_464
421_gl_465
421_gl_466
421_gl_467
421_gl_468
421_gl_469
421_gl_470
421_gl_471
421_gl_472
421_gl_473
421_gl_474
421_gl_475
421_gl_476
421_gl_477
421_gl_478
421_gl_479
421_gl_480
421_gl_481
421_gl_482
421_gl_483
421_gl_484
421_gl_485
421_gl_486
421_gl_487
421_gl_488
421_gl_489
421_gl_490
421_gl_491
421_gl_492
421_gl_493
421_gl_494
421_gl_495
421_gl_496
421_gl_497
421_gl_498
421_gl_499
421_gl_500
421_gl_501
421_gl_502
421_gl_503
421_gl_504
421_gl_505
421_gl_506
421_gl_507
421_gl_508
421_gl_509
421_gl_510
421_gl_511
421_gl_512
421_gl_513
421_gl_514
421_gl_515
421_gl_516
421_gl_517
421_gl_518
421_gl_519
421_gl_520
421_gl_521
421_gl_522
421_gl_523
421_gl_524
421_gl_525
421_gl_526
421_gl_527
421_gl_528
421_gl_529
421_gl_530
421_gl_531
421_gl_532
421_gl_533
421_gl_534
421_gl_535
421_gl_536
421_gl_537
421_gl_538
421_gl_539
421_gl_540
421_gl_541
421_gl_542
421_gl_543
421_gl_544
421_gl_545
421_gl_546
421_gl_547
421_gl_548
421_gl_549
421_gl_550
421_gl_551
421_gl_552
421_gl_553
421_gl_554
421_gl_555
421_gl_556
421_gl_557
421_gl_558
421_gl_559
421_gl_560
421_gl_561
421_gl_562
421_gl_563
421_gl_564
421_gl_565
421_gl_566
421_gl_567
421_gl_568
421_gl_569
421_gl_570
421_gl_571
421_gl_572
421_gl_573
421_gl_574
421_gl_575
421_gl_576
421_gl_577
421_gl_578
421_gl_579
421_gl_580
421_gl_581
421_gl_582
421_gl_583
421_gl_584
421_gl_585
421_gl_586
421_gl_587
421_gl_588
421_gl_589
421_gl_590
421_gl_591
421_gl_592
421_gl_593
421_gl_594
421_gl_595
421_gl_596
421_gl_597
421_gl_598
421_gl_599
421_gl_600
421_gl_601
421_gl_602
421_gl_603
421_gl_604
421_gl_605
421_gl_606
421_gl_607
421_gl_608
421_gl_609
421_gl_610
421_gl_611
421_gl_612
421_gl_613
421_gl_614
421_gl_615
421_gl_616
421_gl_617
421_gl_618
421_gl_619
421_gl_620
421_gl_621
421_gl_622
421_gl_623
421_gl_624
421_gl_625
421_gl_626
421_gl_627
421_gl_628
421_gl_629
421_gl_630
421_gl_631
421_gl_632
421_gl_633
421_gl_634
421_gl_635
421_gl_636
421_gl_637
421_gl_638
421_gl_639
421_gl_640
421_gl_641
421_gl_642
421_gl_643
421_gl_644
421_gl_645
421_gl_646
421_gl_647
421_gl_648
421_gl_649
421_gl_650
421_gl_651
421_gl_652
421_gl_653
421_gl_654
421_gl_655
421_gl_656
421_gl_657
421_gl_658
421_gl_659
421_gl_660
421_gl_661
421_gl_662
421_gl_663
421_gl_664
421_gl_665
421_gl_666
421_gl_667
421_gl_668
421_gl_669
421_gl_670
421_gl_671
421_gl_672
421_gl_673
421_gl_674
421_gl_675
421_gl_676
421_gl_677
421_gl_678
421_gl_679
421_gl_680
421_gl_681
421_gl_682
421_gl_683
421_gl_684
421_gl_685
421_gl_686
421_gl_687
421_gl_688
421_gl_689
421_gl_690
421_gl_691
421_gl_692
421_gl_693
421_gl_694
421_gl_695
421_gl_696
421_gl_697
421_gl_698
421_gl_699
421_gl_700
421_gl_701
421_gl_702
421_gl_703
421_gl_704
421_gl_705
421_gl_706
421_gl_707
421_gl_708
421_gl_709
421_gl_710
421_gl_711
421_gl_712
421_gl_713
421_gl_714
421_gl_715
421_gl_716
421_gl_717
421_gl_718
421_gl_719
421_gl_720
421_gl_721
421_gl_722
421_gl_723
421_gl_724
421_gl_725
421_gl_726
421_gl_727
421_gl_728
421_gl_729
421_gl_730
421_gl_731
421_gl_732
421_gl_733
421_gl_734
421_gl_735
421_gl_736
421_gl_737
421_gl_738
421_gl_739
421_gl_740
421_gl_741
421_gl_742
421_gl_743
421_gl_744
421_gl_745
421_gl_746
421_gl_747
421_gl_748
421_gl_749
421_gl_750
421_gl_751
421_gl_752
421_gl_753
421_gl_754
421_gl_755
421_gl_756
421_gl_757
421_gl_758
421_gl_759
421_gl_760
421_gl_761
421_gl_762
421_gl_763
421_gl_764
421_gl_765
421_gl_766
421_gl_767
421_gl_768
421_gl_769
421_gl_770
421_gl_771
421_gl_772
421_gl_773
421_gl_774
421_gl_775
421_gl_776
421_gl_777
421_gl_778
421_gl_779
421_gl_780
421_gl_781
421_gl_782
421_gl_783
421_gl_784
421_gl_785
421_gl_786
421_gl_787
421_gl_788
421_gl_789
421_gl_790
421_gl_791
421_gl_792
421_gl_793
421_gl_794
421_gl_795
421_gl_796
421_gl_797
421_gl_798
421_gl_799
421_gl_800
421_gl_801
421_gl_802
421_gl_803
421_gl_804
421_gl_805
421_gl_806
421_gl_807
421_gl_808
421_gl_809
421_gl_810
421_gl_811
421_gl_812
421_gl_813
421_gl_814
421_gl_815
421_gl_816
421_gl_817
421_gl_818
421_gl_819
421_gl_820
421_gl_821
421_gl_822
421_gl_823
421_gl_824
421_gl_825
421_gl_826
421_gl_827
421_gl_828
421_gl_829
421_gl_830
421_gl_831
421_gl_832
421_gl_833
421_gl_834
421_gl_835
421_gl_836
421_gl_837
421_gl_838
421_gl_839
421_gl_840
421_gl_841
421_gl_842
421_gl_843
421_gl_844
421_gl_845
421_gl_846
421_gl_847
421_gl_848
421_gl_849
421_gl_850
421_gl_851
421_gl_852
421_gl_853
421_gl_854
421_gl_855
421_gl_856
421_gl_857
421_gl_858
421_gl_859
421_gl_860
421_gl_861
421_gl_862
421_gl_863
421_gl_864
421_gl_865
421_gl_866
421_gl_867
421_gl_868
421_gl_869
421_gl_870
421_gl_871
421_gl_872
421_gl_873
421_gl_874
421_gl_875
421_gl_876
421_gl_877
421_gl_878
421_gl_879
421_gl_880
421_gl_881
421_gl_882
421_gl_883
421_gl_884
421_gl_885
421_gl_886
421_gl_887
421_gl_888
421_gl_889
421_gl_890
421_gl_891
421_gl_892
421_gl_893
421_gl_894
421_gl_895
421_gl_896
421_gl_897
421_gl_898
421_gl_899
421_gl_900
421_gl_901
421_gl_902
421_gl_903
421_gl_904
421_gl_905
421_gl_906
421_gl_907
421_gl_908
421_gl_909
421_gl_910
421_gl_911
421_gl_912
421_gl_913
421_gl_914
421_gl_915
421_gl_916
421_gl_917
421_gl_918
421_gl_919
421_gl_920
421_gl_921
421_gl_922
421_gl_923
421_gl_924
421_gl_925
421_gl_926
421_gl_927
421_gl_928
421_gl_929
421_gl_930
421_gl_931
421_gl_932
421_gl_933
421_gl_934
421_gl_935
421_gl_936
421_gl_937
421_gl_938
421_gl_939
421_gl_940
421_gl_941
421_gl_942
421_gl_943
421_gl_944
421_gl_945
421_gl_946
421_gl_947
421_gl_948
421_gl_949
421_gl_950
421_gl_951
421_gl_952
421_gl_953
421_gl_954
421_gl_955
421_gl_956
421_gl_957
421_gl_958
421_gl_959
421_gl_960
421_gl_961
421_gl_962
421_gl_963
421_gl_964
421_gl_965
421_gl_966
421_gl_967
421_gl_968
421_gl_969
421_gl_970
421_gl_971
421_gl_972
421_gl_973
421_gl_974
421_gl_975
421_gl_976
421_gl_977
421_gl_978
421_gl_979
421_gl_980
421_gl_981
421_gl_982
421_gl_983
421_gl_984
421_gl_985
421_gl_986
421_gl_987
421_gl_988
421_gl_989
421_gl_990
421_gl_991
421_gl_992
421_gl_993
421_gl_994
421_gl_995
421_gl_996
421_gl_997
421_gl_998
421_gl_999
421_gl_1000