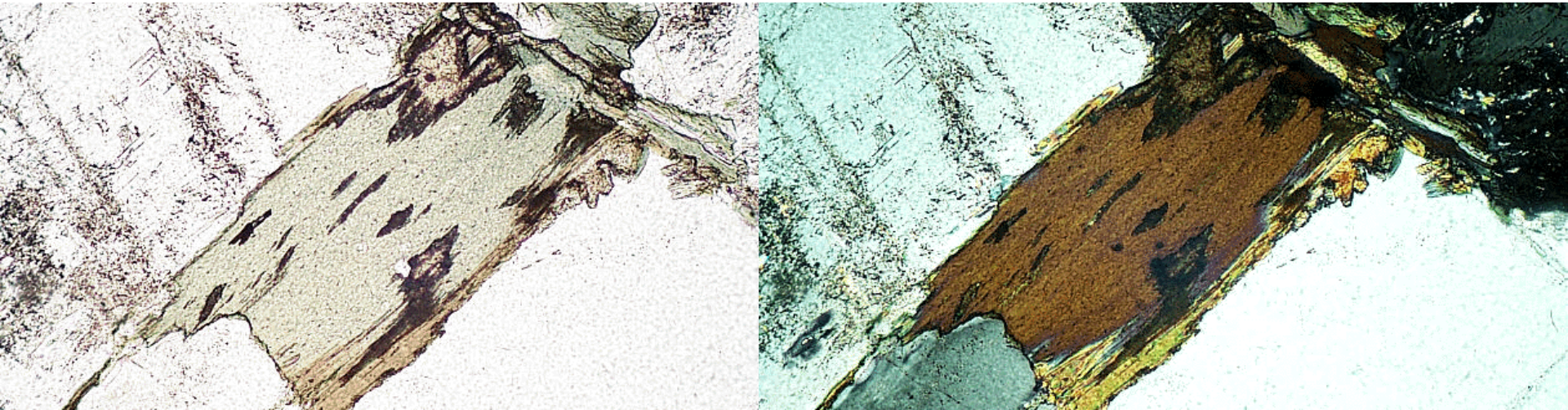


UE 503.2 - MÉTAMORPHISME



1. MICROSTRUCTURES DES ROCHES MÉTAMORPHIQUES

2. THERMODYNAMIQUE ET ÉQUILIBRES MINÉRAUX

3. EXPRESSIONS DU MÉTAMORPHISME DANS L'OROGENÈSE ALPIN

⇒ OROGENÈSE ALPINE

⇒ Métamorphisme HP-BT (Alpes Occidentales)

⇒ Métamorphisme MP-HT (Alpes Centrales)

⇒ Métamorphisme de faible degré

⇒ Métamorphisme de contact

INTRODUCTION: Rappels sur le métamorphisme

Roches métamorphiques:

⇒ Produits de la **recristallisation**,

à l'état solide, d'une **roche initiale** sous l'effet de **variations** :

de la **pression** (P)

de la **température** (T)

des **contraintes** (σ)

de la **composition des fluides** (libres ou liés)

des **conditions rédox**

...

⇒ Rôle de la **composition** (X) de la **roche initiale** (= **protolithe**)

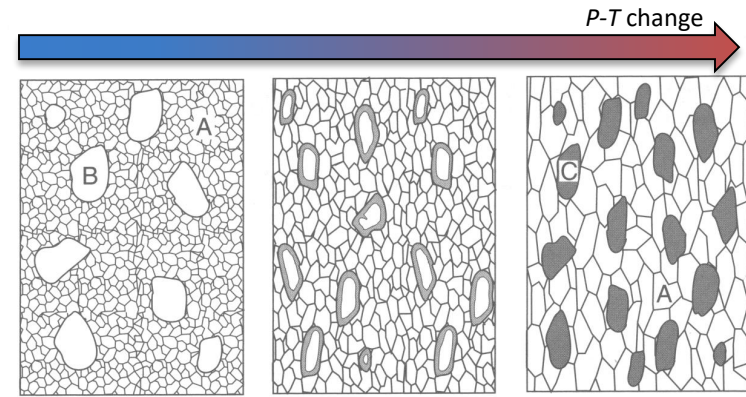
Pour des **roches de compositions différentes**, différents **assemblages de minéraux en équilibre** (**paragénèse**) sont possibles pour de **mêmes conditions P - T** ;

Qu'est-ce qui contrôle les **domaines de stabilité** des paragenèses ?
Comment représenter les paragenèses à l'**équilibre** ?

INTRODUCTION: Rappels sur le métamorphisme

Les **minéraux** : **témoins des conditions physiques et chimiques** auxquelles ils se sont formés

- présence de **minéraux**,
 - existence de **paragenèses** (associations stables),
 - **types de réactions**,
 - **variations de composition** (e.g. zonations)
- ➔ informations importantes sur l'**histoire géologique** et les **processus de formation** d'une roche ;



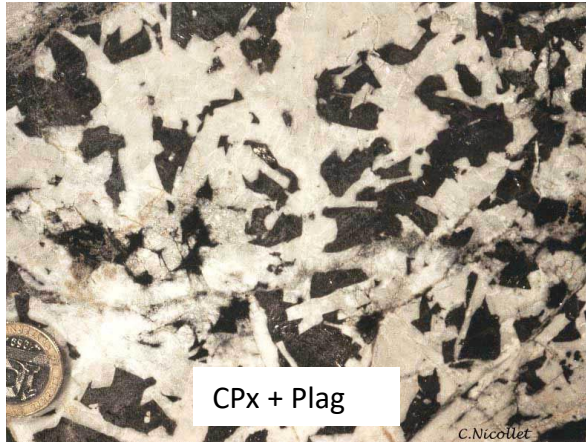
(d'après Nicollet, 2010).

Pour le **géologue**, il est particulièrement important **d'estimer et comprendre** :

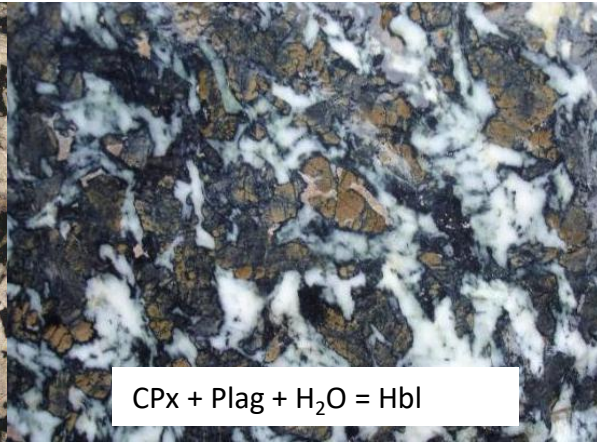
- ⇒ les conditions **P-T** (géothermobarométrie) ;
- ⇒ les **autres conditions** physico-chimiques (pH, Eh, ...) ;
- ⇒ la **pression partielle** des gaz (fugacité de H₂O, CO₂, etc ...)
- ⇒ le **fractionnement des éléments** traces et majeurs entre les phases (minéraux, fluides aqueux, liquides silicatés, ...) pour **caractériser** et **quantifier** les **processus pétrogénétiques** ;
- ⇒ la **géochronologie/pétrochronologie**.

INTRODUCTION: Trajet d'un gabbro de la croûte océanique

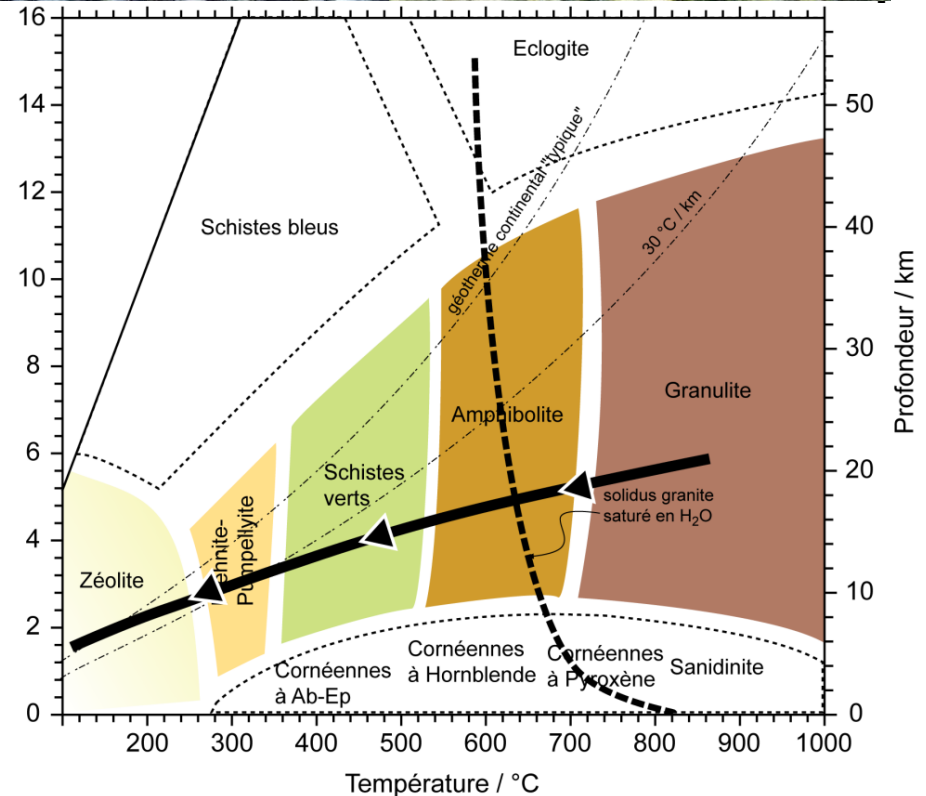
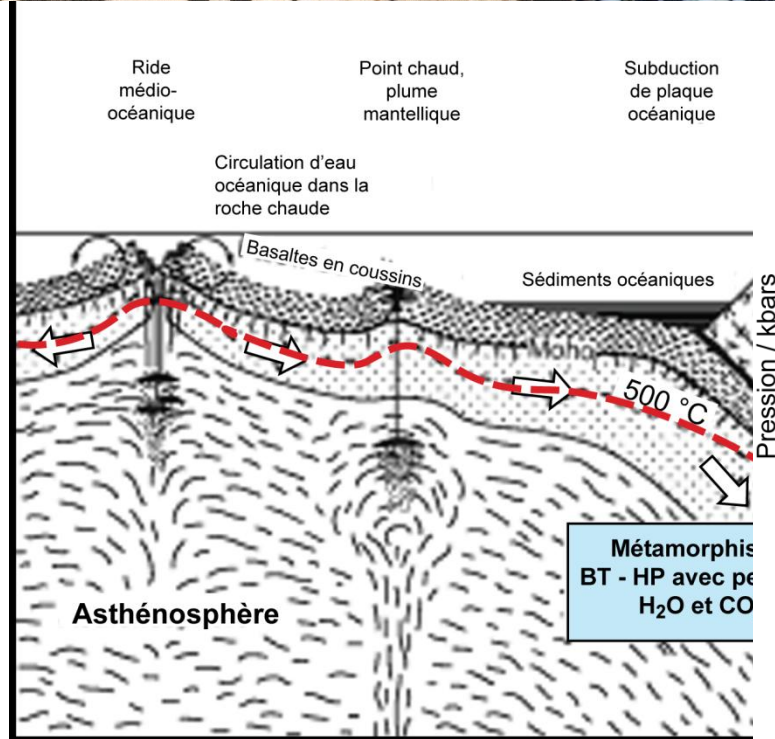
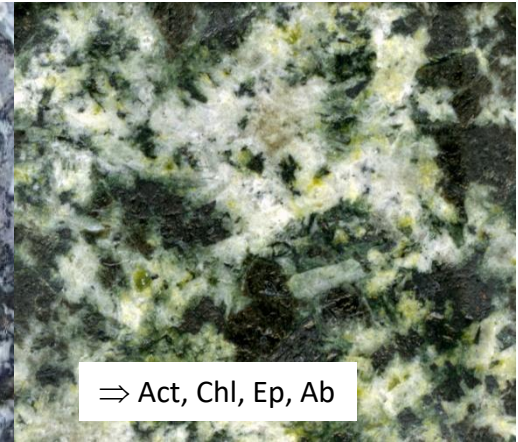
Gabbro isotrope



Faciès Amphibolite



Faciès Schistes verts



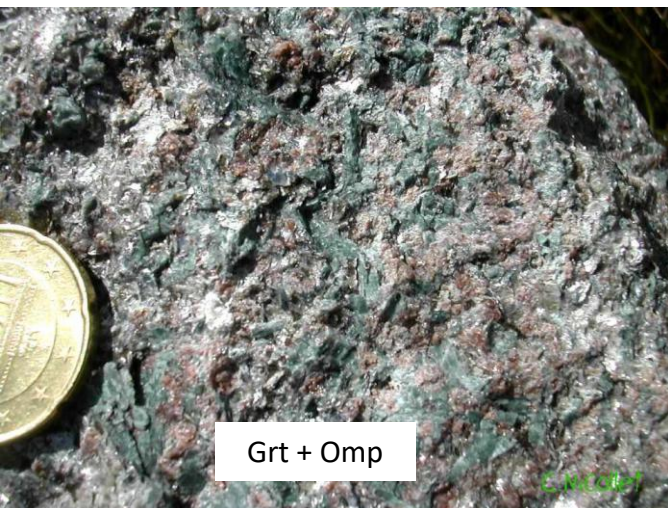
INTRODUCTION: Trajet d'un gabbro de la croûte océanique

La grande majorité de la plaque océanique disparaît dans la zone de subduction.

Faciès Schistes bleus

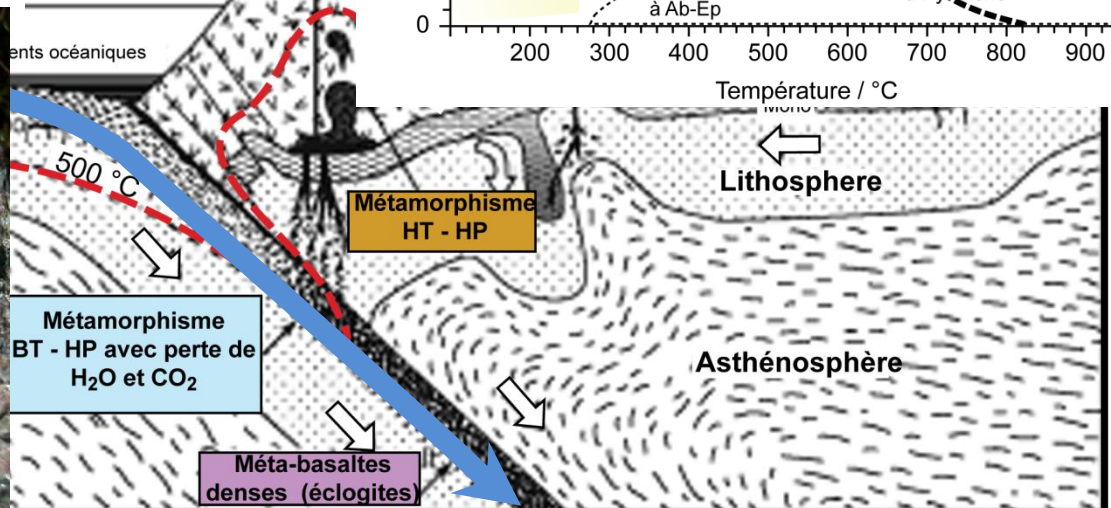
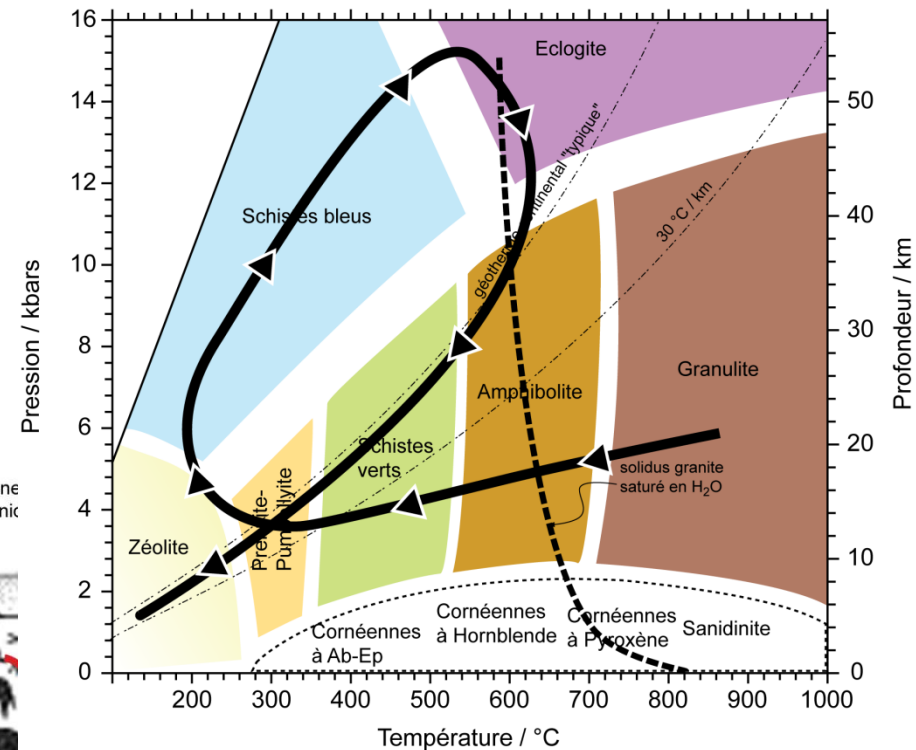


Faciès Eclogite

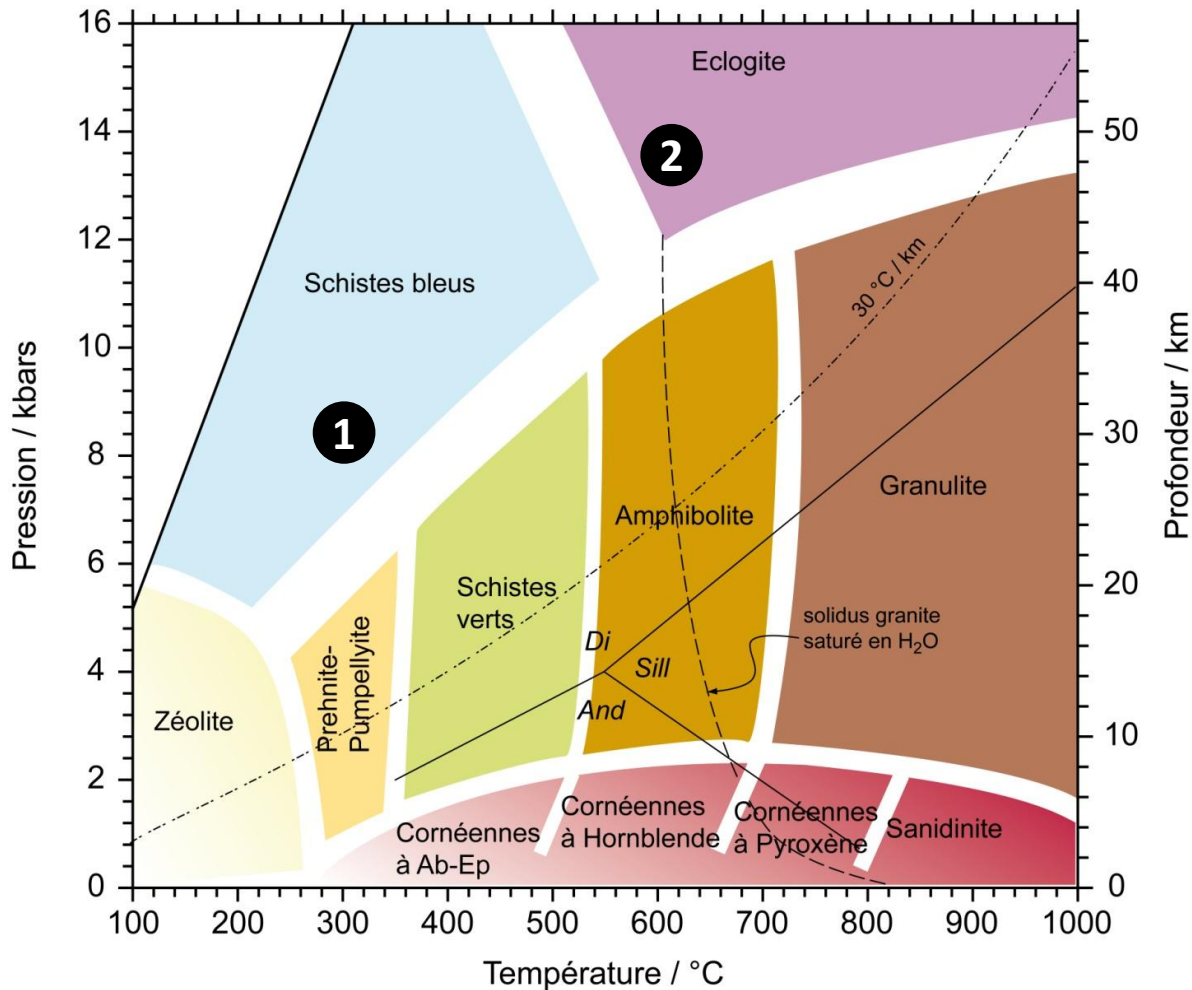


Subduction de plaque océanique

Zone volcanique



INTRODUCTION: Trajet d'un gabbro de la croûte océanique



Faciès métamorphiques

1 Schistes bleus:

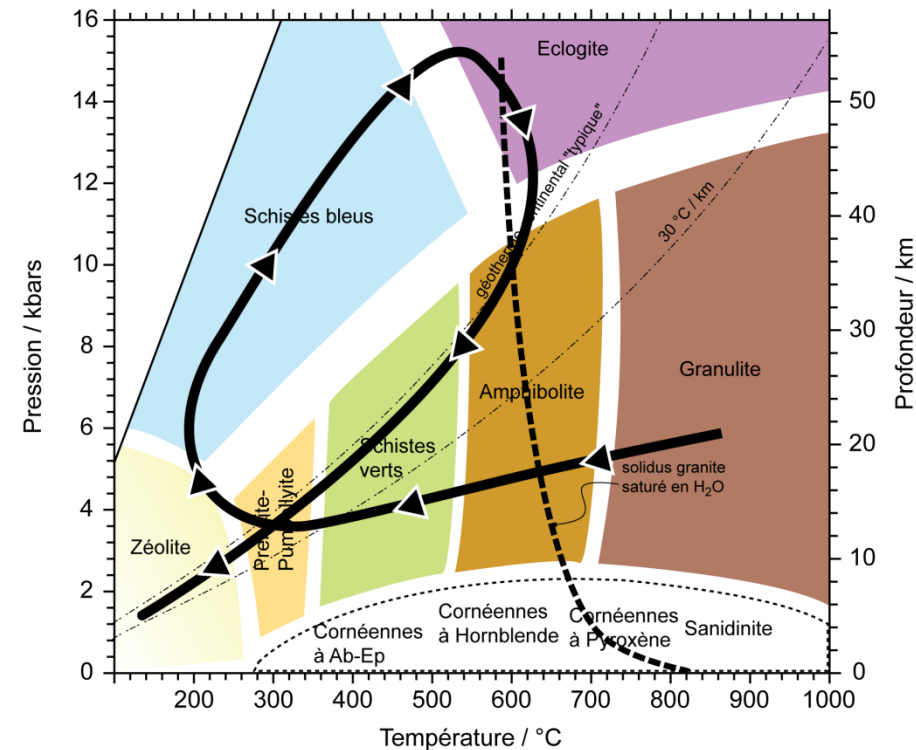
- **basiques**: glaucophane (amphibole sodique) + lawsonite, albite
- **pélitiques**: quartz, plagioclase, muscovite, talc, disthène, chloritoïde

2 Eclogites:

- **basiques**: omphacite (solution solide entre jadéite, cpx sodique, et diopside, cpx calcique) + grenat (riche en Mg)
- **pélitiques**: grenat, phengite, talc, disthène, coésite

INTRODUCTION: Trajet d'un gabbro de la croûte océanique

Méta-basite éclogitique varisque des Essarts (44, Loire Atlantique).



Lors de l'exhumation (P décroissant), **les minéraux ont été très partiellement déstabilisés.**

Grenat et **jadéite** ont réagi → auréole réactionnelle noire d'**amphibole**, associée à du **pl** et du **qtz**.

Disthène et **amphibole** ont réagi → Na-micas rares: **preiswerkite ± Na-margarite**.

rouge : **grenat**
vert : **jadéite** (pyroxène Na)
bleu pâle : **disthène** ($\text{Al}_2 \text{SiO}_5$)

INTRODUCTION: Trajet d'un gabbro de la croûte océanique

Faciès	Roches basiques	Roches ultra-basiques	Roches silto-argileuses	Roches calcaires
Zéolite	Analcime, zéolites, prehnite, zoïsite, albite	Serpentine, brucite, chlorite, dolomite, magnésite	Quartz, argiles, illite, albite, chlorite	Calcite, dolomite, quartz, talc, argiles
Prehnite-pumpellyite	Chlorite, prehnite, albite, pumpellyite, épidote	Serpentine, talc, forstérite, trémolite, chlorite	Quartz, illite, muscovite, albite, chlorite, (stilptomélane)	Quartz, illite, muscovite, albite, chlorite, (stilptomélane)
Schistes verts	Chlorite, actinolite, épidote ou zoïsite, albite	Serpentine, talc, trémolite, brucite, diopside, chlorite, (magnétite)	Quartz, plagioclase, chlorite, muscovite, biotite, grenat, pyrophyllite, (graphite)	Calcite, dolomite, quartz, muscovite, biotite
Épidote-amphibolite	Hornblende, actinolite, épidote ou zoïsite, plagioclase, (sphène)	Forstérite, trémolite, talc, serpentine, chlorite, magnétite	Quartz, plagioclase, chlorite, muscovite, biotite, (graphite)	Calcite, dolomite, quartz, muscovite, biotite, trémolite
Amphibolite	Hornblende, plagioclase, (sphène), (ilmenite)	Forstérite, trémolite, talc, anthophyllite, chlorite, orthopyroxène, (magnétite)	Quartz, plagioclase, chlorite, muscovite, biotite, grenat, staurolite, kyanite, sillimanite, (graphite), (ilmenite)	Calcite, dolomite, quartz, biotite, trémolite, forstérite, diopside, plagioclase
Granulite	Hornblende, augite, orthopyroxène, plagioclase, (ilménite)	Forstérite, orthopyroxène, augite, hornblende, grenat, spinelle	Quartz, plagioclase, orthoclase, biotite, grenat, cordiérite, sillimanite, orthopyroxène	Calcite, quartz, forstérite, diopside, wollastonite, humite-chondrodite, grenat, plagioclase
Schistes bleus	Glaucophane, lawsonite, albite, aragonite, chlorite, zoïsite	Forstérite, serpentine, diopside	Quartz, plagioclase, muscovite, carpholite, talc, kyanite, chloritoïde	Calcite, aragonite, quartz, forstérite, diopside, trémolite
Éclogite	Grenat riche en Mg, omphacite, kyanite, (rutile)	Forstérite, orthopyroxène, augite, grenat	Quartz, albite, phengite, talc, kyanite, grenat	Calcite, aragonite, quartz, forstérite, diopside

INTRODUCTION: Relations de phases

Diagrammes de phases:

⇒ Outil pour **contraindre** l'influence des différents paramètres (**PVTX**) qui contrôlent les **apparitions des phases, domaines de stabilité, ...** ;

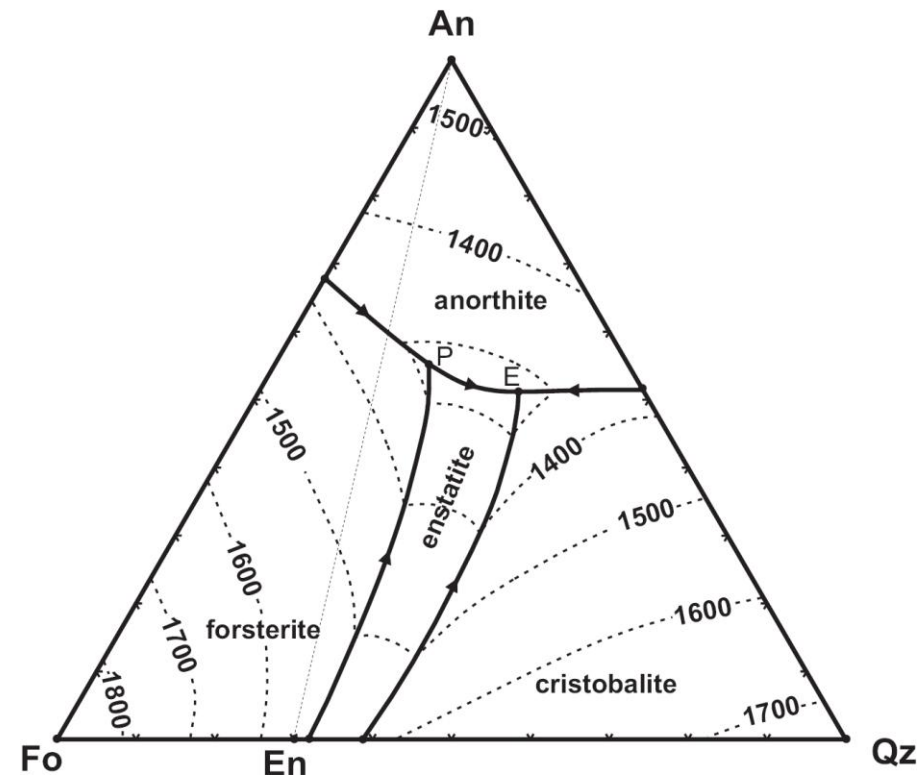
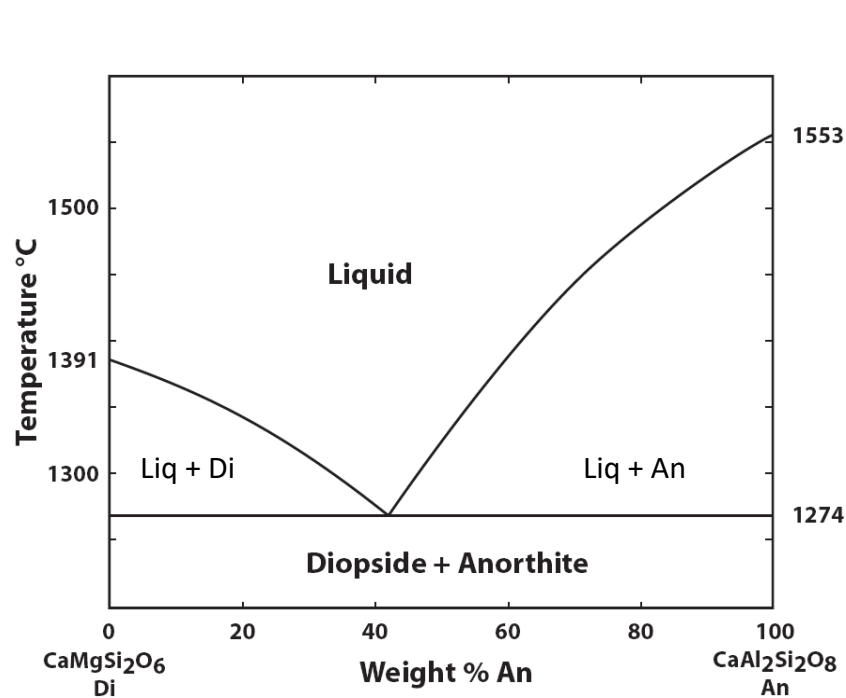
INTRODUCTION: Relations de phases

Diagrammes de phases:

⇒ Outil pour **contraindre** l'influence des différents paramètres (**PVTX**) qui contrôlent les **apparitions des phases, domaines de stabilité, ...** ;

⇒ **Représentation graphique** qui permet d'étudier les **relations de phases** en fonction des **conditions** imposées ;

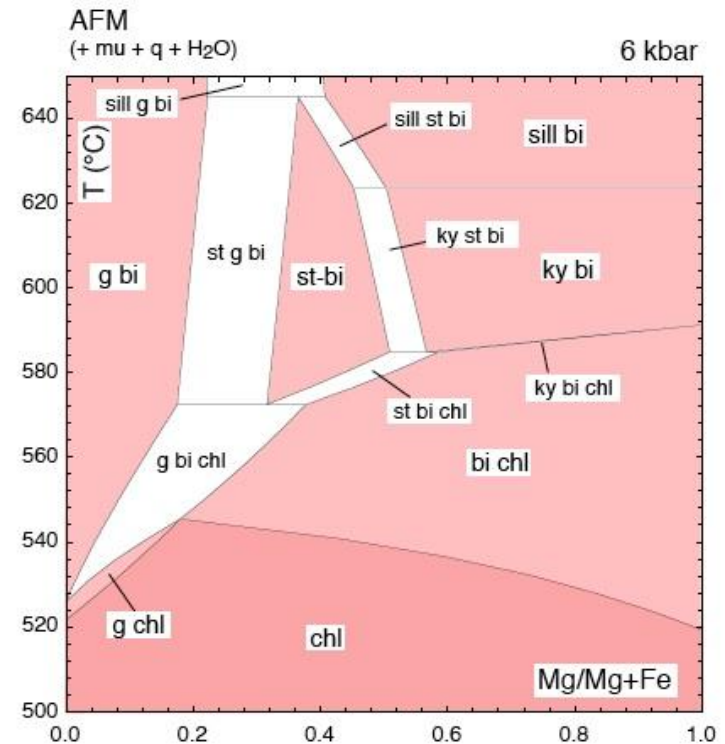
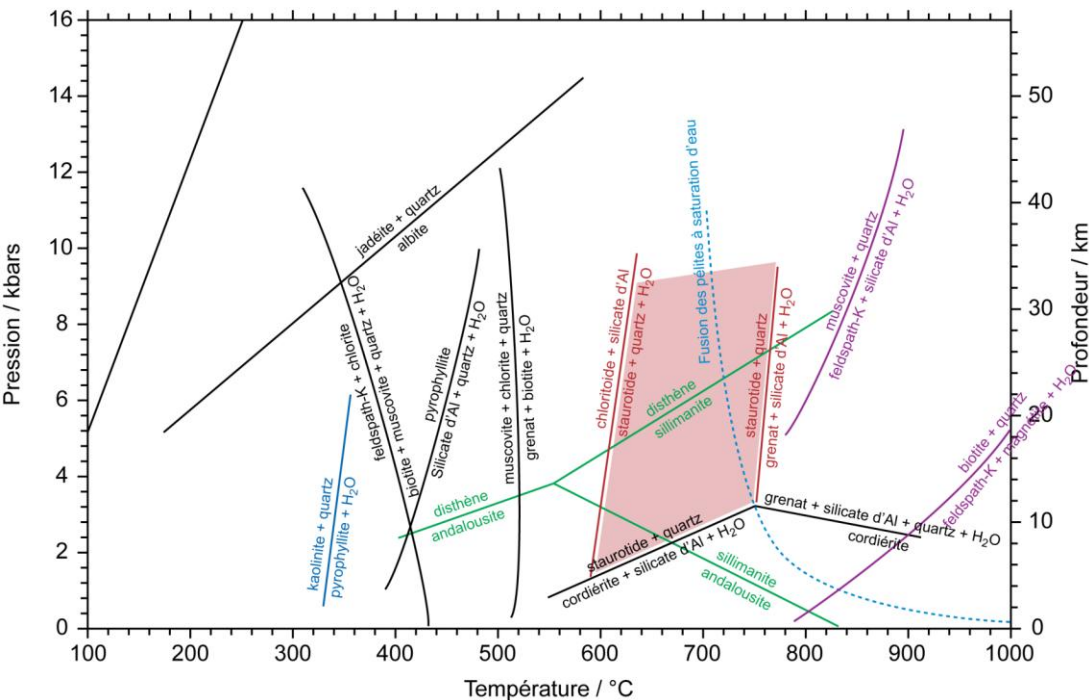
*Exemple des **diagrammes isobares** (P cte) utilisés en **pétrologie magmatique**:*



INTRODUCTION: Relations de phases

Diagrammes de phases:

⇒ En **pétrologie métamorphique** on va utiliser des **grilles pétrogénétiques** et des **pseudosections** :



INTRODUCTION à *la pétrologie métamorphique*

1. RAPPELS THERMODYNAMIQUES

1. Définition de base
2. La règle des phases
3. Réactions métamorphiques

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes de compatibilité ACF-A'KF-AFM
2. Construire des grilles pétrogénétiques
3. Géothermobarométrie (réactions continues/discontinues)
4. Pseudo-sections

CONCLUSION

1. RAPPELS THERMODYNAMIQUES

1. Définitions de bases

1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

Roche = système thermodynamique hétérogène caractérisé par son état:

- Ouvert
- Fermé
- Adiabatique
- Isolé

1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

Roche = **système thermodynamique** hétérogène caractérisé par son état:

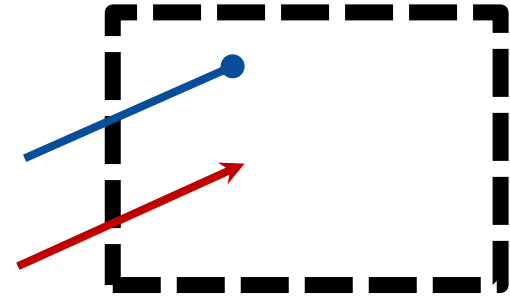
- Ouvert
- Fermé
- Adiabatique
- Isolé

- ✓ Un **système thermodynamique** est défini comme une portion de matière (de masse donnée) séparée de l'environnement extérieur par des limites (parois) au travers desquels se feront les éventuels échanges de chaleur, de travail ou de matière.
- ✓ Les limites sont définies par l'utilisateur en fonction de ses besoins et du problème à résoudre.
- ✓ Une roche est un système hétérogène car composée de plusieurs phases (S, L et/ou V).

1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

Roche = système thermodynamique hétérogène caractérisé par son état:

- Ouvert
- Fermé
- Isolé
- Adiabatique



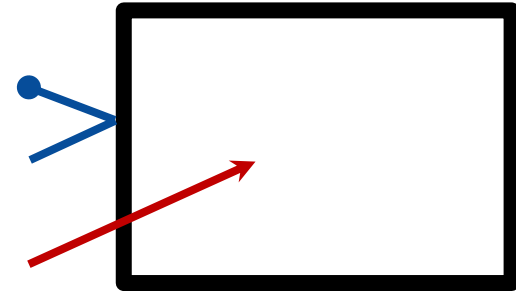
✓ **Echanges d'énergie** avec l'extérieur sous forme:

- d'énergie thermique, $\delta Q \Rightarrow$ **transfert de chaleur**
- d'énergie ou travail mécanique, $\delta W \Rightarrow$ **transfert de volume**
- d'énergie chimique, $\delta \mu =$ potentiel chimique $\Rightarrow$ **transfert de matière**

1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

Roche = système thermodynamique hétérogène caractérisé par son état:

- Ouvert
- **Fermé**
- Isolé
- Adiabatique



✓ **Echanges d'énergie** avec l'extérieur sous forme:

- d'énergie thermique, $\delta Q \Rightarrow$ **transfert de chaleur**
- d'énergie ou travail mécanique, $\delta W \Rightarrow$ **transfert de volume**

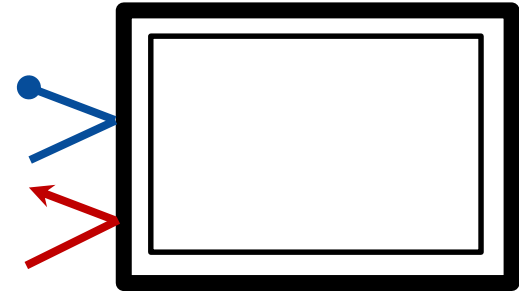
✓ **Pas de transfert de matière**, $\delta\mu = 0 \Rightarrow$ composition chimique constante.

Exemple de système fermé = Terre (reçoit de la chaleur du soleil sans transfert de matière si on exclue l'apport des météorites, et la perte des gaz légers tel que l'H et He).

1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

Roche = système thermodynamique hétérogène caractérisé par son état:

- Ouvert
- Fermé
- **Isolé**
- Adiabatique

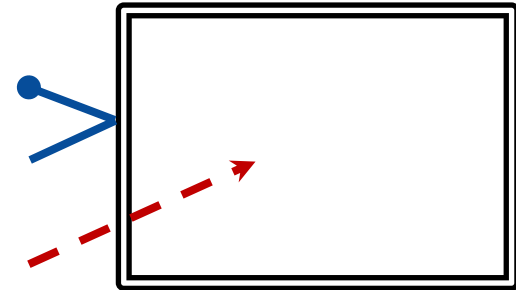


✓ **Pas d'échanges d'énergie** avec l'extérieur.

1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

Roche = système thermodynamique hétérogène caractérisé par son état:

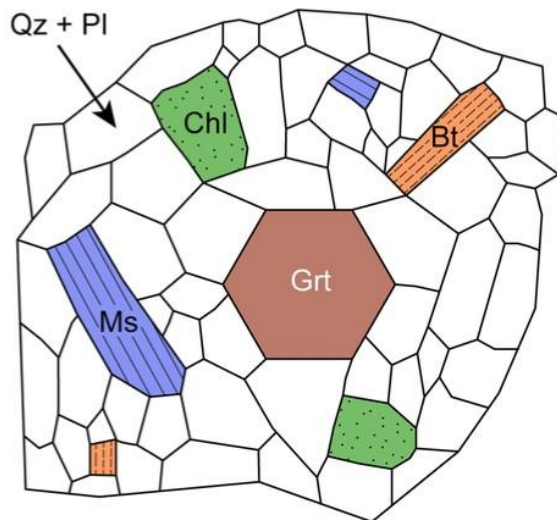
- Ouvert
- Fermé
- Isolé
- **Adiabatique**



- ✓ **Echanges d'énergie** avec l'extérieur sous forme:
 - d'énergie ou travail mécanique, $\delta W \Rightarrow$ **transfert de volume**
- ✓ Pas de **transfert de matière**, pas de **transfert de chaleur**.
- ✓ **Système fermé** mais avec des parois **isolées thermiquement**.

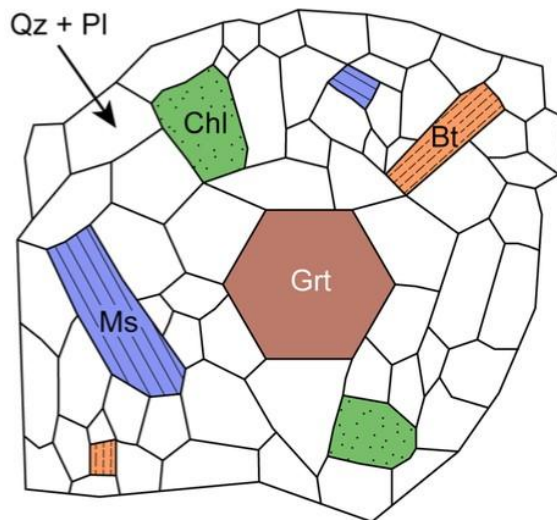
1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

- ✓ **Système chimique** = **espace de composition** dans lequel on pourra décrire la chimie de la roche et des phases présentes.



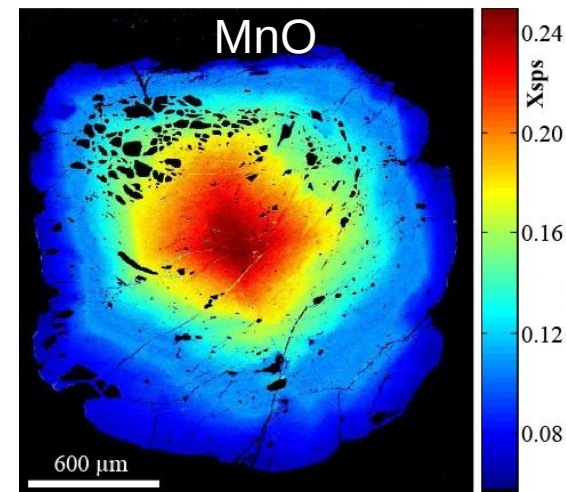
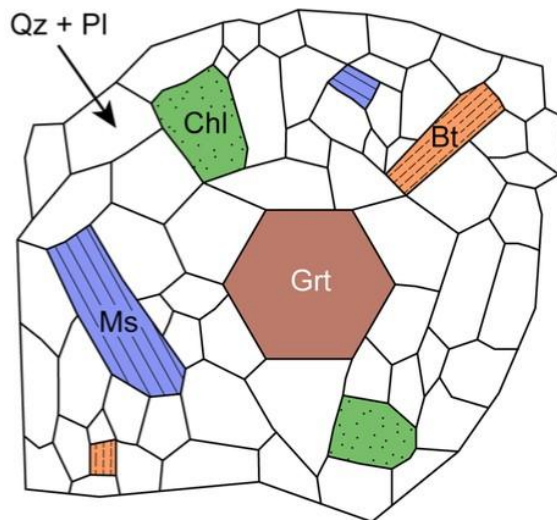
1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

- ✓ **Système chimique** = **espace de composition** dans lequel on pourra décrire la chimie de la roche et des phases présentes.
- ✓ **Phases** = partie du système séparable mécaniquement, physiquement. Dans une roche, on aura des **solides** (minéraux), **liquides** (verres) et **fluides**. Un système peut être polyphasé ou monophasé, hétérogène ou homogène.



1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

- ✓ **Système chimique** = **espace de composition** dans lequel on pourra décrire la chimie de la roche et des phases présentes.
- ✓ **Phases** = partie du système séparable mécaniquement, physiquement. Dans une roche, on aura des **solides** (minéraux), **liquides** (verres) et **fluides**. Un système peut être polyphasé ou monophasé, hétérogène ou homogène.
- ✓ **Constituants indépendants** = substances chimiques (atomes, oxydes, phases) **nécessaires, minimales** et donc **suffisantes** pour décrire la chimie des phases et de la roche. Ces constituants définissent l'espace de composition.

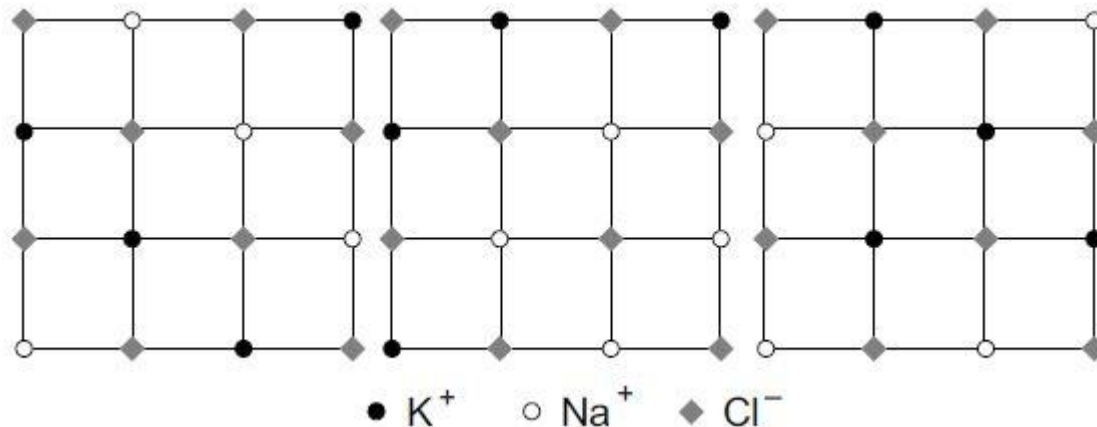


1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

Variables d'état = grandeurs thermodynamiques décrivant l'état du système

Variables extensives sont liées à la dimension de l'objet (dépendantes de la masse ou du volume de matière):

- ✓ Volume (V)
- ✓ Nombre de moles (n_i)
- ✓ Entropie (S) : degré de désorganisation du système
- ✓ Enthalpie (H) : quantité de chaleur échangée par le système ($P = \text{cte}$)
- ✓ Energie libre de Gibbs (G) : potentiel thermodynamique de l'espace P - T - X



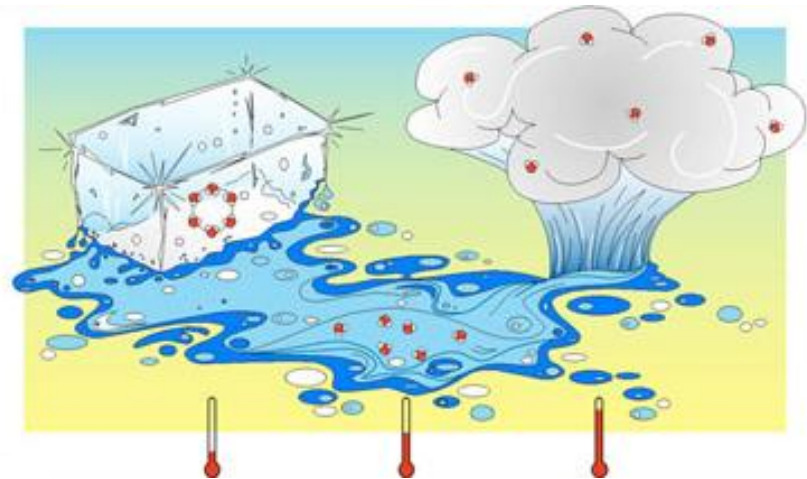
L'entropie peut être interprétée comme une mesure du nombre de micro-états d'un système et donc du degré de désordre de ce système
(ex.: 3 configurations possibles d'un cristal avec la solution solide $(K_{0.5}Na_{0.5})Cl$).

1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

Variables d'état = grandeurs thermodynamiques décrivant l'état du système

Variables extensives sont liées à la dimension de l'objet (dépendantes de la masse ou du volume de matière):

- ✓ Volume (V)
- ✓ Nombre de moles (n_i)
- ✓ Entropie (S) : degré de désorganisation du système
- ✓ Enthalpie (H) : quantité de chaleur échangée par le système ($P = \text{cte}$)
- ✓ Energie libre de Gibbs (G) : potentiel thermodynamique de l'espace P - T - X



La mobilité des molécules d'eau: le passage glace $\Rightarrow$ eau liquide $\Rightarrow$ vapeur correspond à un accroissement de désordre et donc une augmentation de l'entropie.

1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

Variables d'état = **grandeurs thermodynamiques** décrivant l'état du système

Variables **extensives** sont liées à la dimension de l'objet:

- ✓ Volume (V)
- ✓ Nombre de moles (n_i)
- ✓ Entropie (S) : degré de désorganisation du système
- ✓ Enthalpie (H) : quantité de chaleur échangée par le système ($P = \text{cte}$)
- ✓ Energie libre de Gibbs (G) : potentiel thermodynamique de l'espace P - T - X

Variables **intensives** sont indépendantes de la dimension (masse) de l'objet:

- ✓ Température (T)
- ✓ Pression (P)
- ✓ Composition chimique (X)
 - Fraction molaire (X_i)
 - Volume molaire (V_m) ; densité (ρ)

Tout **échange d'énergie** fait intervenir un paramètre **intensif** et un paramètre **extensif** ...

Pour qu'un système évolue, il doit y avoir des **variations d'énergie**!

1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

Première loi de la thermodynamique:

Variation d'énergie interne d'un système **fermé** sera la somme de la **chaleur reçue** par le système (δQ) et du **travail mécanique** effectué sur ce système (δW):

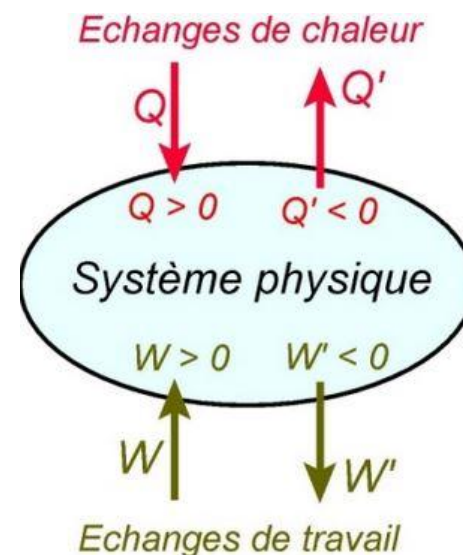
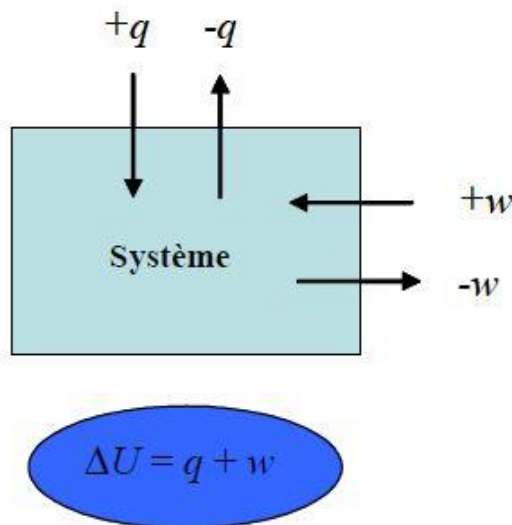
$$dU = \delta Q + \delta W$$

Avec $dV = \delta W/P$

$$= \delta Q - P dV \quad (\text{transfert de } V \text{ vers l'environnement})$$

Une énergie est le produit d'un **paramètre intensif** par un **paramètre extensif**.

Tout ce que perd un système est compté négativement.



1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

Première loi de la thermodynamique:

Variation d'énergie interne d'un système **fermé** sera la somme de la **chaleur reçue** par le système (δQ) et du **travail mécanique** effectué sur ce système (δW):

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$= \delta Q - PdV \text{ (transfert de } V \text{ vers l'environnement)}$$

Deuxième loi de la thermodynamique:

Introduction de la notion d'**entropie** (mesure du désordre de la structure cristalline). Elle définit une relation entre la température et la variation de chaleur (énergie thermique) du système:

$$dS = \delta Q/T$$

Ce qui implique:

$$dU = TdS - PdV$$

paramètre intensif
paramètre extensif

1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

Variation d'énergie interne d'un système **ouvert** fait intervenir en plus les transferts de matière décrits à l'aide du **potentiel chimique**:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

Energie thermique:
transfert de
chaleur
=> entropie

Energie mécanique:
transfert de volume

Energie chimique:
transfert de matière
=> potentiel chimique

paramètres intensifs:

- ✓ Température (T)
- ✓ Pression (P)
- ✓ Composition chimique (X)

paramètres extensifs:

- ✓ Volume (V)
- ✓ Nombre de moles (n_i)
- ✓ Entropie (S)

1.1 Définitions de base: système, phases, constituants, ...

Variation d'énergie interne d'un système **ouvert** fait intervenir en plus les transferts de matière décrits à l'aide du **potentiel chimique**:

Equation fondamentale pour quantifier les variations d'énergie interne lors des transformations du système. A retenir pour plus tard....

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i$$

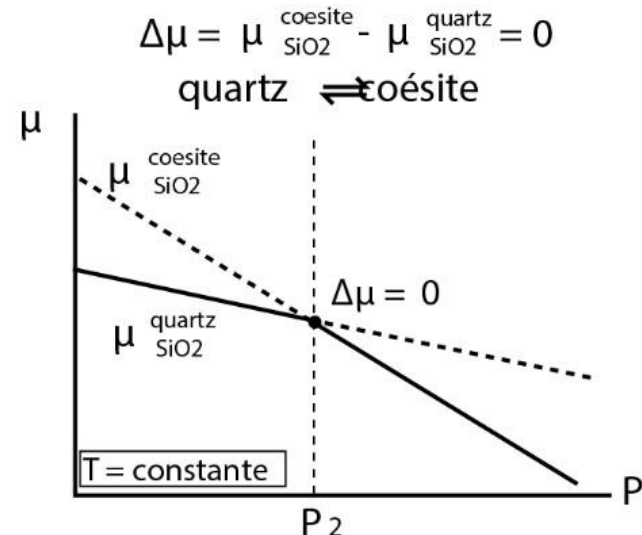
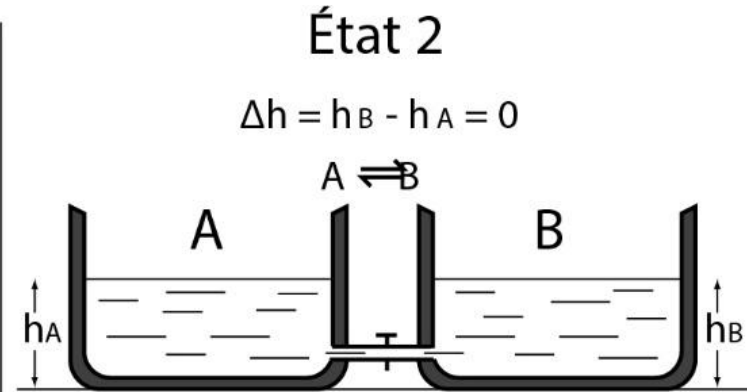
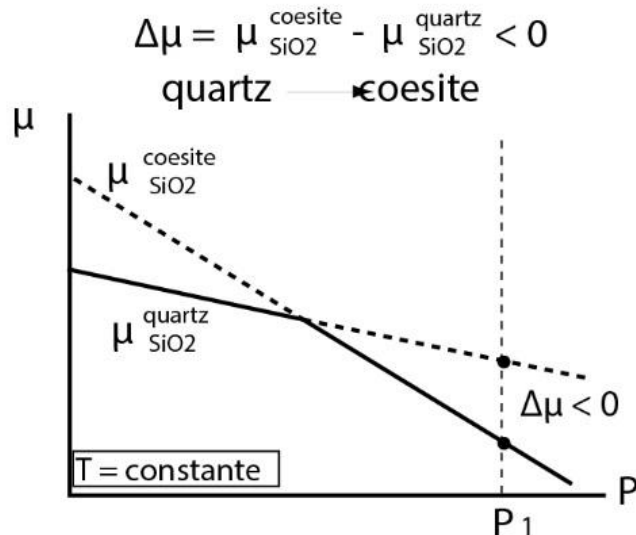
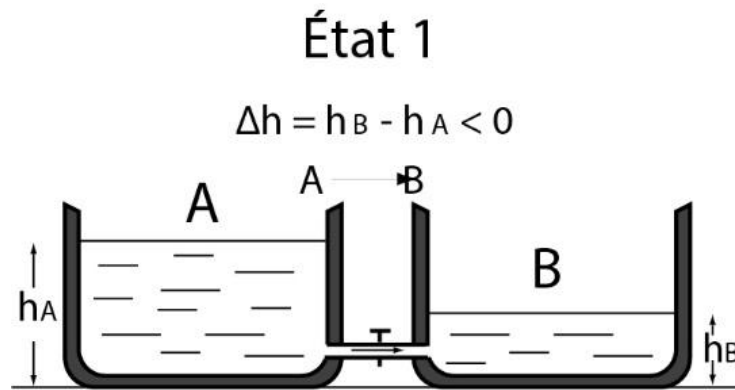
*Energie thermique:
transfert de
chaleur
=> entropie*

*Energie mécanique:
transfert de volume*

*Energie chimique:
transfert de matière
=> **potentiel chimique***

1.1 Définitions de base: potentiel chimique: évolution / équilibre

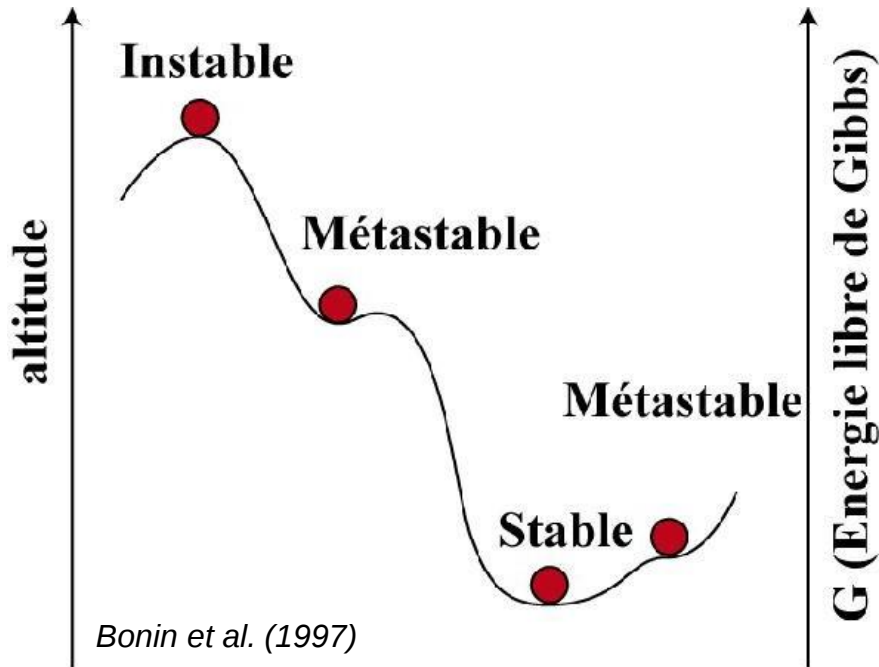
Barbey and Libourel, (2003)



L'équilibre (état 2) correspond à un niveau minimal d'énergie pour lequel les différences de potentiel sont nulles ($\Delta h = 0$ et $\Delta\mu = 0$) $\Rightarrow$ potentiel chimique (propriété thermodyn.) bon indicateur d'évolution et d'équilibre du système.

1.1 Définitions de base: stabilité, instabilité et métastabilité

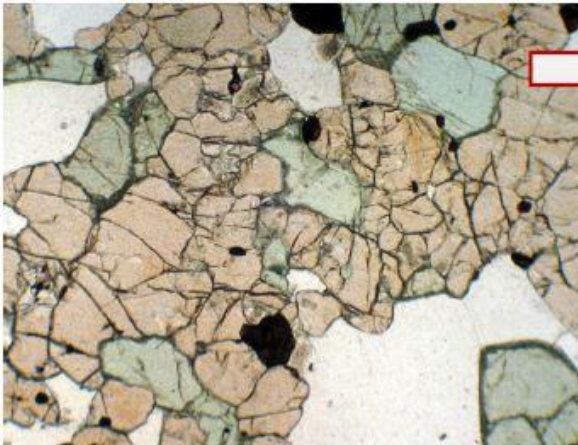
Si les variables ne changent pas dans l'espace et dans le temps, le système peut-être défini sous 3 états.



Instable = système en déséquilibre

Métastable = système à l'équilibre mais dans une configuration d'énergie non minimum (nécessité de franchir une barrière cinétique)

Stable = le système est à l'équilibre et dans son état d'énergie minimum



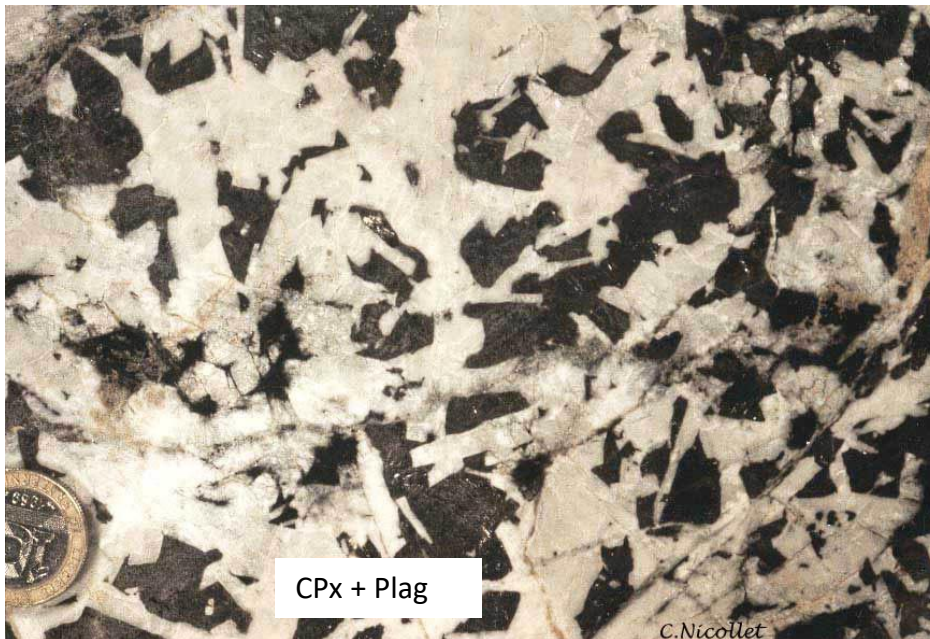
1.1 Définitions de base: stabilité, instabilité et métastabilité

Éléments ou molécules chimiques constitutifs d'un **système** ;

Les **constituants des phases** sont les **espèces chimiques** nécessaires pour **décrire la variabilité chimique** des phases (Si, O, ...) ;

Les **constituants indépendants** (dont les proportions peuvent varier indépendamment les unes des autres) d'un système sont les **espèces chimiques minimales** permettant de **décrire le système** (SiO_2 , FeO , ...).

Gabbro



Système = gabbro

Phases = Cpx, Plagioclase

Constituants des phases

= Si, Ca, Mg, Fe, Al, O

Constituants indépendants

= CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3

=> $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$

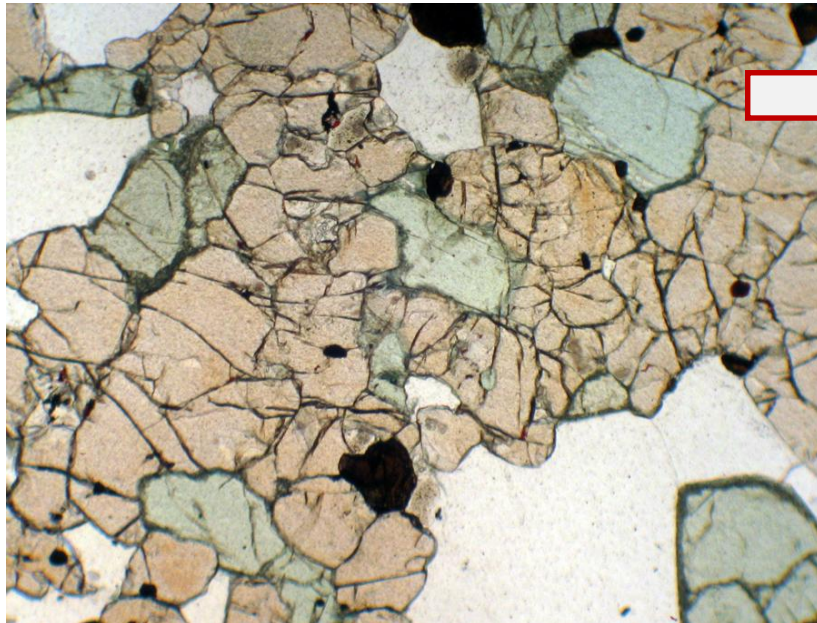
1.1 Définitions de base: stabilité, instabilité et métastabilité

Dans les **conditions d'observations** (20 °C et 1 bar), cette **éclogite** est **métastable** ;

La **paragenèse grt-cpx-qz** subsiste **en dehors** de son **champ de stabilité** ;

Le **système** est en **équilibre** mais **pas** dans sa **configuration d'énergie** minimum ;

Le **passage à un état stable** ne se fera que si les **barrières cinétiques** sont franchies.



Echantillon Pierre Thomas, ENS Lyon

1.1 Définitions de base: stabilité, instabilité et métastabilité

Exemple de **métastabilité** : surfusion de l'eau à $T < 0^{\circ}\text{C}$

Secousse = apport d'énergie => franchissement de **barrière cinétique**
=> l'eau gèle : **stabilité** atteinte



1. RAPPELS THERMODYNAMIQUES

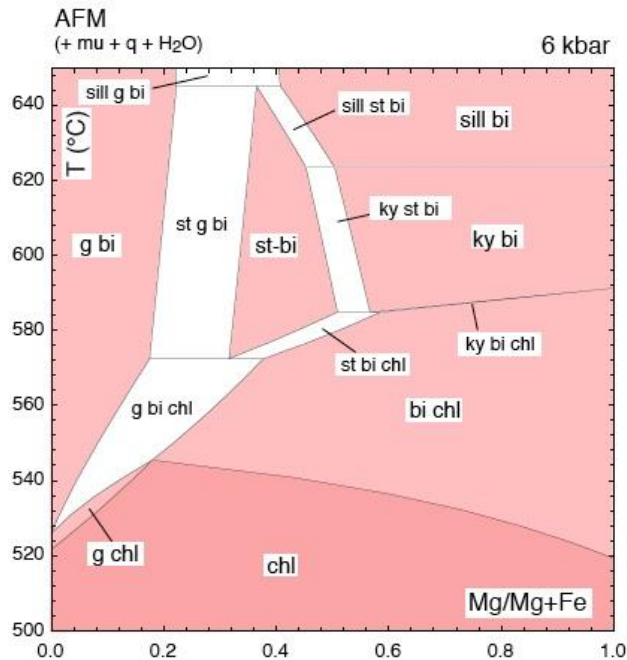
2. Outils thermodynamiques

1.2 Outils thermodynamiques

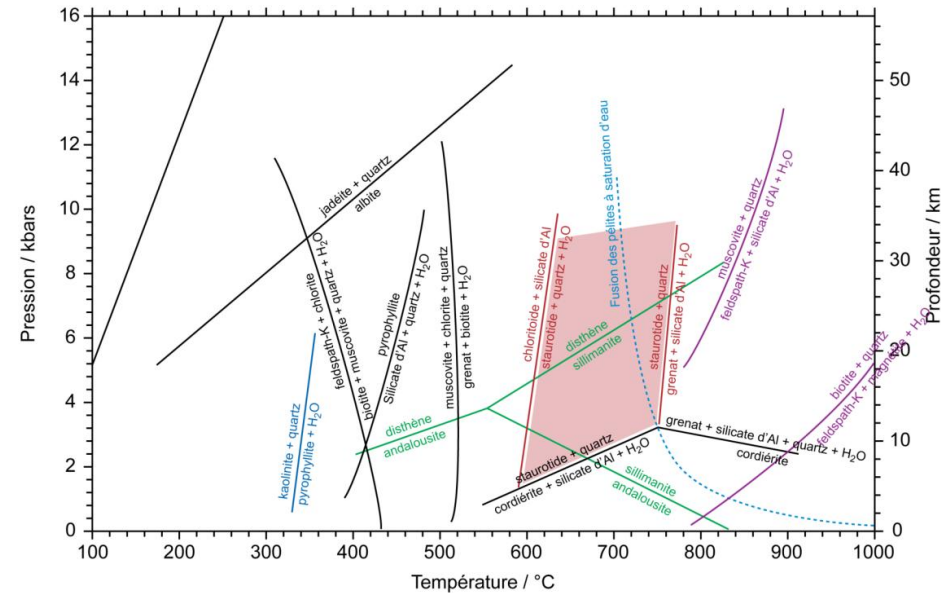
La **règle des phases** permet de prédire les **paragenèses des domaines divariants** de l'espace **P-T** pour un **système chimique donné** et une **gamme de minéraux fixés**.

Elle guide à la **construction** :

- des **grilles pétrogénétiques** constituées de **réactions minéralogiques**



et



- des **pseudo-sections** qui limitent les **domaines de stabilité** des différentes paragenèses.

1.2 Outils thermodynamiques

D'un point de vue **thermodynamique**, la stabilité d'une phase ou d'un assemblage de phases est défini par la **minimisation** de **l'enthalpie libre**. Un diagramme de phases se définit alors comme la projection des configurations de minima de G sur les axes représentatifs des variables d'état du système (T - X , P - X ou P - T).

1.2 Outils thermodynamiques

D'un point de vue **thermodynamique**, la stabilité d'une phase ou d'un assemblage de phases est défini par la **minimisation** de **l'enthalpie libre**. Un diagramme de phases se définit alors comme la projection des configurations de minima de G sur les axes représentatifs des variables d'état du système (T - X , P - X ou P - T).

La construction d'un diagramme de phase repose sur **trois principaux outils**:

- ✓ La **fonction $G_{(T, P, X)}$ enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs**, qui permet de localiser la phase ou les assemblages de phases stables du système dans un diagramme dont les axes sont les variables d'état du système (P - T - X) => champs de stabilité.

Enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs:

potentiel thermodynamique de P - T - X , soit une fonction d'état particulière qui permet de prédire l'évolution et l'équilibre d'un système

1.2 Outils thermodynamiques

D'un point de vue **thermodynamique**, la stabilité d'une phase ou d'un assemblage de phases est défini par la **minimisation de l'enthalpie libre**. Un diagramme de phases se définit alors comme la projection des configurations de minima de G sur les axes représentatifs des variables d'état du système (T - X , P - X ou P - T).

La construction d'un diagramme de phase repose sur **trois principaux outils**:

- ✓ La **fonction $G_{(T, P, X)}$ enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs**, qui permet de localiser la phase ou les assemblages de phases stables du système dans un diagramme dont les axes sont les variables d'état du système (P - T - X) => champs de stabilité.
- ✓ Les règles géométriques permettant de déterminer la disposition des phases ou des assemblages de phases dans les diagrammes: **règles de Schreinemakers** => agencement des équilibres dans l'espace P - T - X .

1.2 Outils thermodynamiques

D'un point de vue **thermodynamique**, la stabilité d'une phase ou d'un assemblage de phases est défini par la **minimisation** de **l'enthalpie libre**. Un diagramme de phases se définit alors comme la projection des configurations de minima de G sur les axes représentatifs des variables d'état du système (T - X , P - X ou P - T).

La construction d'un diagramme de phase repose sur **trois principaux outils**:

- ✓ La **fonction $G_{(T, P, X)}$ enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs**, qui permet de localiser la phase ou les assemblages de phases stables du système dans un diagramme dont les axes sont les variables d'état du système (P - T - X) => champs de stabilité.
- ✓ Les règles géométriques permettant de déterminer la disposition des phases ou des assemblages de phases dans les diagrammes: **règles de Schreinemakers** => agencement des équilibres dans l'espace P - T - X .
- ✓ L'**équation de Clapeyron** permettant de connaître les pentes des courbes et de déterminer la position des équilibres dans l'espace P - T - X .

1.2 Outils thermodynamiques: énergie libre de Gibbs

D'un point de vue **thermodynamique**, la stabilité d'une phase ou d'un assemblage de phases est défini par la **minimisation** de **l'enthalpie libre**. Un diagramme de phases se définit alors comme la projection des configurations de minima de G sur les axes représentatifs des variables d'état du système (T - X , P - X ou P - T).

La construction d'un diagramme de phase repose sur **trois principaux outils**:

- ✓ La **fonction $G_{(T, P, X)}$ enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs**, qui permet de localiser la phase ou les assemblages de phases stables du système dans un diagramme dont les axes sont les variables d'état du système (P - T - X) => champs de stabilité.
- ✓ Les règles géométriques permettant de déterminer la disposition des phases ou des assemblages de phases dans les diagrammes: **règles de Schreinemakers** => agencement des équilibres dans l'espace P - T - X .
- ✓ L'**équation de Clapeyron** permettant de connaître les pentes des courbes et de déterminer la position des équilibres dans l'espace P - T - X .

1.2 Outils thermodynamiques: énergie libre de Gibbs

On se rappelle que la variation d'énergie interne d'un système ouvert =

$$dU = T.dS - P.dV + \sum \mu_i dn_i$$

*transfert de
chaleur*

*transfert de
volume*

*transfert de
matière*

$$U = f(S, V, n)$$

Et en système fermé =

$$dU = T.dS - P.dV$$

$$U = f(S, V)$$

=> fonction qui dépend des variables **entropie** & **volume** (système fermé) et **nombre de moles** (système ouvert): pas la plus intéressante **en sciences de la Terre**.

1.2 Outils thermodynamiques: énergie libre de Gibbs

En géologie, on souhaiterait plutôt une fonction d'état qui dépend des variations:
de **pression P** & **température T** (en système fermé)
et **composition chimique X** (en système ouvert)

Application de la transformation de Legendre (transforme une fonction définie par sa valeur en un point en une fonction définie par sa tangente),
on définit deux nouvelles fonctions:

- **Enthalpie libre ou fonction de Gibbs, $G_{(T, P, n_i)}$:** $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$

1.2 Outils thermodynamiques: énergie libre de Gibbs

En géologie, on souhaiterait plutôt une fonction d'état qui dépend des variations:
de **pression P** & **température T** (en système fermé)
et **composition chimique X** (en système ouvert)

Application de la transformation de Legendre (transforme une fonction définie par sa valeur en un point en une fonction définie par sa tangente),
on définit :

- **Enthalpie libre ou fonction de Gibbs, $G_{(T, P, ni)}$:** $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$

Cette dernière fonction est la variation d'énergie libre de Gibbs:

$$G = f(P, T, X)$$

Ainsi cette fonction G peut être considérée comme le potentiel thermodynamique de P - T - X . C'est sur cette fonction que repose la construction des diagrammes de phases.

1.2 Outils thermodynamiques: énergie libre de Gibbs

En géologie, on souhaiterait plutôt une fonction d'état qui dépend des variations:
de **pression P** & **température T** (en système fermé)
et **composition chimique X** (en système ouvert)

Application de la transformation de Legendre (transforme une fonction définie par sa valeur en un point en une fonction définie par sa tangente),
on définit :

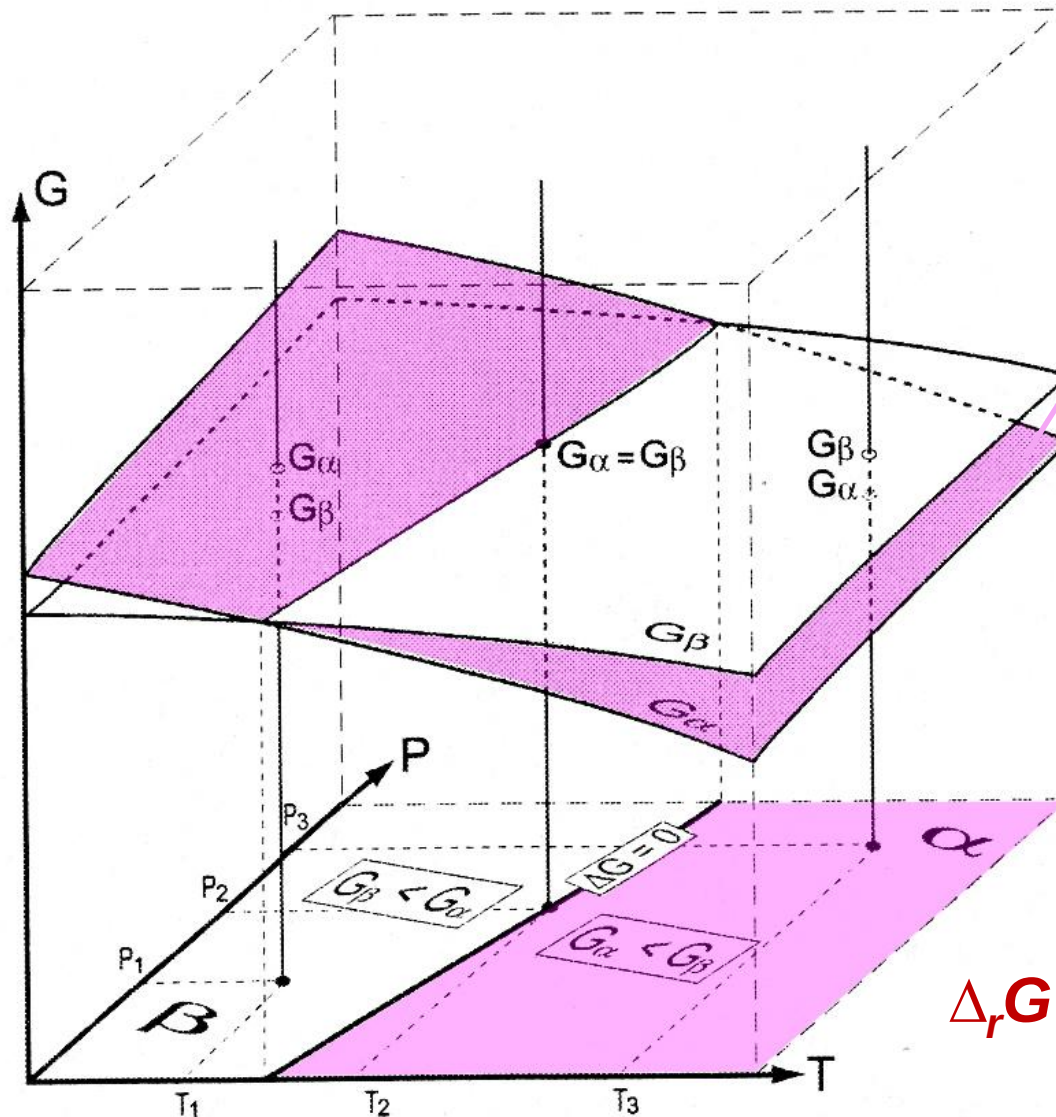
- **Enthalpie libre ou fonction de Gibbs, $G_{(T, P, n_i)}$:** **$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$**

Cette dernière fonction est la variation d'énergie libre de Gibbs:

$$G = f(P, T, X)$$

La suite du raisonnement se fera en système fermé!

1.2 Outils thermodynamiques: énergie libre de Gibbs



Surface de G en fonction de P et T de la phase α

La réaction univariante $\alpha = \beta$ est une projection sur l'espace P - T de l'intersection des surfaces G de α et β :

$$G_{\alpha} = G_{\beta} \text{ et } \Delta G = G_{\alpha} - G_{\beta} = 0$$

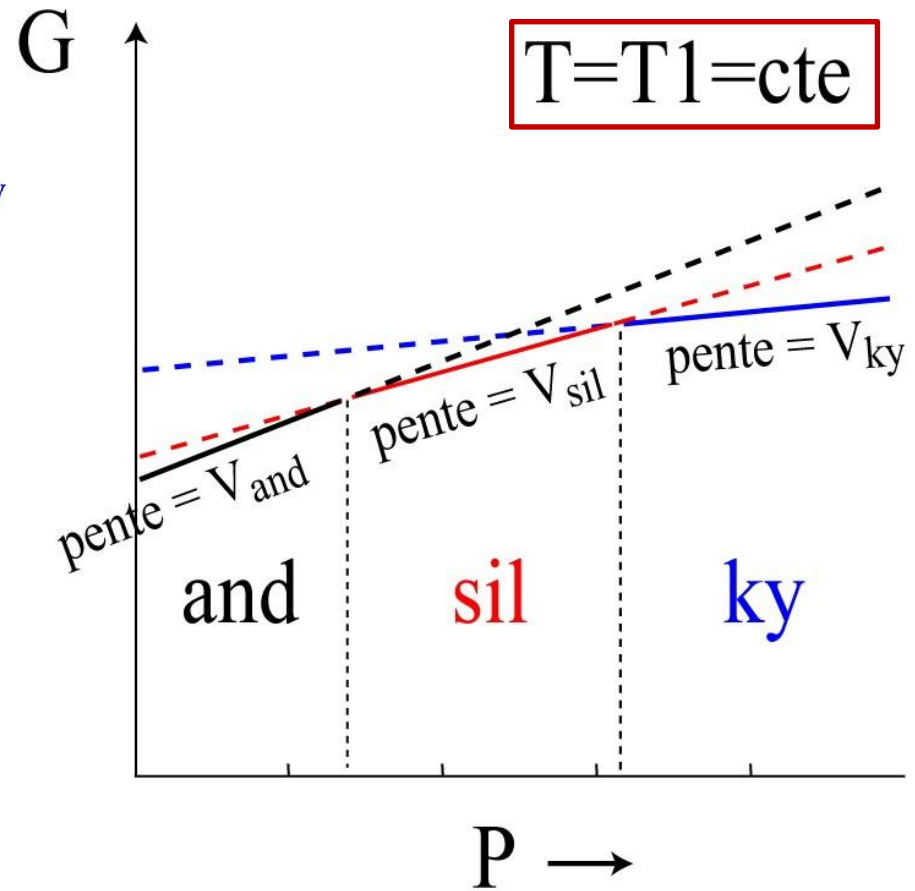
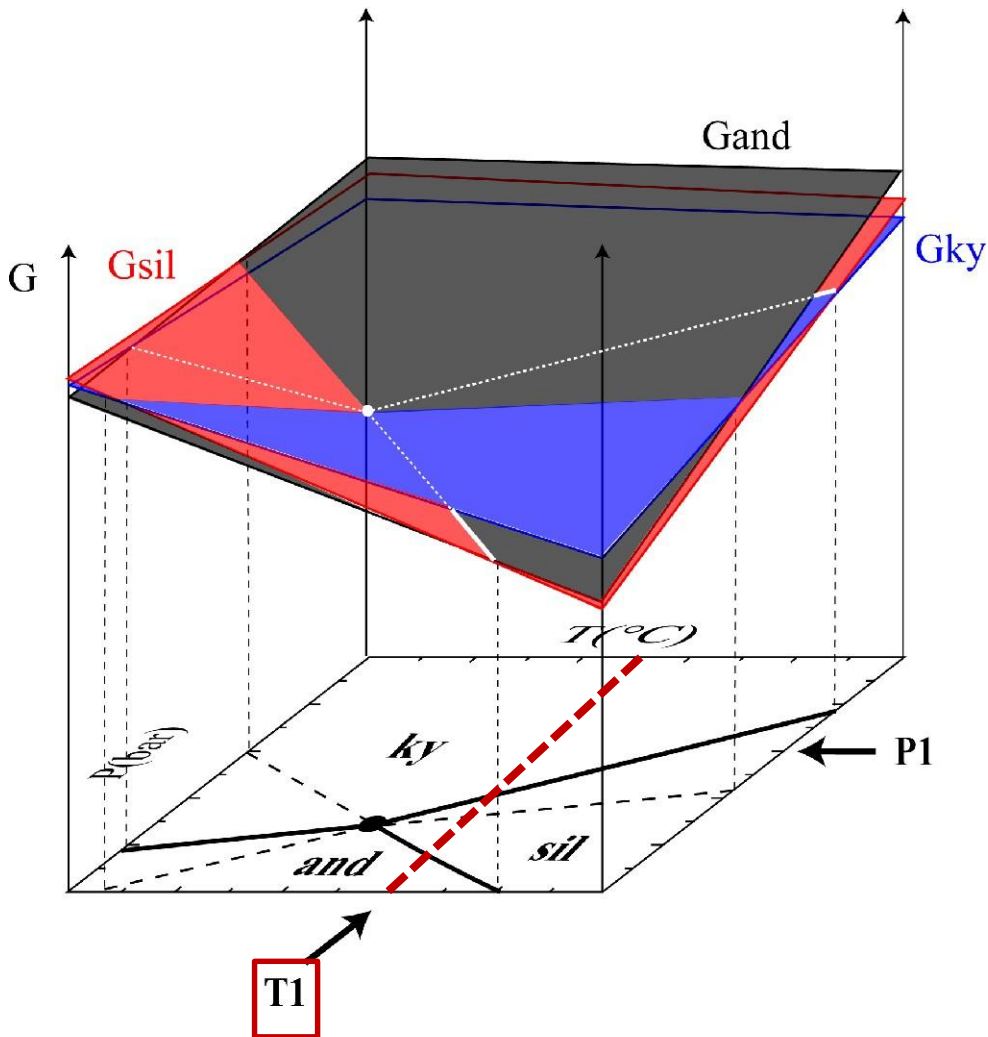
Dans l'espace P - T , un équilibre univariant a un $\Delta G = 0$.

$$\Delta_r G = \sum G_{\text{produits}} - \sum G_{\text{réactants}} = 0$$

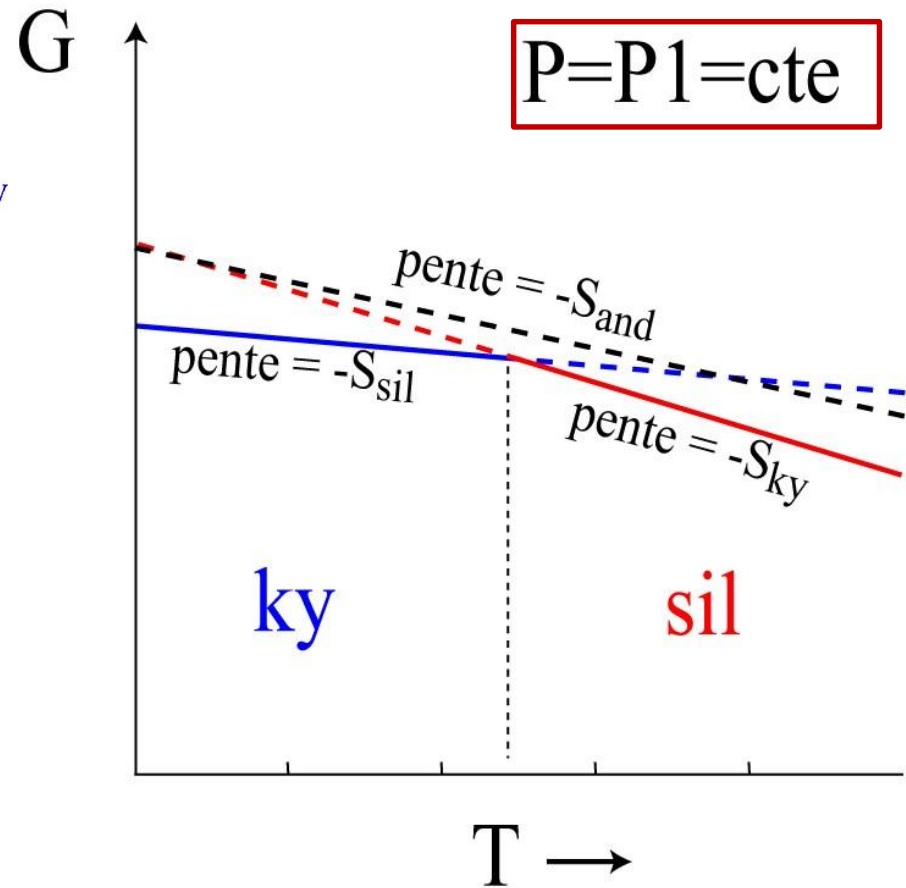
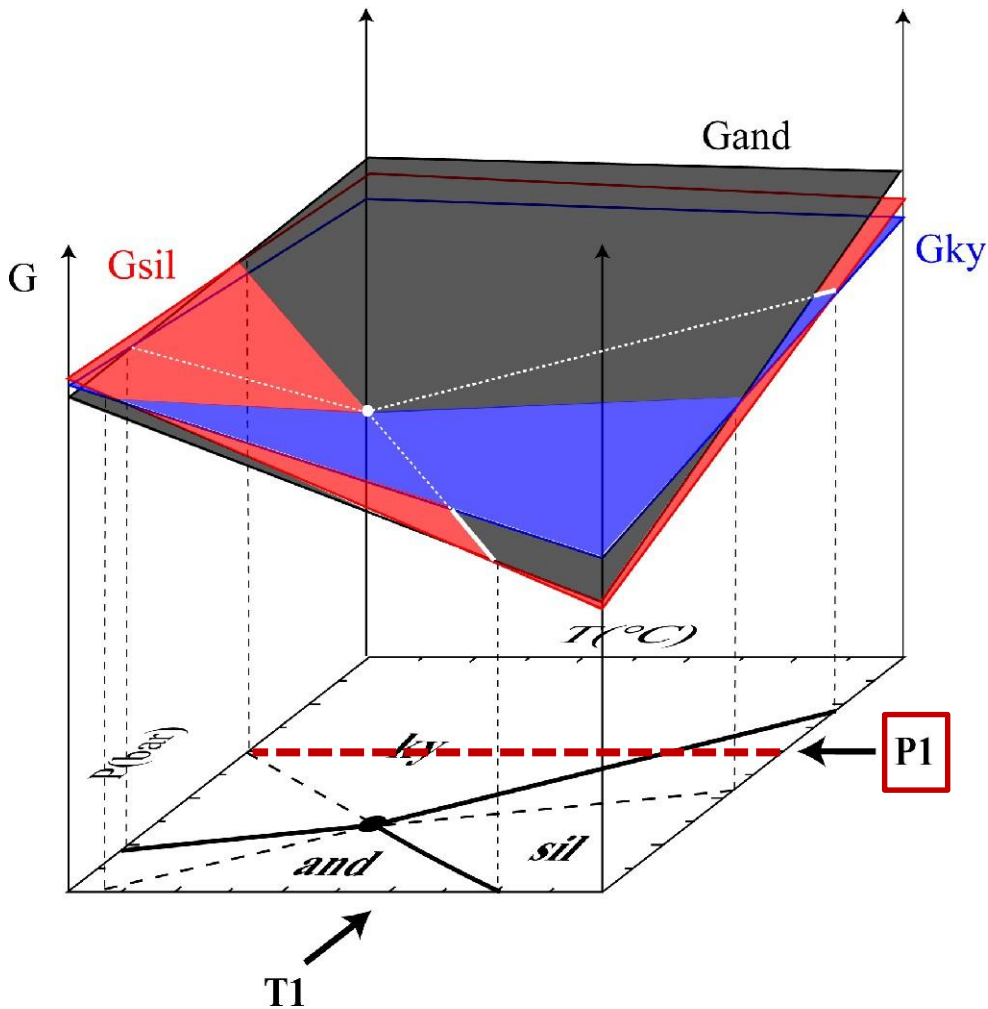
$\Delta_r G < 0 \Rightarrow$ réaction vers la droite

$\Delta_r G > 0 \Rightarrow$ réaction vers la gauche

1.2 Outils thermodynamiques: énergie libre de Gibbs



1.2 Outils thermodynamiques: énergie libre de Gibbs



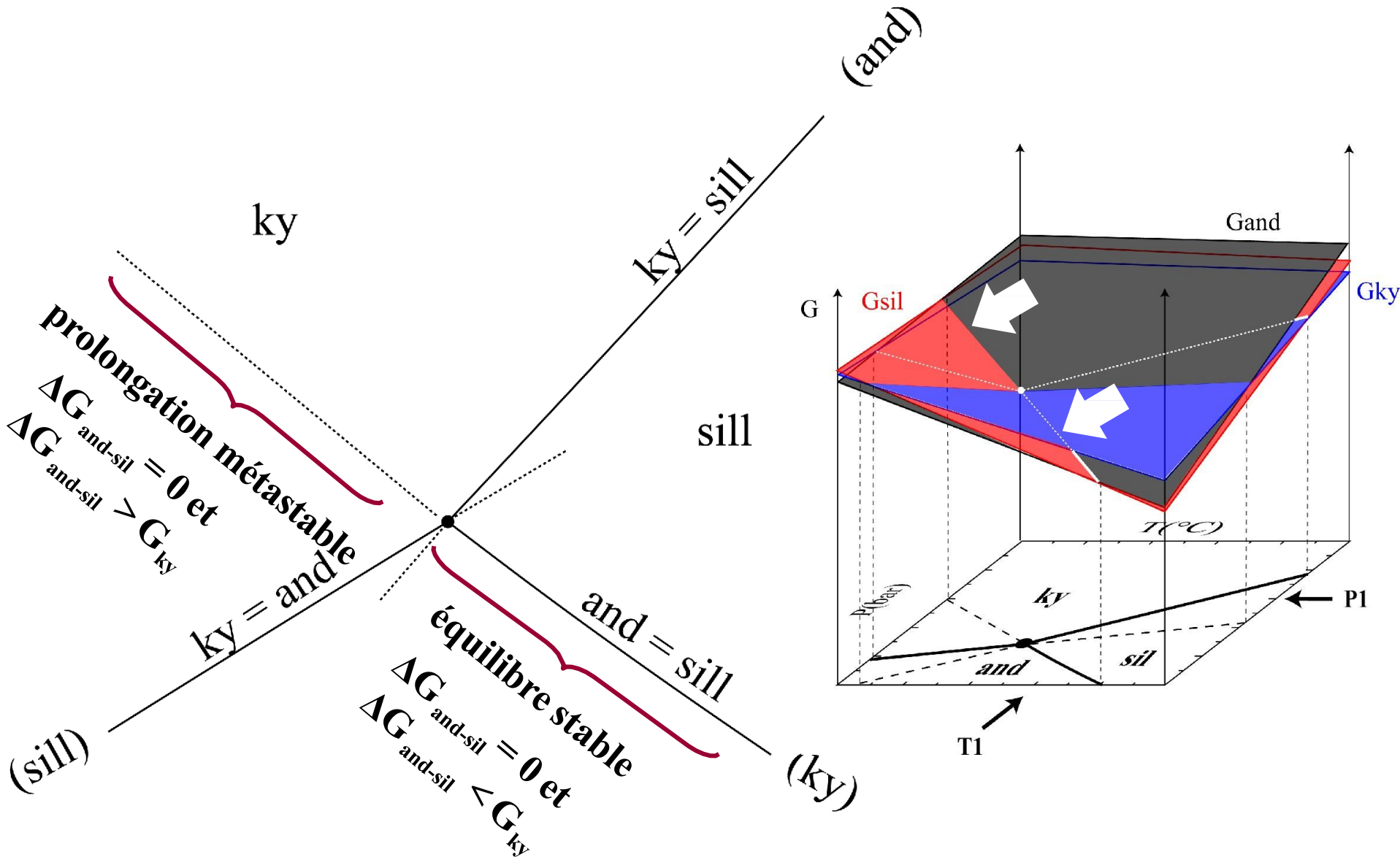
1.2 Outils thermodynamiques: règles de Schreinemakers

D'un point de vue **thermodynamique**, la stabilité d'une phase ou d'un assemblage de phases est défini par la **minimisation** de **l'enthalpie libre**. Un diagramme de phases se définit alors comme la projection des configurations de minima de G sur les axes représentatifs des variables d'état du système (T - X , P - X ou P - T).

La construction d'un diagramme de phase repose sur **trois principaux outils**:

- ✓ La **fonction $G_{(T, P, X)}$** **enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs**, qui permet de localiser la phase ou les assemblages de phases stables du système dans un diagramme dont les axes sont les variables d'état du système (P - T - X) => champs de stabilité.
- ✓ Les règles géométriques permettant de déterminer la disposition des phases ou des assemblages de phases dans les diagrammes: **règles de Schreinemakers** => agencement des équilibres dans l'espace P - T - X .
- ✓ L'**équation de Clapeyron** permettant de connaître les pentes des courbes et de déterminer la position des équilibres dans l'espace P - T - X .

1.2 Outils thermodynamiques: règles de Schreinemakers



1.2 Outils thermodynamiques: règles de Schreinemakers

On définit la **variance (nombre de degrés de liberté) d'un système** par la **règle des phases (relation de Gibbs)** :

$$v = k - \phi + 2$$

v = variance ou **degrés de liberté** du système.

C'est le **nombre de variables intensives pouvant varier de manière indépendante**, dans un domaine de valeur limité, **sans provoquer de changement de phase dans le système**. C'est aussi le nombre de variables indépendantes à fixer pour connaître précisément l'état du système ;

k = nombre de constituants indépendants.

Nombre minimum de constituants permettant de **décrire l'ensemble des phases présentes** dans le système ;

φ = nombre de phases distinctes dans le système ;

2 = nombre de variables intensives qui permettent de caractériser le système à un moment donné. En général, en géologie, on a recours à 2 variables intensives indépendantes : **P** et **T** (cf. relation de Gibbs-Duhem).

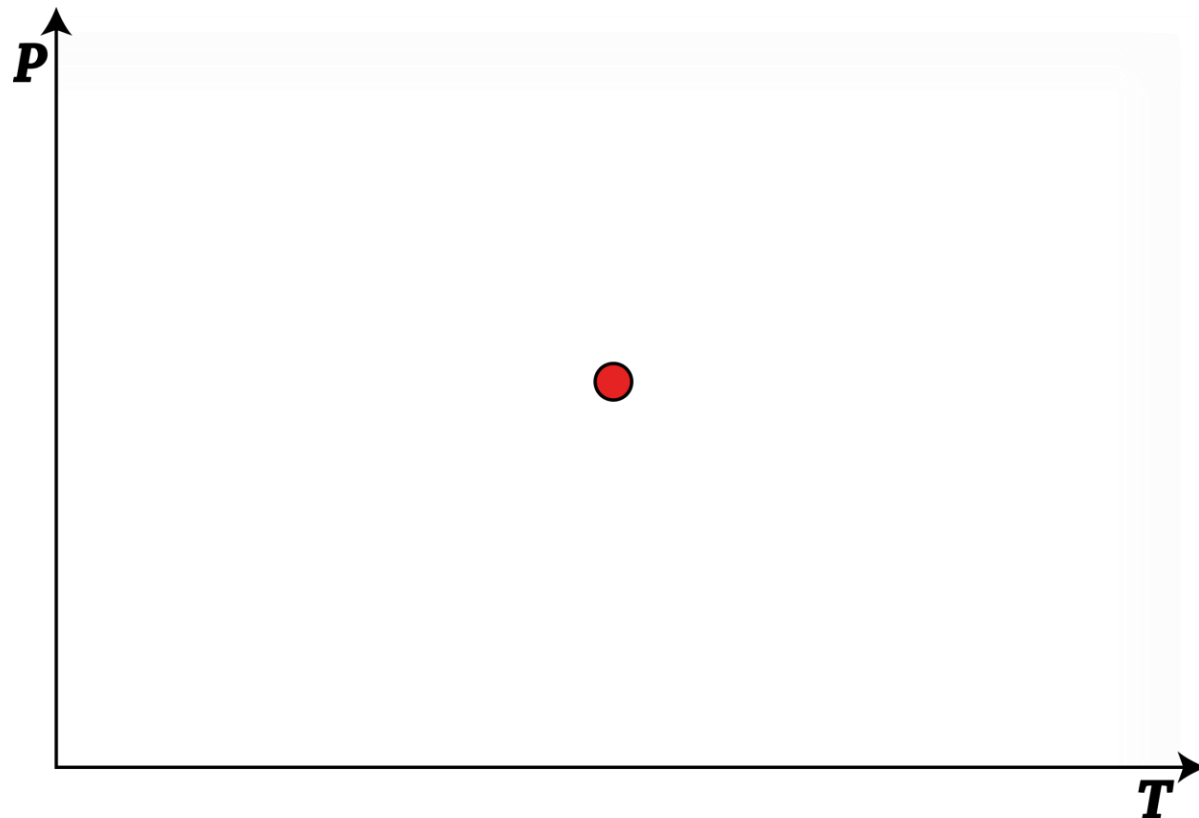
1.2 Outils thermodynamiques: règles de Schreinemakers

$$v = k - \varphi + 2$$

Dans l'espace P - T , les domaines où

$V = 0 \Rightarrow 0$ degré de liberté : **points invariants**

Il existe un couple unique TP où toutes les phases coexistent



1.2 Outils thermodynamiques: règles de Schreinemakers

$$v = k - \varphi + 2$$

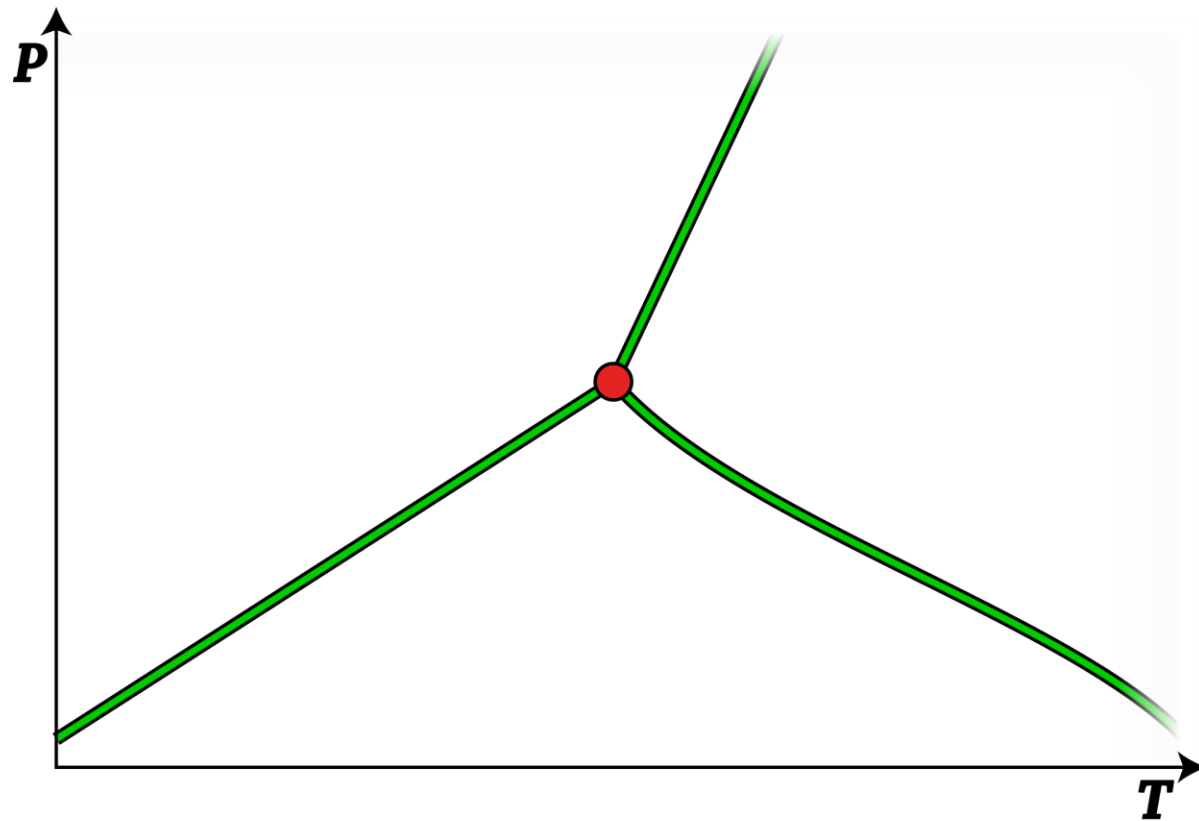
Dans l'espace P - T , les domaines où

$V = 0 \Rightarrow 0$ degré de liberté : **points invariants**

Il existe un couple unique TP où toutes les phases coexistent

$V = 1 \Rightarrow 1$ degré de liberté :
courbes monovariantes
ou univariantes

Si un paramètre est fixé (T),
il n'existe qu'une valeur
de l'autre paramètre (P)



1.2 Outils thermodynamiques: règles de Schreinemakers

$$v = k - \varphi + 2$$

Dans l'espace P - T , les domaines où

$V = 0 \Rightarrow$ 0 degré de liberté : **points invariants**

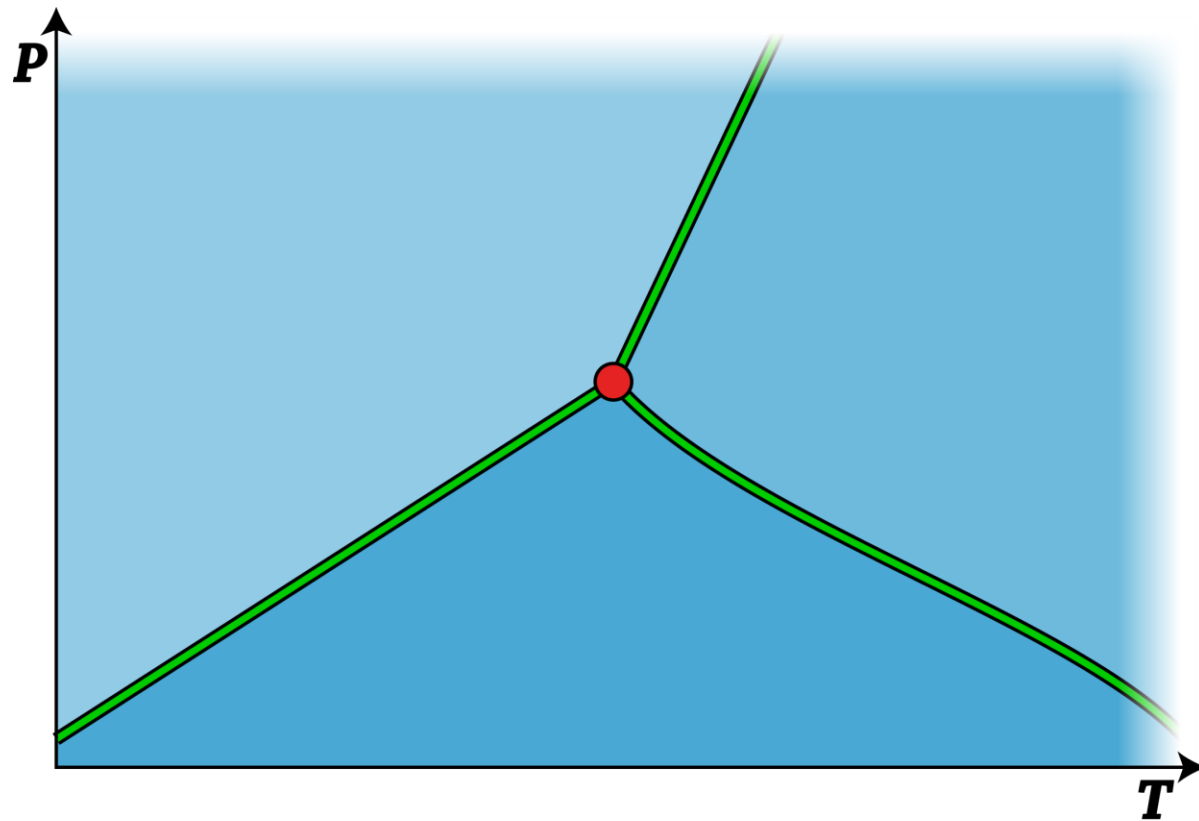
Il existe un couple unique TP où toutes les phases coexistent

$V = 1 \Rightarrow$ 1 degré de liberté :
courbes monovariantes
ou **univariantes**

Si un paramètre est fixé (T),
il n'existe qu'une valeur
de l'autre paramètre (P)

$V = 2 \Rightarrow$ 2 degrés de liberté :
surfaces divariantes

Dans un certain domaine
de valeurs, on peut changer
 P et T sans déstabiliser la/les
phases à l'équilibre



1.2 Outils thermodynamiques: règles de Schreinemakers

$$v = k - \varphi + 2$$

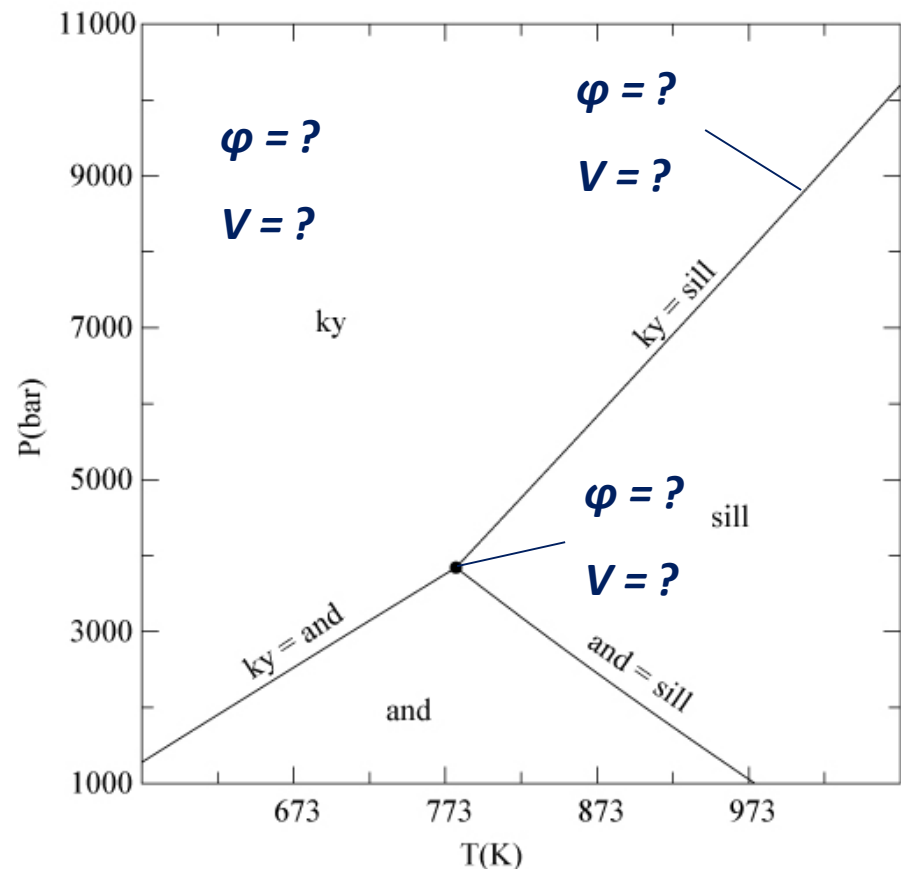
Règle des phases

V = variance d'un système ou nombre de degré de liberté
= nombre de variables thermodynamiques (P , T , X) pouvant varier de façon arbitraire sans changer le nombre de phases en équilibres

k = nombre de constituants indépendants

φ = nombre de phases en équilibres

2 = nombre de variables intensives (P , T)



1.2 Outils thermodynamiques: règles de Schreinemakers

$$v = k - \varphi + 2$$

Règle des phases

V = variance d'un système ou nombre de degré de liberté
= nombre de variables thermodynamiques (P , T , X) pouvant varier de façon arbitraire sans changer le nombre de phases en équilibres

k = nombre de constituants indépendants

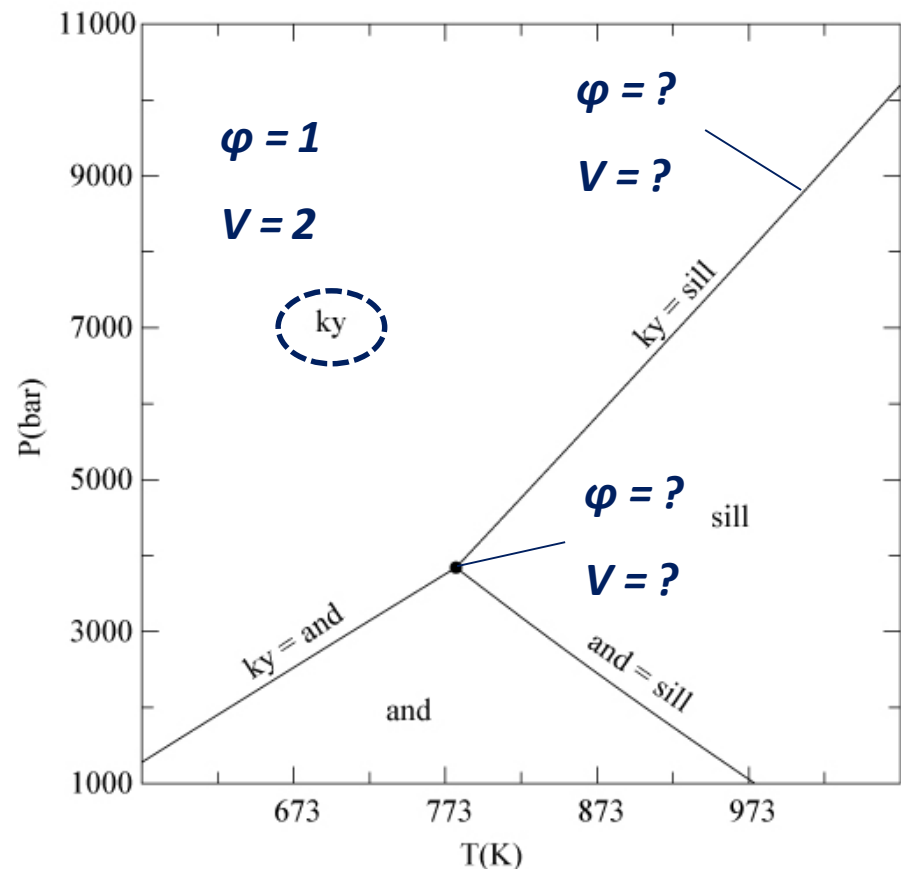
φ = nombre de phases en équilibres

2 = nombre de variables intensives (P , T)

$V = 2$ (équilibre divariant = surface)

2 degrés de liberté

P et T peuvent varier indépendamment sans changement de l'assemblage



1.2 Outils thermodynamiques: règles de Schreinemakers

$$v = k - \varphi + 2$$

Règle des phases

V = variance d'un système ou nombre de degré de liberté
= nombre de variables thermodynamiques (P , T , X) pouvant varier de façon arbitraire sans changer le nombre de phases en équilibres

k = nombre de constituants indépendants

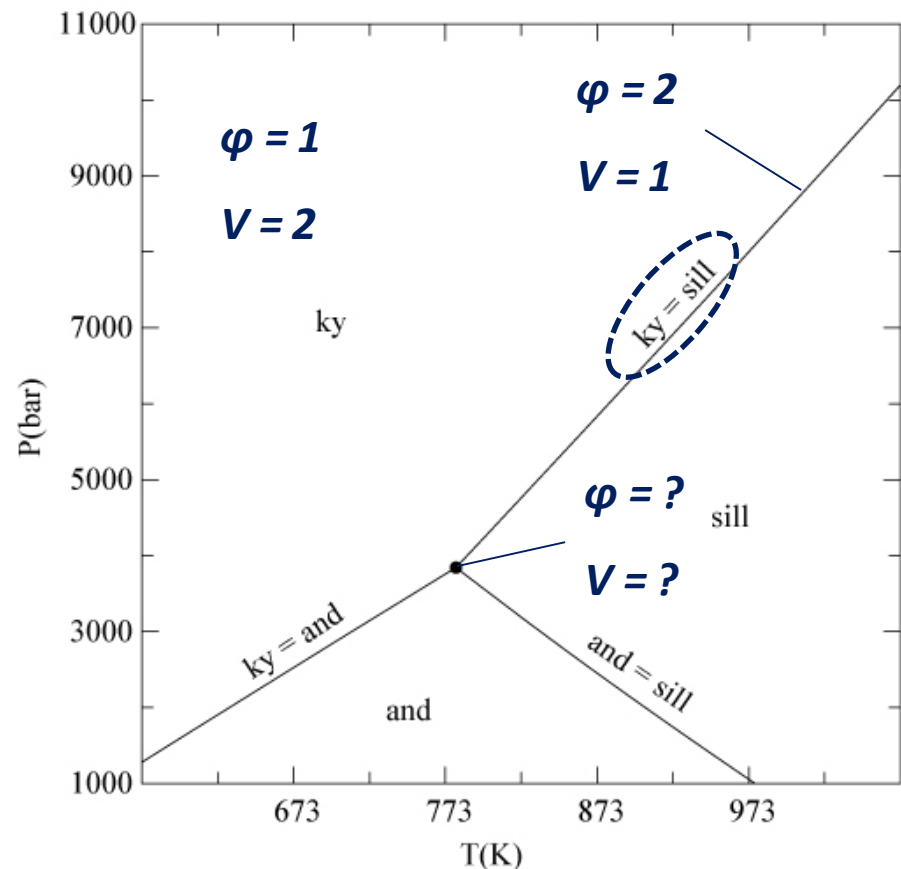
φ = nombre de phases en équilibres

2 = nombre de variables intensives (P , T)

$V = 1$ (équilibre univariant = droite)

1 degré de liberté

$P = f(T)$ pour maintenir les conditions d'équilibres



1.2 Outils thermodynamiques: règles de Schreinemakers

$$v = k - \varphi + 2$$

Règle des phases

V = variance d'un système ou nombre de degré de liberté
= nombre de variables thermodynamiques (P , T , X) pouvant varier de façon arbitraire sans changer le nombre de phases en équilibres

k = nombre de constituants indépendants

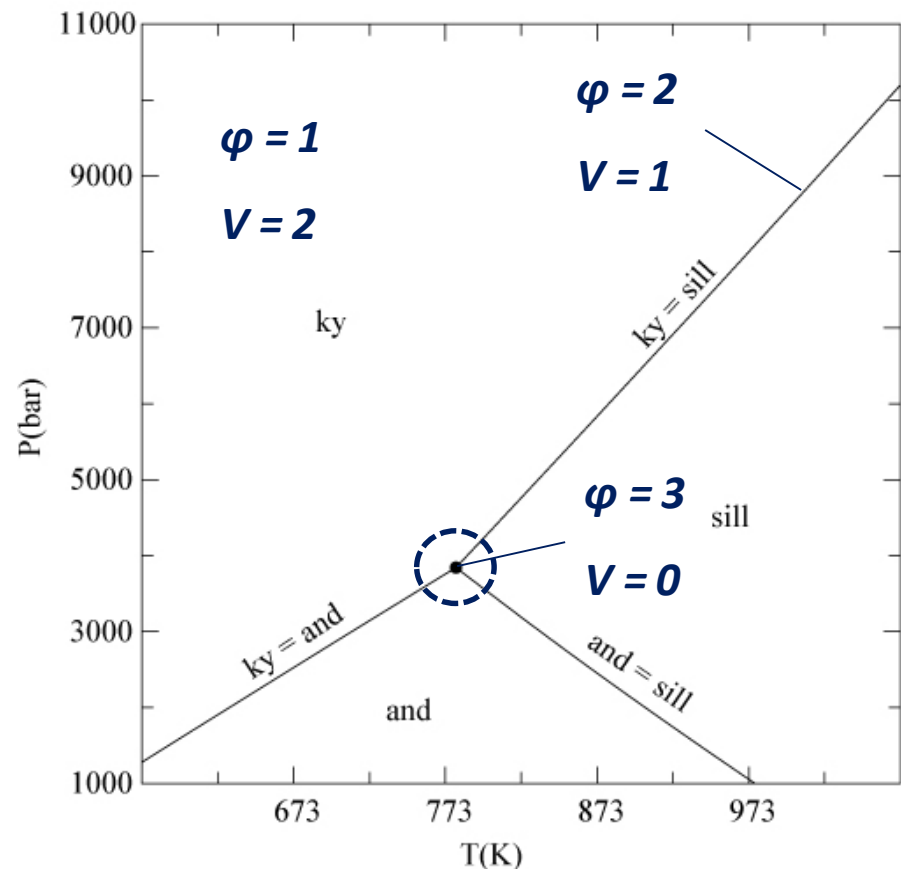
φ = nombre de phases en équilibres

2 = nombre de variables intensives (P , T)

$V = 0$ (équilibre invariant = point)

0 degré de liberté

P et T sont fixes pour maintenir les conditions d'équilibres



1.2 Outils thermodynamiques: équation de Clapeyron

D'un point de vue **thermodynamique**, la stabilité d'une phase ou d'un assemblage de phases est défini par la **minimisation de l'enthalpie libre**. Un diagramme de phases se définit alors comme la projection des configurations de minima de G sur les axes représentatifs des variables d'état du système (T - X , P - X ou P - T).

La construction d'un diagramme de phase repose sur **trois principaux outils**:

- ✓ La **fonction $G_{(T, P, X)}$ enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs**, qui permet de localiser la phase ou les assemblages de phases stables du système dans un diagramme dont les axes sont les variables d'état du système (P - T - X) => champs de stabilité.
- ✓ Les règles géométriques permettant de déterminer la disposition des phases ou des assemblages de phases dans les diagrammes: **règles de Schreinemakers** => agencement des équilibres dans l'espace P - T - X .
- ✓ **L'équation de Clapeyron** permettant de connaître les pentes des courbes et de déterminer la position des équilibres dans l'espace P - T - X .

1.2 Outils thermodynamiques: équation de Clapeyron

L'équation de Clapeyron permet de calculer la pente des équilibres dans un espace P - T .

En système fermé:

$$dG = VdP - SdT = 0$$

$$d(\Delta G) = \Delta VdP - \Delta SdT = 0$$

D'où:

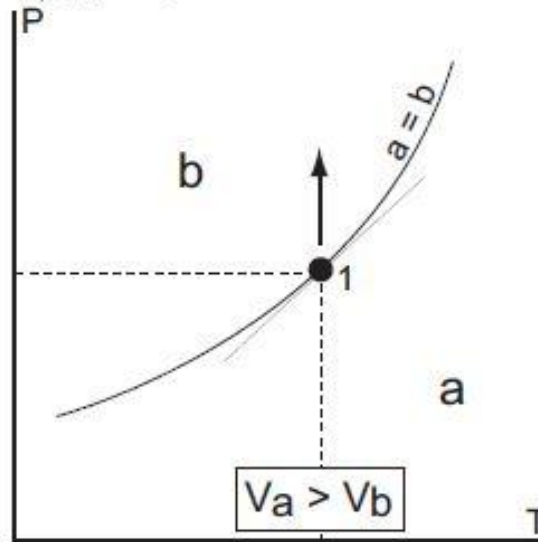
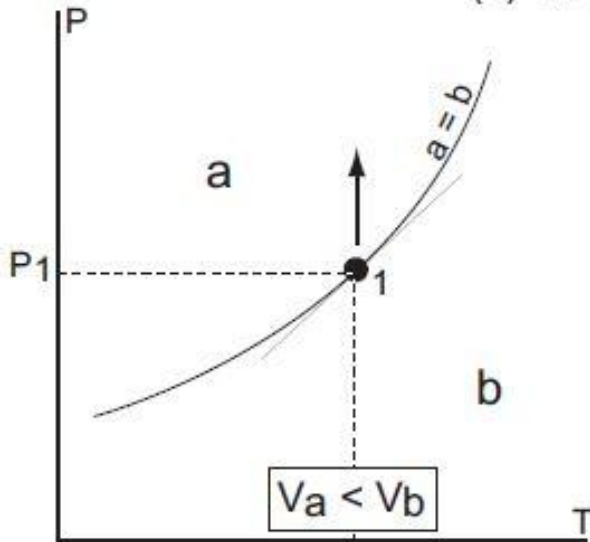
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{S_{produit} - S_{reactant}}{V_{produit} - V_{reactant}}$$

Elle permet également de localiser les phases sur le diagramme:

$\Delta S > 0$ si la réaction est considérée dans le sens d'une augmentation de température.

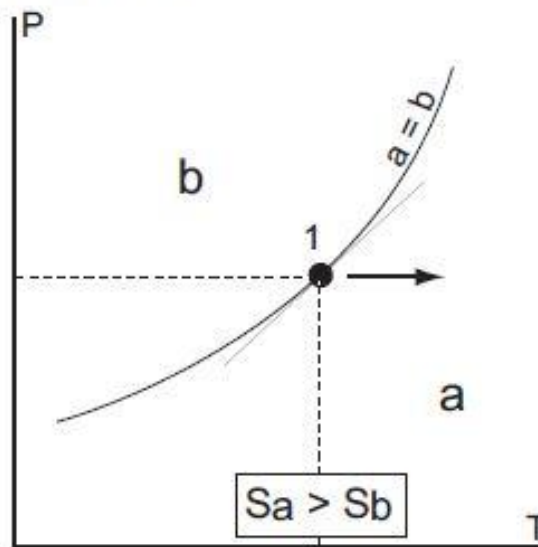
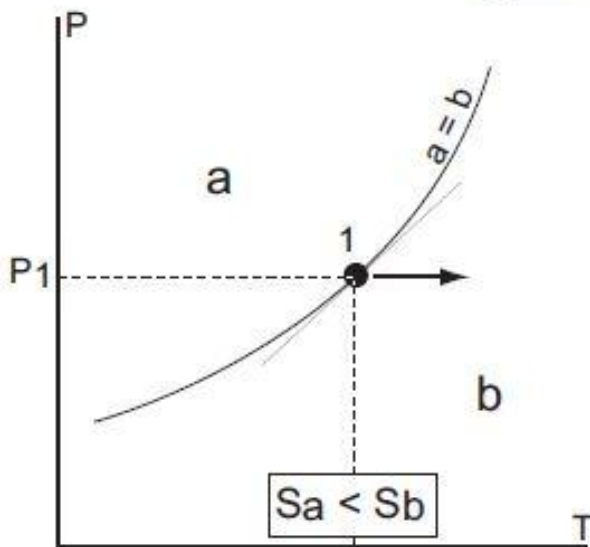
1.2 Outils thermodynamiques: équation de Clapeyron

(a) $dP > 0, dT = 0$



Volume molaire le plus faible
= haute pression

(b) $dP = 0, dT > 0$



Entropie la plus grande
= haute température

1. RAPPELS THERMODYNAMIQUES

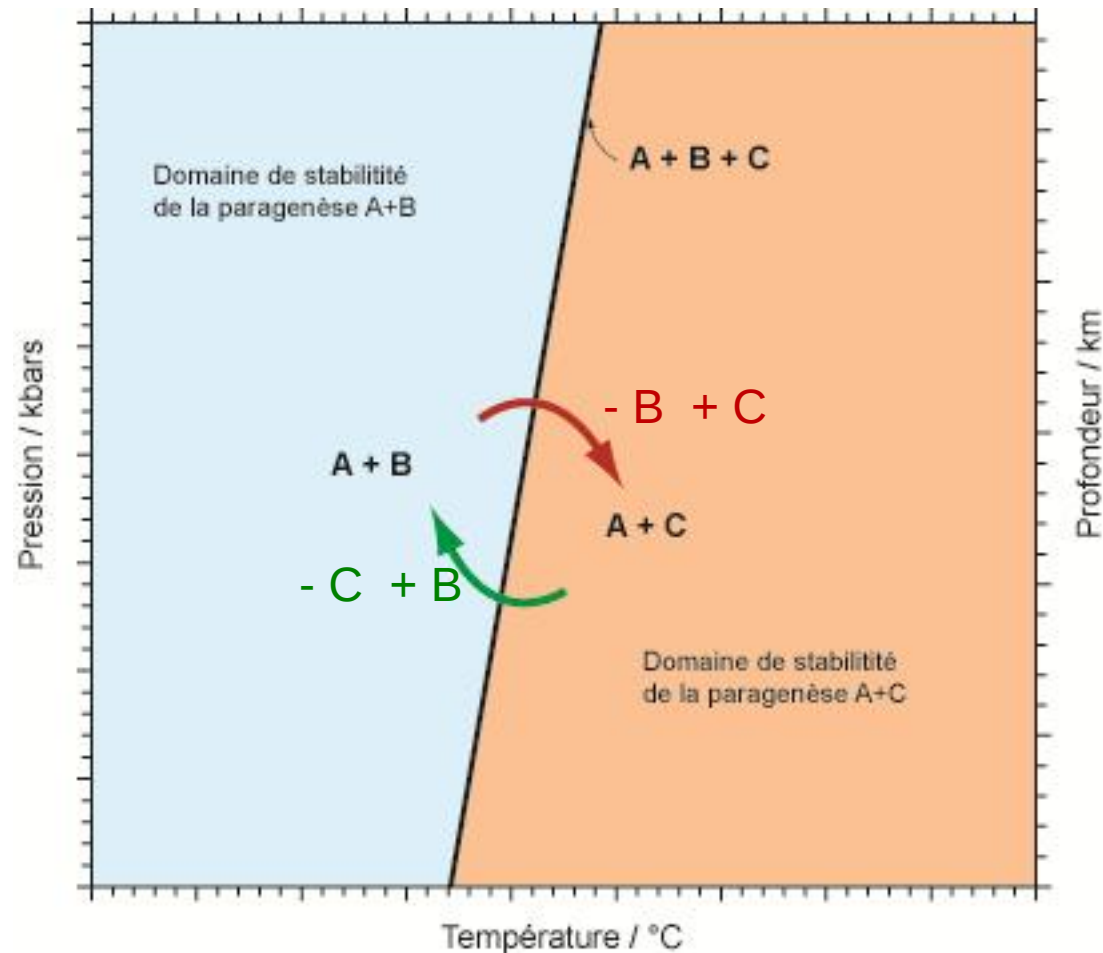
3. Réactions métamorphiques

1. RAPPELS THERMODYNAMIQUES

3. Réactions métamorphiques: *Paragenèses*

Paragenèse = **Assemblage minéralogique** stable dans un domaine (domaine de stabilité), typiquement dans l'espace P - T

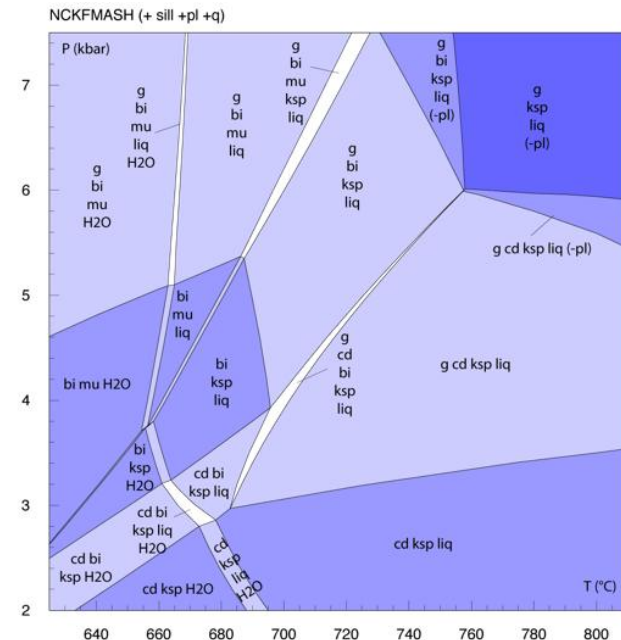
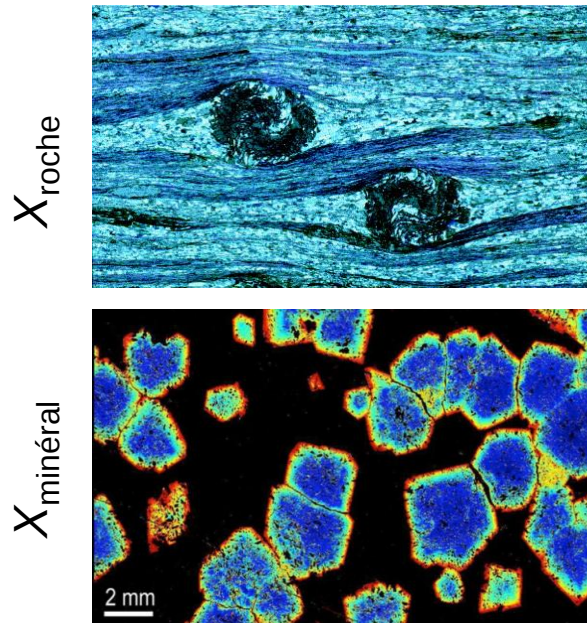
=> séparés par des **lignes réactionnelles**, qui marquent l'apparition ou la disparition d'une phase minérale.



3. Réactions métamorphiques: *pourquoi* ?

Minimiser l'énergie = **atteindre l'équilibre**

- ✓ Identifier les assemblages/compositions de minéraux qui représentent un équilibre préservé
- ✓ Utiliser les calculs basés sur la thermodynamique de l'équilibre pour comprendre les processus métamorphiques et déterminer les conditions de formation des roches



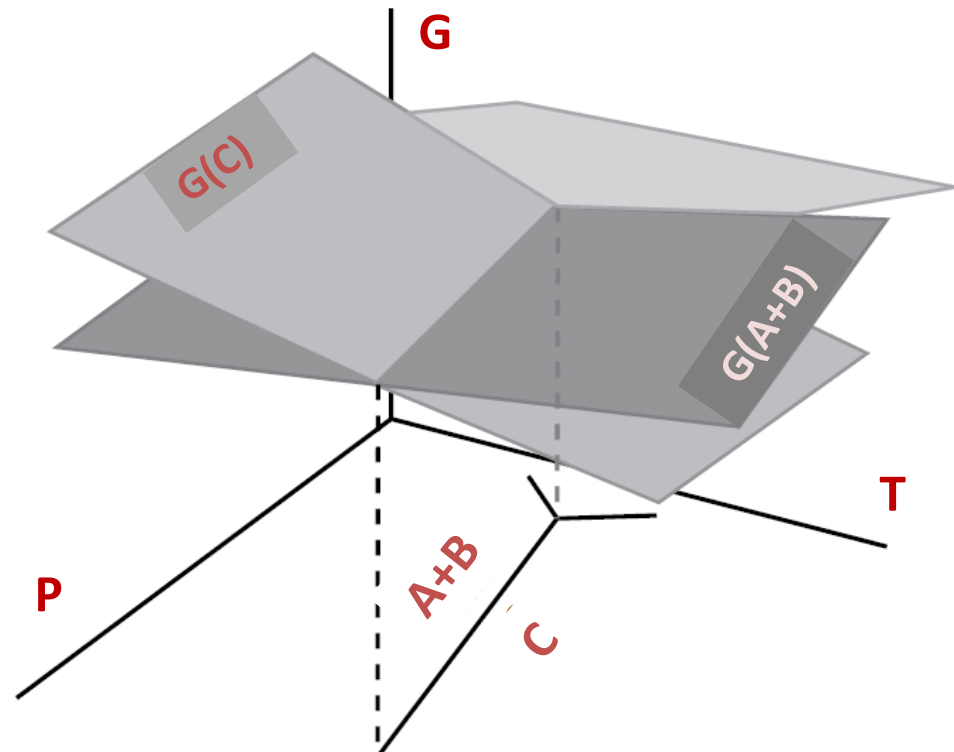
1. RAPPELS THERMODYNAMIQUES

3. Réactions métamorphiques: *Interprétation thermodynamique*

A **P** , **T** et **composition chimique** fixées, lorsque plusieurs assemblages sont possibles, **celui qui a l'énergie libre la plus faible est stable** ;

Dans un **diagramme PTG** , on peut définir une surface d'énergie libre pour chaque minéral ou associations de minéraux :

A BT, A+B est stable
A HT, C est stable

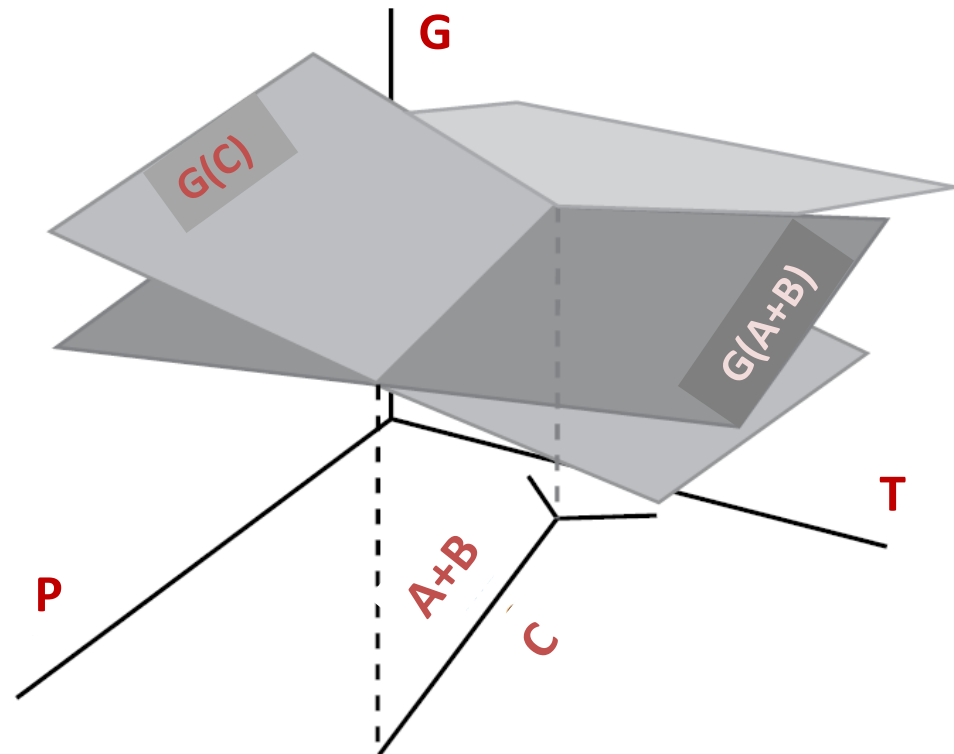


1. RAPPELS THERMODYNAMIQUES

3. Réactions métamorphiques: *Interprétation thermodynamique*

Le passage du domaine A+B à C, par le biais de la réaction **A+B=C**, se fait lorsque $G_C = G_{A+B}$, cad. lorsque la **variation d'énergie de la réaction** $\Delta_r G = G_C - G_{A+B} = 0$;

A BT, A+B est stable
A HT, C est stable

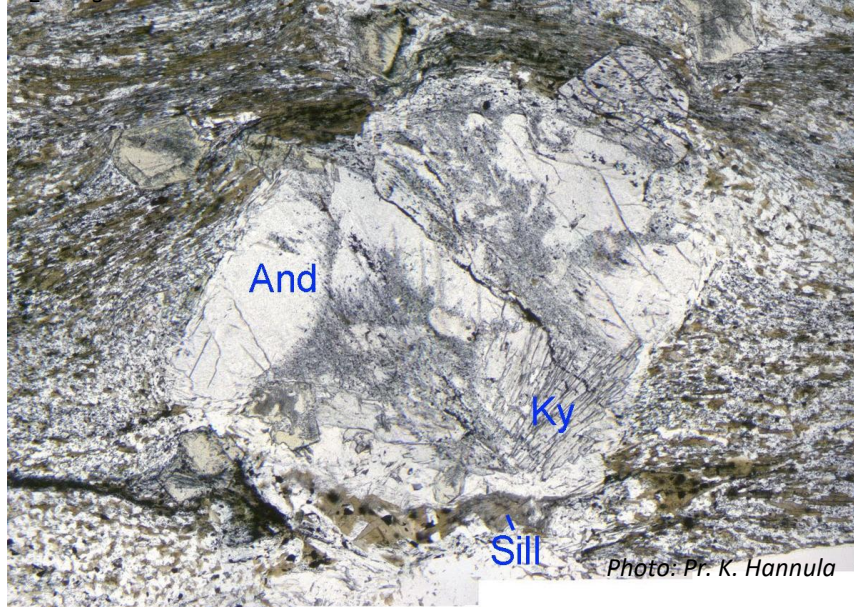


1. RAPPELS THERMODYNAMIQUES

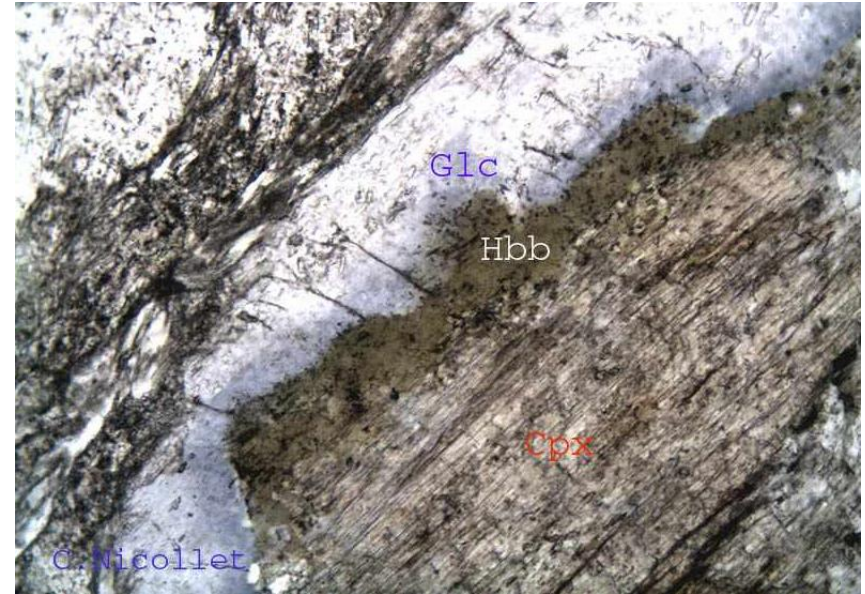
3. Réactions métamorphiques: *types de réactions*

Al_2SiO_5

Réactions **polymorphiques**

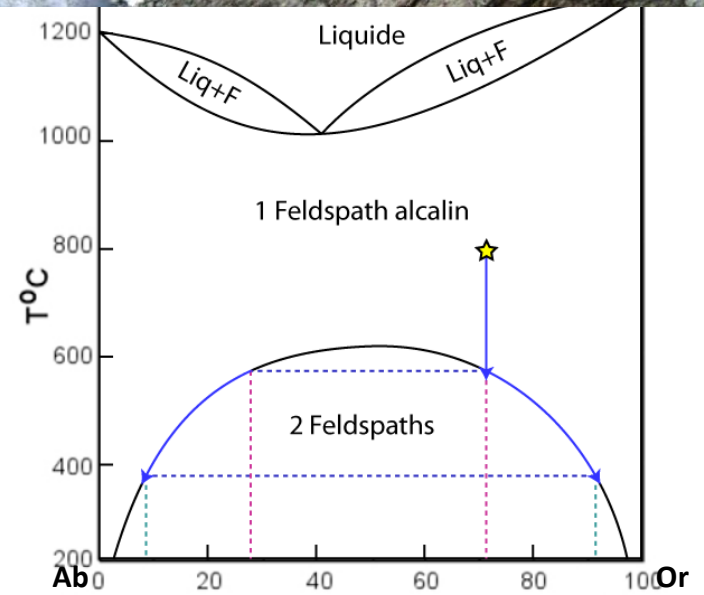
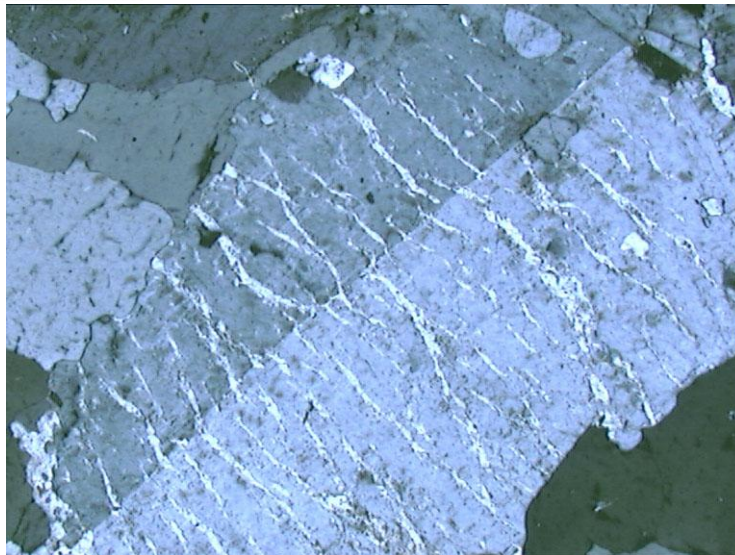


Réactions **interminérales**



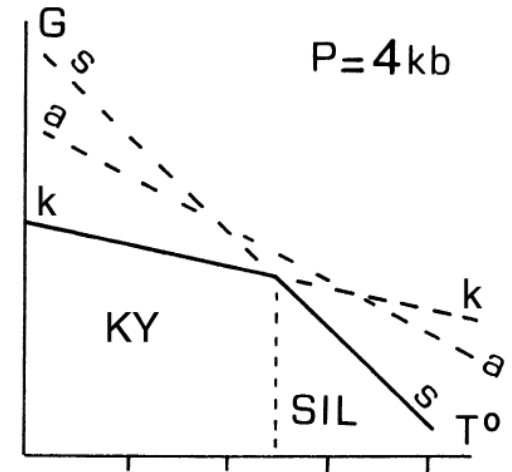
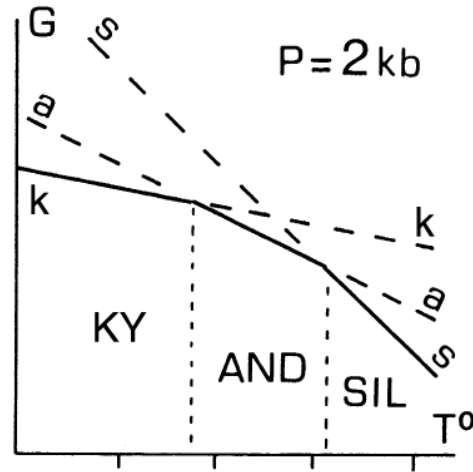
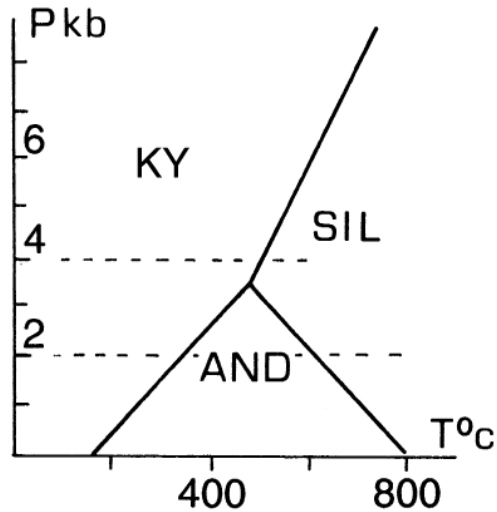
Réaction
d'**exsolution**
(Feld.K – Plagio)

Uni. Lille

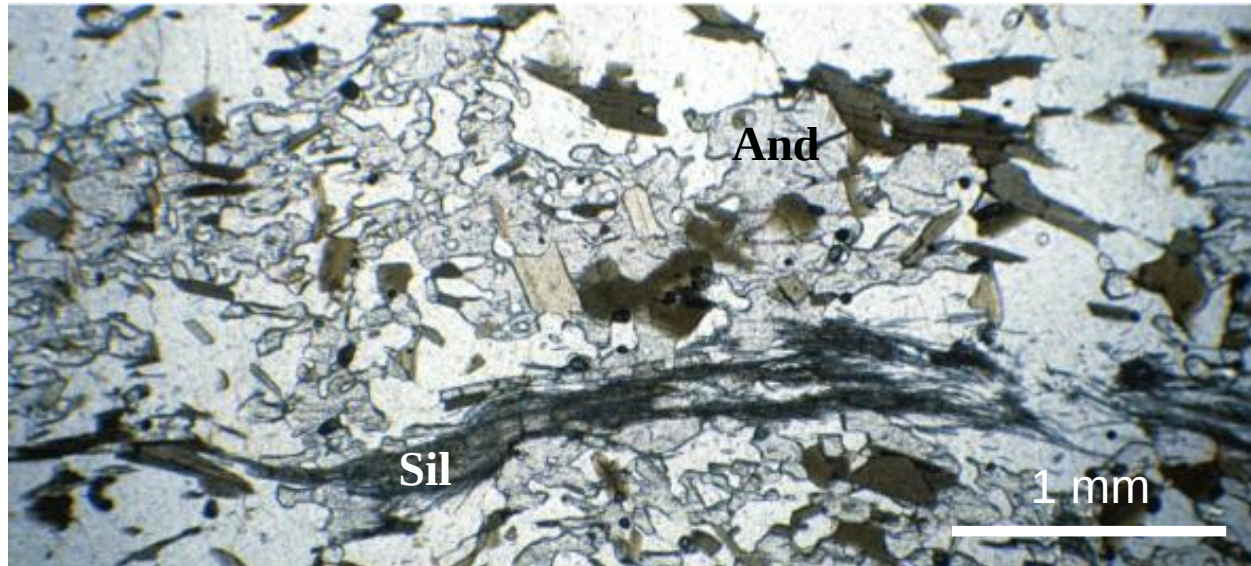


1.3 Réactions métamorphiques: *réactions polymorphiques*

Minéraux de même composition chimique mais des structures cristallines différentes (caractéristiques physiques différentes)



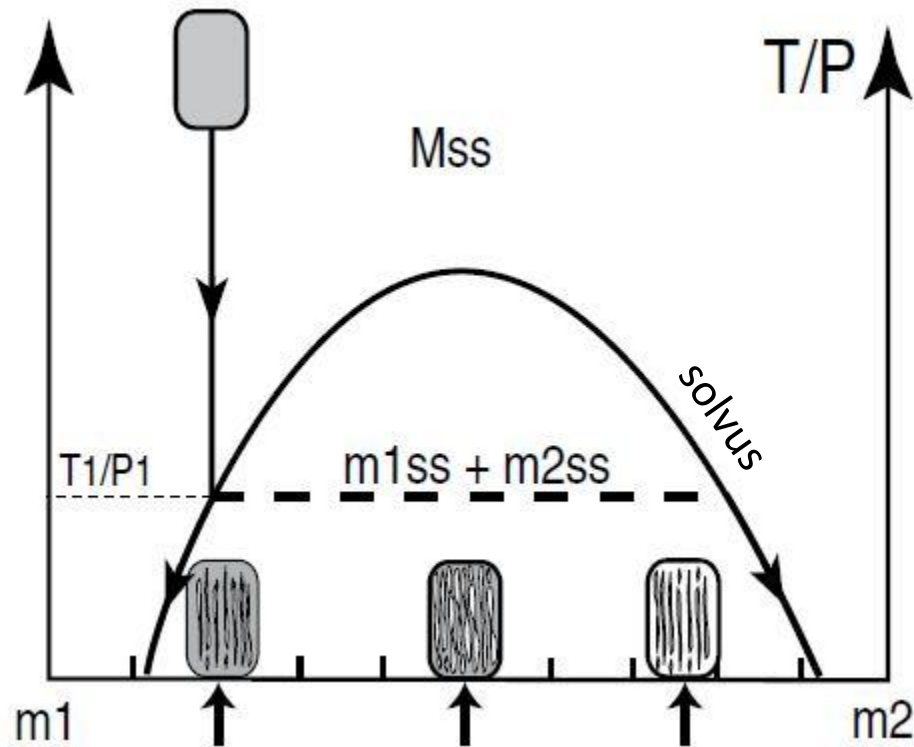
Holdaway (1971)



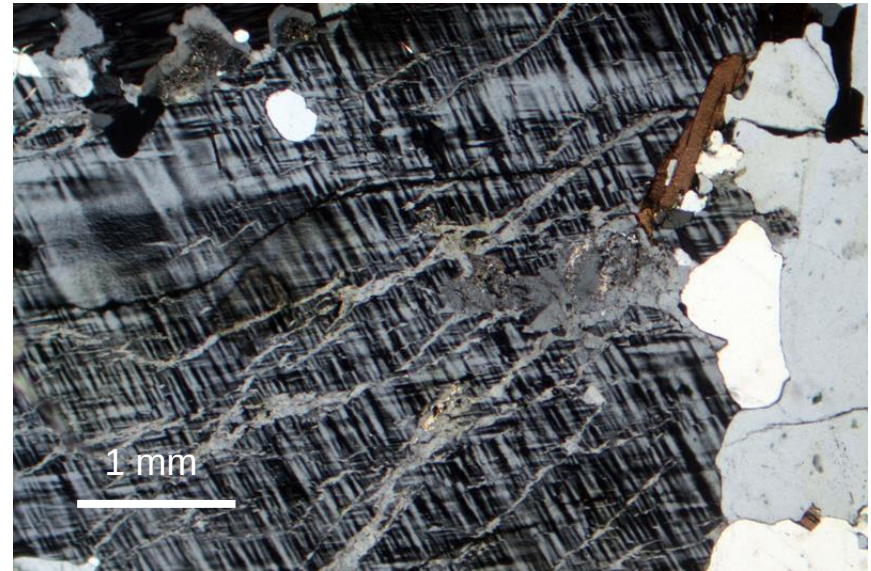
Nicollet (2015)

1.3 Réactions métamorphiques: *réactions d'exsolution*

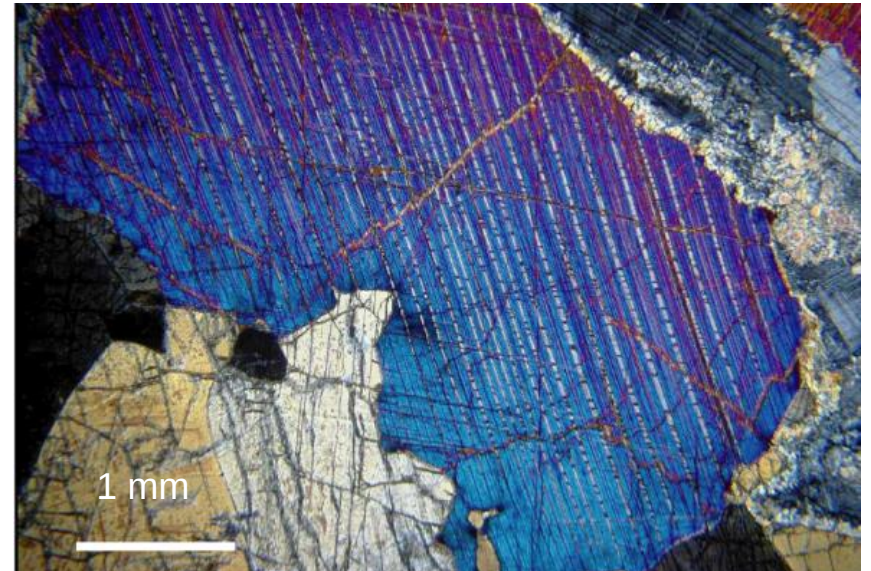
Minéraux avec des solutions solides chimiques continues (Mss)



Mss présente une solution solide continue entre deux pôles purs m1 et m2 à haute température (ou pression)



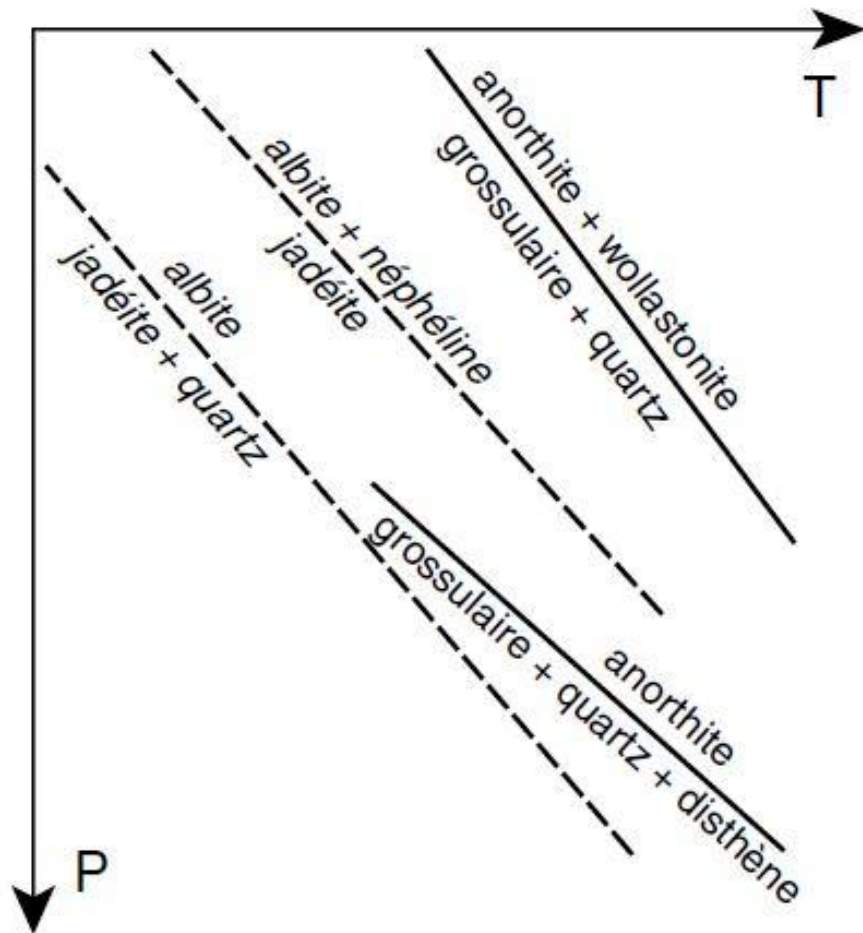
Perthite: lamelle d'albite dans fk



Lamelle d'exsolution d'opx dans cpx

1.3 Réactions métamorphiques: *réactions interminérales*

Minéraux avec des compositions fixes: pôles purs

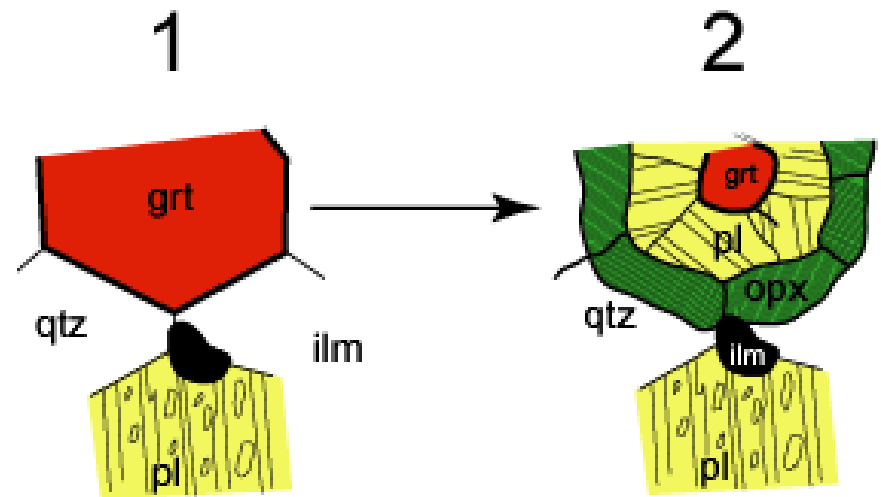


⇒ Champ réduit avec plusieurs phases: intérêt de raisonner sur la stabilité des **paragenèses**



Nicollet (2015)

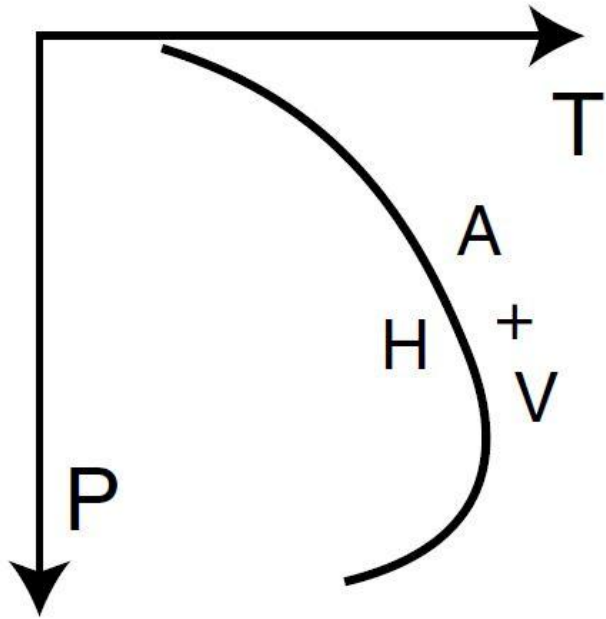
Texture coronitique: $\text{Grt} + \text{Qtz} = \text{Opx} + \text{Pl}$



Boullier and Barbey (1986)

Texture coronitique: $\text{Grt} + \text{Qtz} = \text{Opx} + \text{Pl}$

1.3 Réactions métamorphiques: *réactions de dévolatilisation*



$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

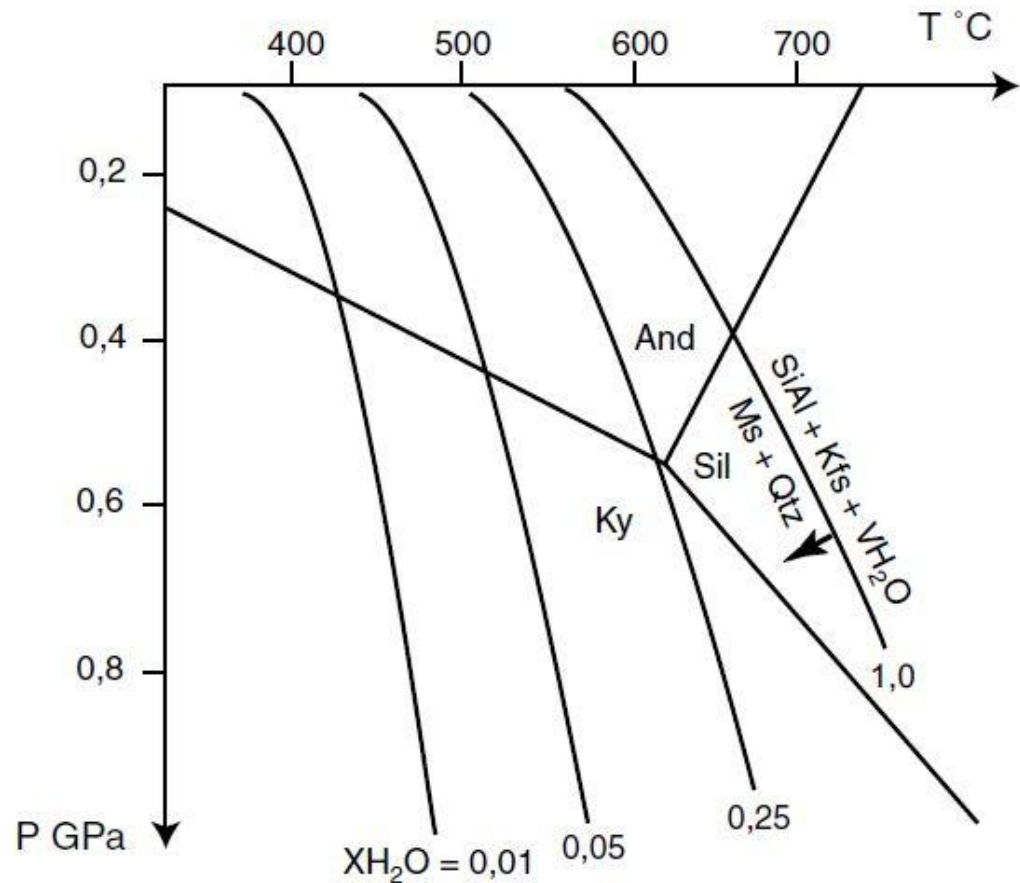
H = ϕ hydratée (OH^-)

A = ϕ anhydre

V = ϕ vapeur

C = ϕ carbonaté (CO_3^{2-})

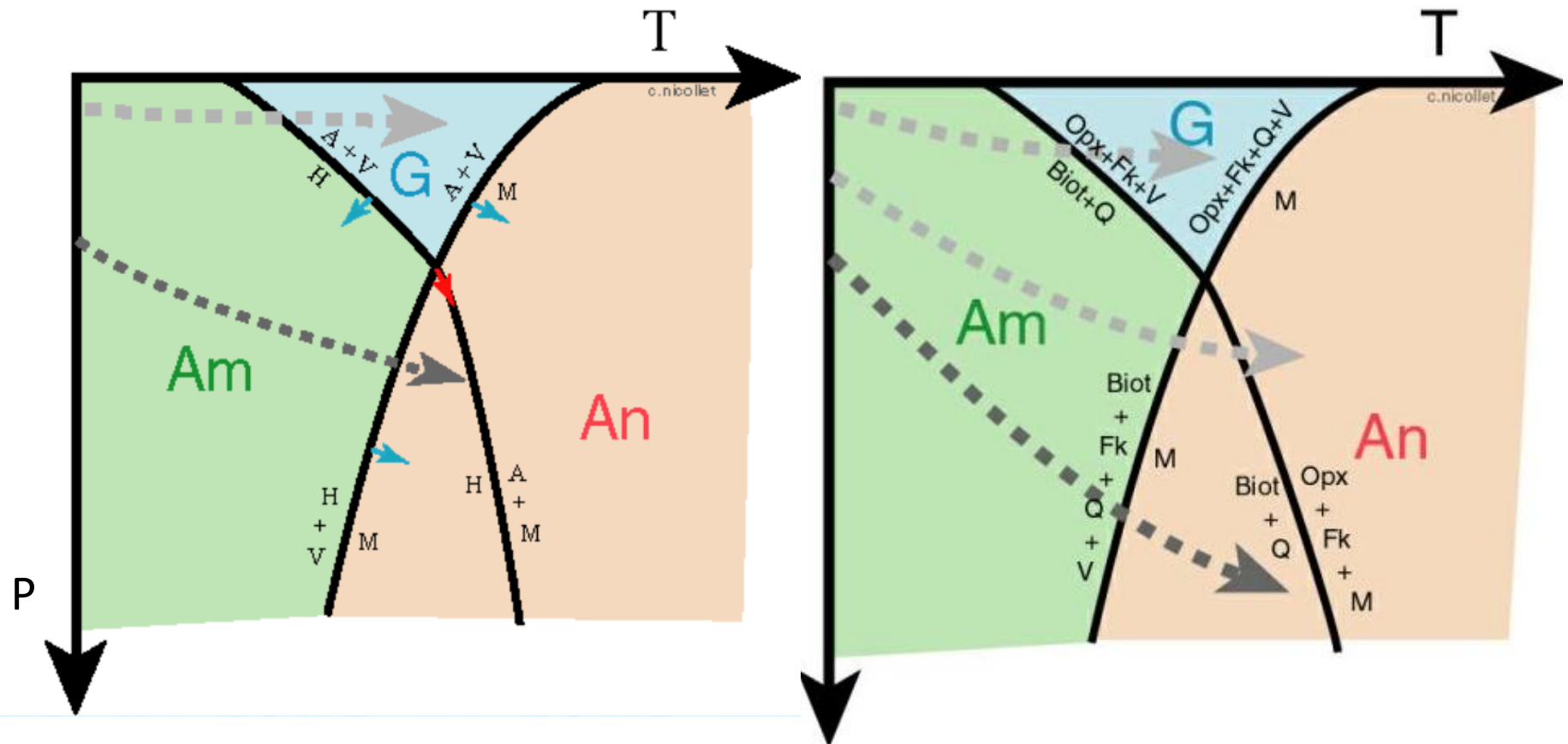
$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \text{H}_2\text{O} / (\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$$



1.3 Réactions métamorphiques: *réactions de dévolatilisation*



1.3 Réactions métamorphiques: *réactions de déshydratation*



Am $\Rightarrow$ f. amphibolite

G $\Rightarrow$ f. granulite

An $\Rightarrow$ anatexis

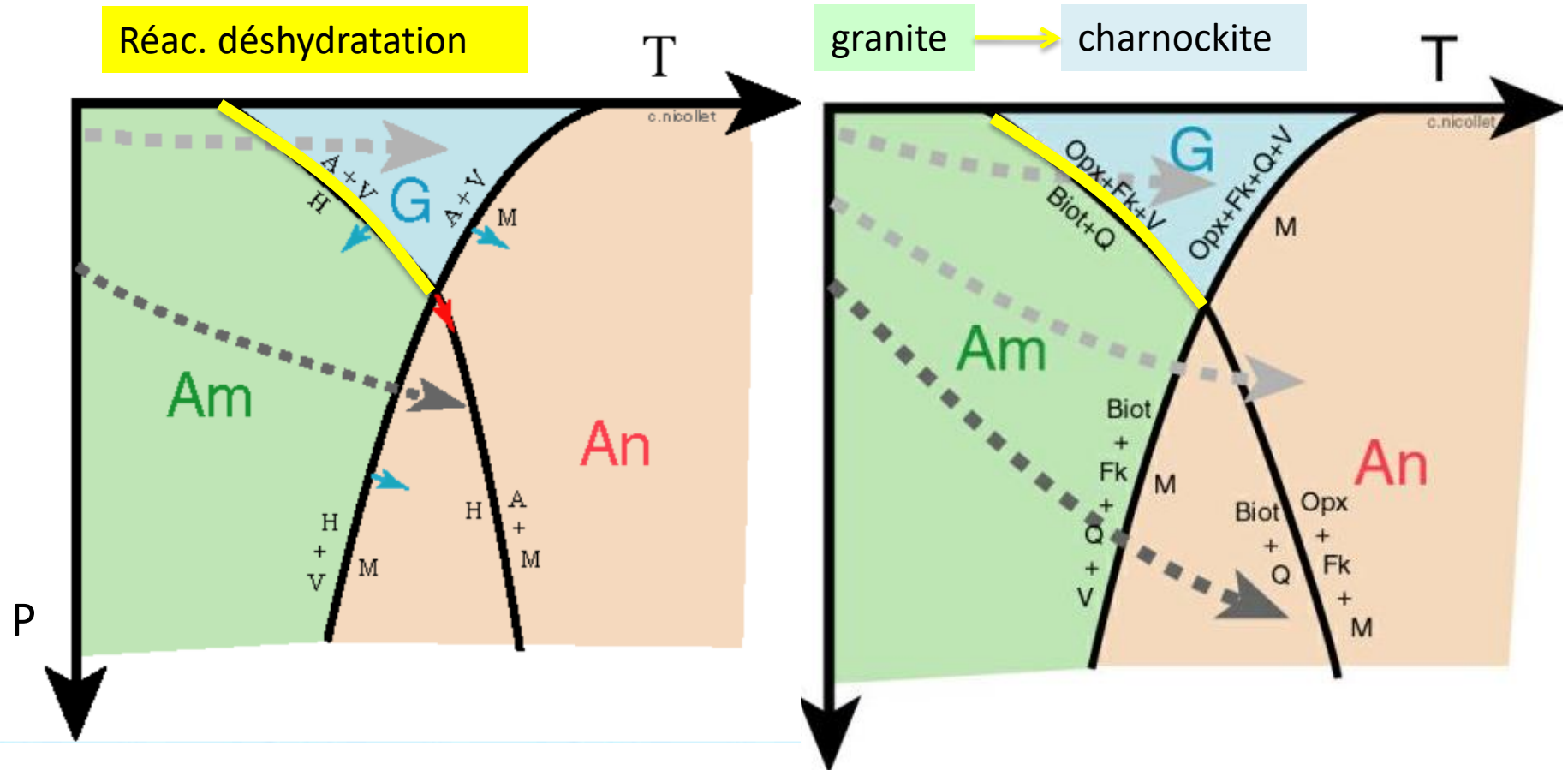
H $\Rightarrow$ Minéral hydraté

A $\Rightarrow$ Minéral anhydre

M $\Rightarrow$ Melt (liquide de fusion)

V $\Rightarrow$ H₂O (vapeur)

1.3 Réactions métamorphiques: *réactions de déshydratation*



Am $\Rightarrow$ f. amphibolite

G $\Rightarrow$ f. granulite

An $\Rightarrow$ anatexis

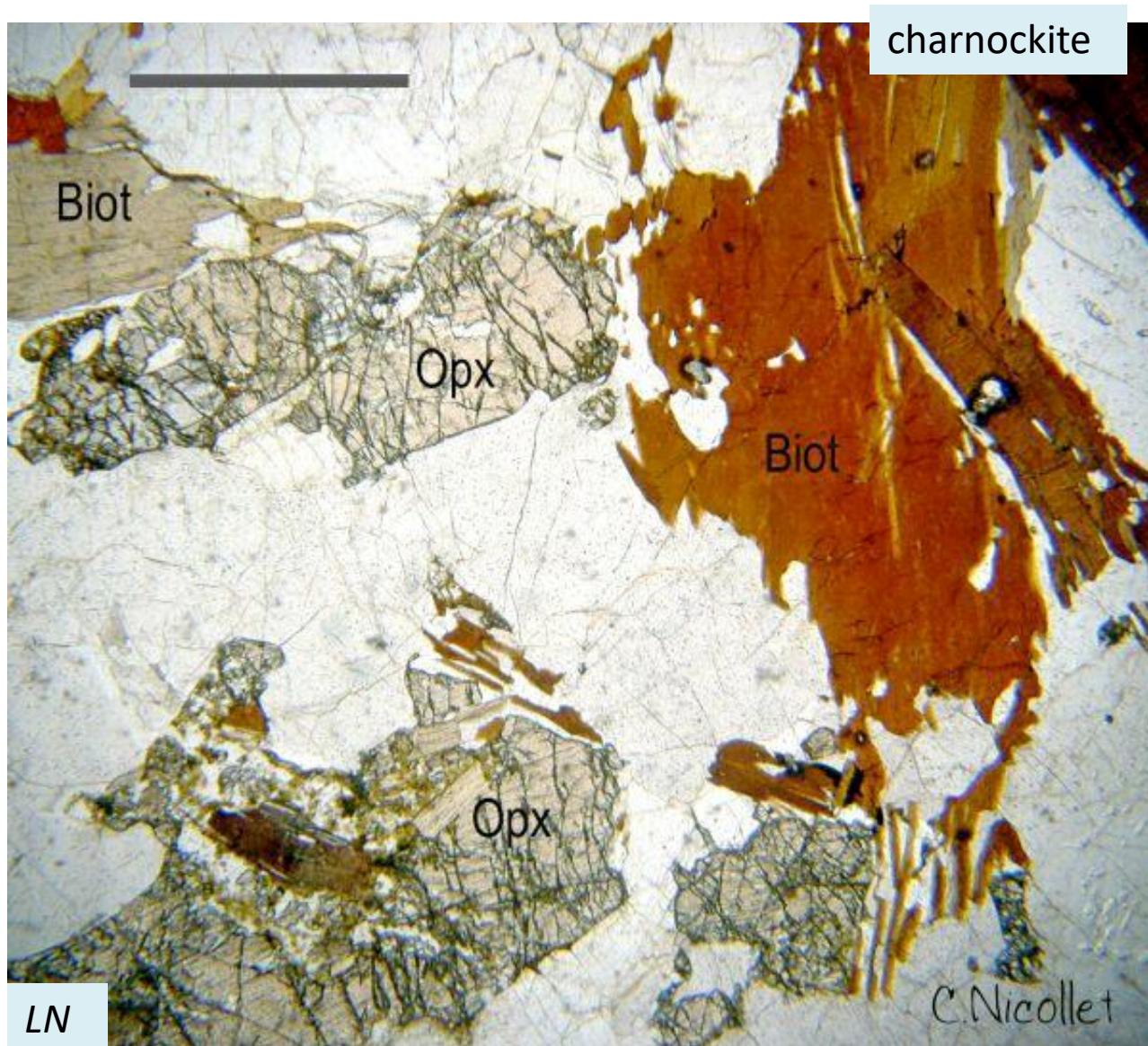
H $\Rightarrow$ Minéral hydraté

A $\Rightarrow$ Minéral anhydre (caractérise G)

M $\Rightarrow$ Melt (liquide de fusion)

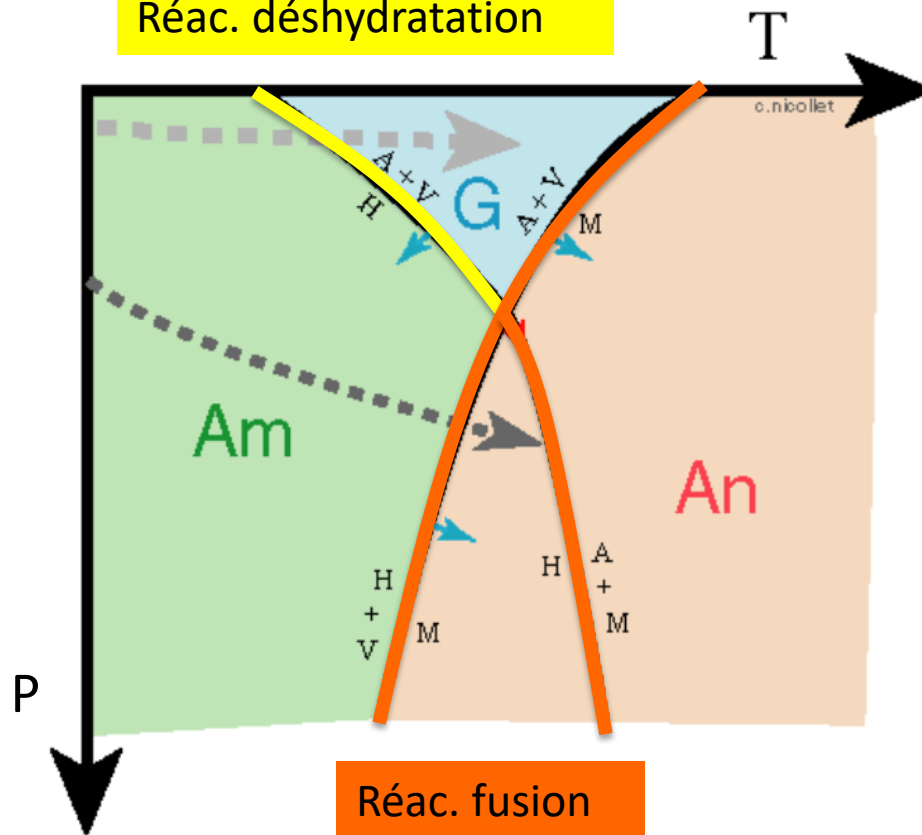
V $\Rightarrow$ H₂O (vapeur)

1.3 Réactions métamorphiques: *réactions de déhydratation*



1.3 Réactions métamorphiques: *réactions de fusion*

Réac. déshydratation



Réac. fusion

Am $\Rightarrow$ f. amphibolite

G $\Rightarrow$ f. granulite

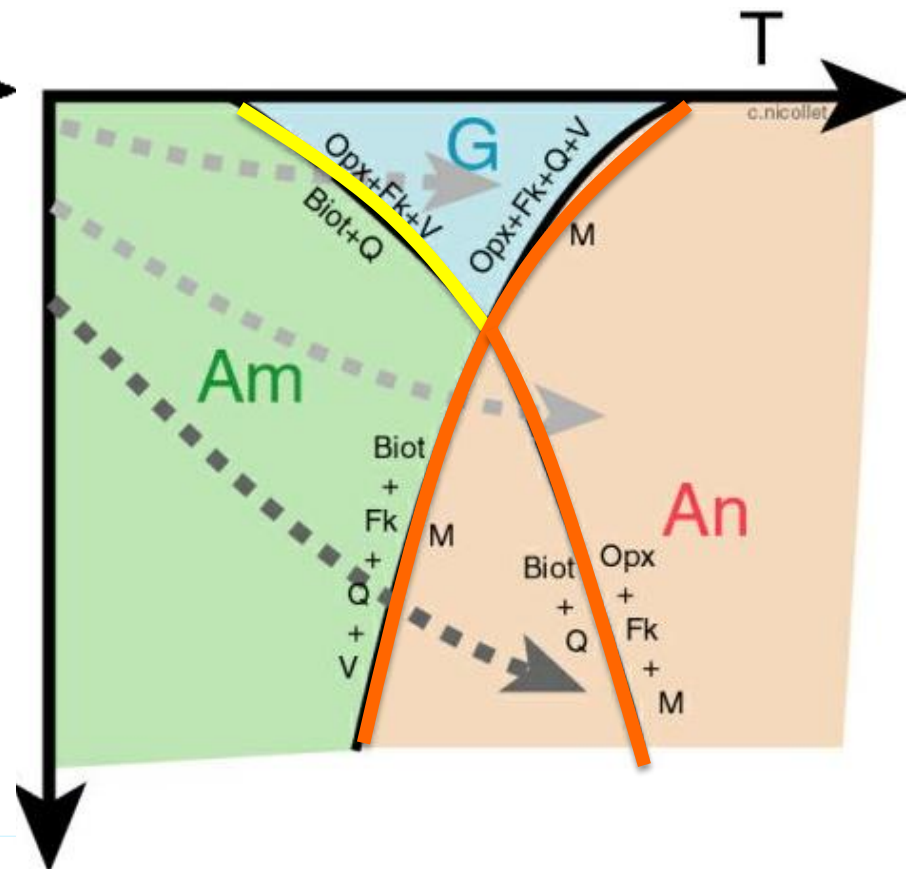
An $\Rightarrow$ anatexis

H $\Rightarrow$ Minéral hydraté

A $\Rightarrow$ Minéral anhydre (caractérise G)

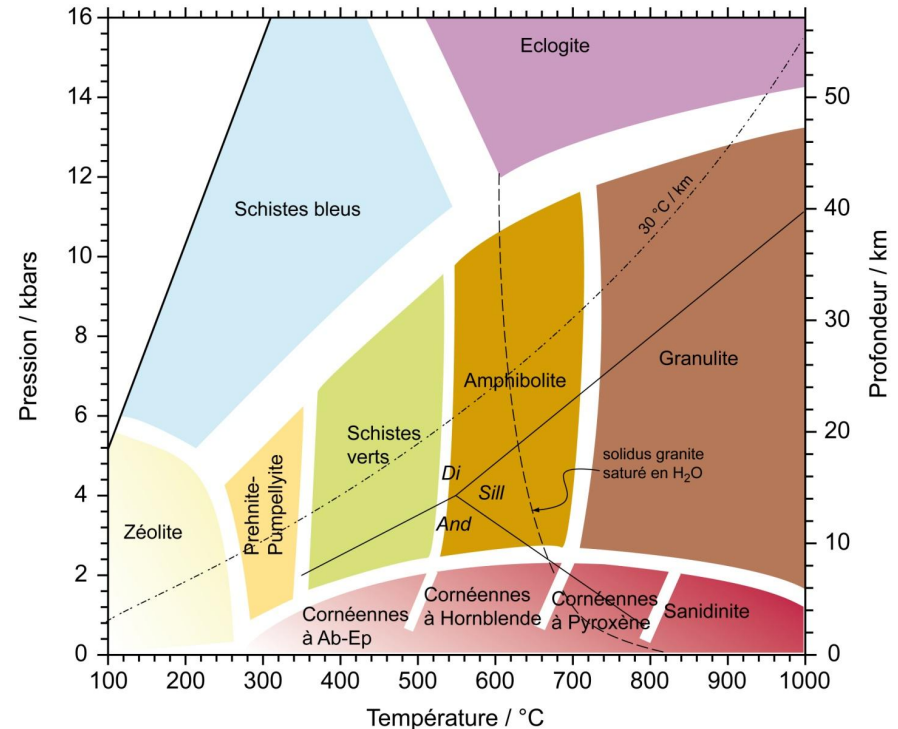
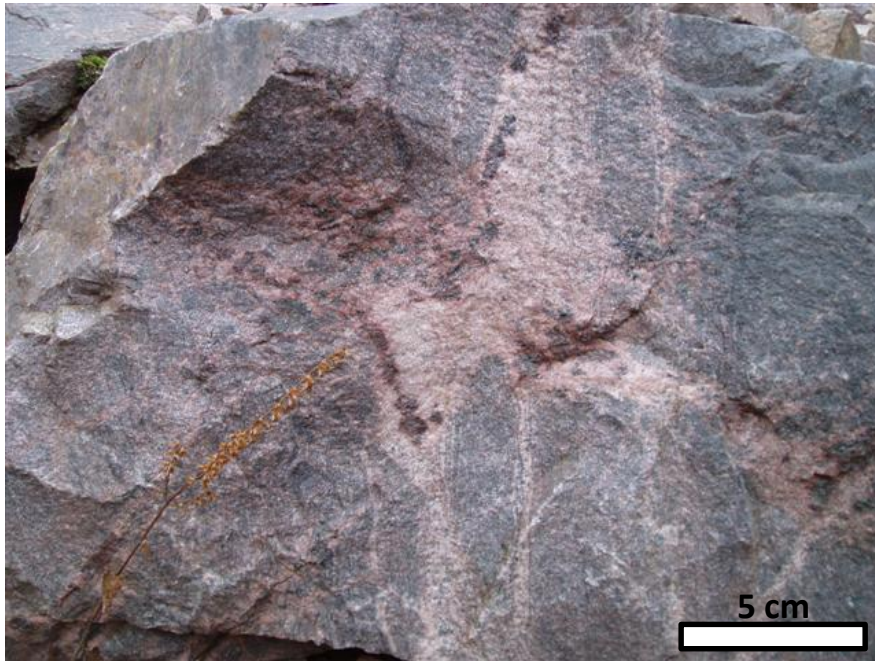
M $\Rightarrow$ Melt (liquide de fusion, caractérise An)

V $\Rightarrow$ H₂O (vapeur)



1.3 Réactions métamorphiques: *fusion partielle*

Migmatites

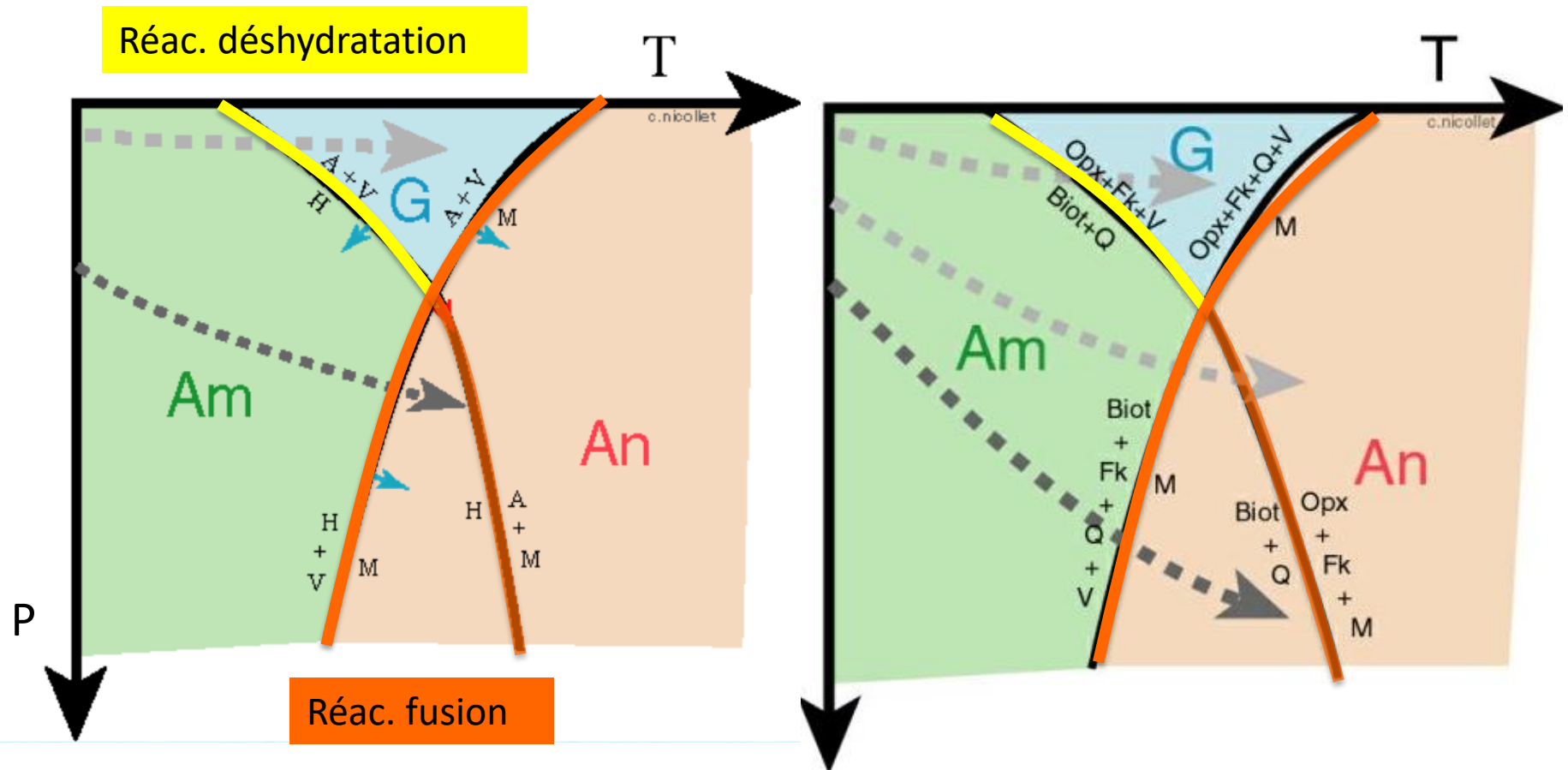


Comment fabrique-t-on un **magma** de **composition granitique** (leucosome) à partir de **roches métamorphiques de composition pélitique** par exemple ?

Anatexie = processus de **fusion partielle** (=> **migmatite**),
puis de **fusion complète** (=> **magma**)

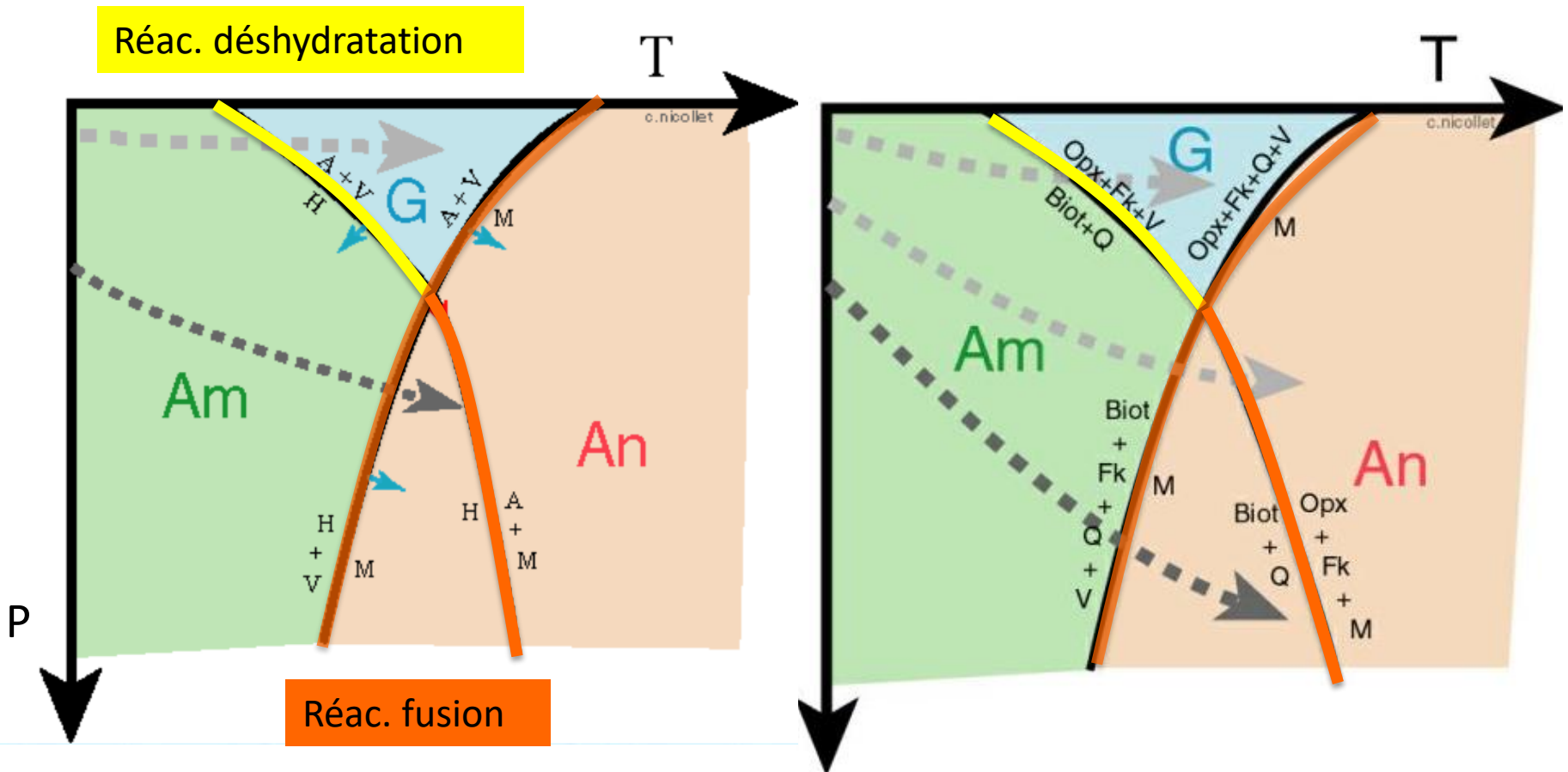
Premier liquide : composition (très) différente de la roche de départ ?

1.3 Réactions métamorphiques: *fusion congruente*



- Eutectique (= congruente) *Produit : magma uniquement*

1.3 Réactions métamorphiques: *fusion incongruente*

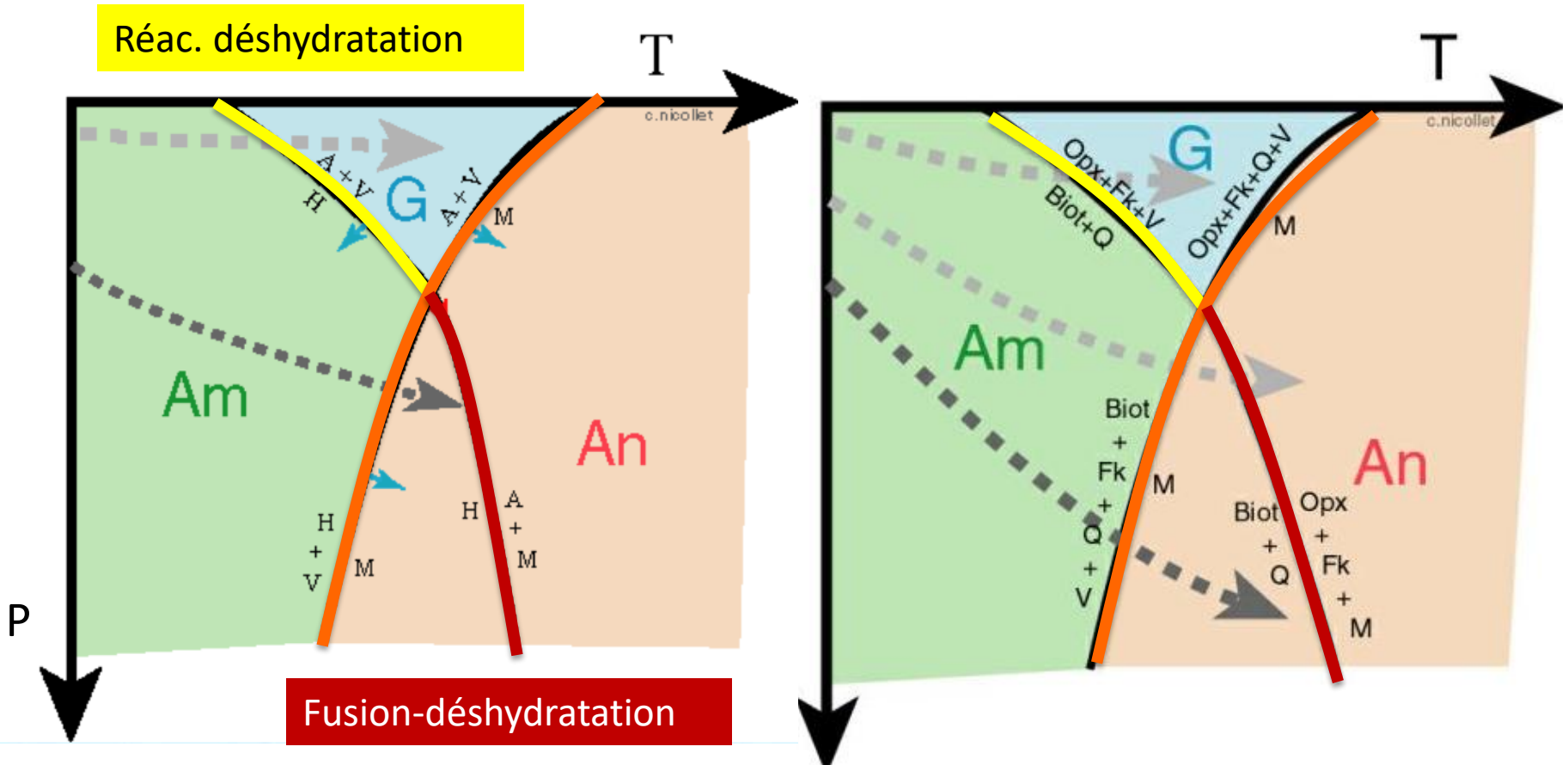


- Eutectique (= congruente) *Produit : magma uniquement*

- Péritectique (= incongruente)

Produit : magma + minéraux néoformés

1.3 Réactions métamorphiques: *fusion-déshydratation* = *V abs.*



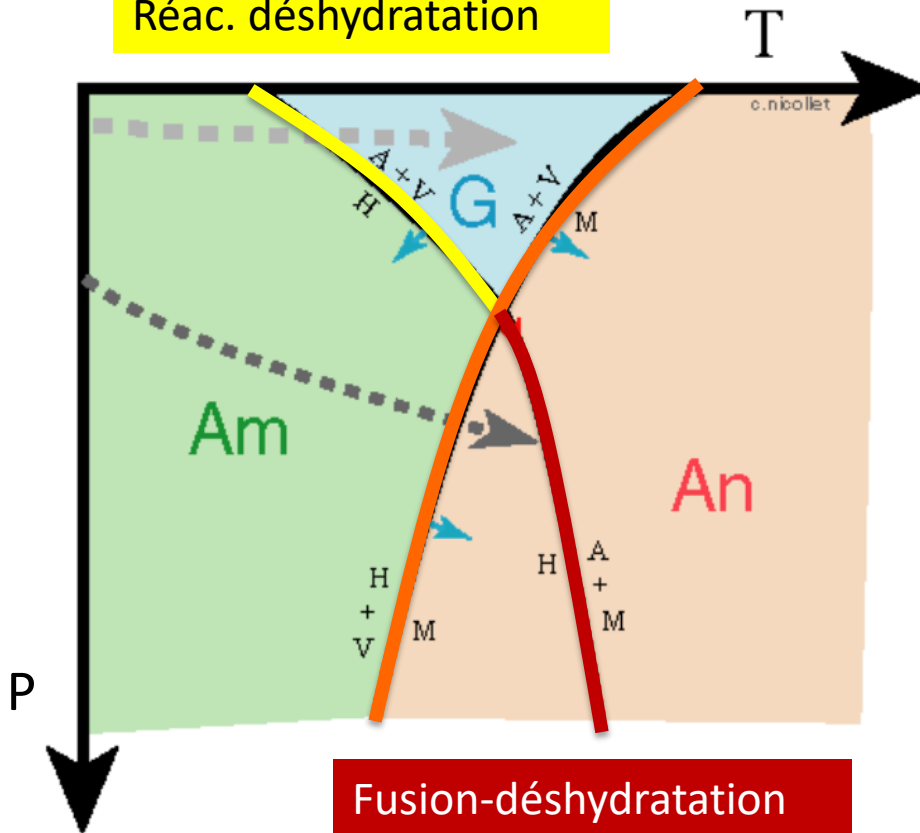
Réactif: paragenèse à minéraux hydratés (H)

Produit: melt (M) (+A) mais sans production de phase vapeur (V)

Réaction indépendante de la composition des fluides => invariante dans **P-T**

1.3 Réactions métamorphiques: rôle des fluides

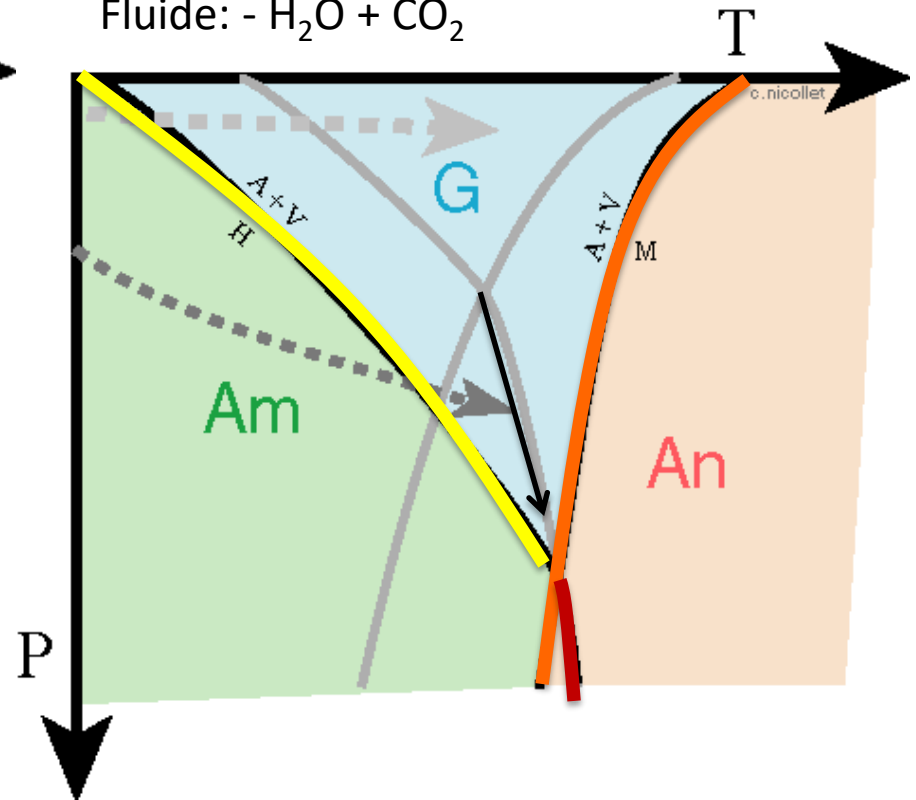
Réac. déshydratation



Fusion-déshydratation

Importance de la composition

Fluide: - H_2O + CO_2



Réactif: paragenèse à minéraux hydratés (H)

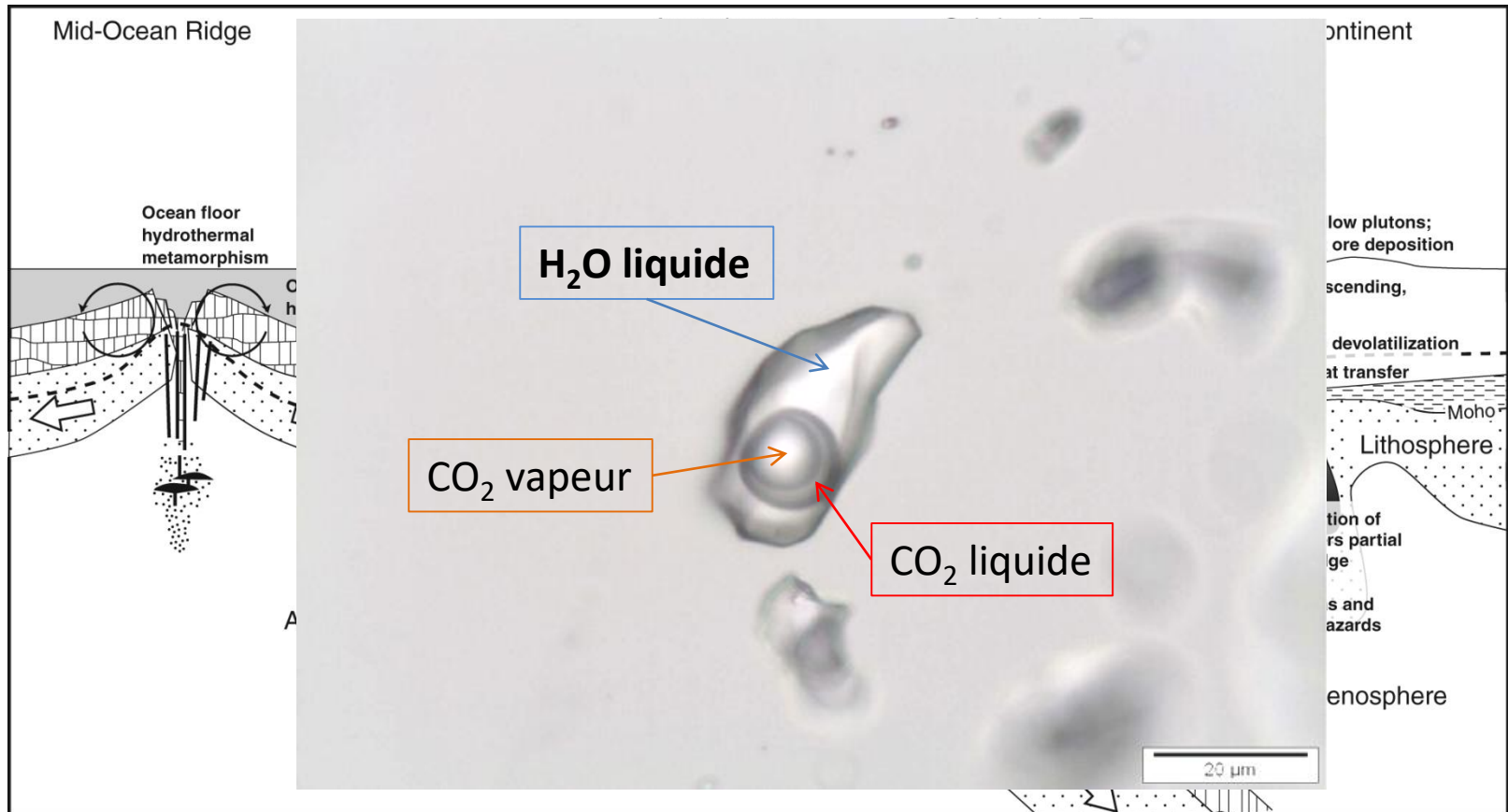
Produit: melt (M) (+A) mais sans production de phase vapeur (V)

Réaction indépendante de la composition des fluides => invariante dans **P-T**

1.3 Réactions métamorphiques: rôle des fluides

Rôle important des fluides:

Métamorphisme processus important de dévolatilisation et déshydratation



Source: Philpotts 2009

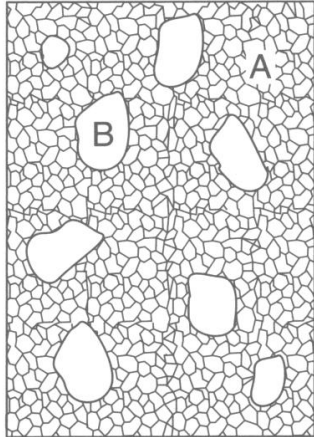
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagramme ACF, A'KM et AFM

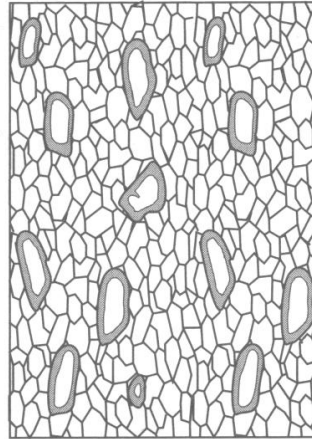
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à 2 constituants

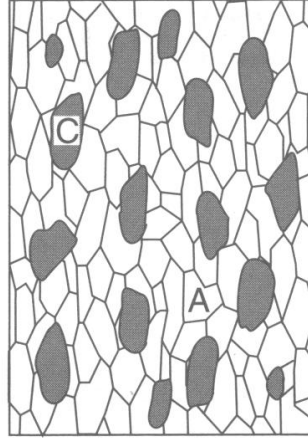
À P0-T0 la roche contient les minéraux A + B



À P1-T1, la réaction $A + B = C$ intervient...

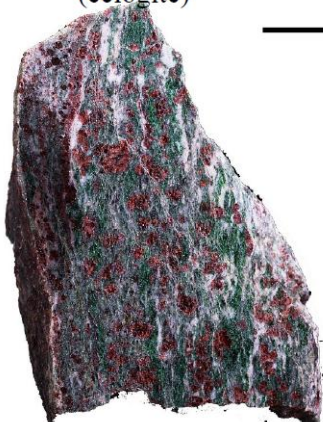


... jusqu'à disparition de B.



Principes de la recristallisation métamorphique (d'après Nicollet, 2010).

grt - cpx - qtz
(eclogite)



frontier.dges.tohoku.ac.jp

$\text{grt} + \text{cpx} + \text{qtz} = \text{amph} + \text{pl}$

transformation à l'état solide

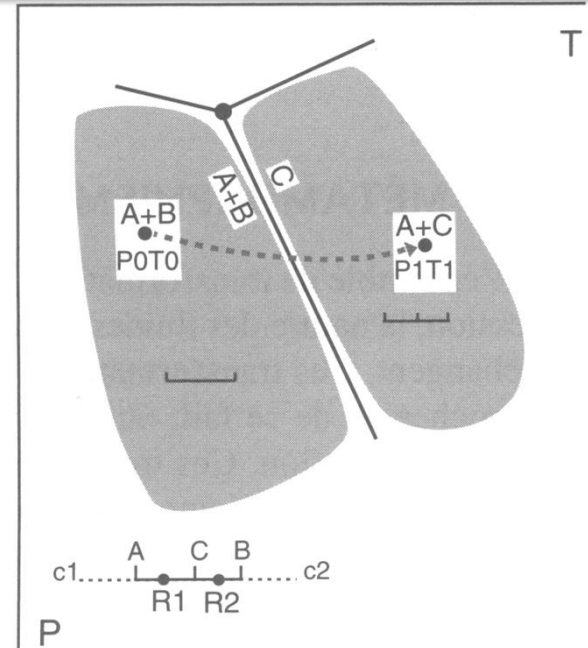


<http://christian.nicollet.free.fr>

amph + pl
(amphibolite)



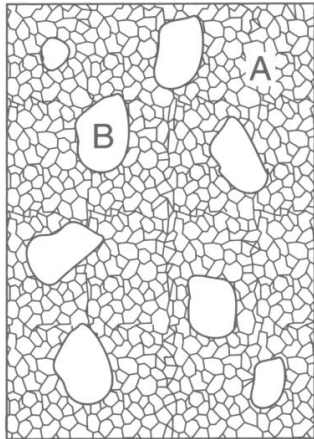
<http://www.soes.soton.ac.uk>



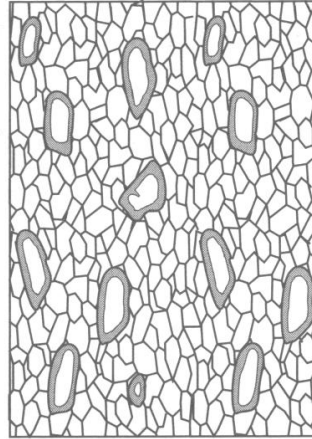
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à 2 constituants

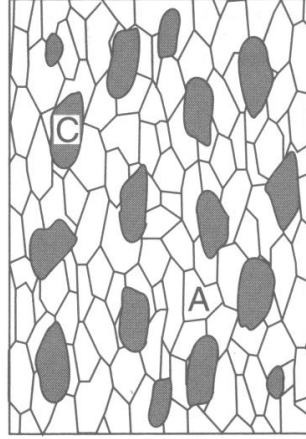
À P0-T0 la roche contient les minéraux A + B



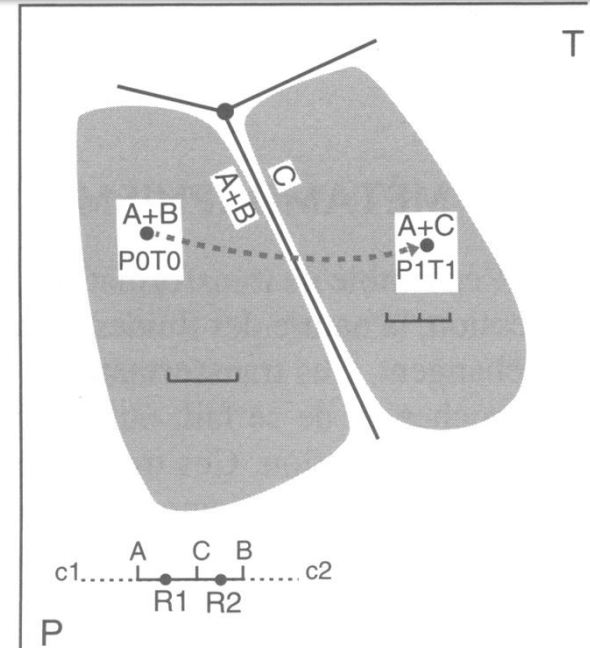
À P1-T1, la réaction $A + B = C$ intervient...



... jusqu'à disparition de B.



Principes de la recristallisation métamorphique (d'après Nicollet, 2010).



Assemblage **divariant**
à 2 minéraux A-B

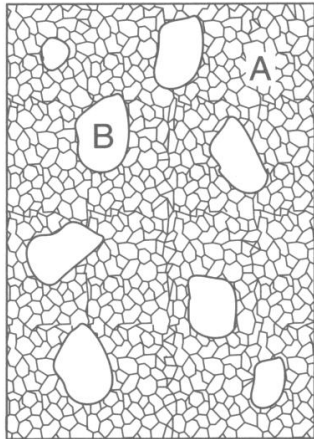
est **remplacé** par

Assemblage **divariant**
à 2 minéraux A-C ;

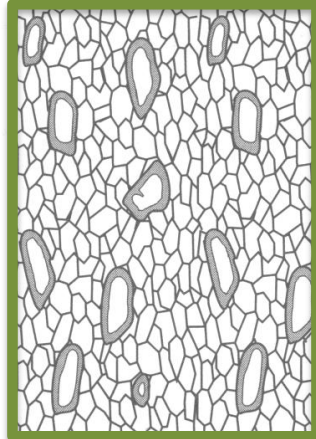
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à 2 constituants

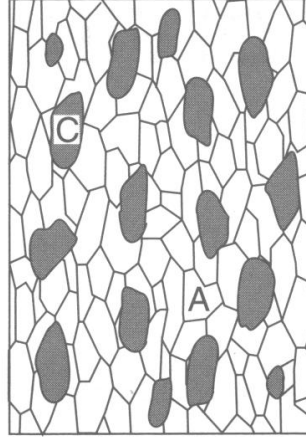
À P0-T0 la roche contient les minéraux A + B



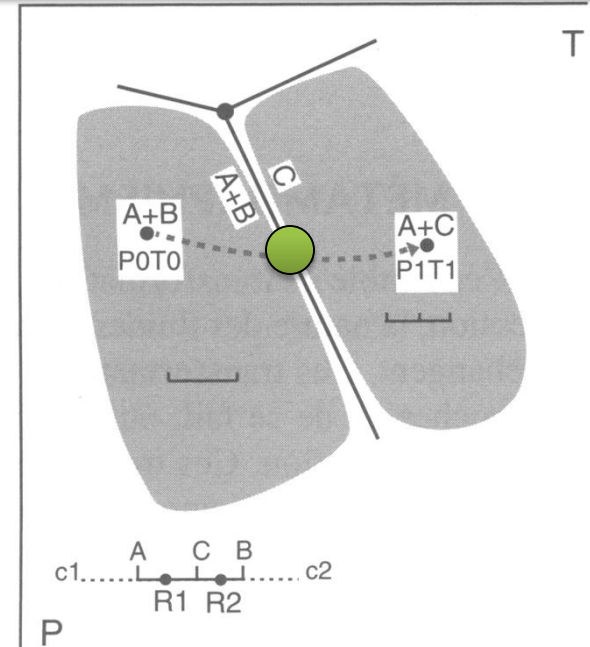
À P1-T1, la réaction $A + B = C$ intervient...



... jusqu'à disparition de B.



Principes de la recristallisation métamorphique (d'après Nicollet, 2010).



Assemblage **divariant**
à 2 minéraux A-B

est **remplacé** par

Assemblage **divariant**
à 2 minéraux A-C ;

On passe par un assemblage **univariant** à 3 phases
A-B-C lors de la réaction $A+B=C$;

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: *Système à 2 constituants*

The diagram shows a chromosome with a loop. A green circle marks a site of gene conversion. The chromosome is divided into three regions: A+B, C, and A+C. The gene conversion event is labeled P0T0 and P1T1. A scale bar is present. Below the chromosome, a linear map shows the sequence A, C, B with markers R1 and R2. The map is flanked by c1 and c2.

Assemblage **divariant** à 2 minéraux A-C ;

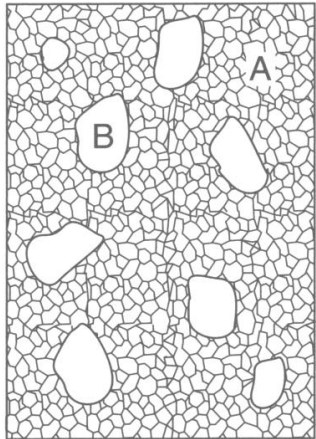
$$v = k - \varphi + 2$$

Que nous dit la règle des phases ?

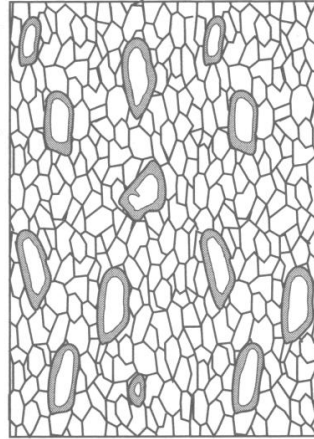
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à 2 constituants

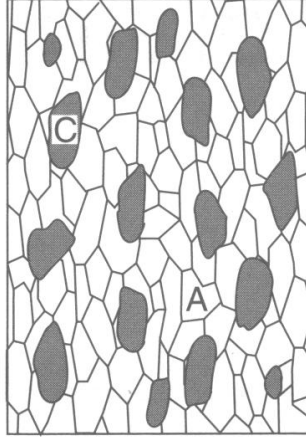
À P0-T0 la roche contient les minéraux A + B



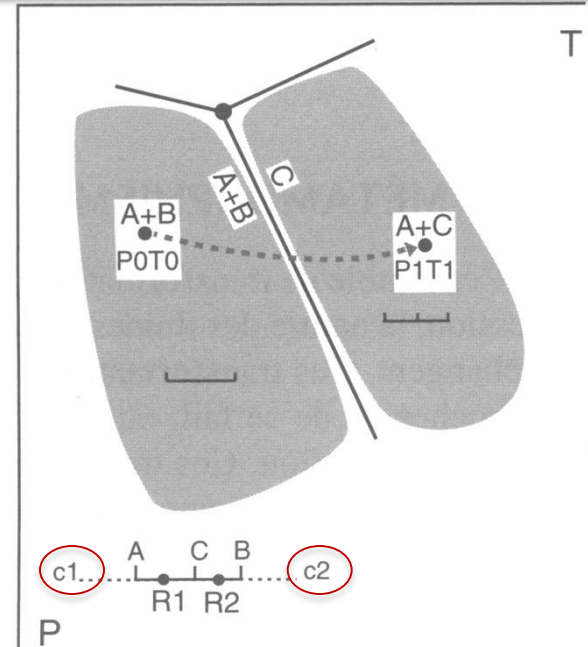
À P1-T1, la réaction $A + B = C$ intervient...



... jusqu'à disparition de B.



Principes de la recristallisation métamorphique (d'après Nicollet, 2010).



La **règle des phases** nous dit que ce **système contient 2 constituants chimiques indépendants** (c1 et c2) ($v = c + 2 - \phi \Rightarrow v = 2, \phi = 2 \Rightarrow c = 2$);

$$v = k - \phi + 2$$

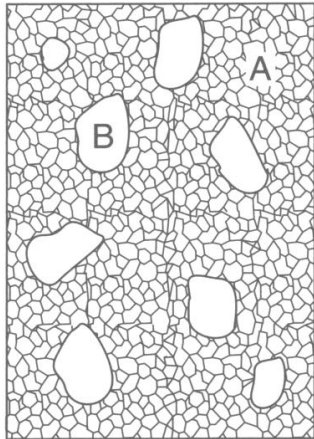
Le **nombre de constituants chimiques indépendants** est donc une **contrainte majeure** qui **contrôle la minéralogie** d'une roche métamorphique:

⇒ des **représentations graphiques des paragenèses minéralogiques** sont élaborées en fonction du **nombre de constituants indépendants**

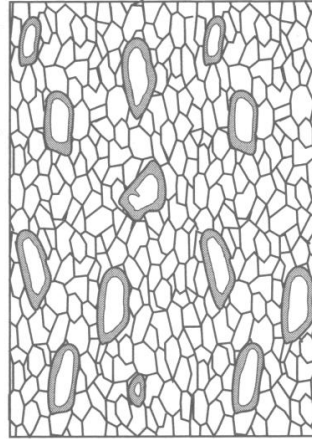
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à 2 constituants

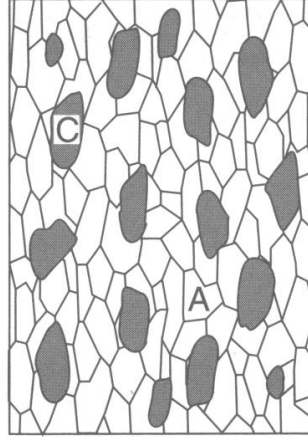
À P_0 - T_0 la roche contient les minéraux A + B



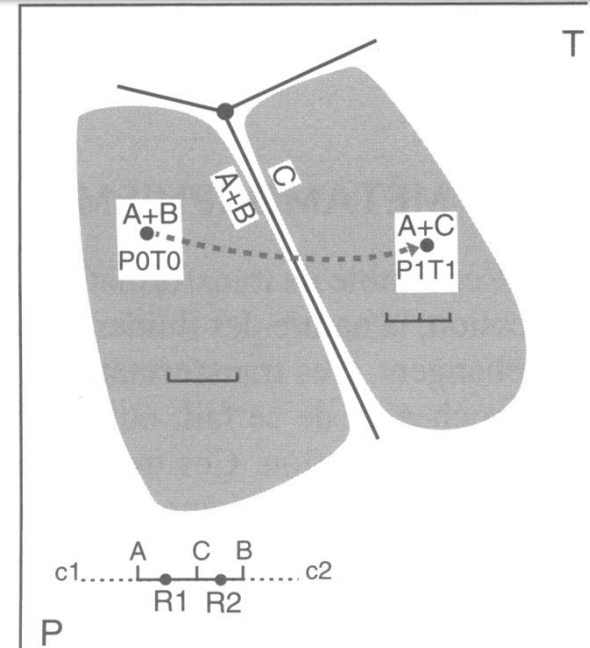
À P_1 - T_1 , la réaction $A + B = C$ intervient...



... jusqu'à disparition de B.



Principes de la recristallisation métamorphique (d'après Nicollet, 2010).



Prédiction des paragenèses des roches susceptibles de contenir les phases A, B et C dans les conditions P_0 - T_0 et P_1 - T_1 :

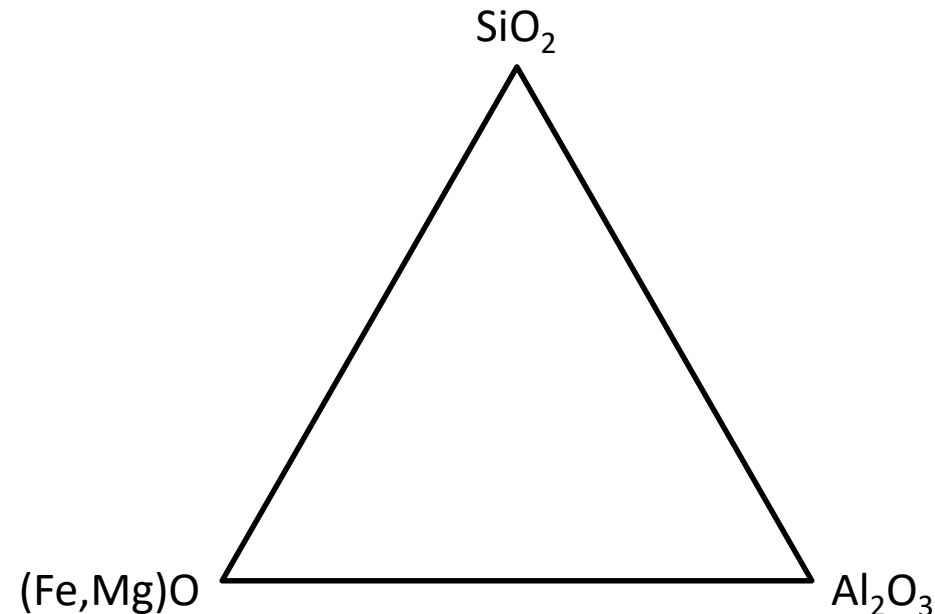
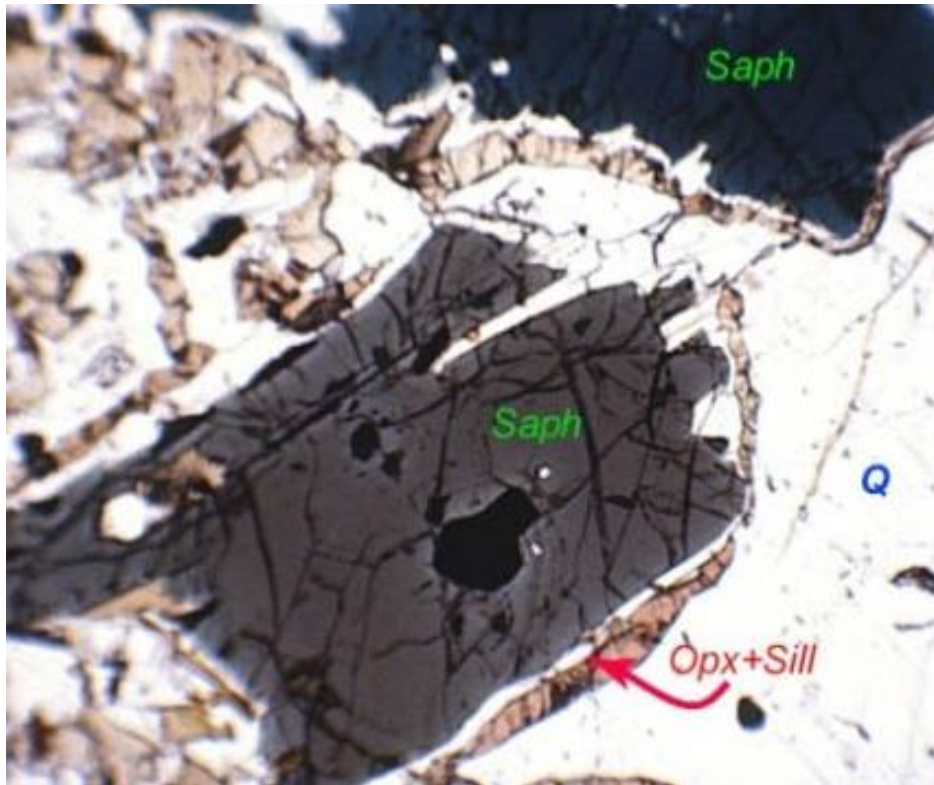
- ⇒ **Compositions** des **minéraux** et des **roches** les contenant visualisées sur un **segment** matérialisant les **variations** respectives de 2 constituants **c1** et **c2** ;
- ⇒ Cette **représentation** est en **accord** avec la **règle des phases** ;
- ⇒ Ces **segments** reportés dans les deux **champs divariants** permettent de prédire les **paragenèses** possibles ;
- ⇒ A **BT**, 1 seule **paragenèse** est **possible** quelque soit la composition de R ;
- ⇒ A **HT**, 2 **paragenèses** **possibles** en fonction de la **chimie** de la roche **R1** ou **R2**.

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: *Système à 3 constituants*

3 constituants indépendants: par exemple, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Fe,Mg})\text{O}$

→ **diagramme triangulaire** permettant de représenter:
la **composition chimique** des différentes **phases** (minéraux)



Granulites alumineuses de la
région d'Andriamena à Madagascar
(C. Nicollet)

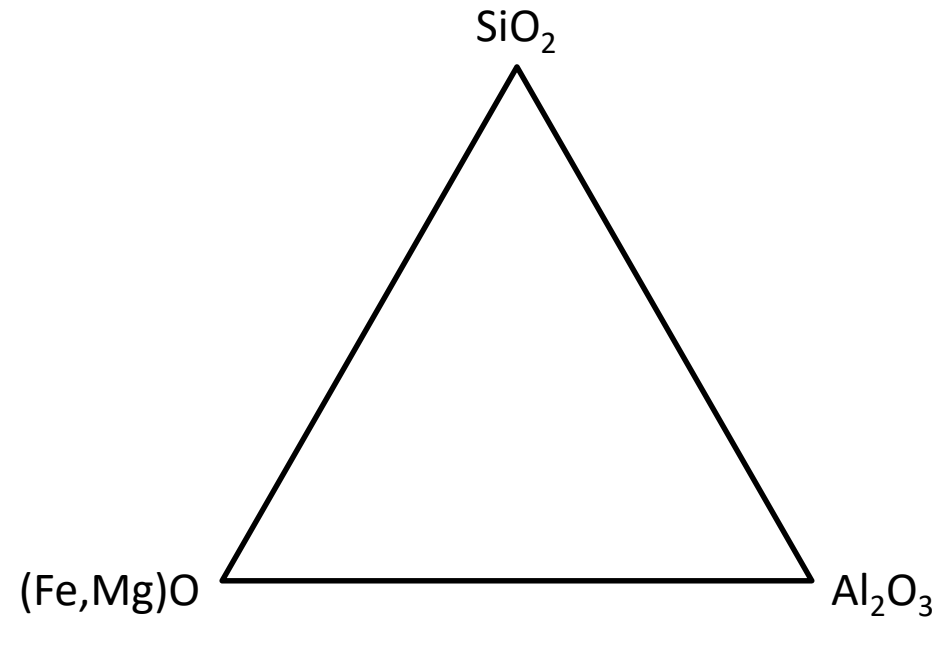
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: *Système à 3 constituants*

3 constituants indépendants: par exemple, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Fe,Mg})\text{O}$

→ **diagramme triangulaire** permettant de représenter:
la **composition chimique** des différentes **phases** (minéraux)

Pyrope	$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Enstatite	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Mg-Sapphirine	$\text{Mg}_4\text{Al}_8\text{Si}_2\text{O}_{20}$
Sillimanite	Al_2SiO_5
Spinnelle	MgAl_2O_4
Quartz	SiO_2



Granulites alumineuses de la
région d'Andriamena à Madagascar
(C. Nicollet)

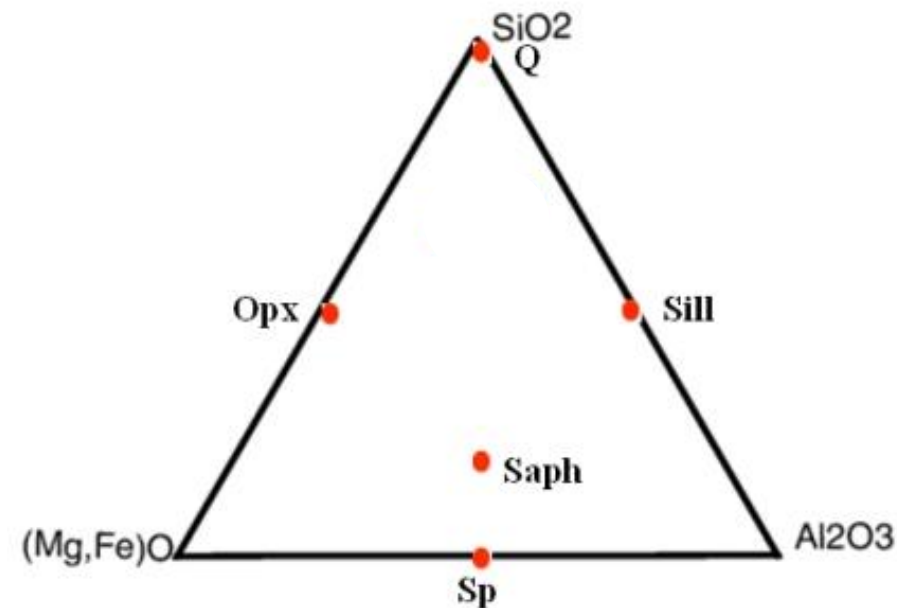
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: *Système à 3 constituants*

3 constituants indépendants: par exemple, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Fe,Mg})\text{O}$

→ **diagramme triangulaire** permettant de représenter:
la **composition chimique** des différentes **phases** (minéraux)

Pyrope	$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Enstatite	$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Mg-Sapphirine	$\text{Mg}_4\text{Al}_8\text{Si}_2\text{O}_{20}$
Sillimanite	Al_2SiO_5
Spinelle	MgAl_2O_4
Quartz	SiO_2



Granulites alumineuses de la
région d'Andriamena à Madagascar
(C. Nicollet)

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: *Système à 3 constituants*

Considérons 2 roches:

La **roche R1** contient **Opx** + **Sill** + **Q**

La **roche R2** contient **Opx** + **Spr** + **Q**

Les **compositions chimiques** de ces **roches** sont données dans le tableau suivant :

	R1	R2
SiO ₂	66,00	66,30
Al ₂ O ₃	27,00	12,00
FeO	3,00	12,27
MnO	0,02	0,07
MgO	4,00	7,40
CaO	0,36	0,12
Na ₂ O	0	0,05
K ₂ O	0,00	0,8
TiO ₂	0,50	1,10
P ₂ O ₅	0,06	0,44
PF	0,09	0,20
Total	100,90	100,75

SiO₂, Al₂O₃, FeO et MgO constituent plus de 95% de la roche ;

Fe⁽²⁺⁾ et **Mg⁽²⁺⁾** sont des cations équivalents

= **constituants isomorphes**

⇒ **facilement interchangeables** dans les

solutions solides (comme olivine, pyroxènes, ...)

L'ajout d'1 constituant isomorphe n'implique pas de phase supplémentaire d'après la règle des phases

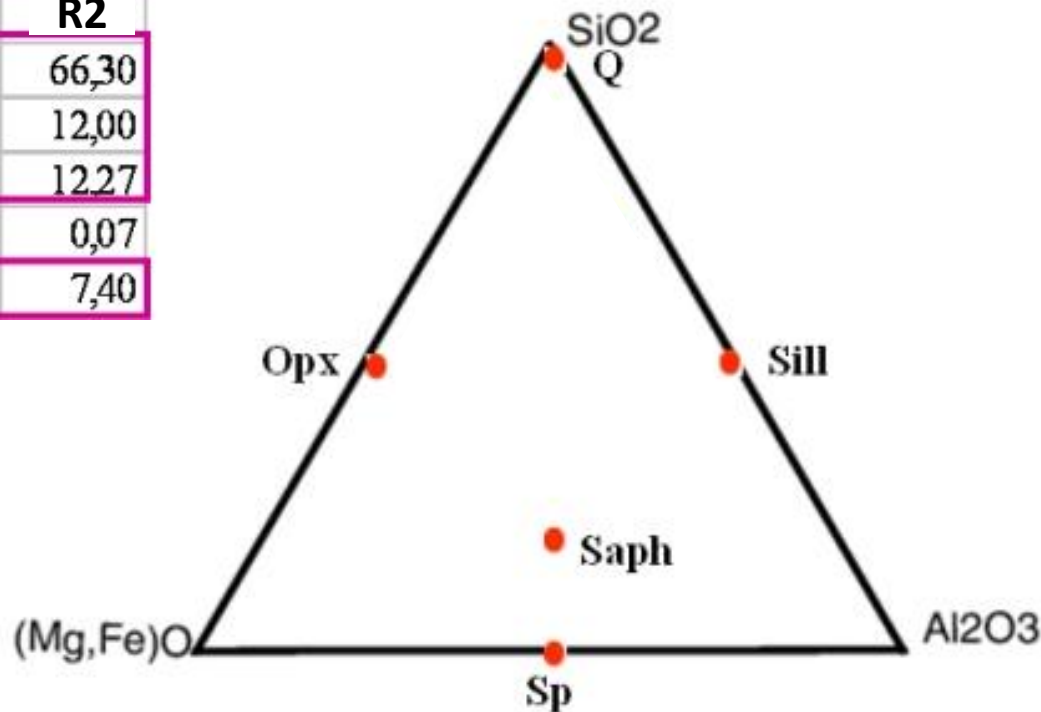
Le **système** peut être **simplifié** à
SiO₂ – Al₂O₃ – (Mg,Fe)O

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: *Système à 3 constituants*

Les **compositions** de **C1** et **C2** sont représentées par **2 points (bleu)** dans un **diagramme triangulaire simplifié** $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Mg, Fe})\text{O}$ qui permet de représenter les minéraux possibles (**rouge**) pour ce système chimique :

	R1	R2
SiO ₂	66,00	66,30
Al ₂ O ₃	27,00	12,00
FeO	3,00	12,27
MnO	0,02	0,07
MgO	4,00	7,40



$$v = k - \phi + 2$$

$$\phi = k + 2 - v$$

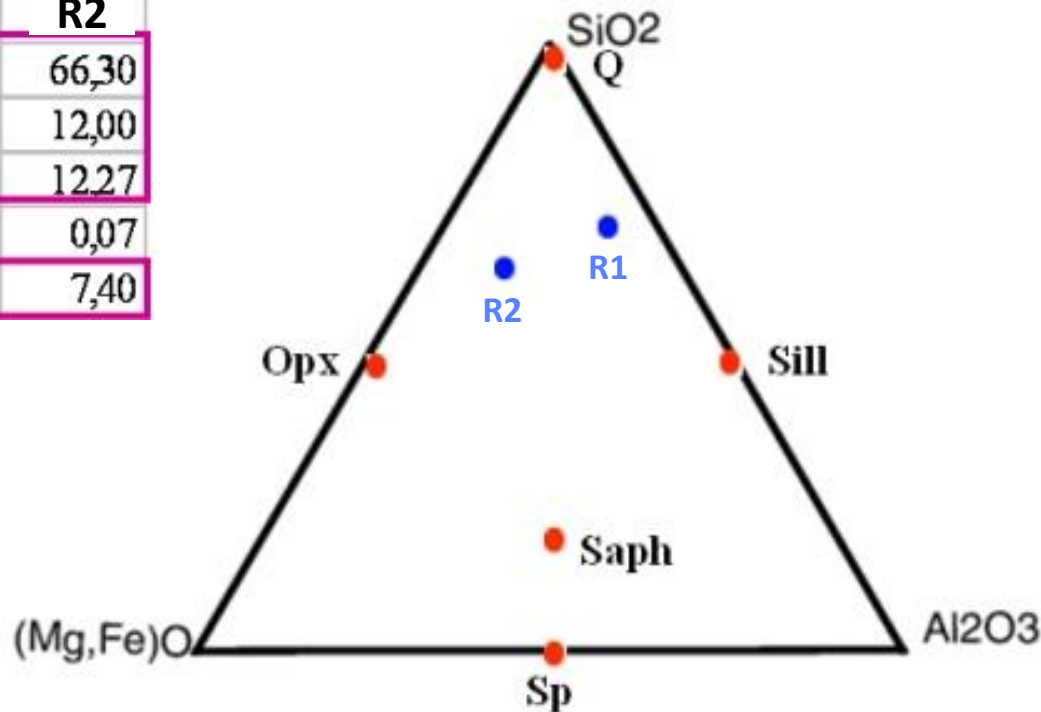
La **règle des phases** nous dit que le **nombre de phases présentes à l'équilibre** (**domaines divariants = variables thermodynamiques P, T**) est égal au nombre de constituants indépendants, donc ici **3 minéraux en équilibre**.

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: *Système à 3 constituants*

Les **compositions** de **C1** et **C2** sont représentées par **2 points (bleu)** dans un **diagramme triangulaire simplifié** $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Mg, Fe})\text{O}$ qui permet de représenter les minéraux possibles (**rouge**) pour ce système chimique :

	R1	R2
SiO ₂	66,00	66,30
Al ₂ O ₃	27,00	12,00
FeO	3,00	12,27
MnO	0,02	0,07
MgO	4,00	7,40



$$v = k - \phi + 2$$

$$\phi = k + 2 - v$$

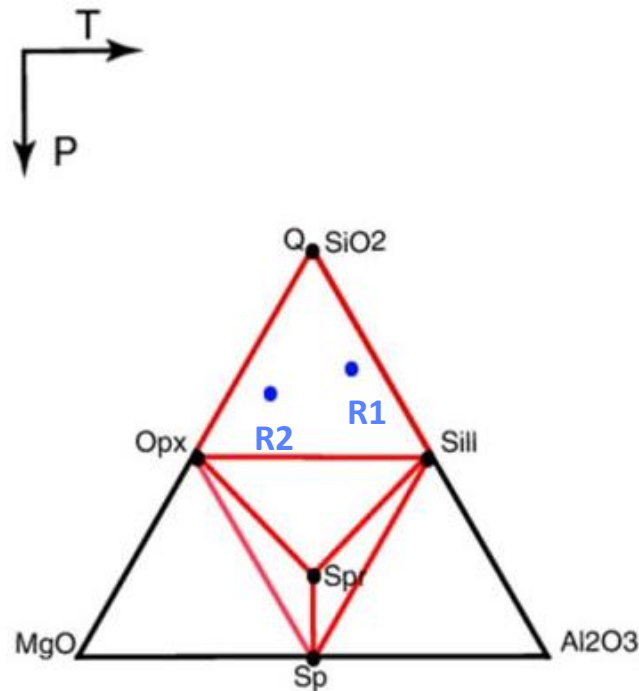
La **règle des phases** nous dit que le **nombre de phases présentes à l'équilibre** (**domaines divariants = variables thermodynamiques P, T**) est égal au **nombre de constituants indépendants**, donc ici **3 minéraux en équilibre**.

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: *Système à 3 constituants*

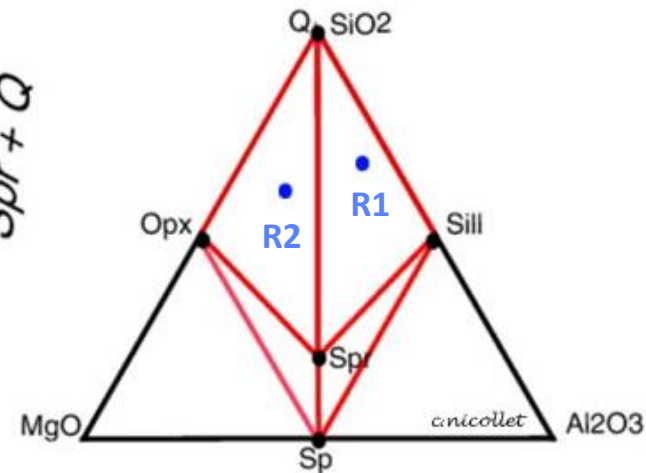
Les lignes de liaison reliant les minéraux en équilibre ne doivent jamais se couper.

=> 2 solutions sont possibles. Chaque solution correspond à un domaine divariant ΔP - ΔT . Ces domaines sont séparés par un assemblage univariant constitué des 4 minéraux ($\phi = k + 1$) des 2 lignes de liaison qui se remplacent mutuellement : **Opx - Sill - Q - Spr**



$$v = k - \phi + 2$$

Opx + Sill
Spr + Q

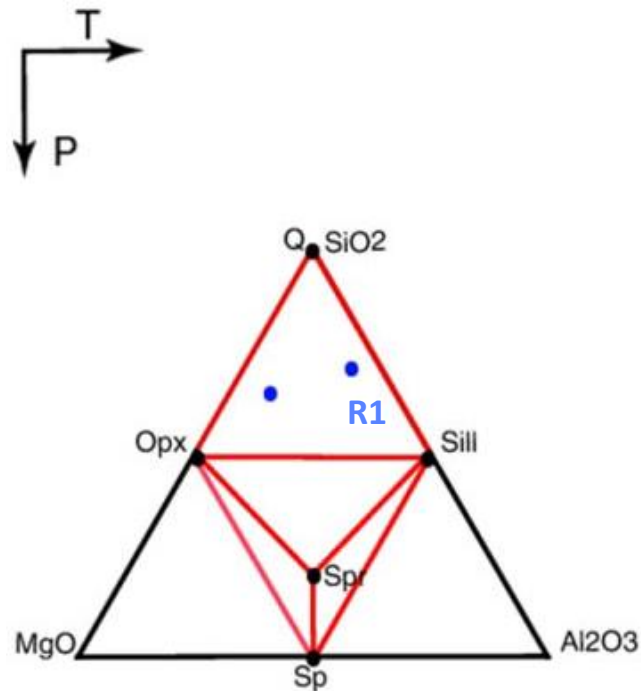


$$\phi = k + 2 - v$$

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

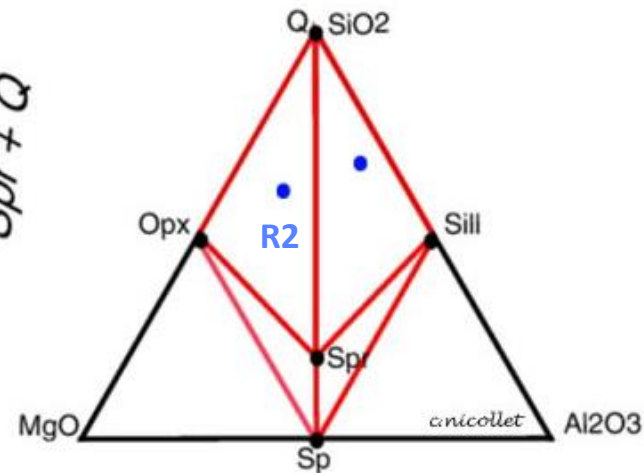
1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: *Système à 3 constituants*

La paragenèse **Opx + Sill + Q** de **R1** montre qu'elle s'est formée dans les **conditions P - T** du **domaine divariant de gauche**.



$$v = k - \varphi + 2$$

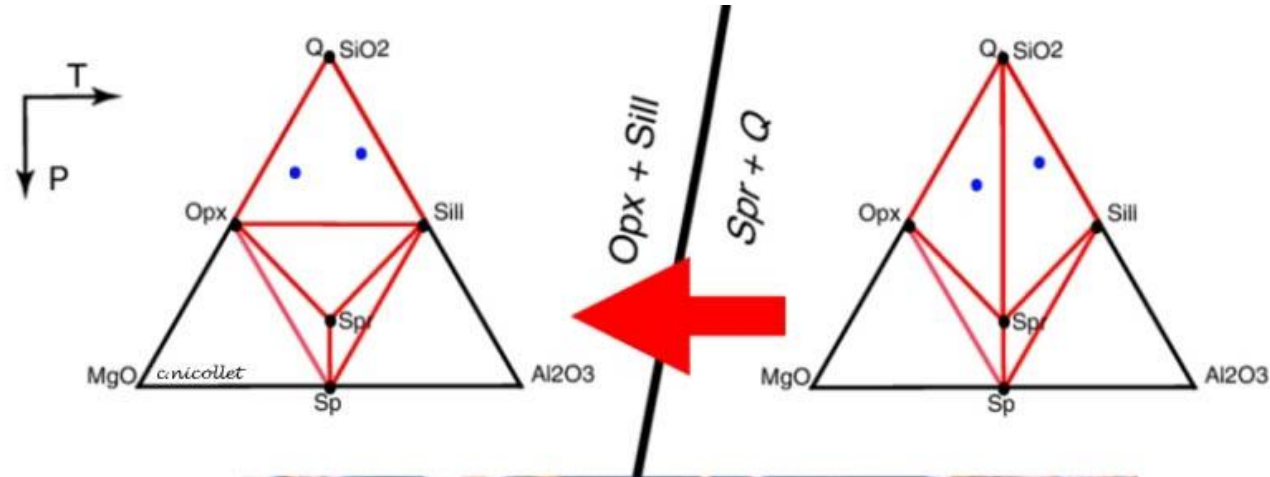
La paragenèse **Opx + Saph + Q** de **R2** montre qu'elle s'est formée dans les **conditions P - T** du **domaine divariant de droite.**



Ainsi, la simple **lecture** de cette figure montre que ces **2 roches** métamorphiques se sont formées dans des **conditions P - T différentes**.

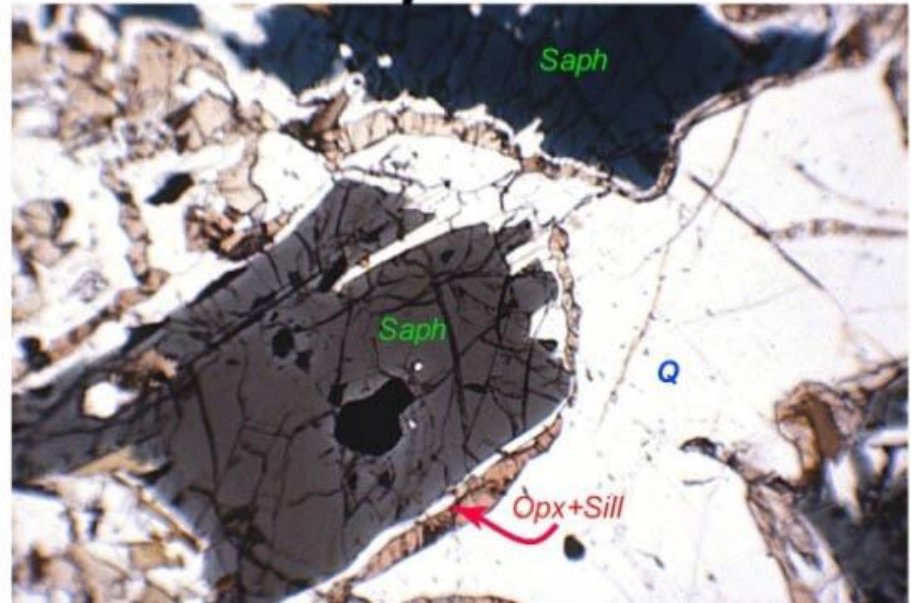
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à 3 constituants



Saphirine et **quartz** étaient en contact
en équilibre dans le **domaine divariant**
de droite à **HT**

Ils sont maintenant séparés par une
couronne de **sillimanite** et d'**Opx**
→ passage dans le **domaine divariant**
de **BT**.



Texture coronitique

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à **N** constituants

Métabasites

Mais...

Il est **rare** que la chimie d'une **roche** soit simplifiée par **3 constituants indépendants**.

Les paragenèses des métabasites

Métabasites: **5 constituants indépendants** représentent ~ 95%:

SiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO et CaO

94.83%

Mais... Représentation graphique de la chimie entre les 5 pôles purs (*i.e.*, les constituants indépendants): difficile !

Fe et **Mg** = **constituants isomorphes**

→ 1 seul constituant **(Fe+Mg)O** est considéré.

→ système simplifié à **4 constituants indépendants**:

SiO₂ – Al₂O₃ – (Mg,Fe)O – CaO

SiO ₂	54.7
TiO ₂	0.30
Al ₂ O ₃	16.4
Fe ₂ O ₃	2.47
FeO	7.61
MnO	0.17
MgO	6.38
CaO	9.74
Na ₂ O	1.41
K ₂ O	0.21
P ₂ O ₅	0.025
H ₂ O+	1.52
H ₂ O-	0.12

Total	101.05

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à *N* constituants

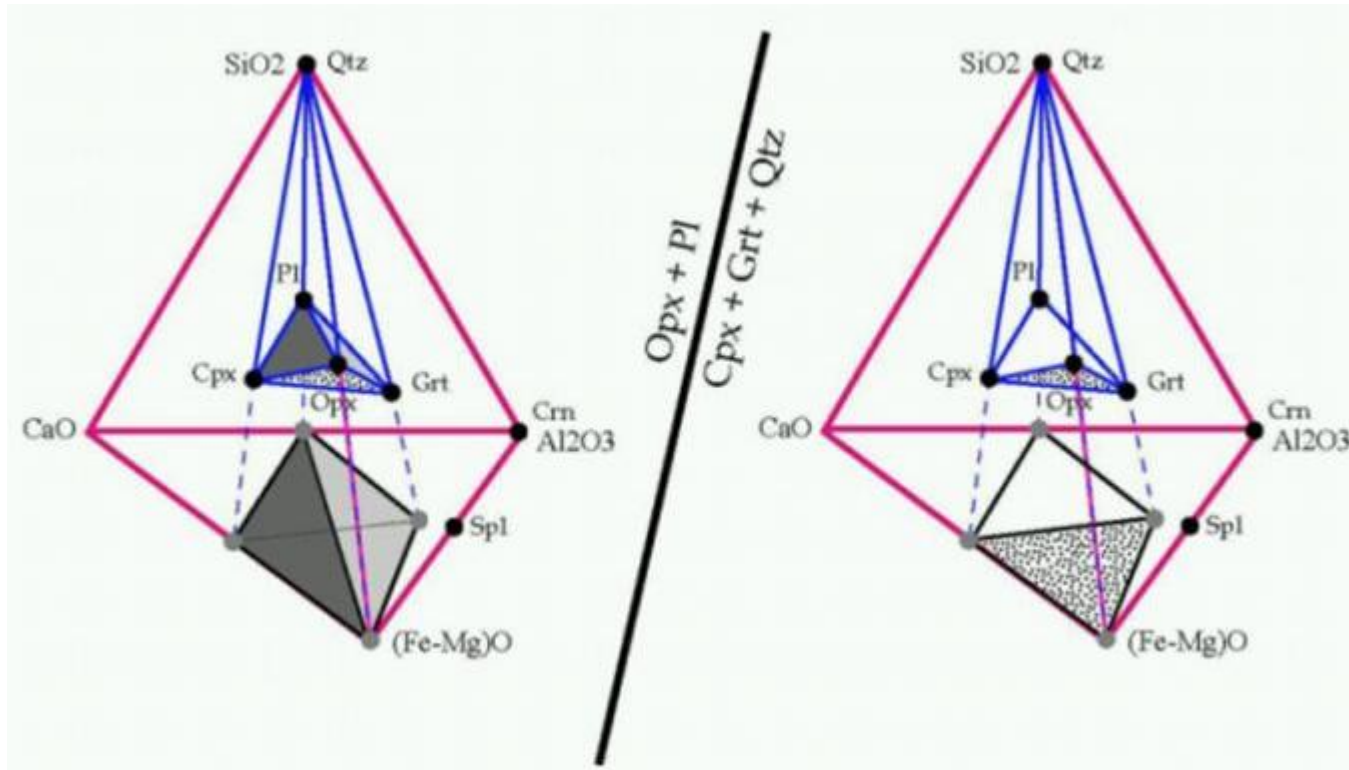
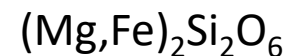
Métabasites

Il reste encore **4 constituants** à représenter dans un **tétraèdre**:

Clinopyroxène



Orthopyroxène



Les paragenèses possibles sont décrites par des tétraèdres :

Qtz-Opx-Grt-Pl

Qtz-Opx-Cpx-Pl

Grt-Opx-Cpx-Pl

Qtz-Grt-Cpx-Opx

Qtz-Grt-Cpx-Pl

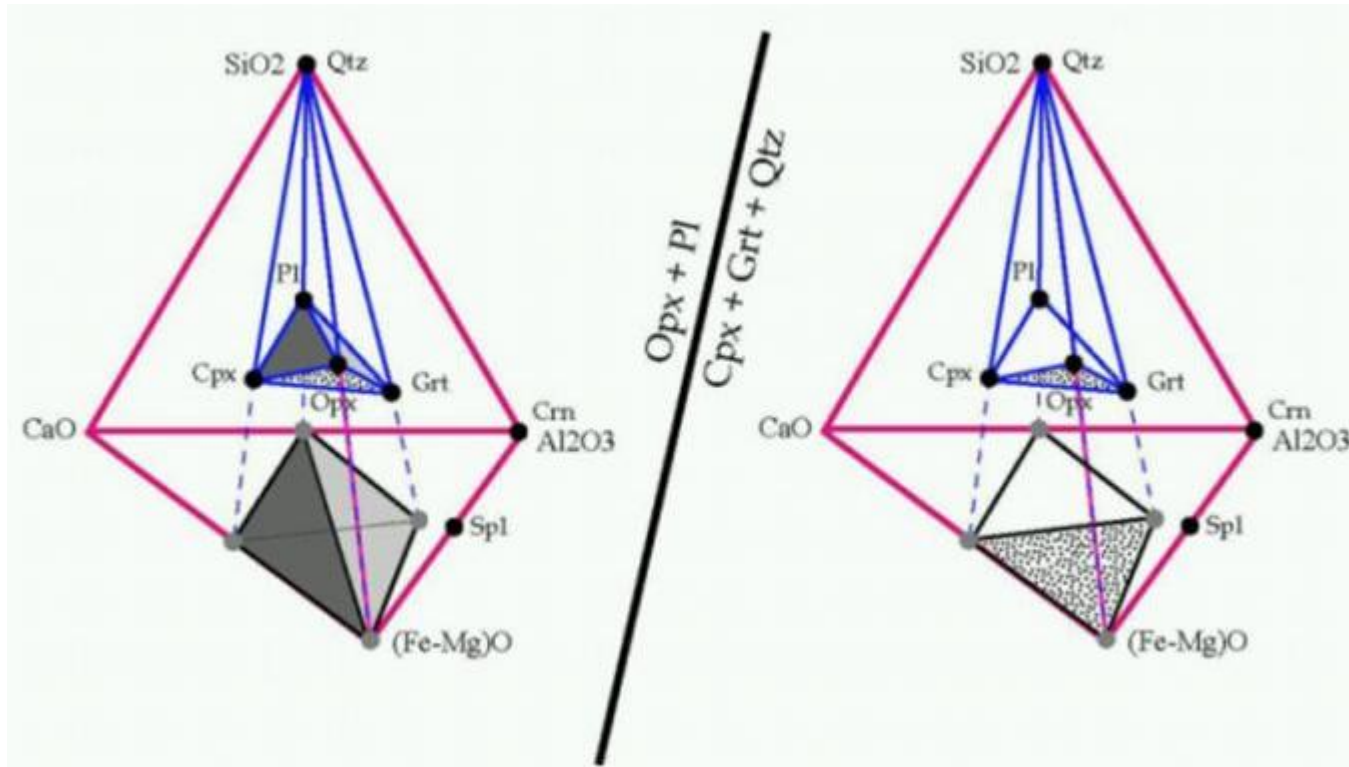
Les paragenèses à spinelle et/ou corindon ne sont pas affichées pour plus de clarté.

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à *N* constituants

Métabasites

Il reste encore **4 constituants** à représenter dans un **tétraèdre**:



Ces diagrammes sont **peu lisibles**: **projeter le volume du tétraèdre** sur un **triangle** ;

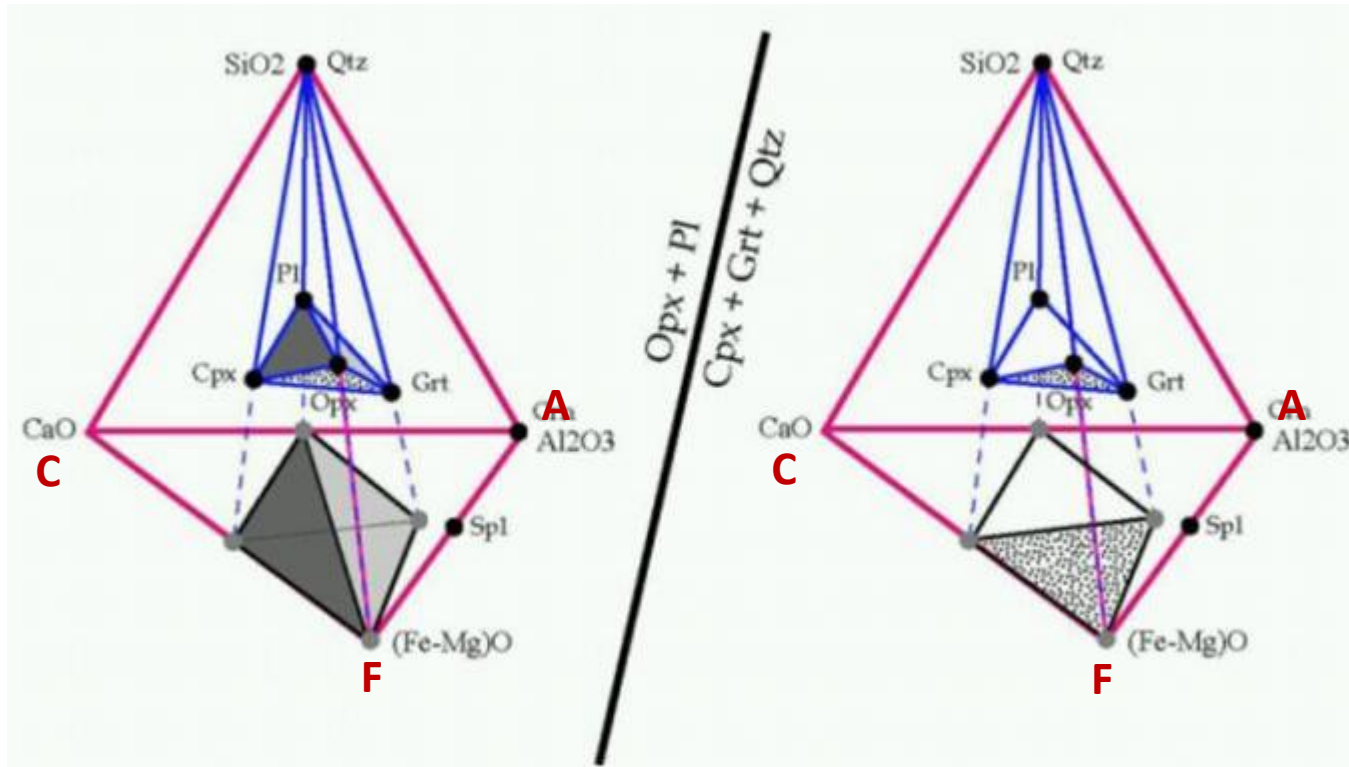
D'après la **règle des phases**, il nous faut **4 minéraux** pour avoir une **paragenèse**, ce qui est impossible à obtenir sans faire croiser les lignes de liaison ;

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à *N* constituants

Métabasites

Il reste encore **4 constituants** à représenter dans un **tétraèdre**:



Ces diagrammes sont **peu lisibles**: **projeter le volume du tétraèdre** sur un **triangle** ;

→ Un minéral est choisi comme **pôle de projection**:

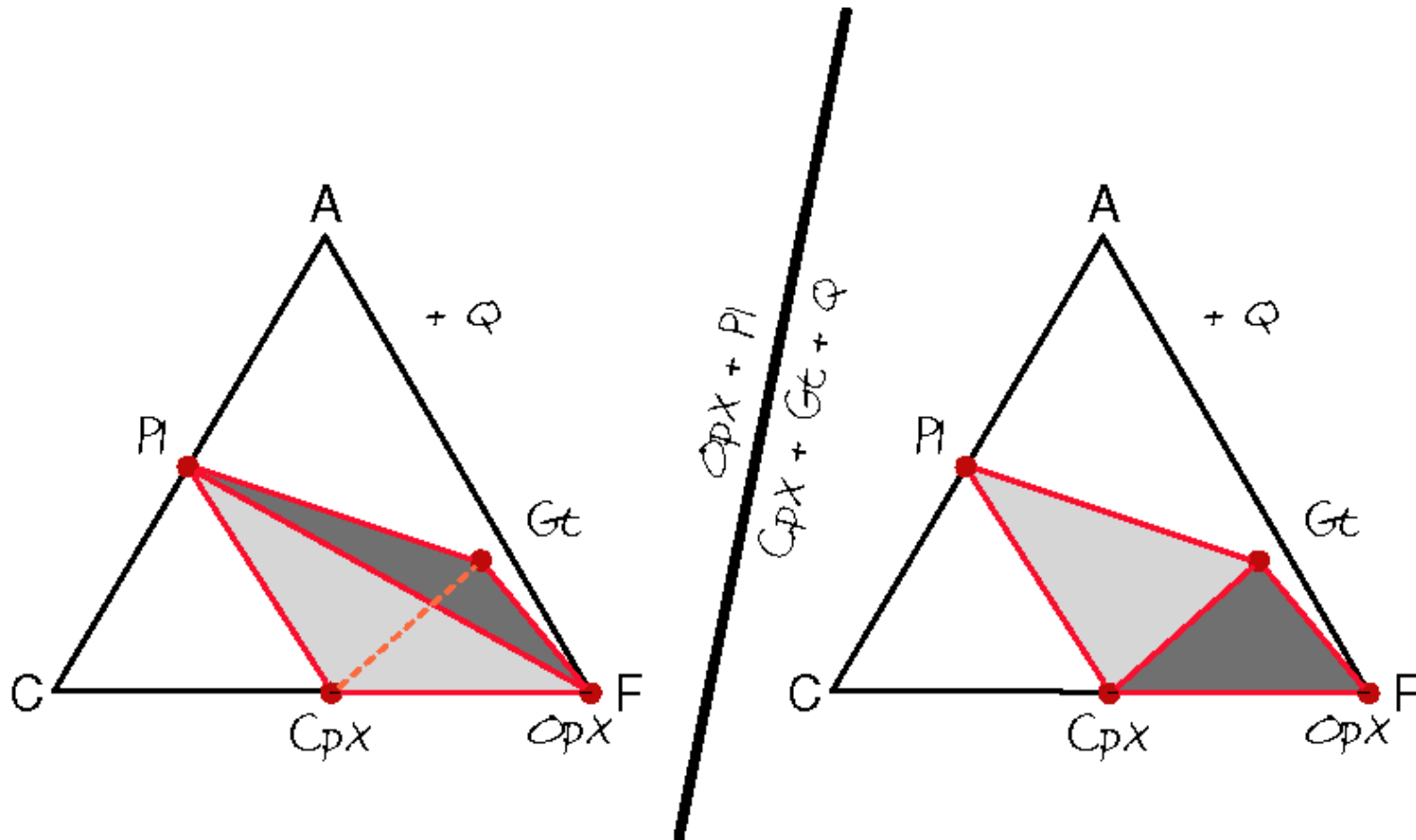
dans le cas des roches **basiques**, le **quartz** est le **pôle de projection** (il fait donc partie de la paragenèse) → on projette sur le **triangle ACF** .

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à *N* constituants

Métabasites

/!\ Cette condition est rappelée en écrivant Q à côté du diagramme.



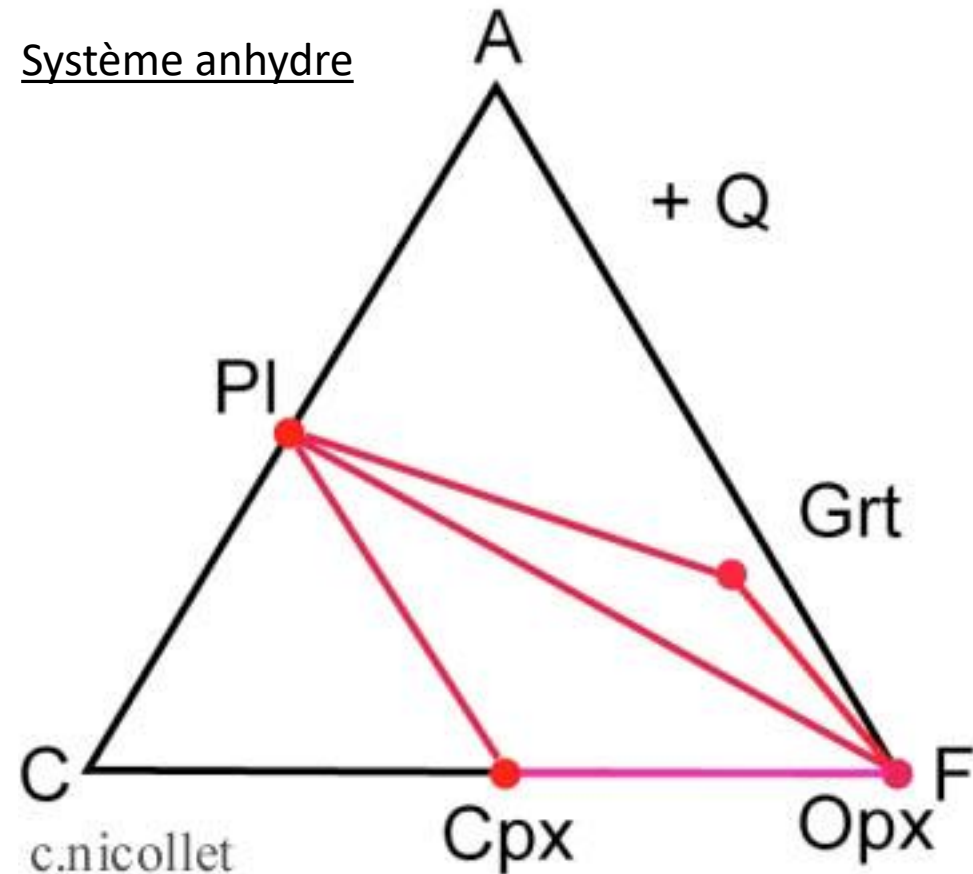
On passe d'un faciès **Granulites BP** à **MP** en franchissant l'**équilibre univariant**
 $OpX + Pl = Cpx + Grt + Qtz$;

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: *Système à N constituants*

Métabasites

Les roches magmatiques **basiques** issues de la **fusion partielle du manteau** sont initialement **anhydres**.



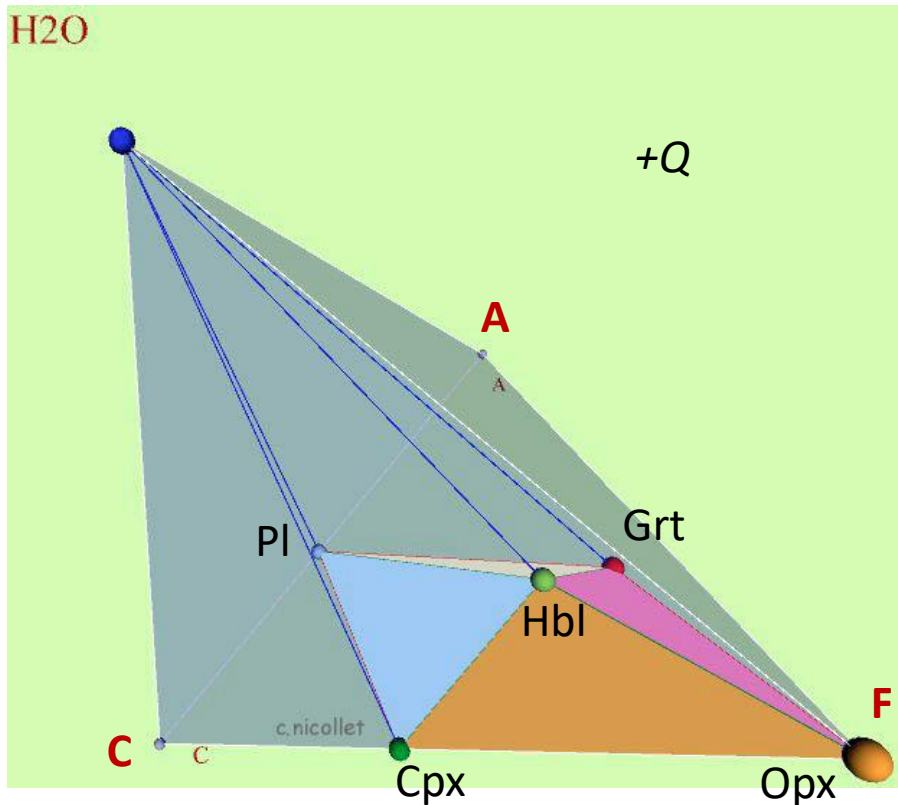
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à N constituants

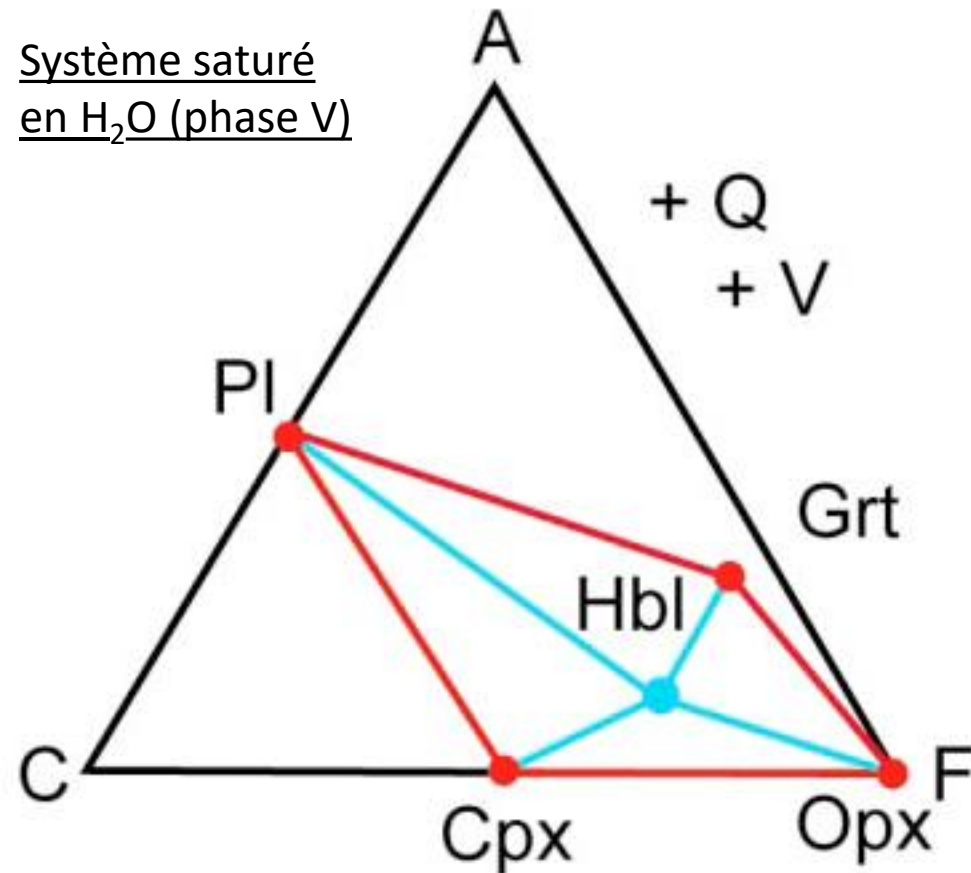
Métabasites

Les roches magmatiques **basiques** issues de la **fusion partielle du manteau** sont initialement **anhydres**.

Mais... Elles sont souvent **hydratées** après ou même dès leur mise en place, dans le cas de la **croûte océanique**. → mx hydratés (micas, amphiboles, épidotes, ...)



Système saturé en H₂O (phase V)

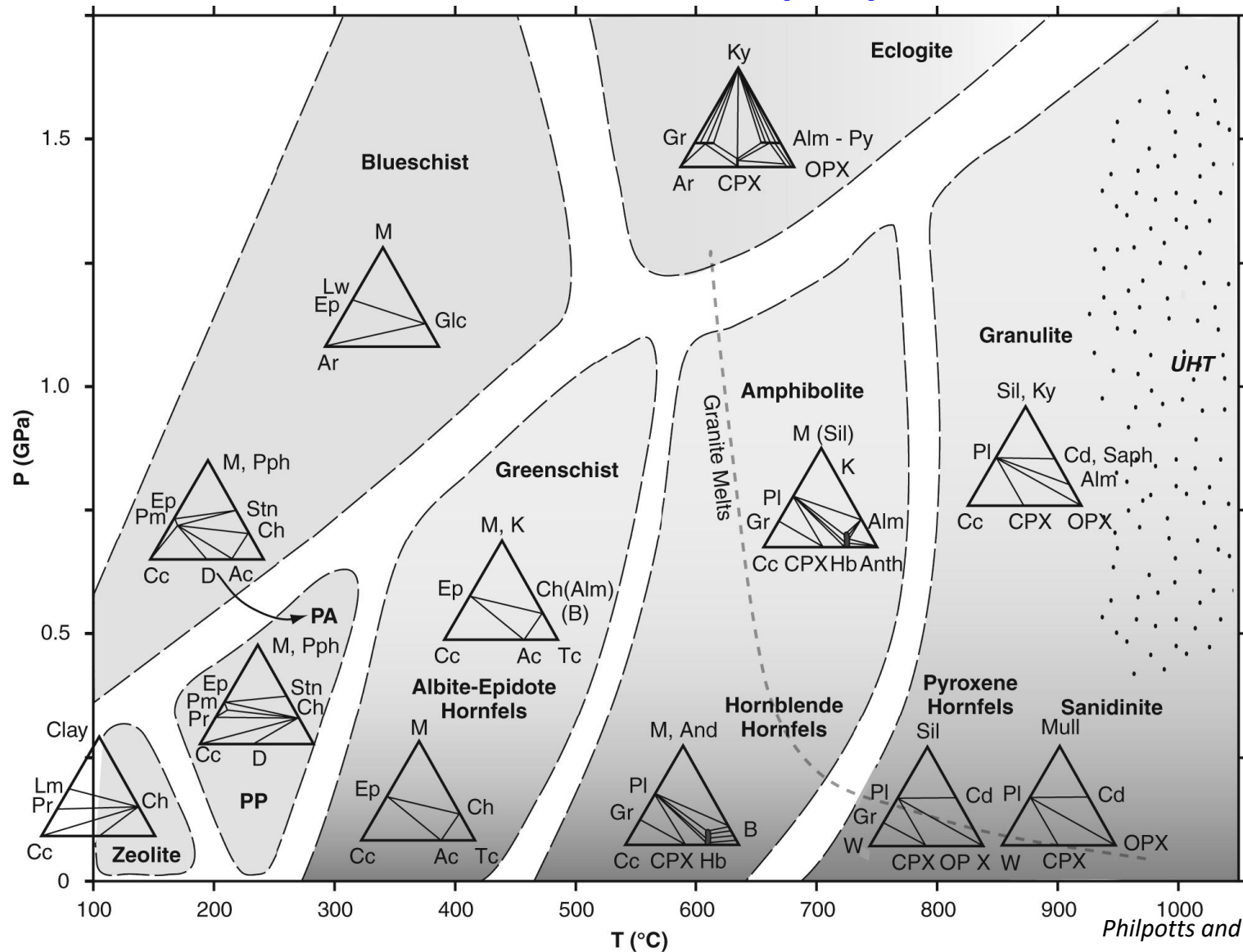


2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à *N* constituants

Diagramme ACF selon les faciès métamorphiques

Métabasites



2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à *N* constituants

Métagélites

Les paragenèses des métagélites

Métagélites: 5 **constituants indépendants** majeurs:

SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO et K_2O

Mais... Représentation graphique de la chimie entre les 5 pôles purs (*i.e.*, les constituants indépendants): difficile !

Fe et **Mg** = **constituants isomorphes**

→ 1 seul constituant **(Fe+Mg)O** est considéré.

→ système simplifié à 4 constituants indépendants:

$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Mg,Fe})\text{O} - \text{K}_2\text{O}$

SiO_2	49.73
TiO_2	0.39
Al_2O_3	27.50
Fe_2O_3	1.66
FeO	6.89
MnO	0.08
MgO	1.61
CaO	0.53
Na_2O	0.46
K_2O	6.26
P_2O_5	0.18
$\text{H}_2\text{O}+$	4.20
S	0.10
Total	99.59

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à *N* constituants

Métagélites

Les paragenèses des métagélites

En général, les **phases hydratées** sont **abondantes** dans les **métagélites** et le **système est considéré saturé en H_2O** et une **phase V** est toujours présente.

Diagramme **A'KF**:

- ⇒ Projection du **tétraèdre** $SiO_2 - Al_2O_3 - (Fe,Mg)O - K_2O$ sur le **triangle AKF** à partir du **pôle de projection Qtz** ;
- ⇒ **Fe** et **Mg** sont considérés comme **un seul élément** ;
- ⇒ **Qtz** doit être **présent** dans la **paragenèse**.

Diagramme **AFM**:

- ⇒ Ici, **Fe** et **Mg** sont considérés comme **2 constituants indépendants** ;
- ⇒ **Qtz** est toujours **présent** dans la **paragenèse** ;
- ⇒ $Al_2O_3 - FeO - MgO - K_2O$ sont représentés dans un **tétraèdre**.
- ⇒ Projection du tétraèdre sur le **triangle AFM**

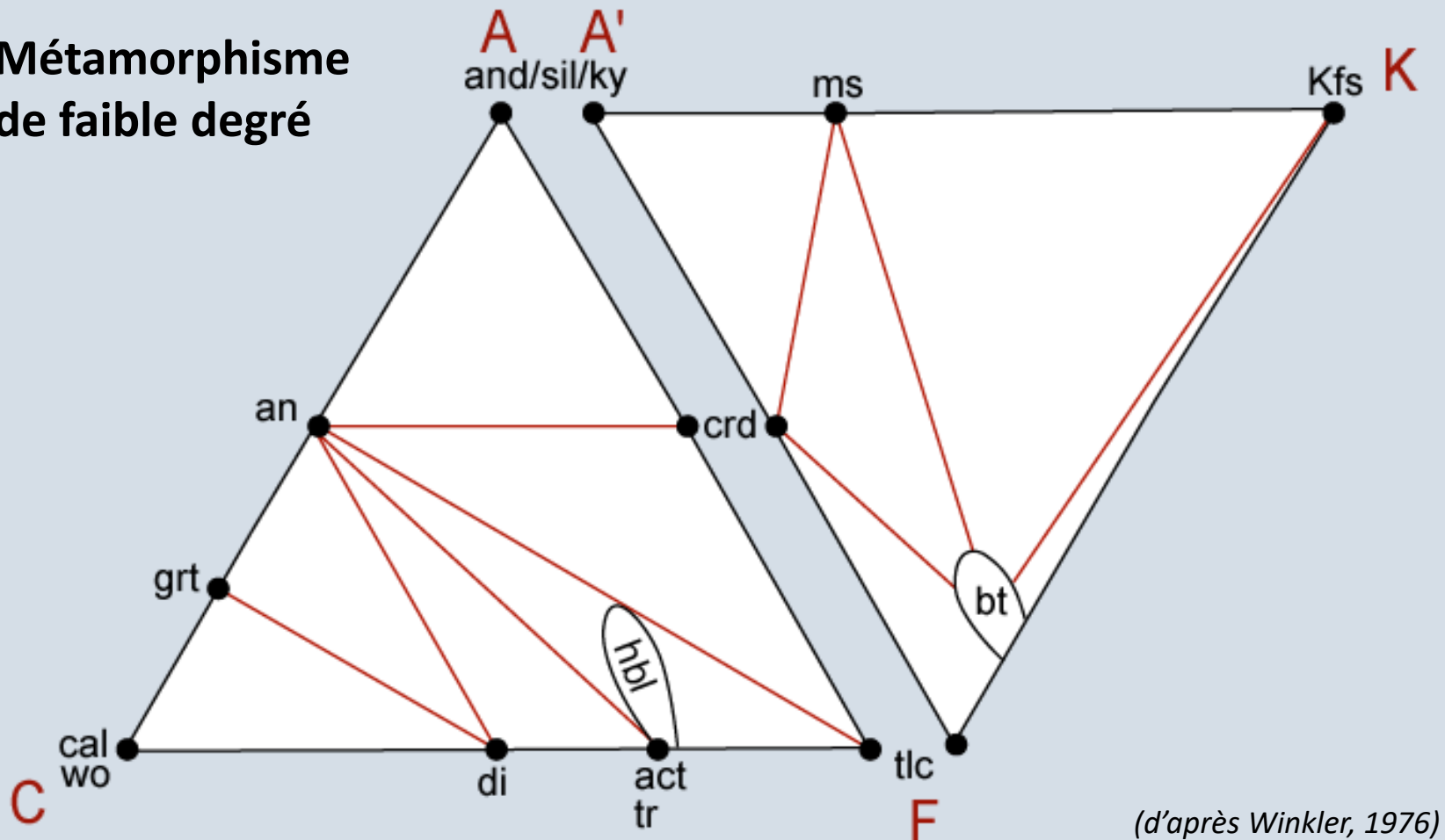
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à *N* constituants

Métagélites

Les paragenèses des métagélites

Métamorphisme
de faible degré



(d'après Winkler, 1976)

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

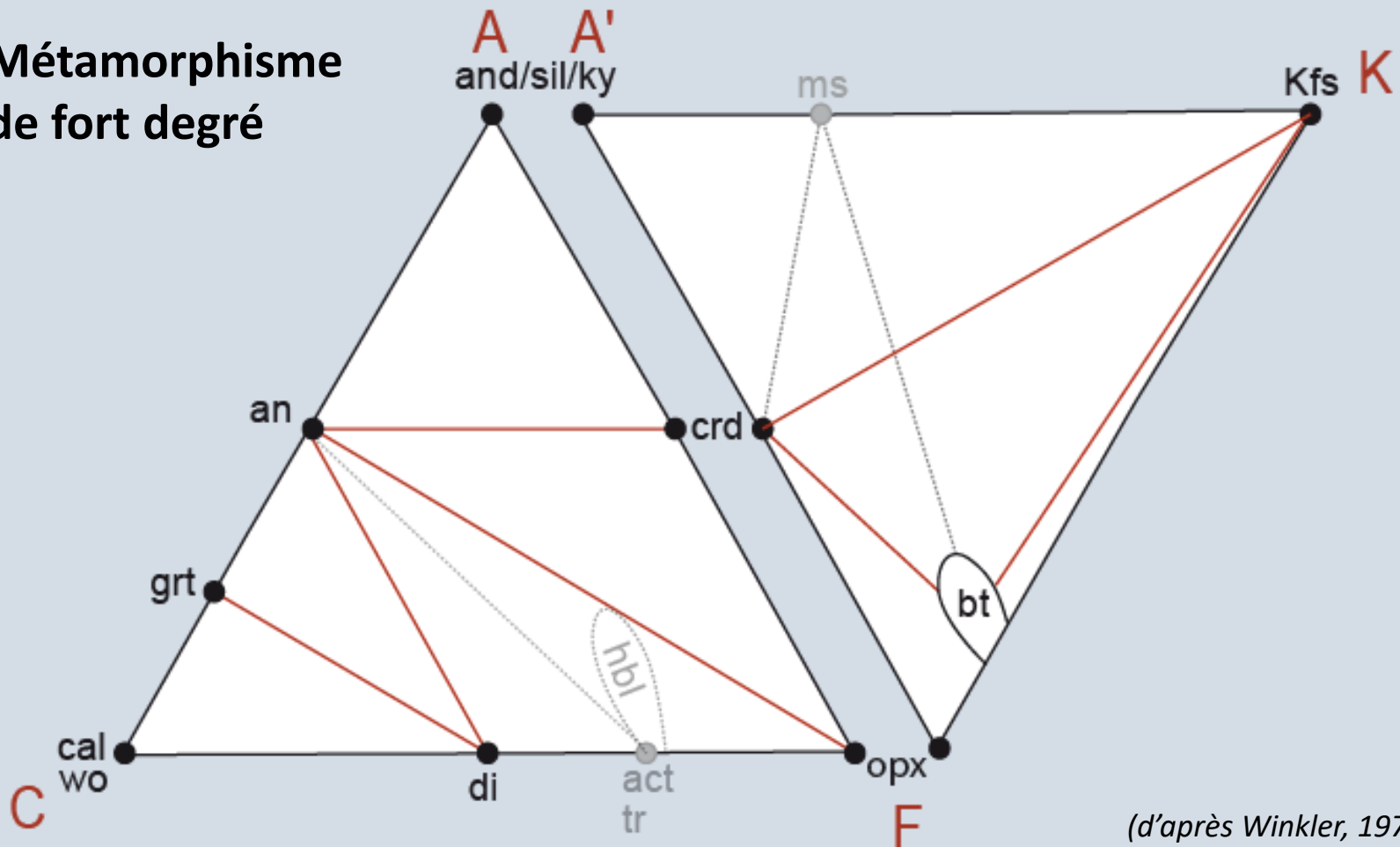
1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à *N* constituants

Métagélites

Les paragenèses des métagélites

Biotite + muscovite →
cordiérite + feldspath-K

Métamorphisme
de fort degré



(d'après Winkler, 1976)

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à N constituants

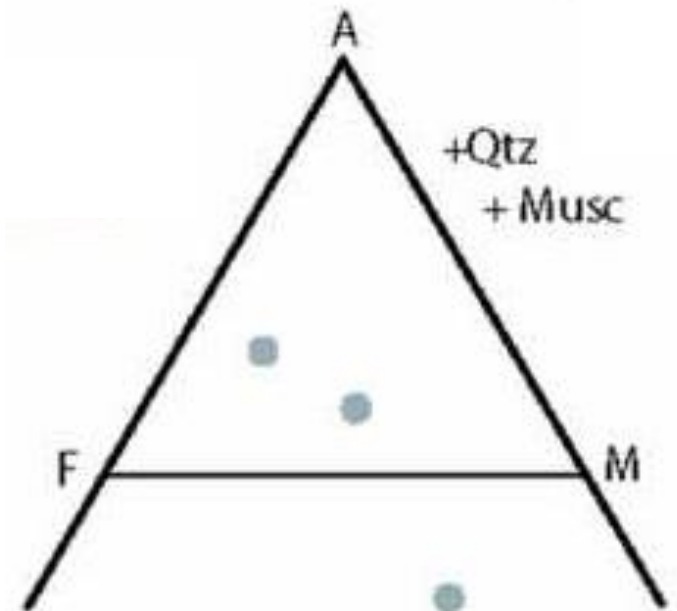
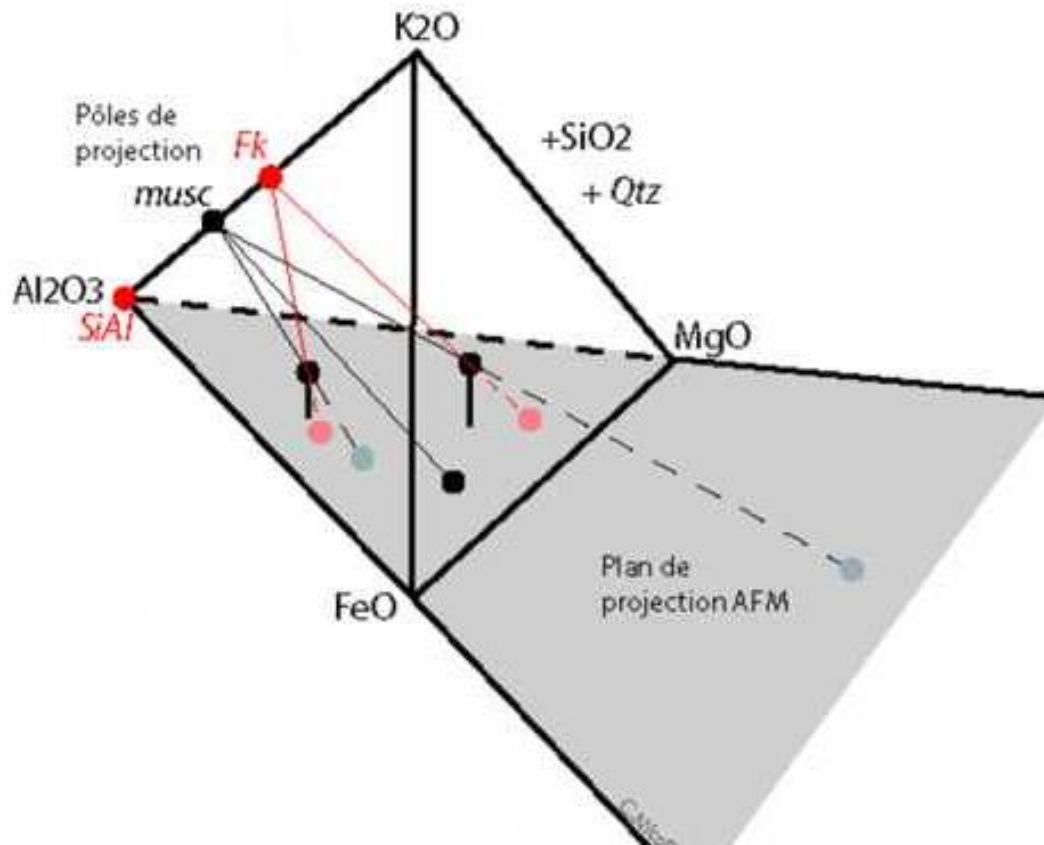
Métagéolites

Diagramme **A'KF** $\Rightarrow$ Projection à partir du **pôle Qtz** (SiO_2)

Diagramme **AFM** $\Rightarrow$ pas de pôle SiO_2 $\rightarrow$ **quel pôle de projection choisir ?**

$\Rightarrow$ le pôle de projection doit coïncider avec un minéral pour éviter le croisement des lignes de liaison.

Problème: pas de phase au pôle pur K_2O ...



2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

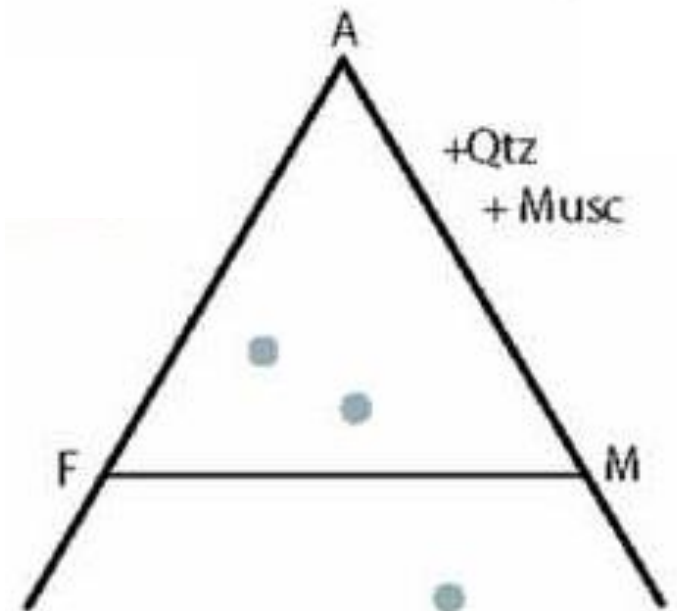
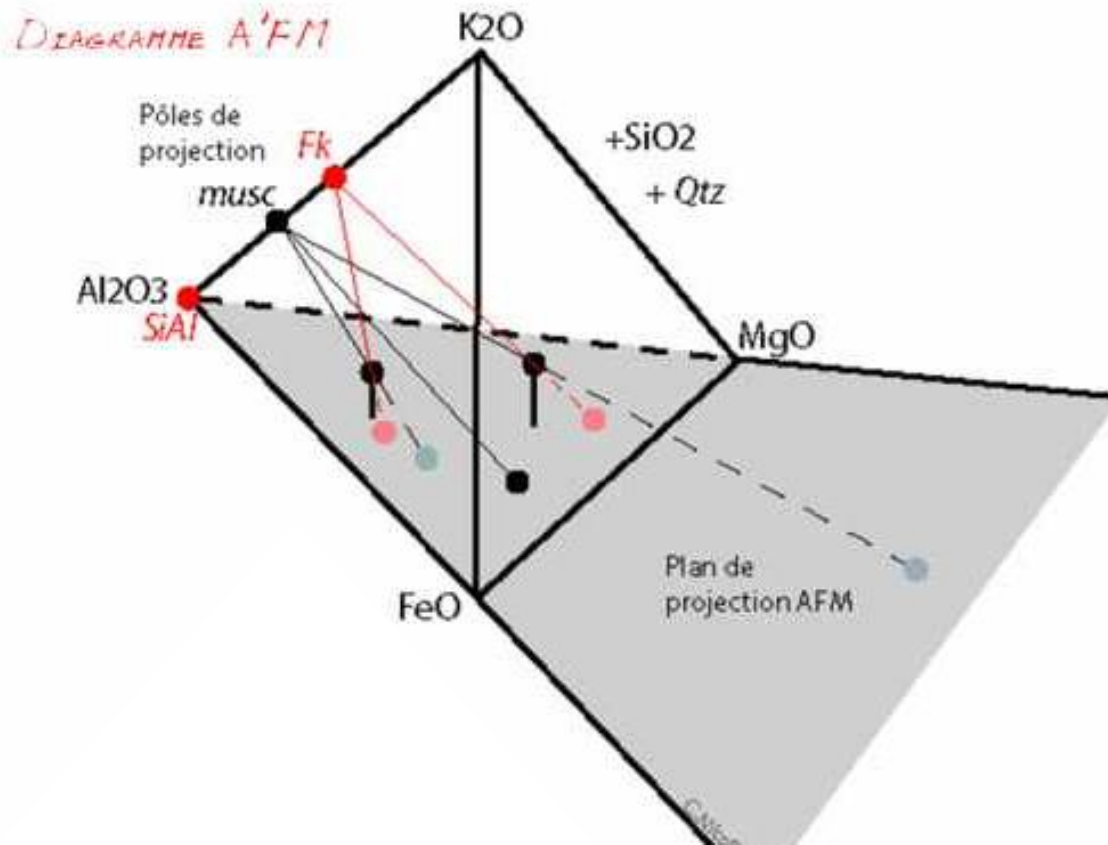
1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à N constituants

La base **AFM** du tétraèdre sert de plan de projection;

⇒ **BT** projection depuis **pôle Muscovite** → **triangle AFM**

⇒ **HT** (Amphibolites/Granulites), $musc + Q = SiAl + Fk + V$
depuis **pôle Feldspath K** → **triangle A'FM**

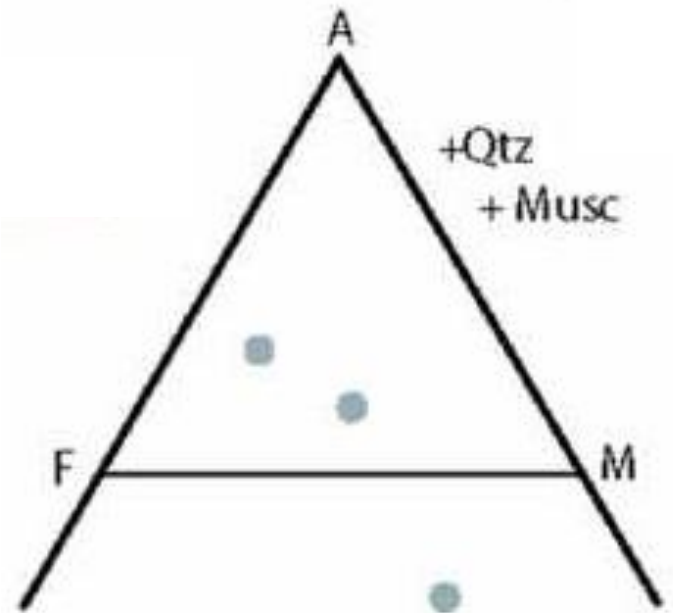
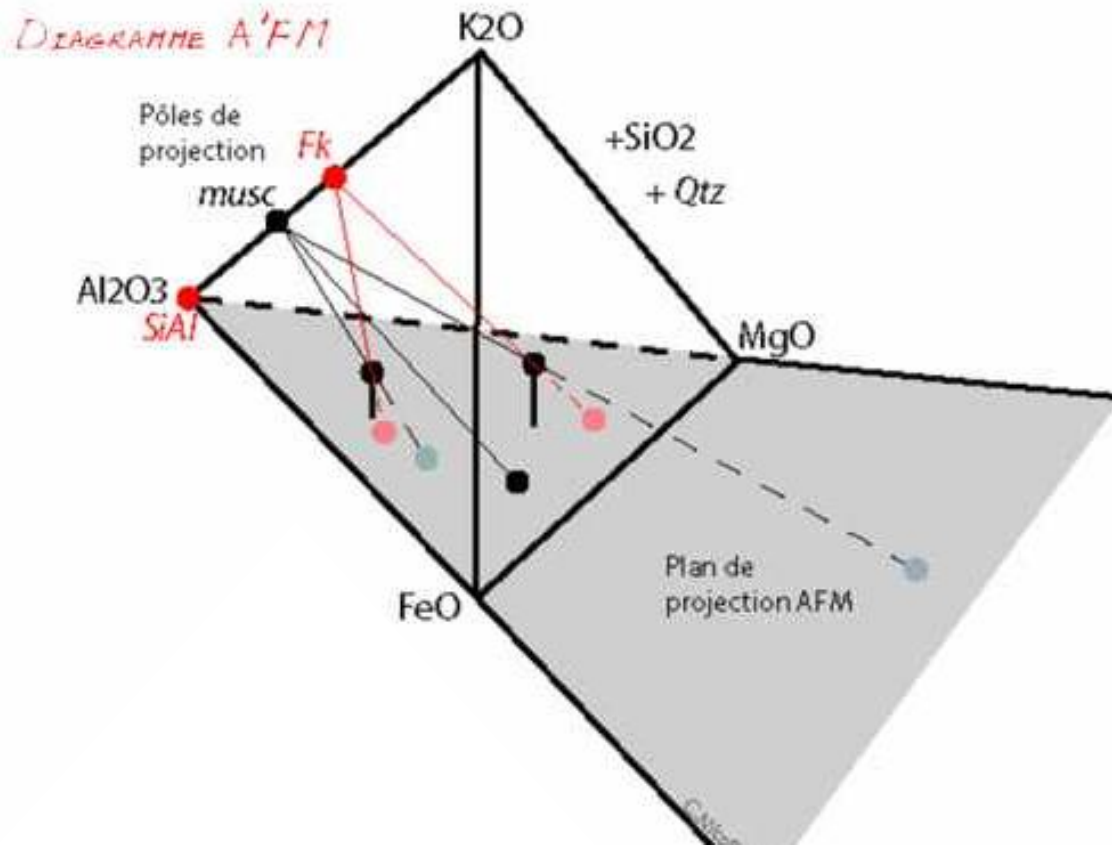
→ projection



2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

1. Diagrammes ACF, A'KF et AFM: Système à N constituants

Des **minéraux** peuvent se retrouver **en projection au-delà de la ligne FM** (FeO-MgO), en particulier lorsque le pôle de projection est la muscovite (éloignée du pôle K)



2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Construction des grilles pétrogénétiques

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: *Définition*

Grille pétrogénétique : diagramme ***P-T*** dans lequel on va placer les **lignes univariantes** de réactions métamorphiques qui délimitent des **surfaces divariantes**.

Une grille pétrogénétique est construite pour **un ensemble de constituants indépendants donné**.

➔ il existe donc une multitude de grilles pétrogénétiques !

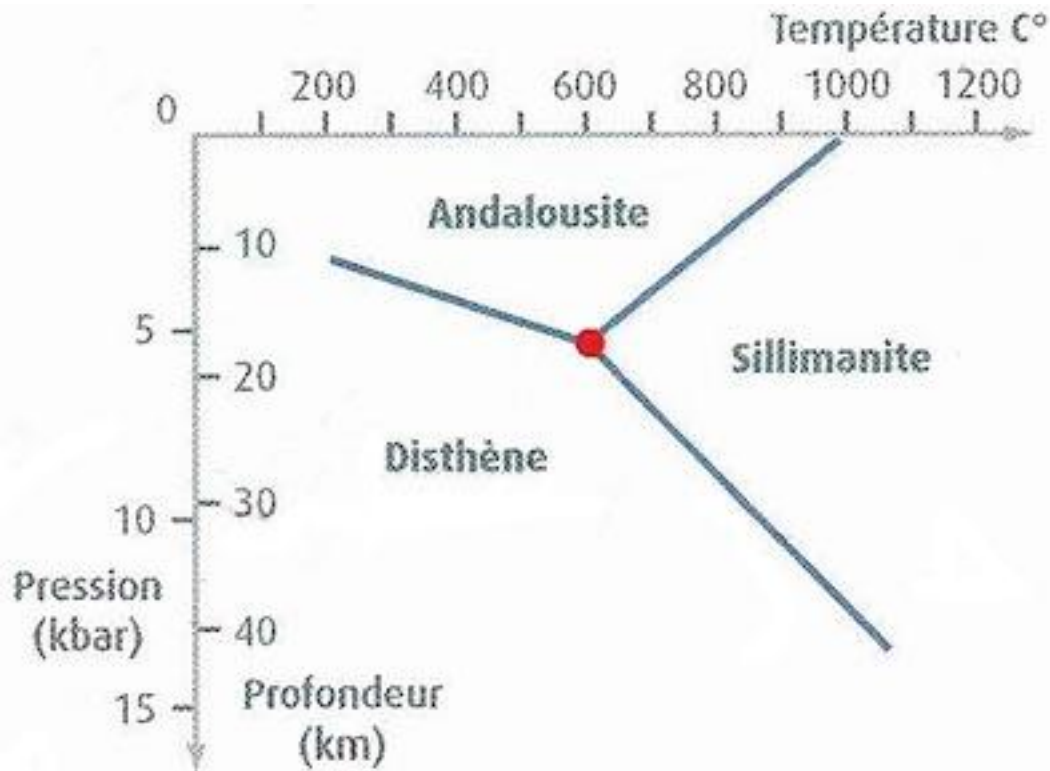
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: *Définition*

Grille pétrogénétique : diagramme *P-T* dans lequel on va placer les **lignes univariantes** de réactions métamorphiques qui délimitent des **surfaces divariantes**.

Une grille pétrogénétique est construite pour **un ensemble de constituants indépendants donné**.

→ il existe donc une multitude de grilles pétrogénétiques !



Cas simple d'un seul constituant indépendant: Al_2SiO_5

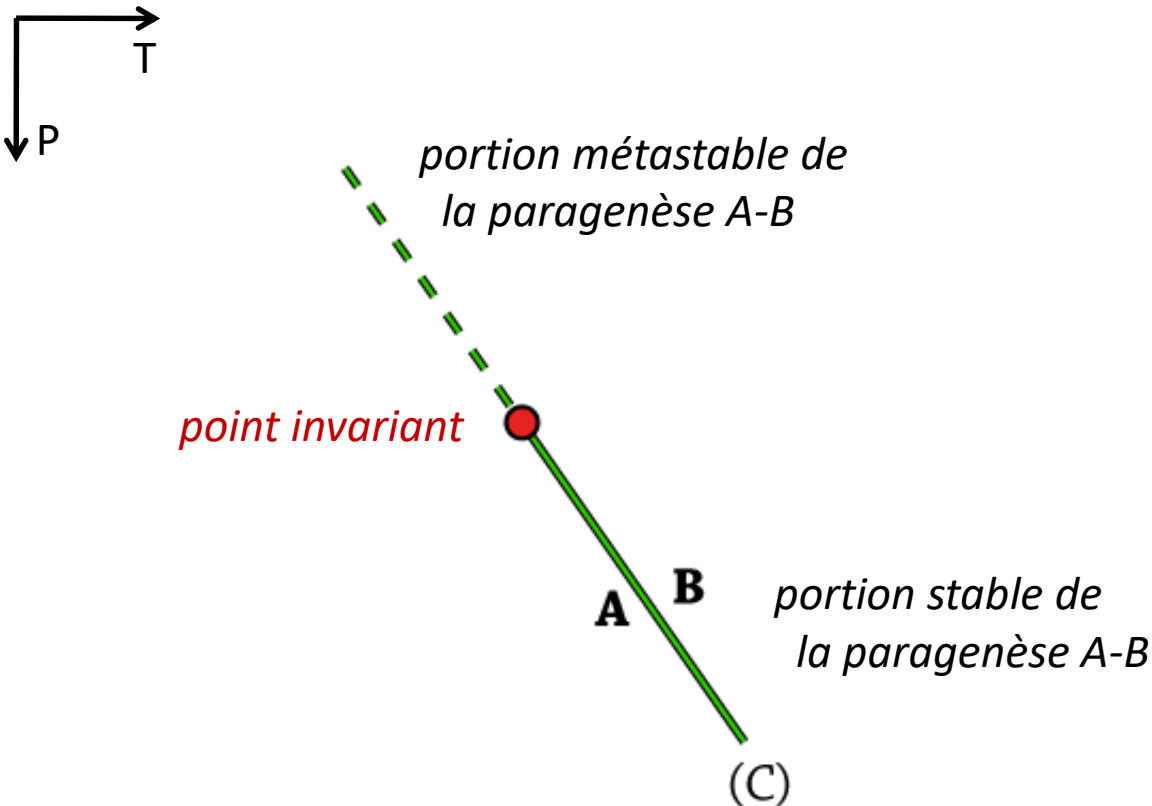
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: *1* *constituant chimique*

Grille pétrogénétique : diagramme *P-T* dans lequel on va placer les **lignes univariantes** de réactions métamorphiques qui délimitent des **surfaces divariantes**.

Principe fondamental:

La **position** des **lignes univariantes** les unes par rapport aux autres doit être géométriquement cohérente !



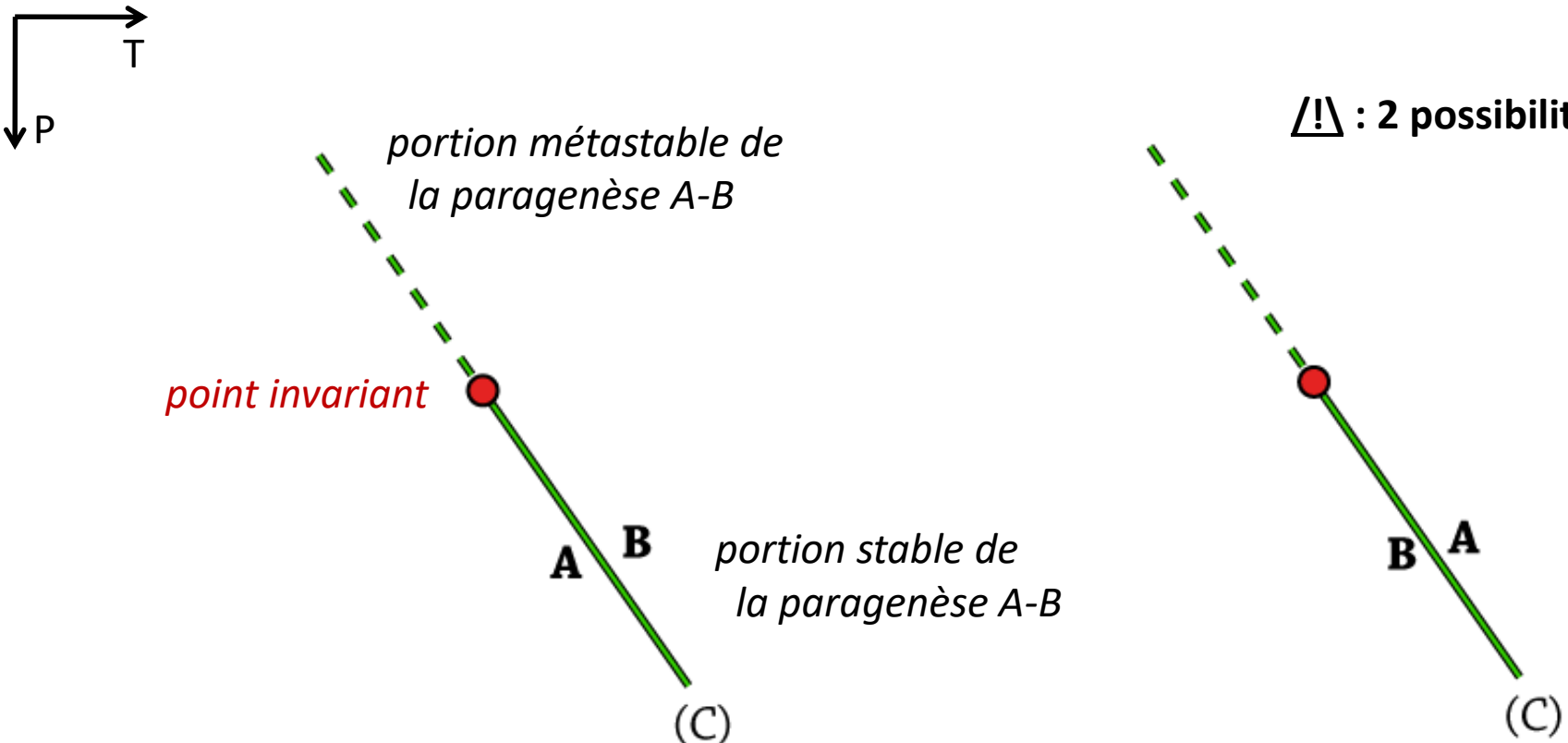
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: *1* *constituant chimique*

Grille pétrogénétique : diagramme *P-T* dans lequel on va placer les **lignes univariantes** de réactions métamorphiques qui délimitent des **surfaces divariantes**.

Principe fondamental:

La **position** des **lignes univariantes** les unes par rapport aux autres doit être géométriquement cohérente !



2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

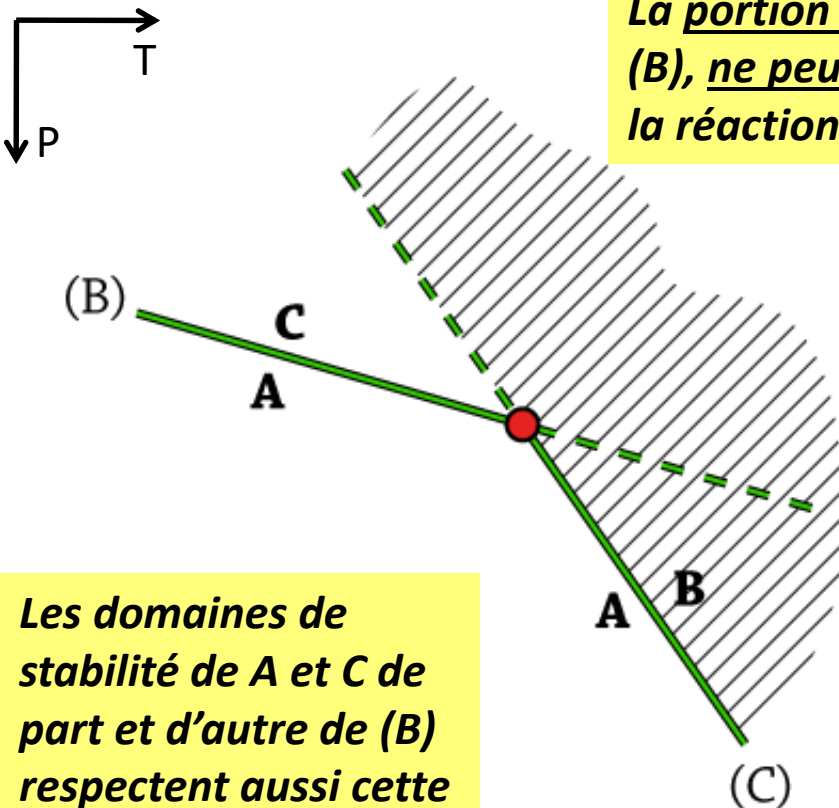
2. Grilles pétrogénétiques: *1* *constituant chimique*

Grille pétrogénétique : diagramme *P-T* dans lequel on va placer les **lignes univariantes** de réactions métamorphiques qui délimitent des **surfaces divariantes**.

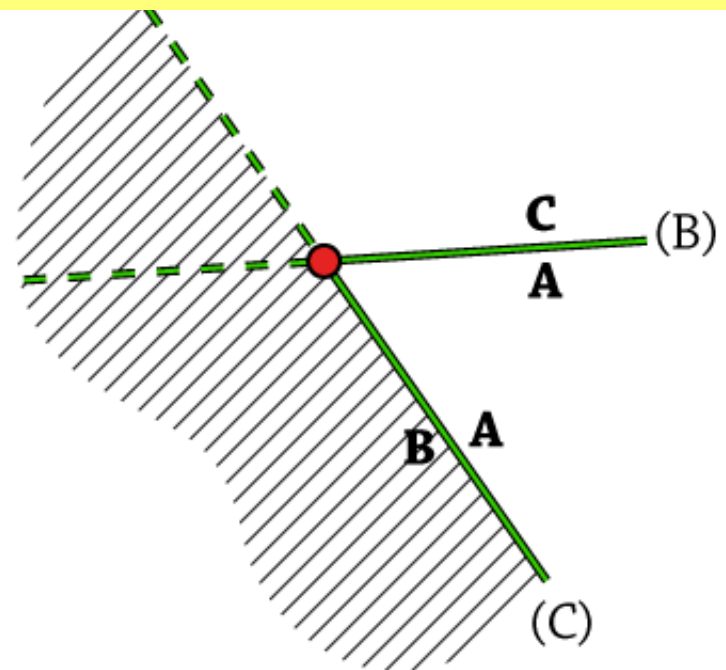
Principe fondamental:

La **position** des **lignes univariantes** les unes par rapport aux autres doit être géométriquement cohérente !

La portion stable de la ligne réactionnelle sans la phase B, c.a.d. (B), ne peut pas se situer dans le domaine où B est stable selon la réaction (C).



Les domaines de stabilité de A et C de part et d'autre de (B) respectent aussi cette règle.



2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

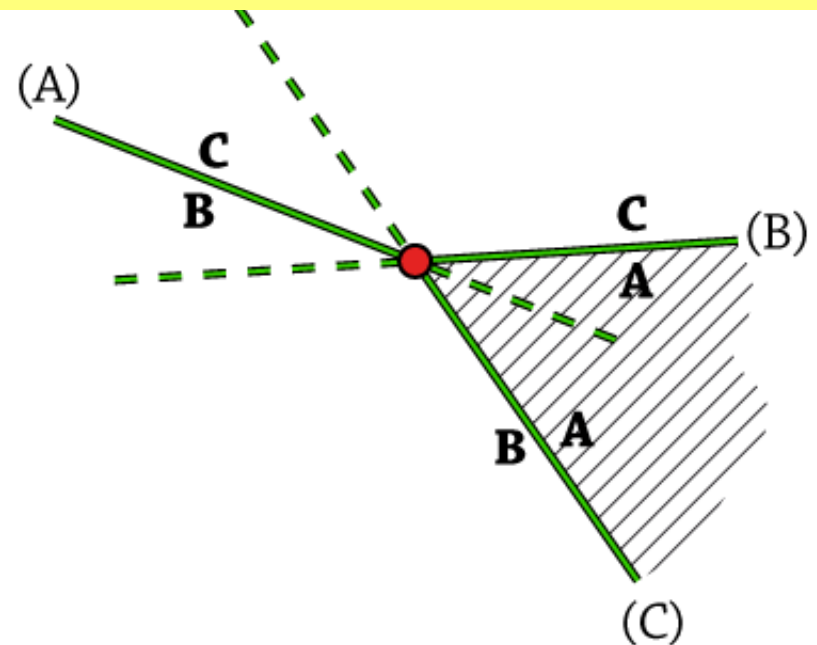
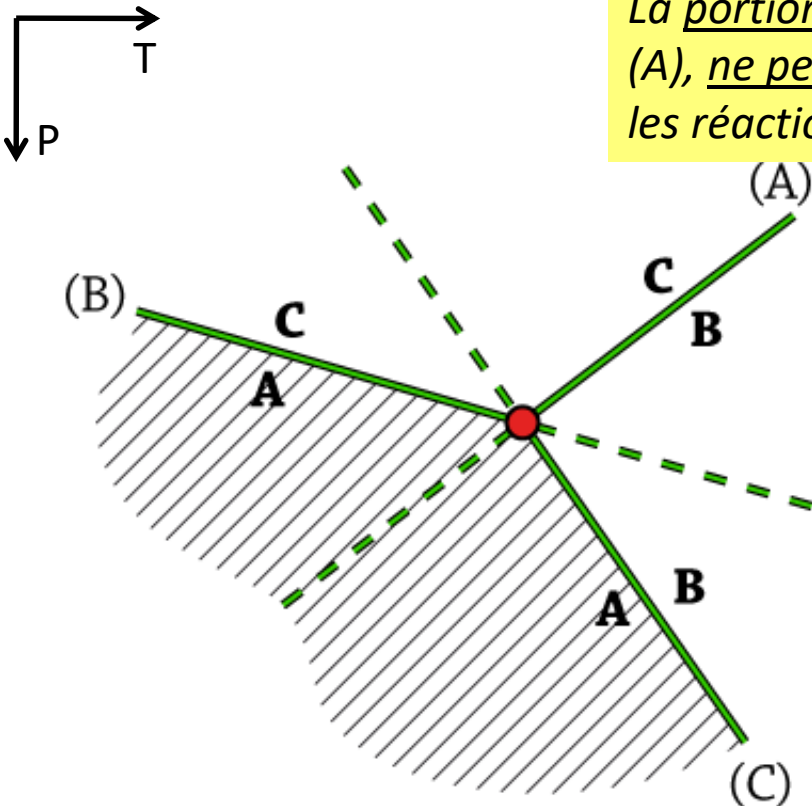
2. Grilles pétrogénétiques: *1* *constituant chimique*

Grille pétrogénétique : diagramme *P-T* dans lequel on va placer les **lignes univariantes** de réactions métamorphiques qui délimitent des **surfaces divariantes**.

Principe fondamental:

La **position** des **lignes univariantes** les unes par rapport aux autres doit être géométriquement cohérente !

La portion stable de la ligne réactionnelle sans la phase A, c.a.d. (A), ne peut pas se situer dans le domaine où A est stable selon les réactions (C) et (B).



2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: 2 *constituants chimiques*

2 constituants chimiques (k) indépendants

$$v = k - \varphi + 2$$

➔ max. **4 phases** au **point invariant (v=0)** d'après la règle des phases

Considérons 4 phases:

- Ms $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
- Fk KAlSi_3O_8
- Sil Al_2SiO_5
- L produit de fusion

4 constituants indépendants:

- SiO_2
- H_2O
- Al_2O_3
- K_2O

$$\varphi = k + 2 - v$$

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: 2 constituants chimiques

2 constituants chimiques (k) indépendants

➔ max. **4 phases** au **point invariant (v=0)** d'après la règle des phases

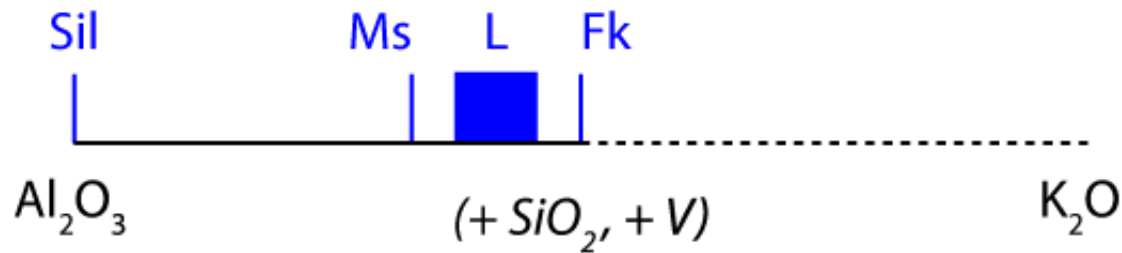
Considérons 4 phases:

- Ms $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
- Fk KAlSi_3O_8
- Sil Al_2SiO_5
- L produit de fusion

4 constituants indépendants:

- SiO_2
 - H_2O
 - Al_2O_3
 - K_2O
- en excès*

➔ **Simplification à 2 constituants**



2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: 2 constituants chimiques

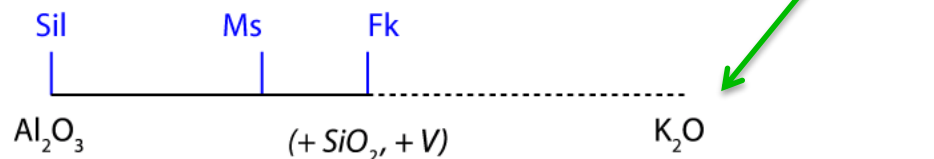
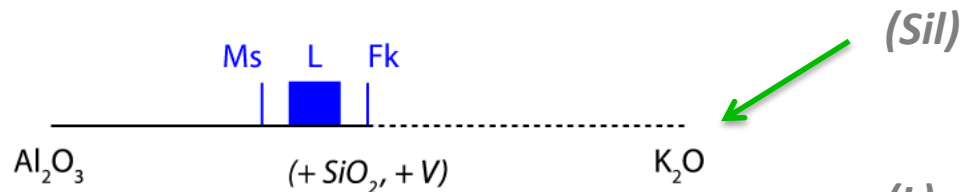
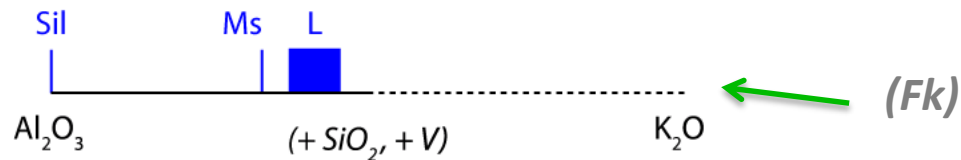
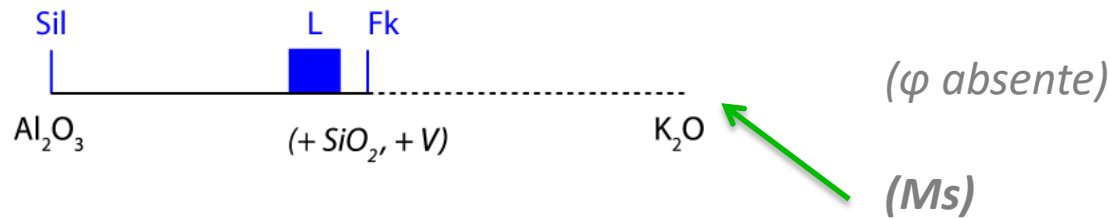
2 constituants chimiques (k) indépendants

→ 3 phases sur **lignes univariantes** ($v=1$) d'après la règle des phases.

→ chaque réaction est identifiée par sa **phase absente**

$$v = k - \phi + 2$$

$$\phi = k + 2 - v$$



2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

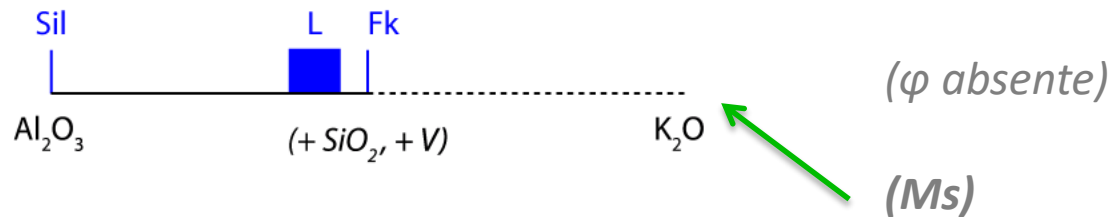
2. Grilles pétrogénétiques: 2 constituants chimiques

2 constituants chimiques indépendants

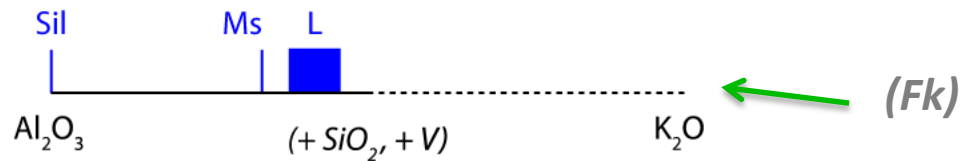
→ 3 phases sur **lignes univariantes** d'après la règle des phases.

→ chaque réaction est identifiée par sa **phase absente**

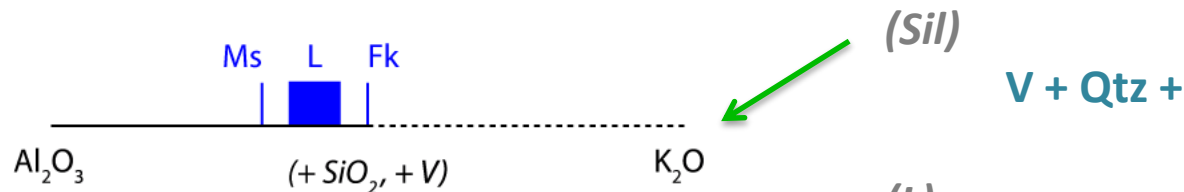
$$\phi = k + 2 - v$$



$V + \text{Qtz} +$

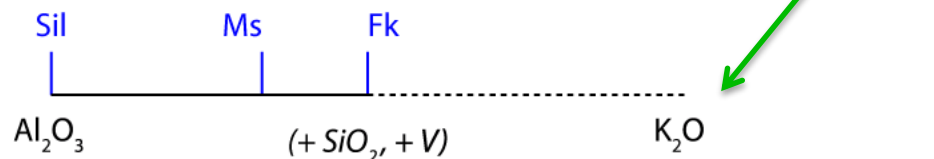


(Fk)



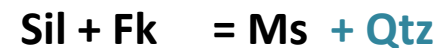
(Sil)

$V + \text{Qtz} +$



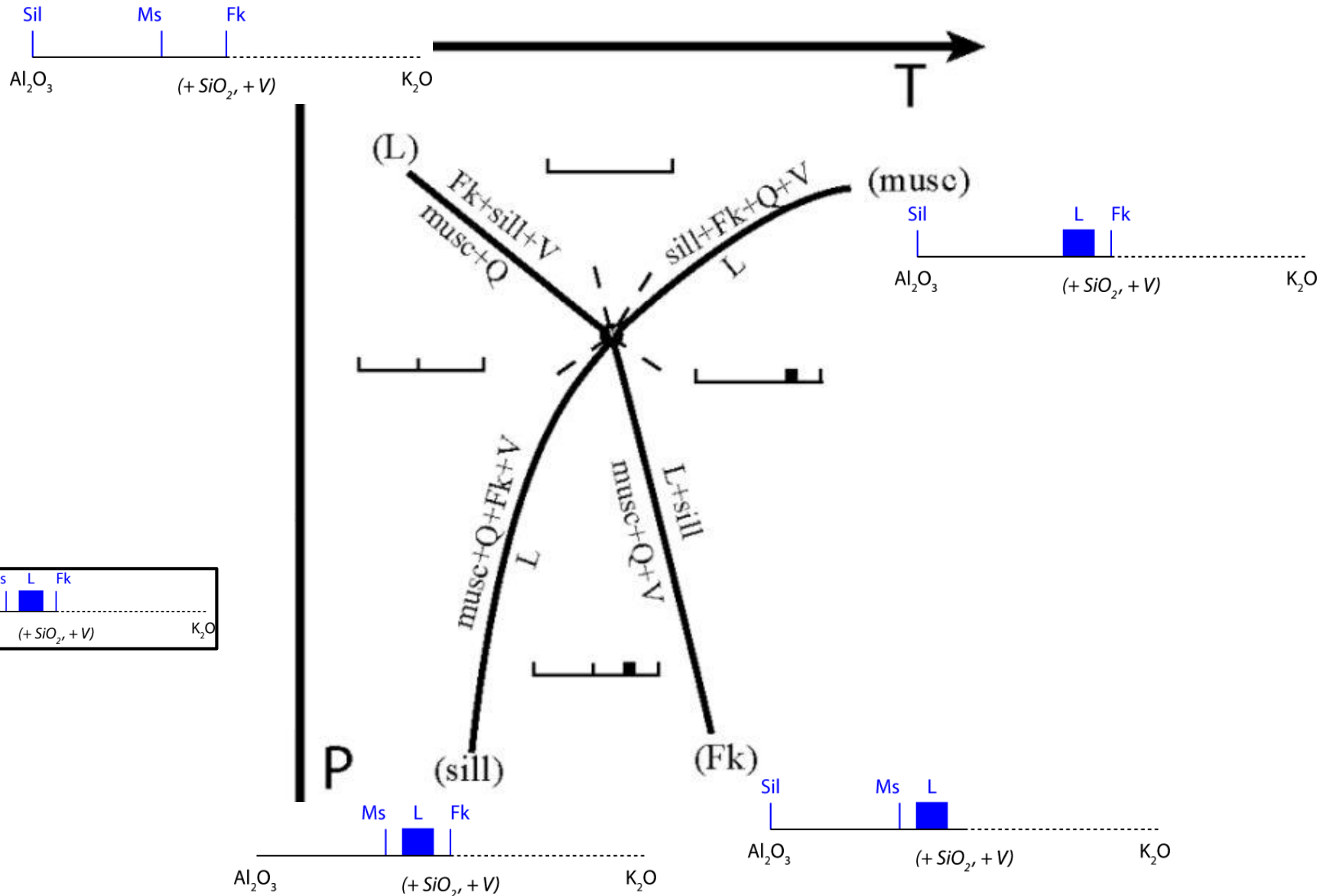
(L)

$V +$



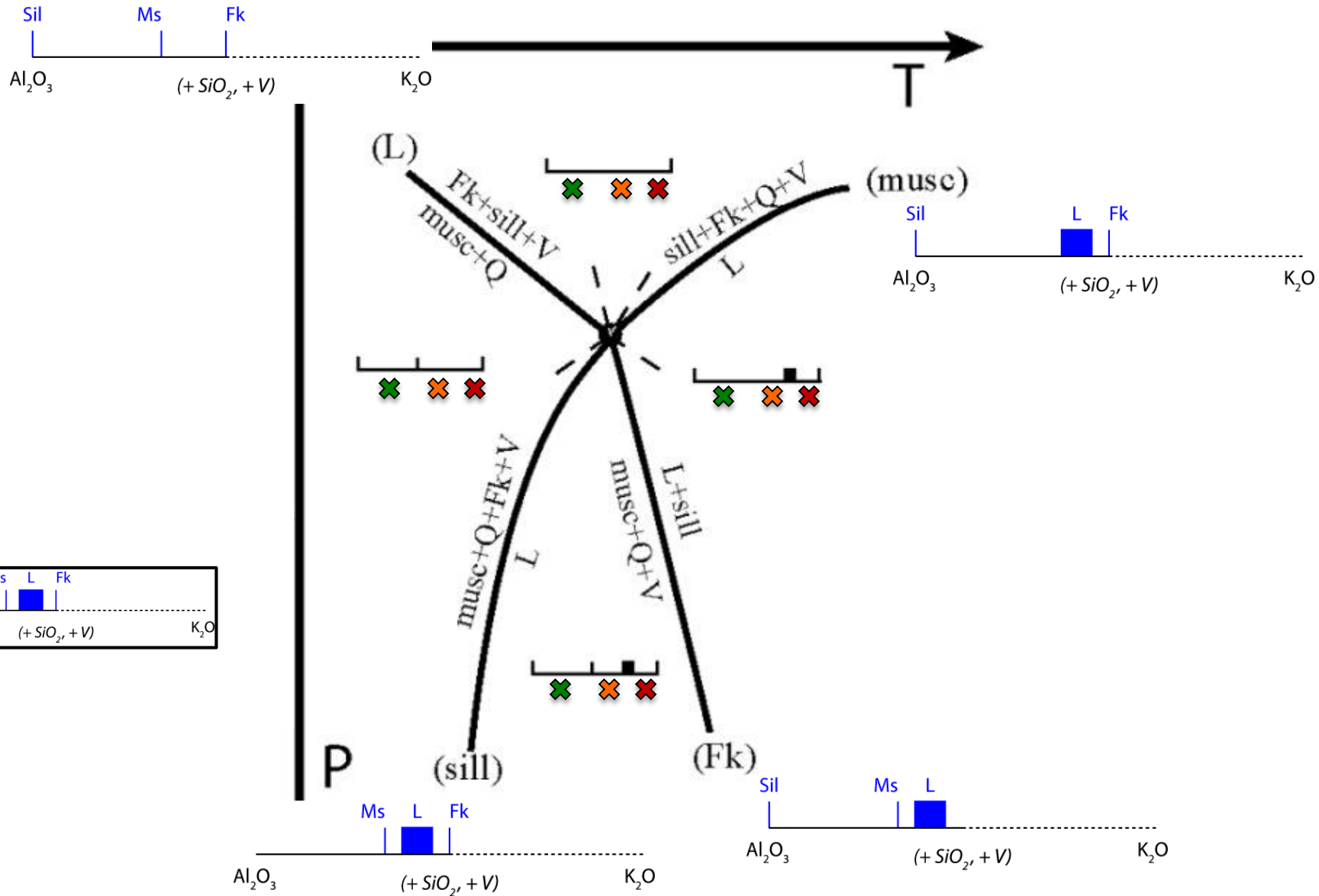
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: 2 constituants chimiques



2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: 2 constituants chimiques



2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: 3 constituants chimiques

On va construire une grille pétrogénétique pour **3 constituants** indépendants et **6 phases**.

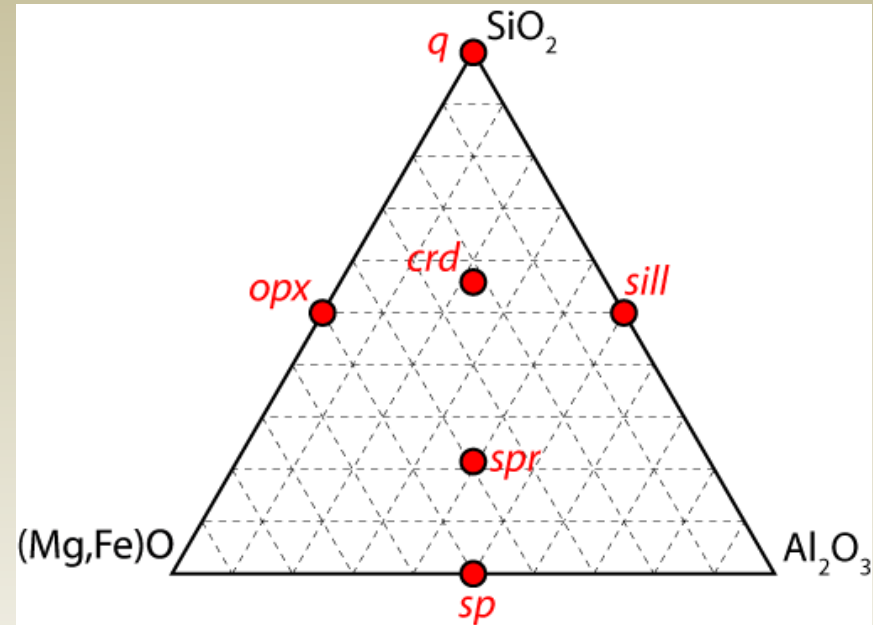
Cas d'étude: **métapélites** dans des conditions de **très haute température**.

6 minéraux sont présents:

⇒ Quartz	SiO_2
⇒ Sillimanite	Al_2SiO_5
⇒ Saphirine	$(\text{Mg, Fe})_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$
⇒ Orthopyroxène	$(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$
⇒ Cordiérite (anhydre)	$(\text{Mg, Fe})_2\text{Si}_5\text{Al}_4\text{O}_{18}$
⇒ Spinelle	$(\text{Mg, Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$

Les 3 constituants chimiques sont:

- ⇒ SiO_2
- ⇒ Al_2O_3
- ⇒ $(\text{Mg, Fe})\text{O}$



2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: 3 *constituants chimiques*

$$v = k - \varphi + 2$$

La **règle des phases** indique que

- les **assemblages invariants** ($v = 0$) contiennent $k+2 = 5$ **phases**
 $\Rightarrow$ **6 points invariants contenant 5 minéraux**
par convention, chacun portera le nom de la phase absente
- les **assemblages univariants** ($v = 1$) contiennent $k+1 = 4$ **phases**
- les **assemblages divariants** ($v = 2$) contiennent $k+0 = 3$ **phases**
 $\Rightarrow$ Dans le triangle **(Mg,Fe)O - Al₂O₃ - SiO₂**, les différents **assemblages divariants** sont obtenus **en traçant** toutes les **combinaisons possibles de triangles partiels** ayant pour **sommets trois minéraux**.

$$\varphi = k + 2 - v$$

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: 3 constituants chimiques

$$v = k - \phi + 2$$

La **règle des phases** indique que

- les **assemblages invariants** ($v = 0$) contiennent $k+2 = 5$ phases
 $\Rightarrow$ **6 points invariants contenant 5 minéraux**
par convention, chacun portera le nom de la phase absente
- les **assemblages univariants** ($v = 1$) contiennent $k+1 = 4$ phases
- les **assemblages divariants** ($v = 2$) contiennent $k+0 = 3$ phases
 $\Rightarrow$ Dans le triangle (Mg,Fe)O - Al₂O₃ - SiO₂, les différents **assemblages divariants** sont obtenus **en traçant** toutes les **combinaisons possibles de triangles partiels** ayant pour **sommets trois minéraux**.

$$\phi = k + 2 - v$$

$$C = \frac{k!}{\phi! (k - \phi)}$$

✓ Pour $k = 3$ et $V = 0 \Rightarrow 5$ phases à l'équilibre $\phi = 5$ au point invariant

$$C_{V=0} = 720 / (120 * (6-5)) = \text{6 points invariants [opx], [q], [sil], [sp], [crd] et [spr]}$$

$V=0$

✓ Pour $k = 3$ et $V = 1 \Rightarrow 4$ phases à l'équilibre $\phi = 4$ sur les droites univariantes

$$C_{V=1} = 720 / (24 * (6-4)) = \text{15 équilibres univariants maximum}$$

$V=1$

Certains équilibres univariants doivent être communs à plusieurs points.

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: 3 *constituants chimiques*

$$v = k - \phi + 2$$

La **règle des phases** indique que

- les **assemblages invariants** ($v = 0$) contiennent $k+2 = 5$ **phases**
 $\Rightarrow$ **6 points invariants contenant 5 minéraux**
par convention, chacun portera le nom de la phase absente
- les **assemblages univariants** ($v = 1$) contiennent $k+1 = 4$ **phases**
- les **assemblages divariants** ($v = 2$) contiennent $k+0 = 3$ **phases**
 $\Rightarrow$ Dans le triangle **(Mg,Fe)O - Al₂O₃ - SiO₂**, les différents **assemblages divariants** sont obtenus **en traçant** toutes les **combinaisons possibles de triangles partiels** ayant pour **sommets trois minéraux**.

$$\phi = k + 2 - v$$

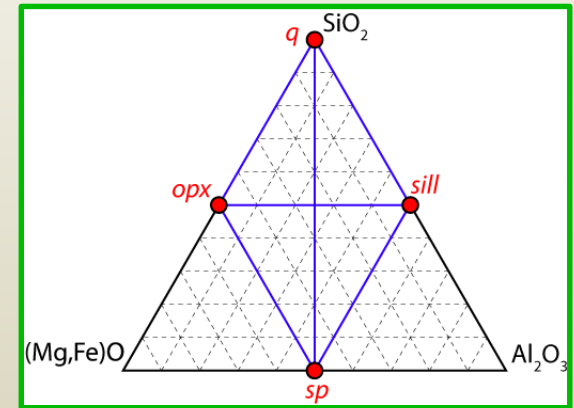
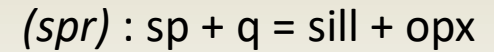
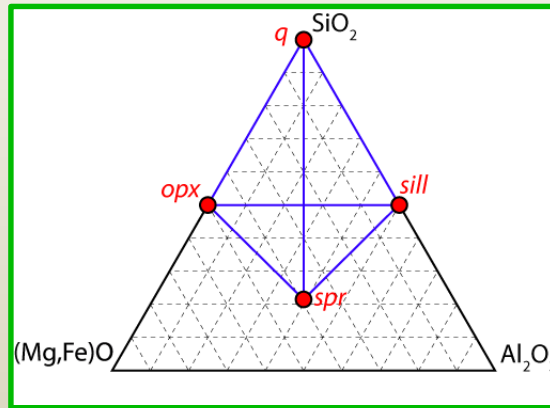
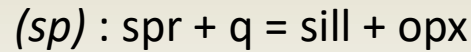
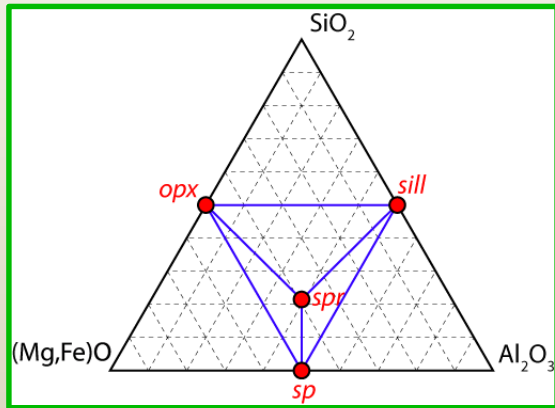
Considérons le point invariant de la paragenèse **sans crd** (5 phases présentes donc).

$\rightarrow$ Construction de la grille pétrogénétique autour du point invariant (crd).

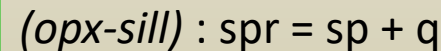
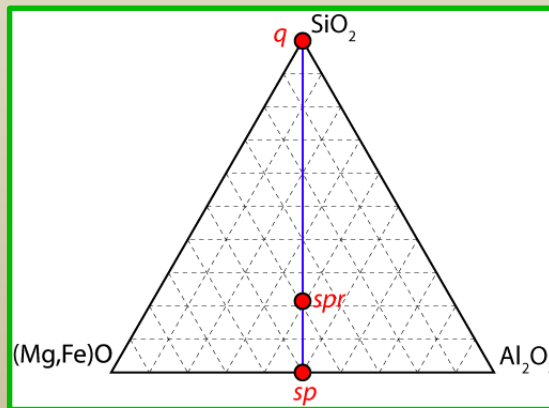
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: 3 constituants chimiques

Quelles sont les réactions métamorphiques de ce système ?



- ⇒ **Quartz**
 SiO_2
- ⇒ **Saphirine**
 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$
- ⇒ **Spinelle**
 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$



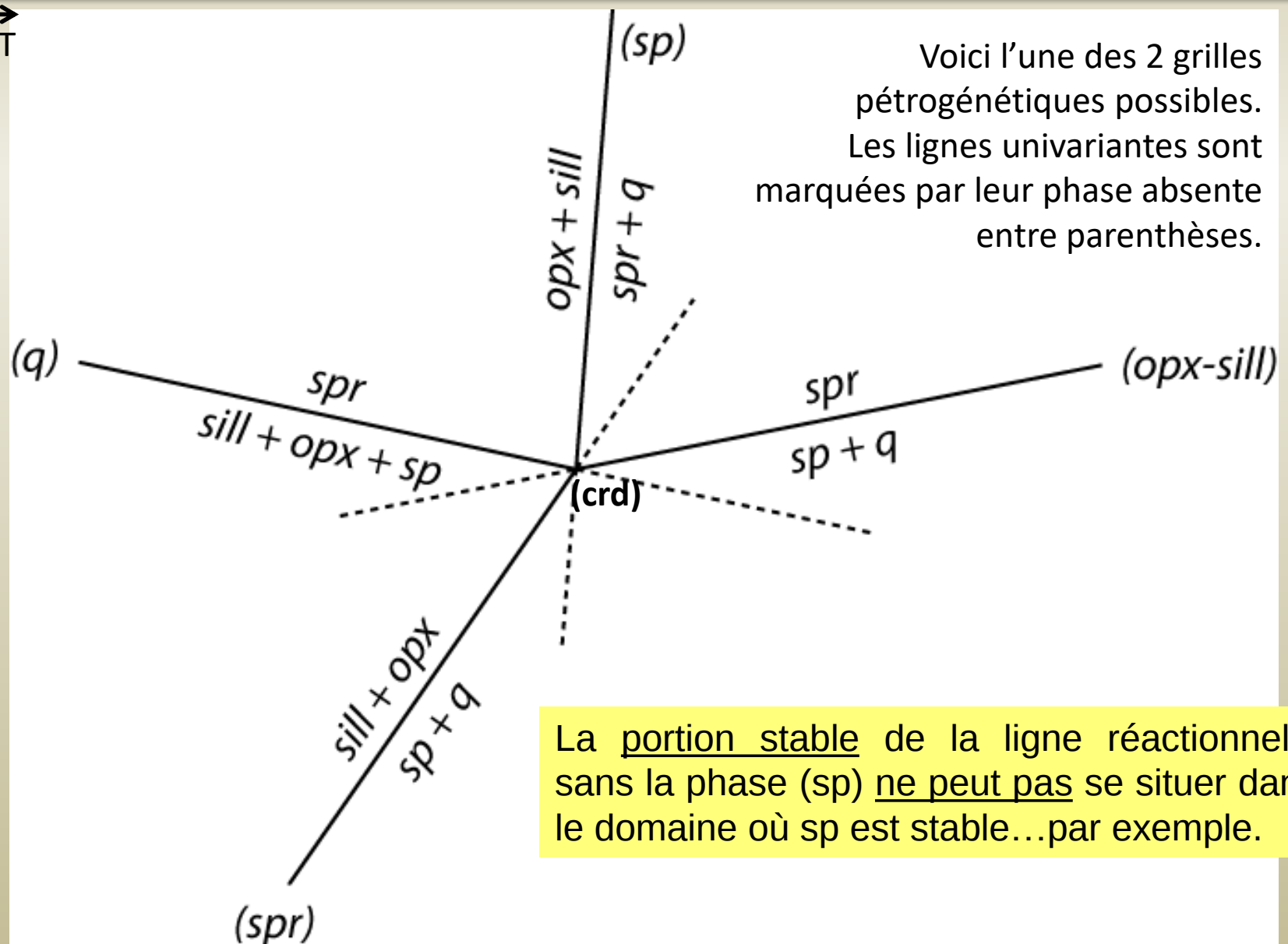
⚠: cette réaction n'implique
ni opx ni sill !

2 constituants indépendants suffisent à
décrire la réaction métamorphique
⇒ 3 phases à l'équilibre s/ ligne univariante

→ 4 réactions métamorphiques possibles = 4 lignes univariantes

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

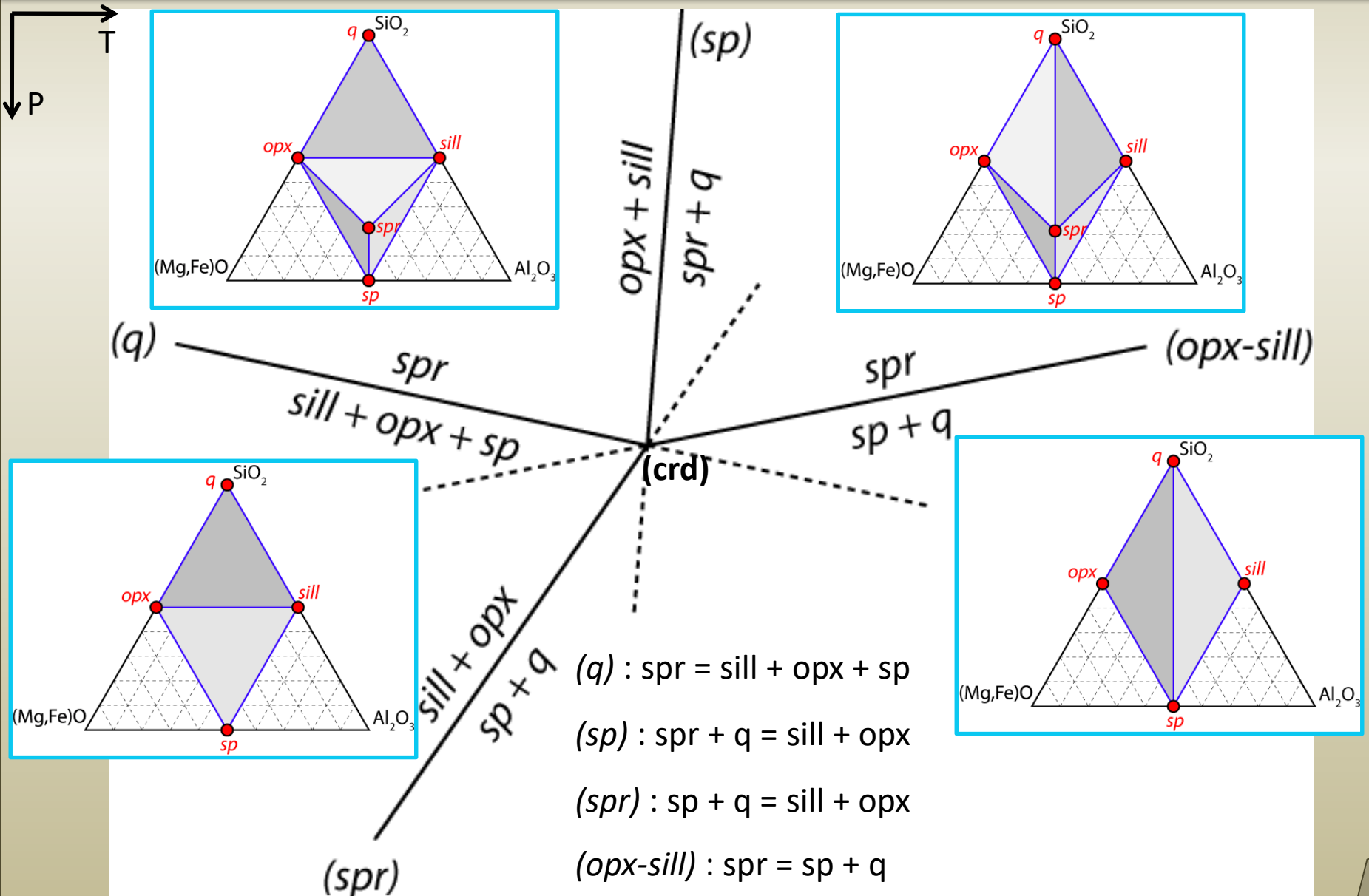
2. Grilles pétrogénétiques: 3 constituants chimiques



Voici l'une des 2 grilles
pétrogénétiques possibles.
Les lignes univariantes sont
marquées par leur phase absente
entre parenthèses.

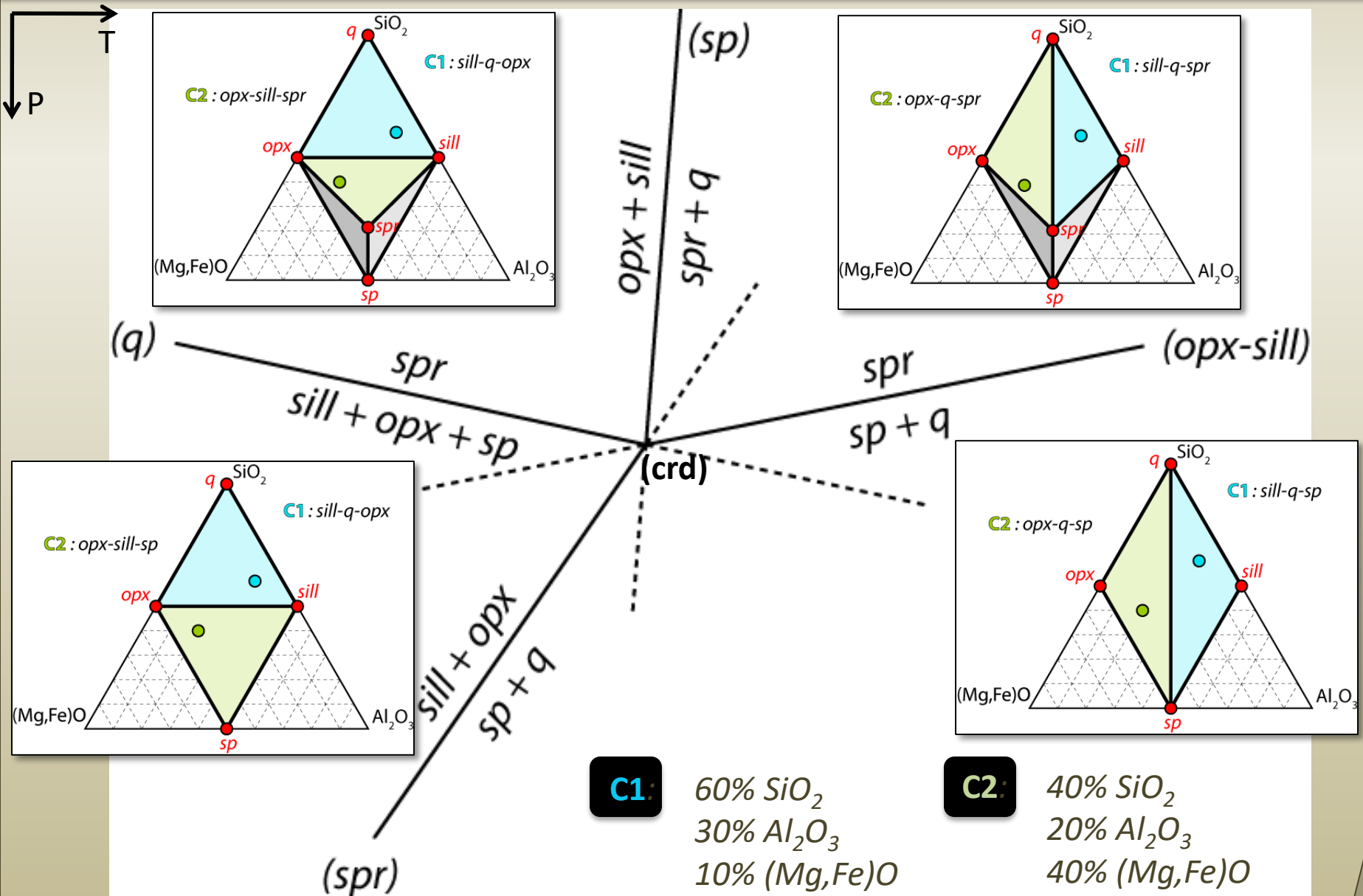
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: 3 constituants chimiques



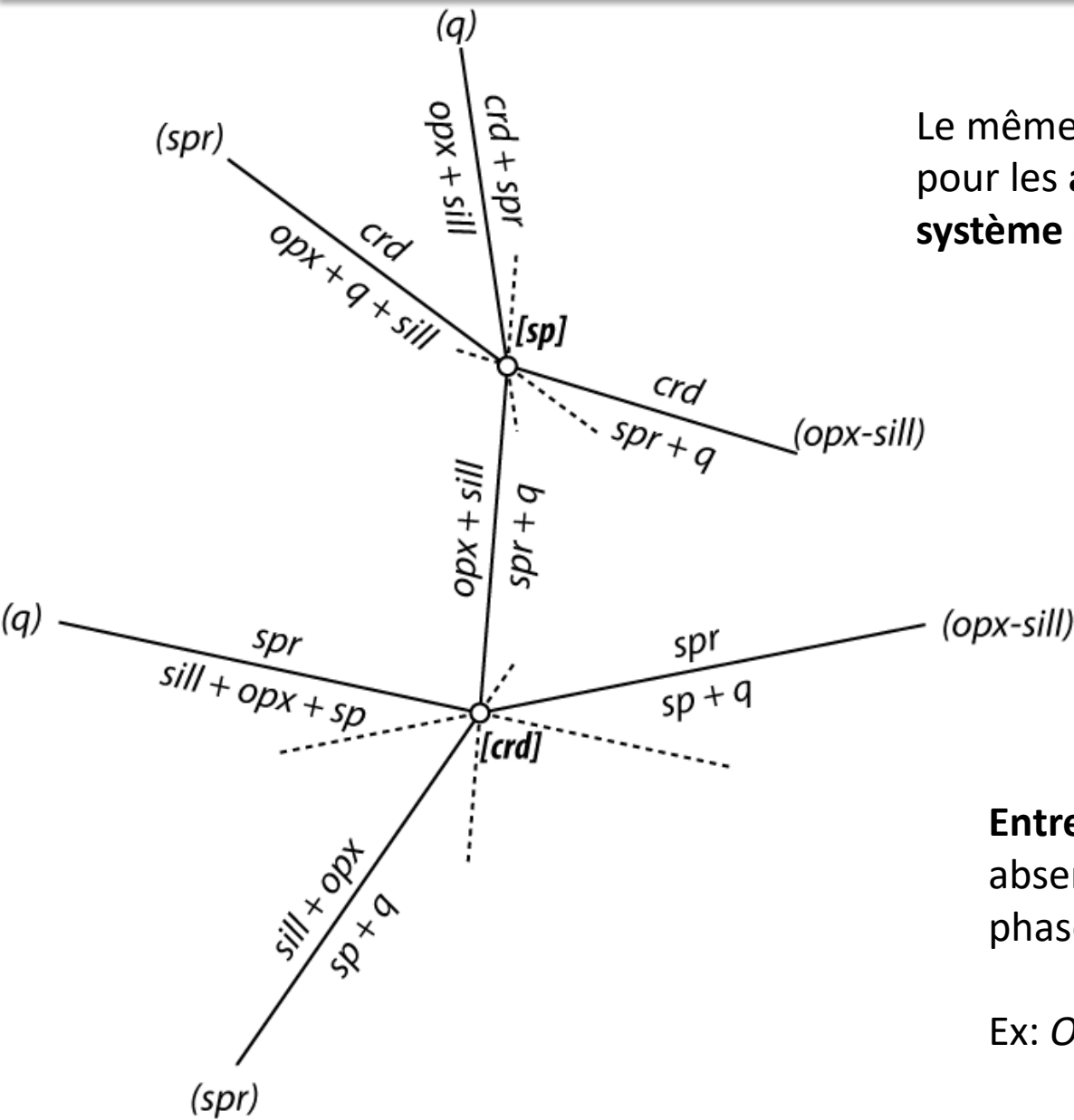
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: 3 constituants chimiques



2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: 3 constituants chimiques



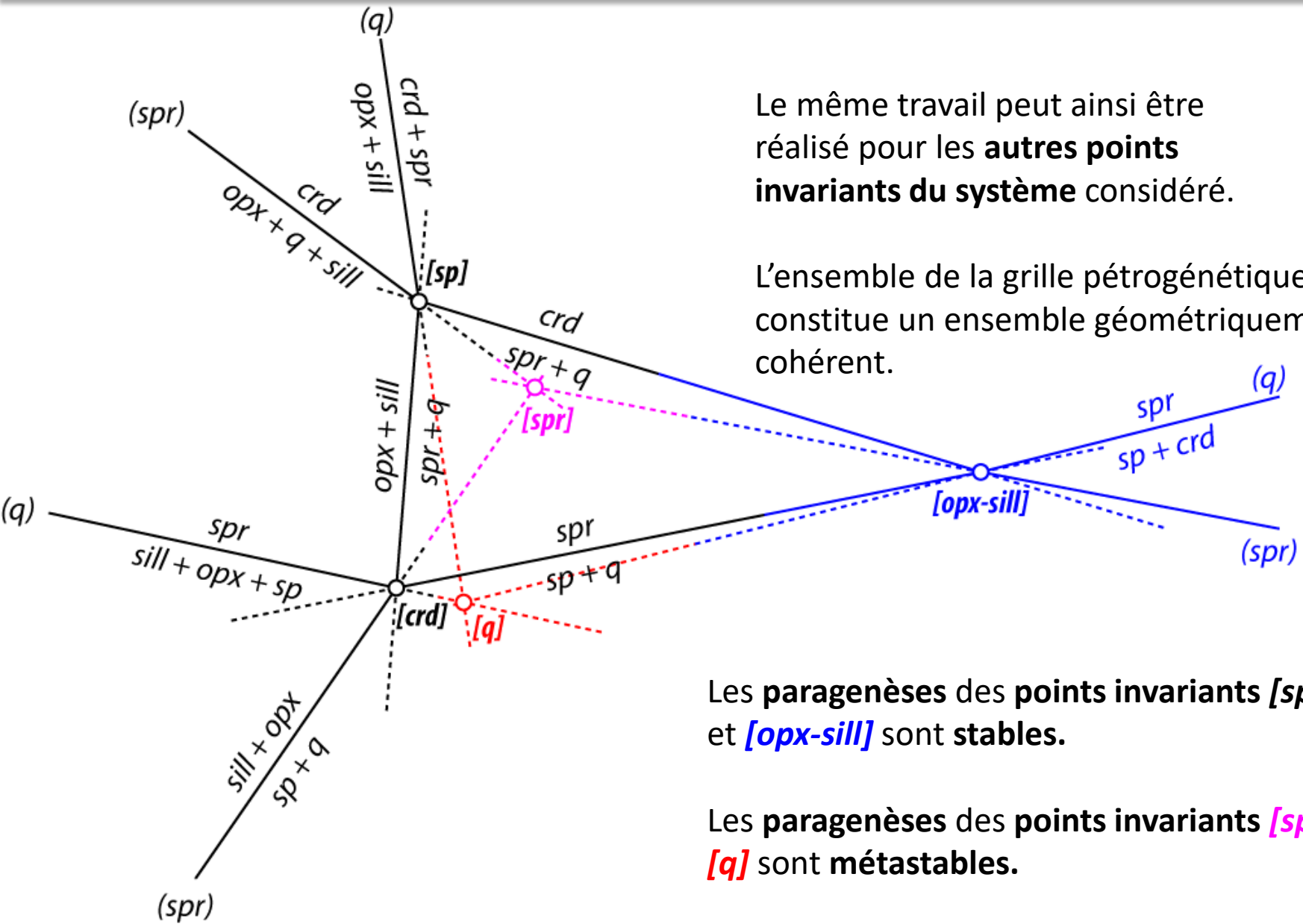
Le même travail peut ainsi être réalisé pour les **autres points invariants du système** considéré.

Entre 2 points invariants (1 phase absente chacun): **1 ligne univariante** (2 phases absentes)

Ex: $Opx-Sill = Spr-Qtz$ (Sp, Crd)

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: 3 constituants chimiques



Le même travail peut ainsi être réalisé pour les **autres points invariants du système** considéré.

L'ensemble de la grille pétrogénétique constitue un ensemble géométriquement cohérent.

Les paragenèses des points invariants **[sp]**, **[crd]** et **[opx-sill]** sont **stables**.

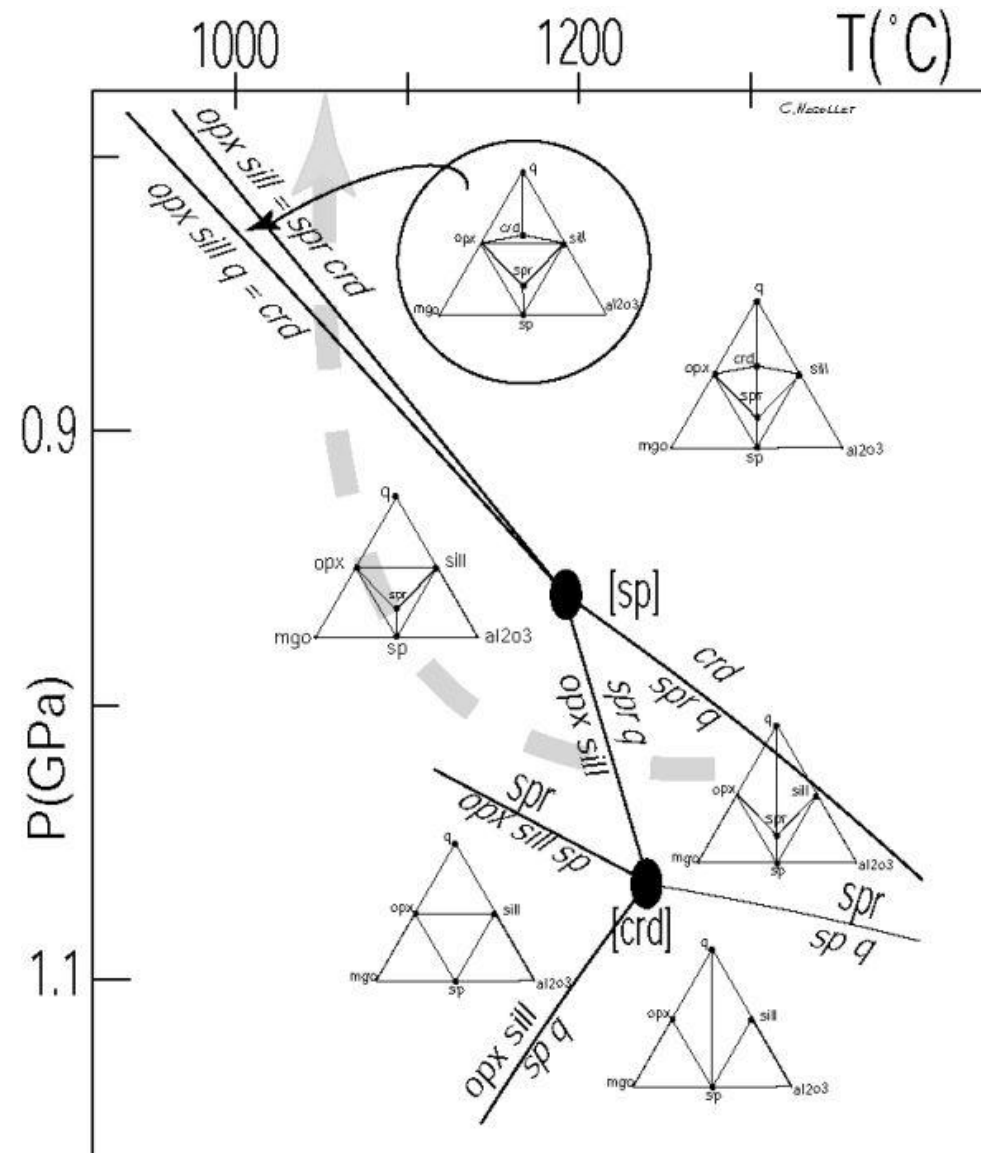
Les paragenèses des points invariants **[spr]** et **[q]** sont **métastables**.

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

2. Grilles pétrogénétiques: 3 constituants chimiques

La **thermodynamique** des réactions métamorphiques ($\Delta G = f(P, T, X, \Delta S, \Delta V)$) permet de placer dans l'espace ***P-T*** l'ensemble des **lignes univariantes** et **points invariants** délimitant les domaines de **stabilité** des **assemblages divariants**.

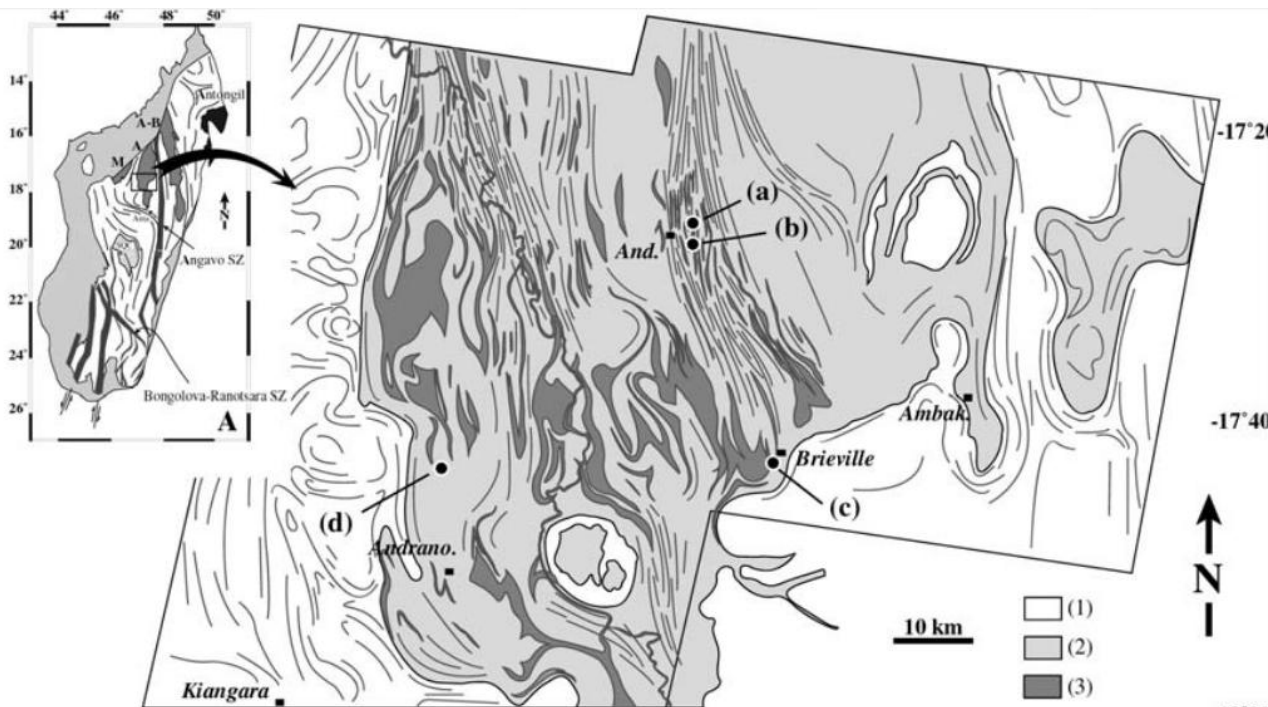
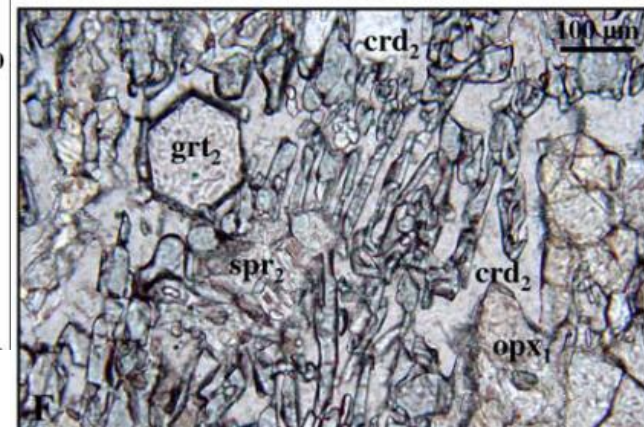
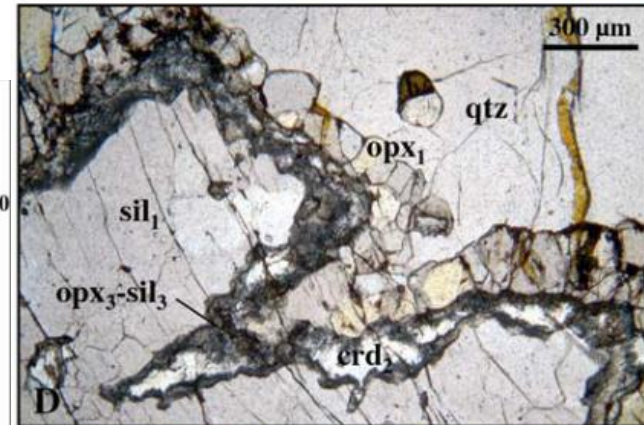
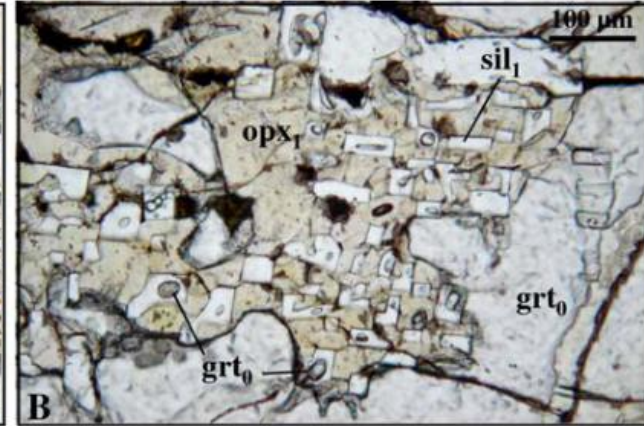
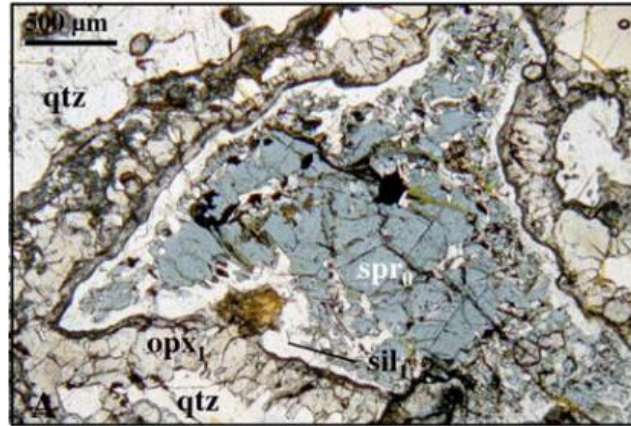
Chacun des triangles $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(Mg,Fe)O}$ regroupe toutes les paragenèses d'un **espace divariant**.

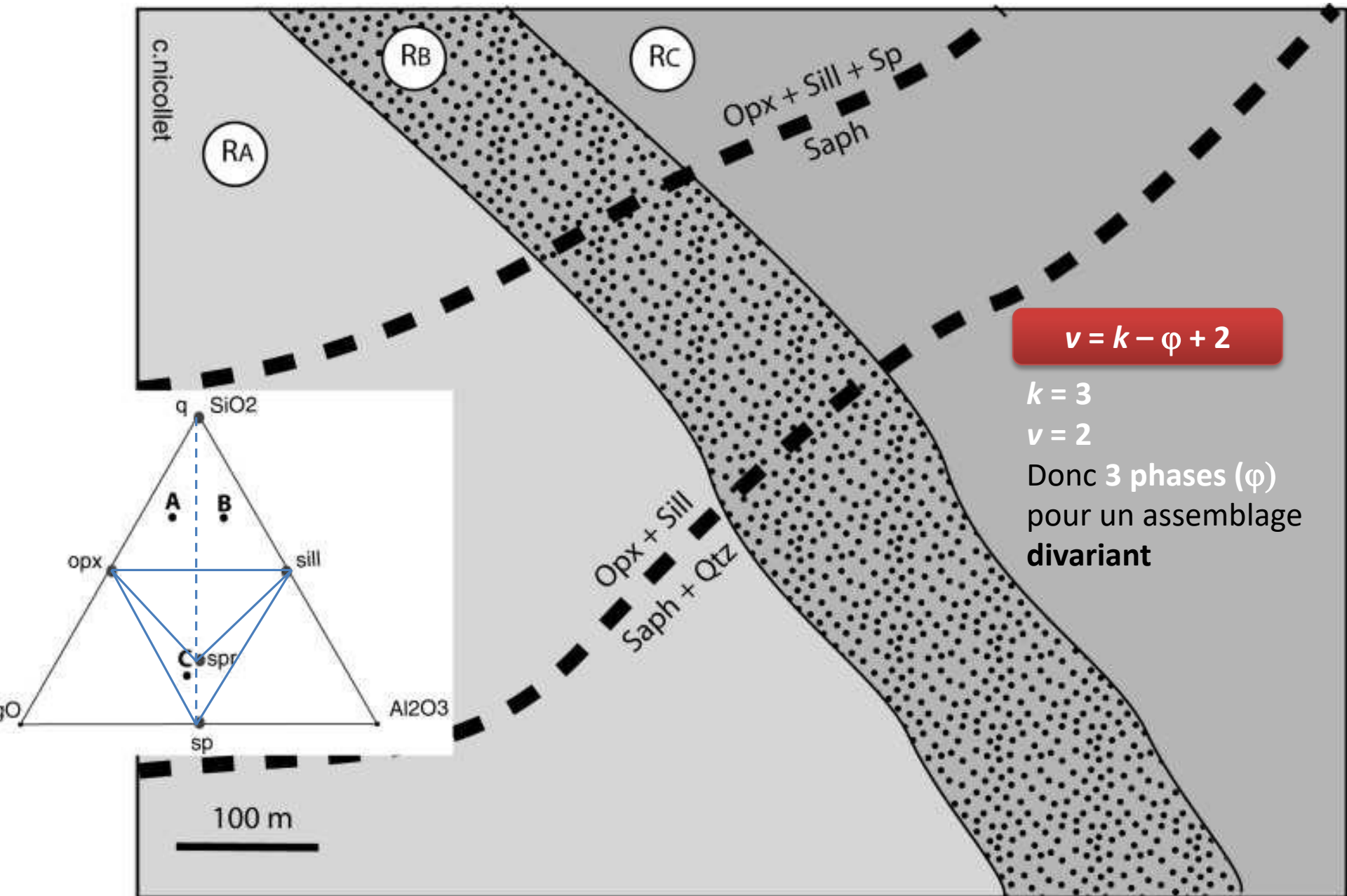


A VOUS DE JOUER !!!

GRANULITES DE UHT DE L'UNITÉ BASIQUE D'ANDRIAMENA, MADAGASCAR

(Goncalves, 2002)



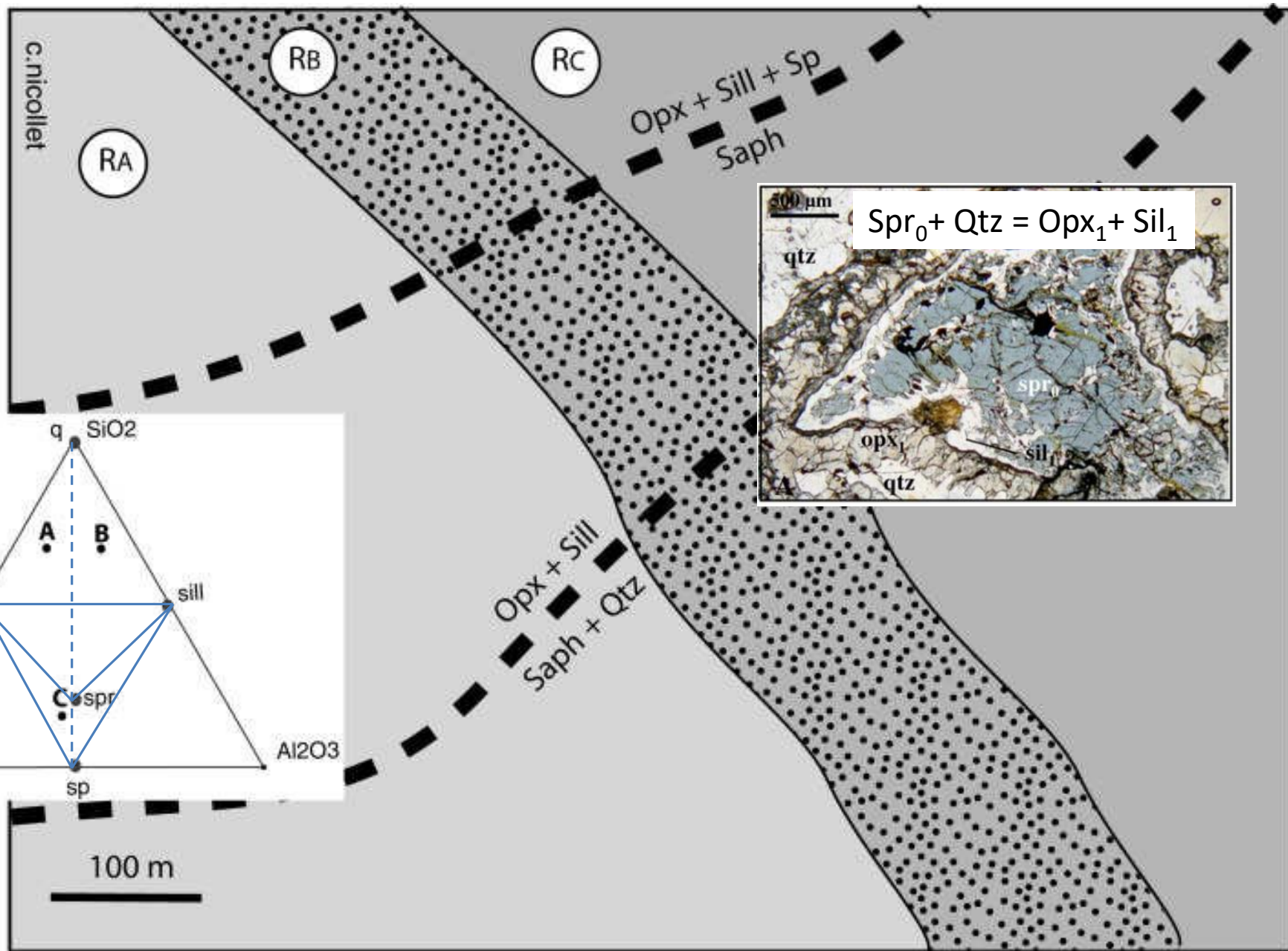


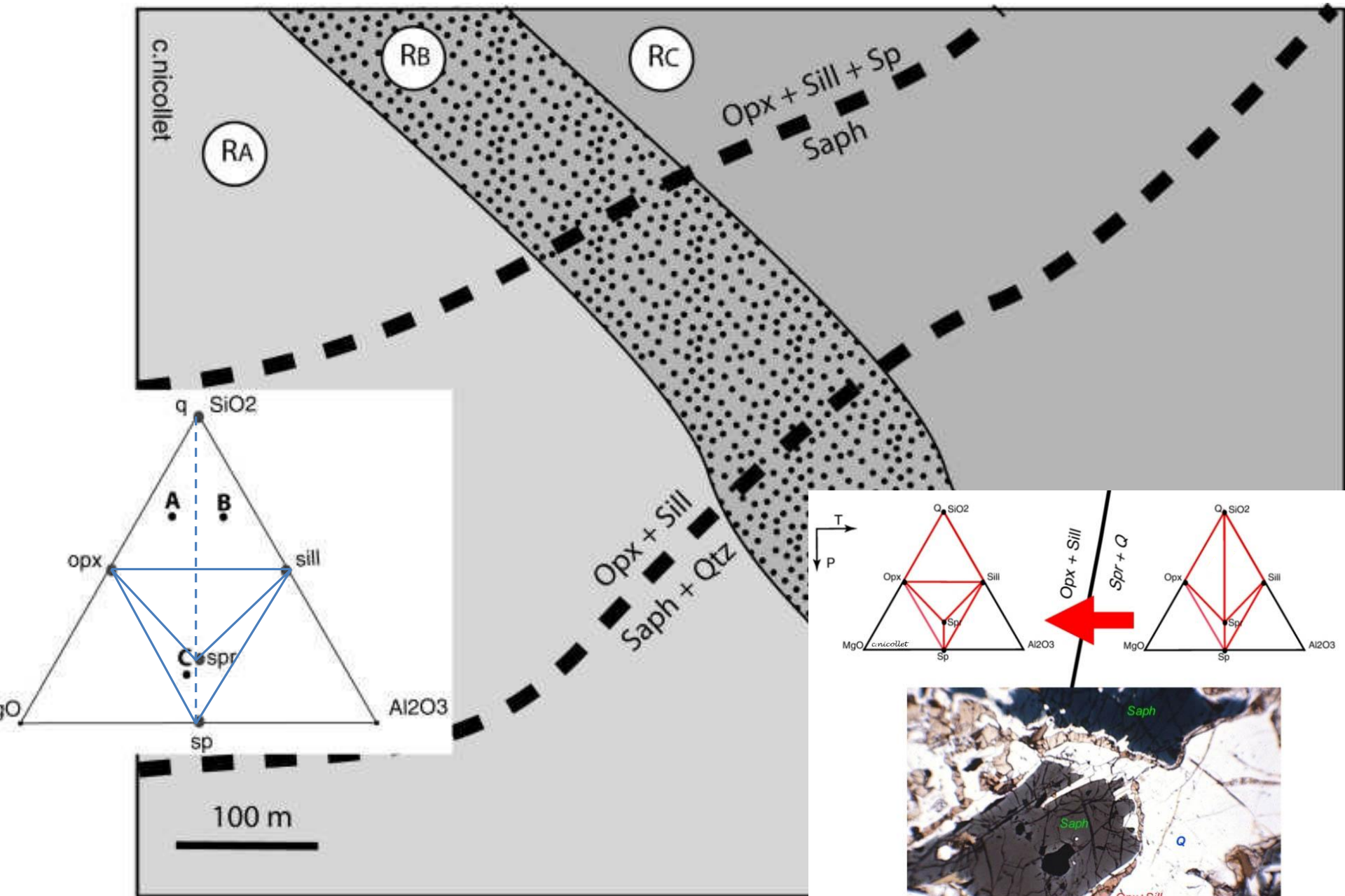
$$v = k - \phi + 2$$

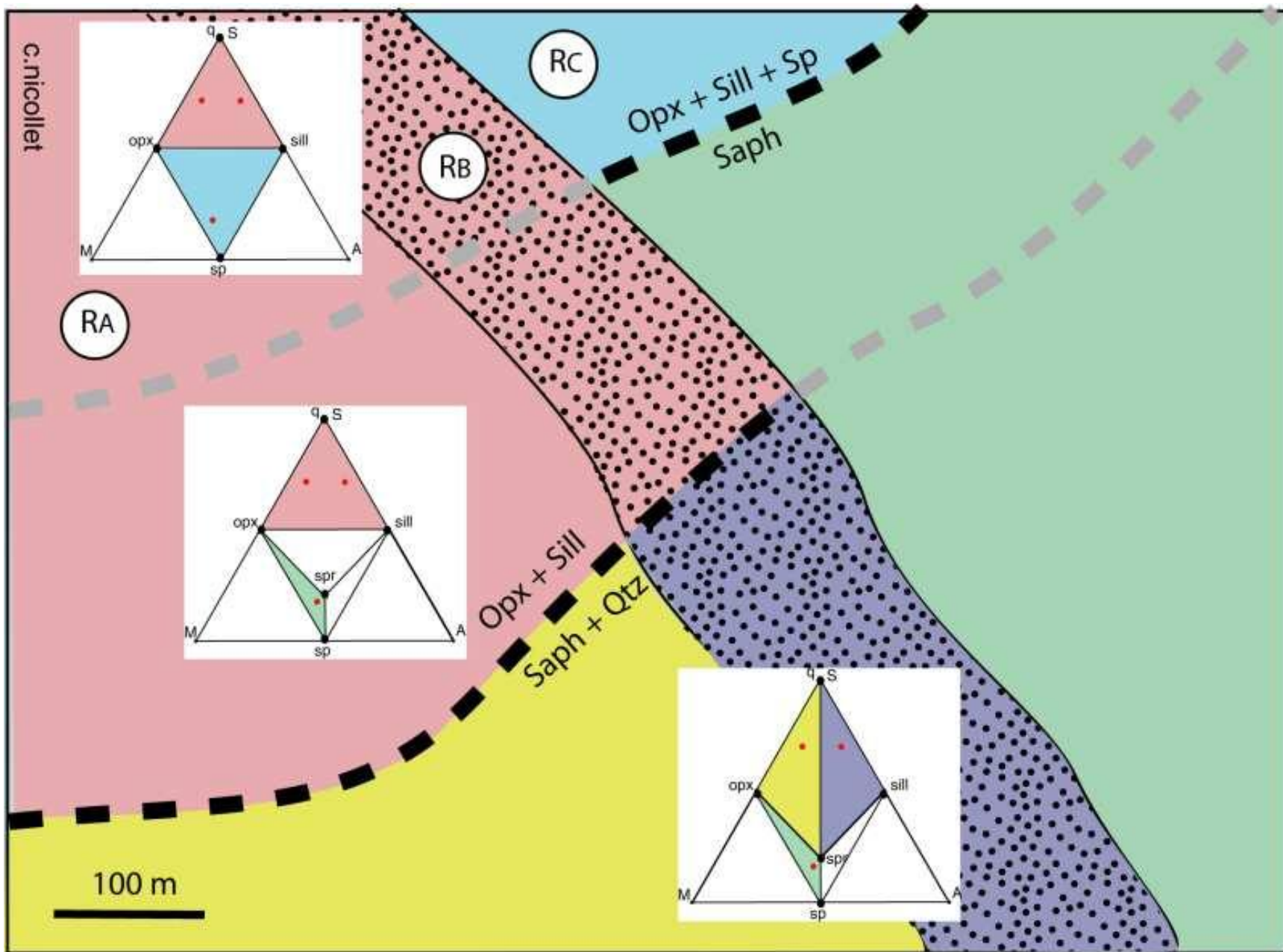
$$k = 3$$

$$v = 2$$

Donc 3 phases (ϕ)
pour un assemblage
divariant







Dans le domaine Nord-Ouest de la carte (en haut à gauche), les roches A et B ont la même paragenèse : $\text{Opx} + \text{Sill} + \text{Qtz}$. La différence de composition chimique entre les 2 roches peut passer inaperçue, car elle n'est visualisée que par une différence de proportions des 2 minéraux Sill et Opx. Lorsque l'on franchit l'isograde de la réaction $\text{Opx} + \text{Sill} + \text{Sp} = \text{Saph}$, la composition minéralogique des 2 roches reste la même : celles-ci ne "voit" pas cette réaction isograde. Par contre, la paragenèse de la roche C change en franchissant ce même isograde. Inversement, en franchissant la réaction $\text{Opx} + \text{Sill} = \text{Saph} + \text{Qtz}$, la paragenèse de la roche C ne change tandis que les 2 roches A et B ont 2 paragenèses différentes, mais pourtant obtenues dans les mêmes conditions métamorphiques !

On comprend l'intérêt de multiplier le nombre d'échantillons de compositions variées pour caractériser le plus finement possible l'évolution métamorphique d'une région. On définit souvent un isograde (d'apparition ou de disparition) par le nom d'un seul minéral : dans le cas présent, on conçoit la confusion qu'il peut y avoir si l'on ne parle que de l'isograde de la Saphirine.

Il est préférable de définir un « isograde » par la réaction minéralogique précise qui produit (ou fait disparaître) un minéral ou une association de minéraux et de parler de « limite d'apparition de tel ou tel minéral ... » lorsque la réaction isograde n'est pas reconnue. Dans le cas présent, la limite d'apparition de la saphirine est la combinaison des 2 isogrades.

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

3. Géothermobarométrie

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

3. Géothermobarométrie: *Principe thermodynamique*

Réaction métamorphique : $G_C - G_{AB} = \Delta G = 0$

Enthalpie

Entropie

Volume

Var. extensives

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S + P \cdot \Delta V + R \cdot T \cdot \ln(K) = 0$$

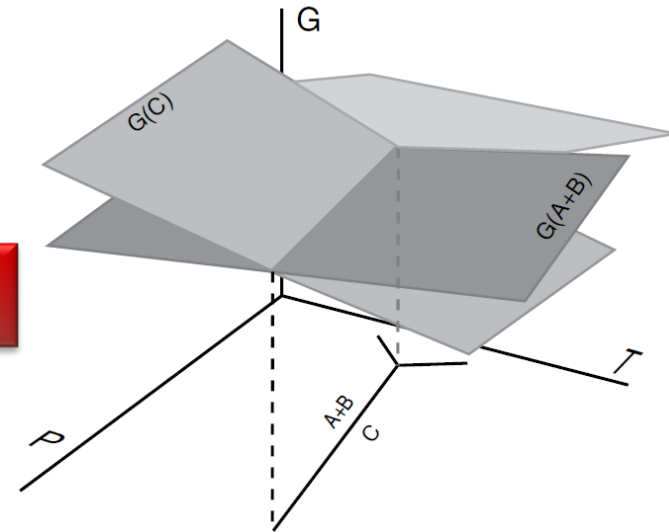
Température

Pression

Chimie

fraction molaire X_i par ex.

Variables intensives



2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

3. Géothermobarométrie: *Principe thermodynamique*

Réaction métamorphique : $G_C - G_{AB} = \Delta G = 0$

Var. extensives

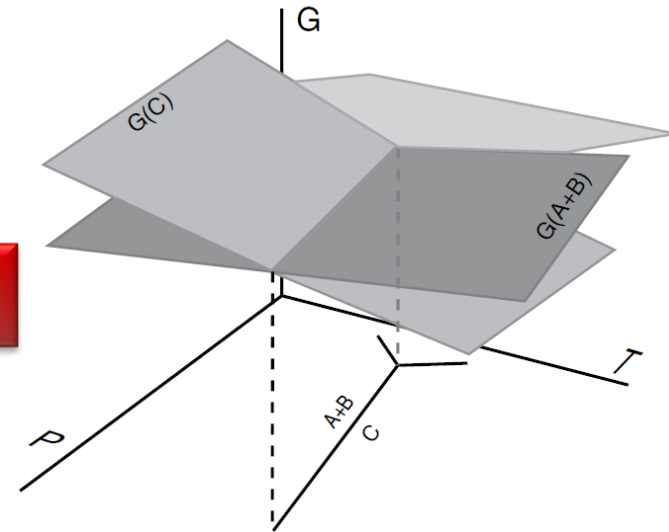
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S + P \cdot \Delta V + R \cdot T \cdot \ln(K) = 0$$

Température

Pression

Chimie
fraction molaire X_i par ex.

Variables intensives



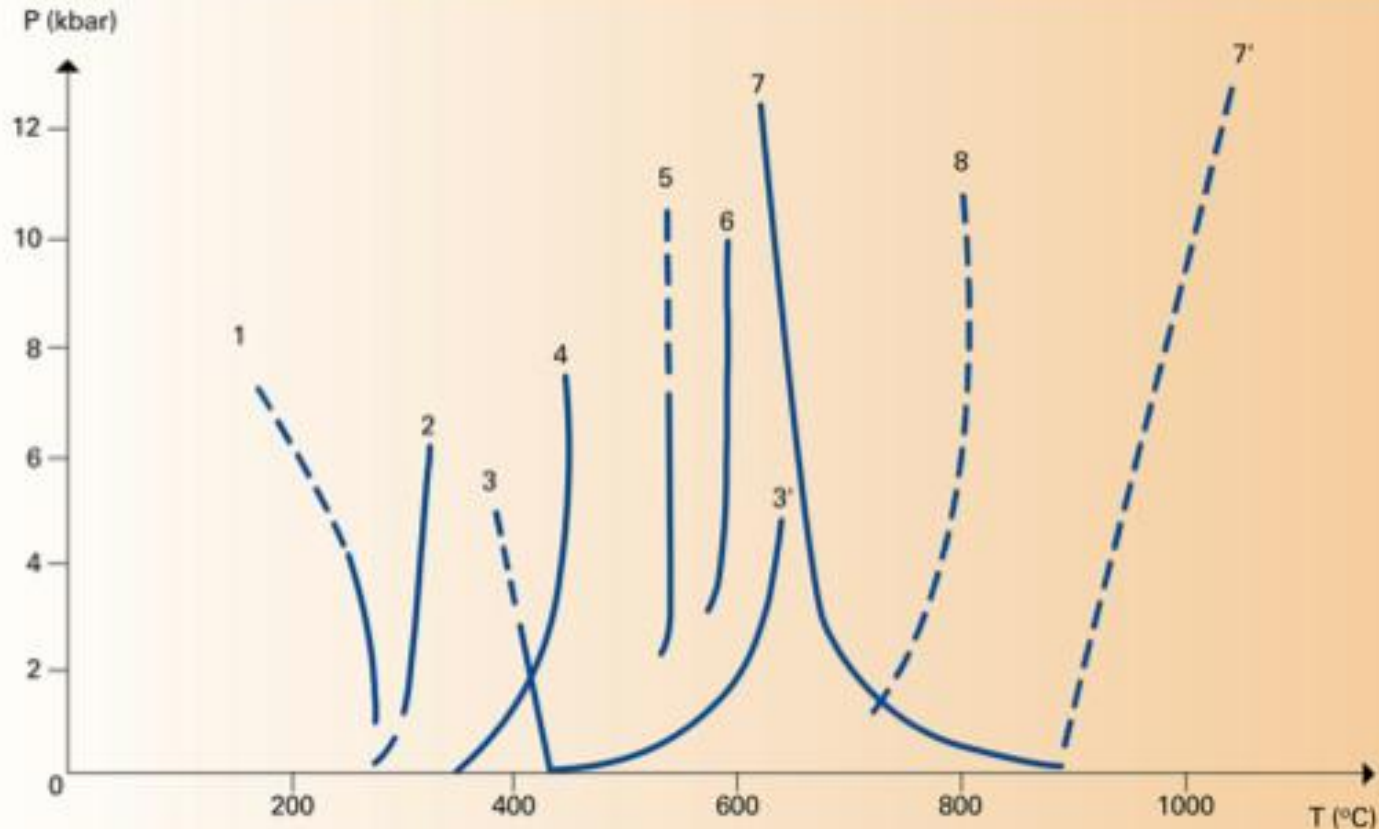
Une réaction est un **géothermomètre** quand la ligne univariante est essentiellement dépendante de la T (ΔS fort et ΔV faible)

$$T = \frac{\Delta H + P \cdot \Delta V}{\Delta S - R \cdot \ln(K)}$$

T est peu sensible à P

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

3. Géothermobarométrie: *Géothermomètre*



- 1 heulandite $\rightleftharpoons$ laumontite + 3 quartz + H₂O
- 2 kaolinite + 4 quartz $\rightleftharpoons$ 2 pyrophyllite + 2 H₂O
- 3 calcite + quartz $\rightleftharpoons$ wollastonite + CO₂ ($x_{\text{CO}_2} = 0$)
- 3' calcite + quartz $\rightleftharpoons$ wollastonite + CO₂ ($x_{\text{CO}_2} = 0,25$)
- 4 pyrophyllite $\rightleftharpoons$ andalousite + 3 quartz + H₂O

- 5 chloritoïde + silicate Al $\rightleftharpoons$ staurotide + 3 quartz + H₂O
- 6 staurotide + quartz $\rightleftharpoons$ almandin + sillimanite + H₂O
- 7 courbe de début de fusion du granite ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 0$)
- 7' courbe de début de fusion du granite ($P_{\text{H}_2\text{O}} = p \text{ totale}$)
- 8 antophyllite $\rightleftharpoons$ 7 enstatite + quartz + H₂O

Quelques courbes d'équilibres univariants pouvant servir de géothermomètres

(d'après D. Hyndman) *Encyclopædia Universalis France*

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

3. Géothermobarométrie: *Principe thermodynamique*

Réaction métamorphique : $G_C - G_{AB} = \Delta G = 0$

Enthalpie

Entropie

Volume

Var. extensives

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S + P.\Delta V + R.T.\ln(K) = 0$$

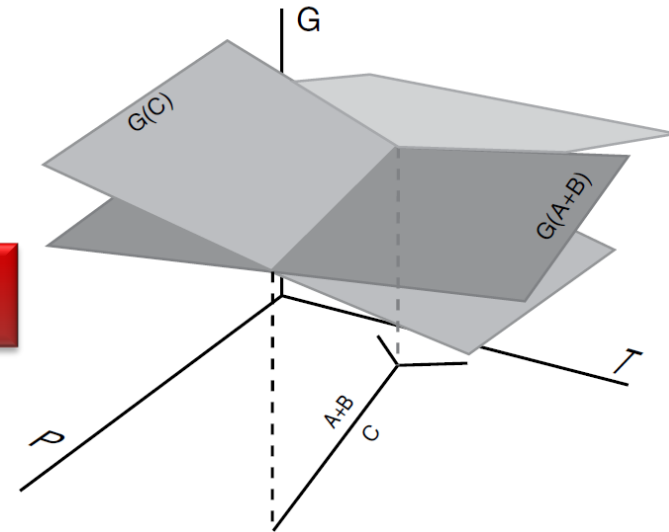
Température

Pression

Chimie

fraction molaire X_i par ex.

Variables intensives



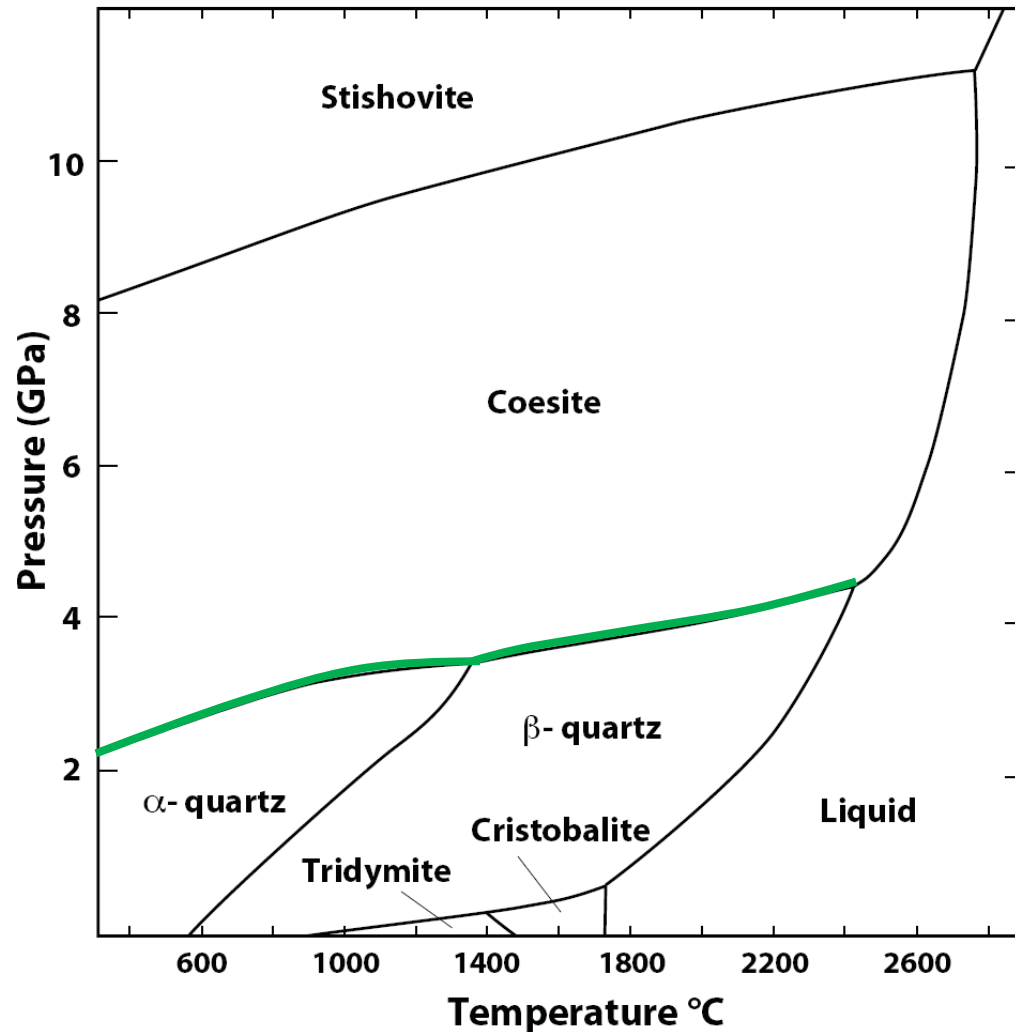
Une réaction est un **géobaromètre** quand la ligne univariante est essentiellement dépendante de la **P** (ΔS faible et ΔV fort)

$$P = \frac{-\Delta H + T.\Delta S - RT \ln(K)}{\Delta V}$$

P est peu sensible à T

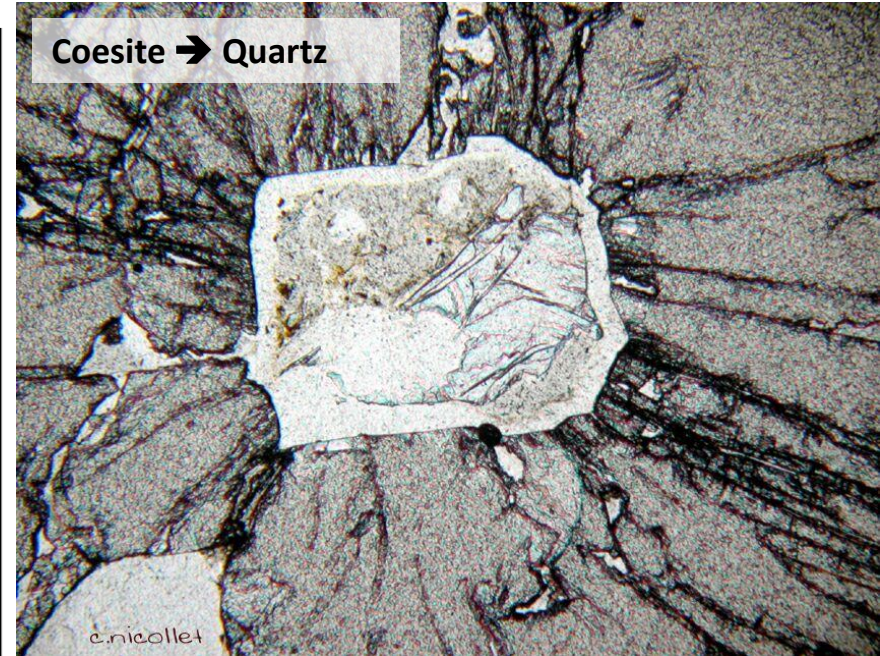
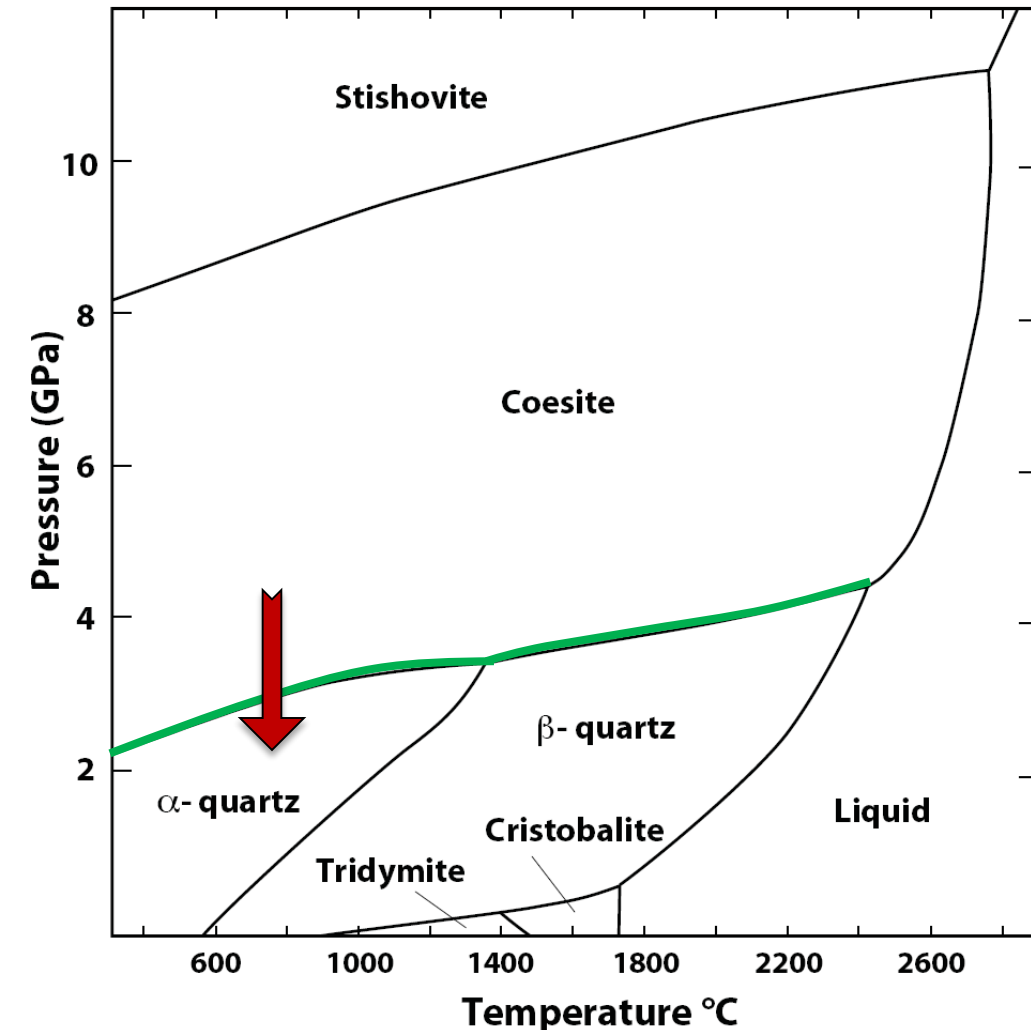
2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

3. Géothermobarométrie: *Géobaromètre*



2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

3. Géothermobarométrie: *Géobaromètre*



Une réaction **géobarométrique** implique une ΔV élevée

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

3. Géothermobarométrie: *Réactions continues/discontinues*

Réaction continue → Importance de la chimie

Un **minéral** n'a pas forcément une composition chimique unique, mais souvent correspond à une **solution solide** dont la composition **oscille entre des pôles purs**.

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

3. Géothermobarométrie: *Réactions continues/discontinues*

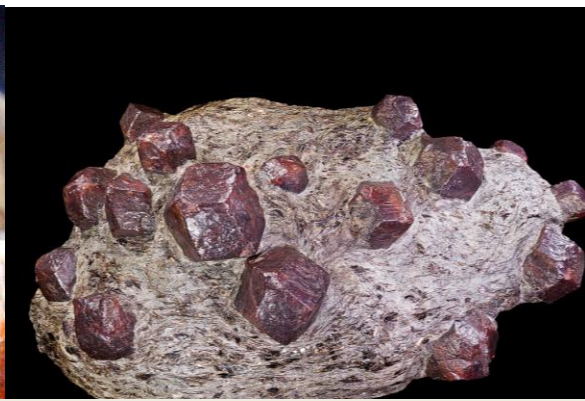
Réaction continue → Importance de la chimie

Un **minéral** n'a pas forcément une composition chimique unique, mais souvent correspond à une **solution solide** dont la composition **oscille entre des pôles purs**.

Ex. le grenat.



Spessartine : $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$



Almandin : $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$



Pyrope : $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$



Grossulaire : $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$

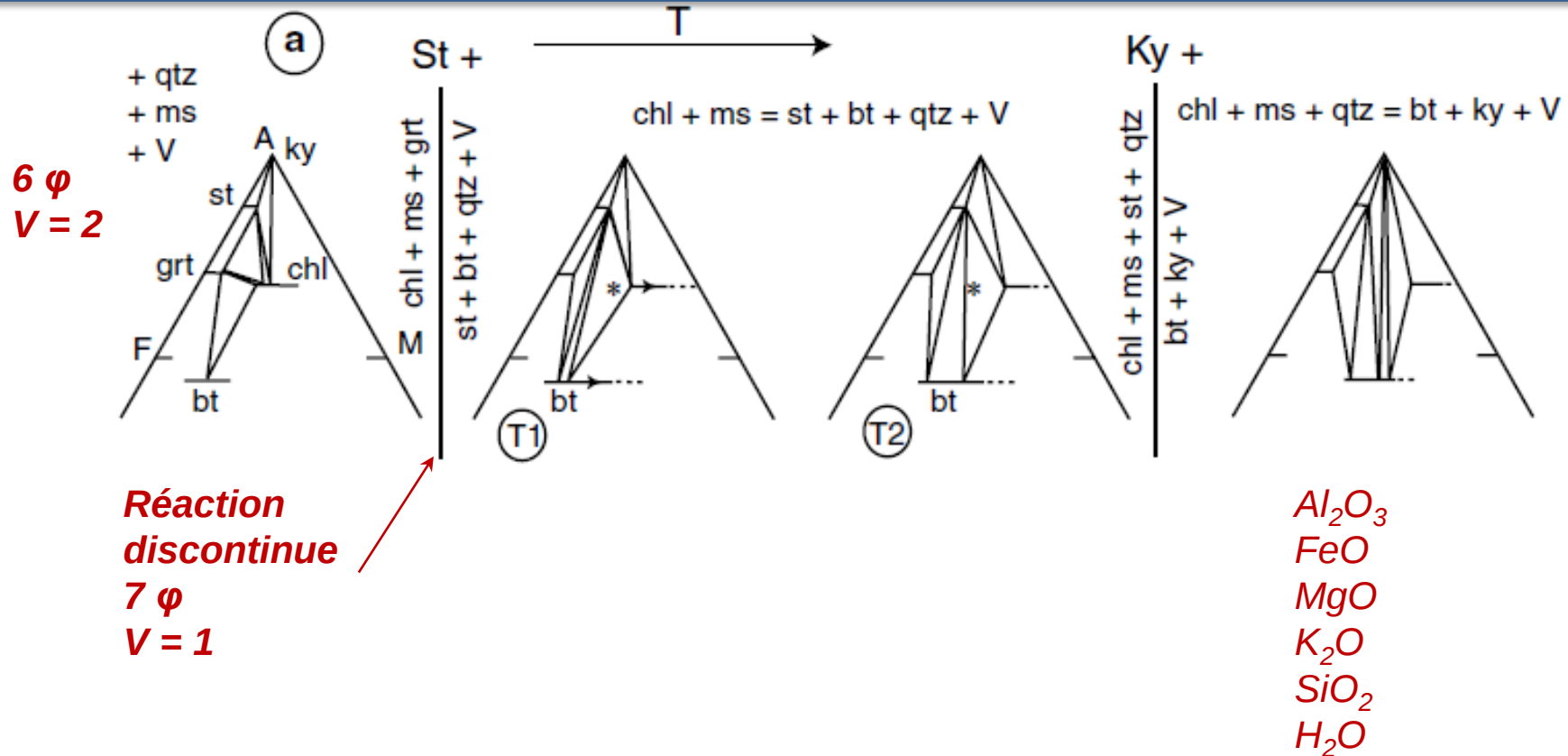


Andradite : $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$



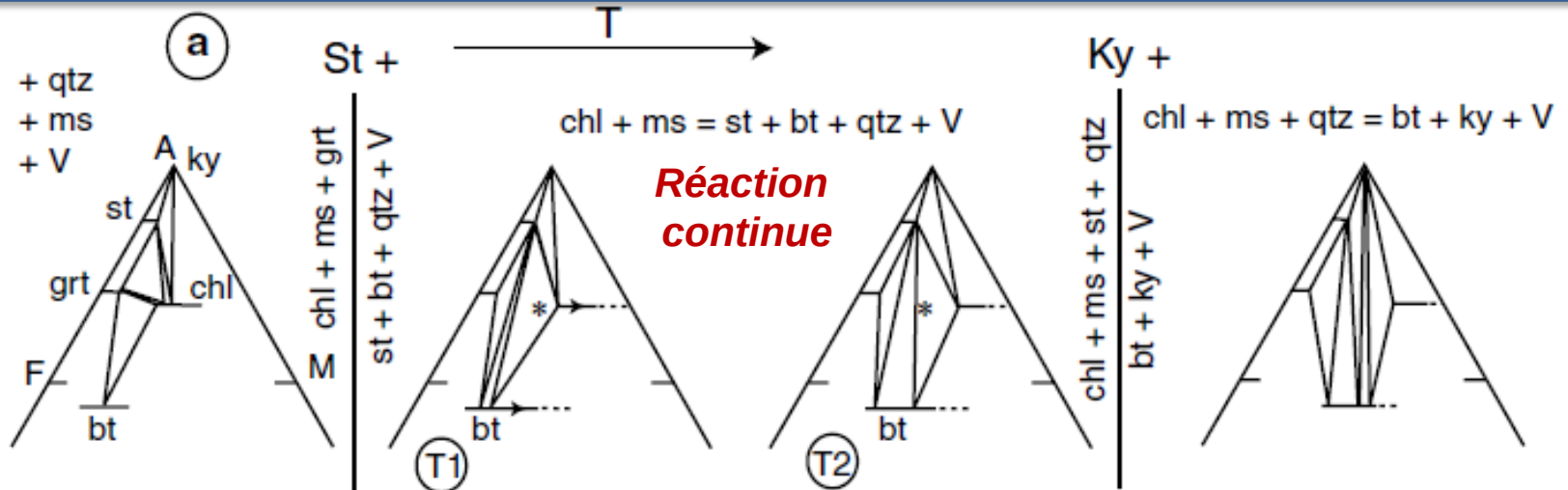
Ouvarovite : $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$

2.3 Réactions discontinues-continues



$$V = k - \phi + 2$$

2.3 Réactions discontinues-continues

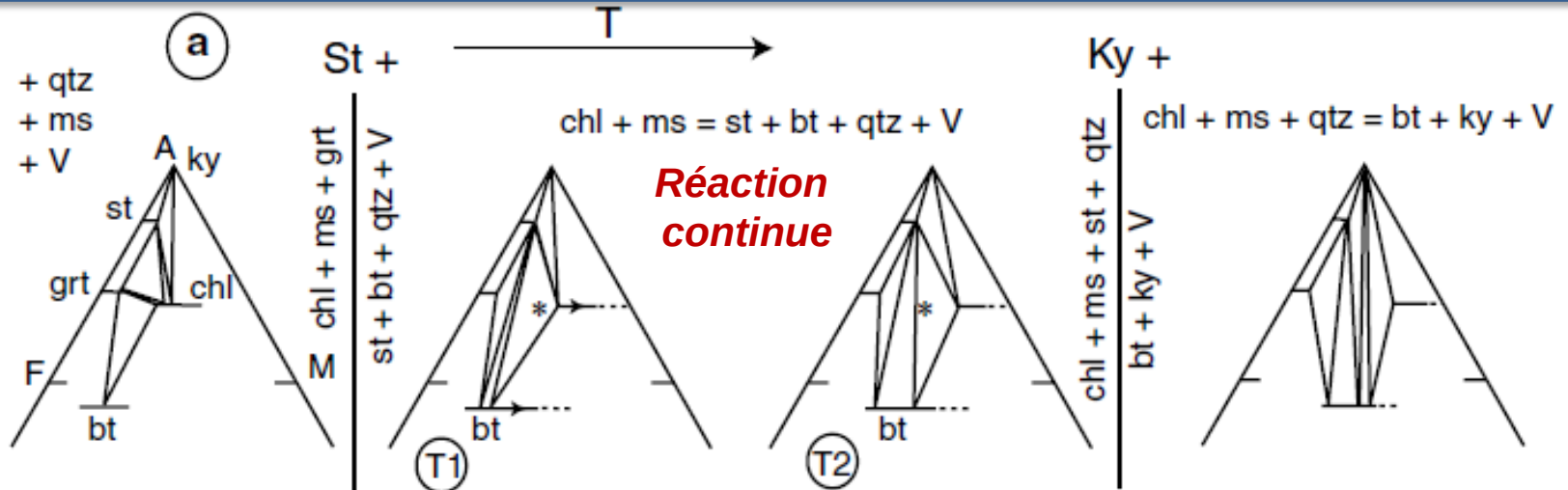


$$\text{V} = \text{k} - \varphi + 2$$

$$\text{V} = ?$$

Al_2O_3
 FeO
 MgO
 K_2O
 SiO_2
 H_2O

2.3 Réactions discontinues-continues



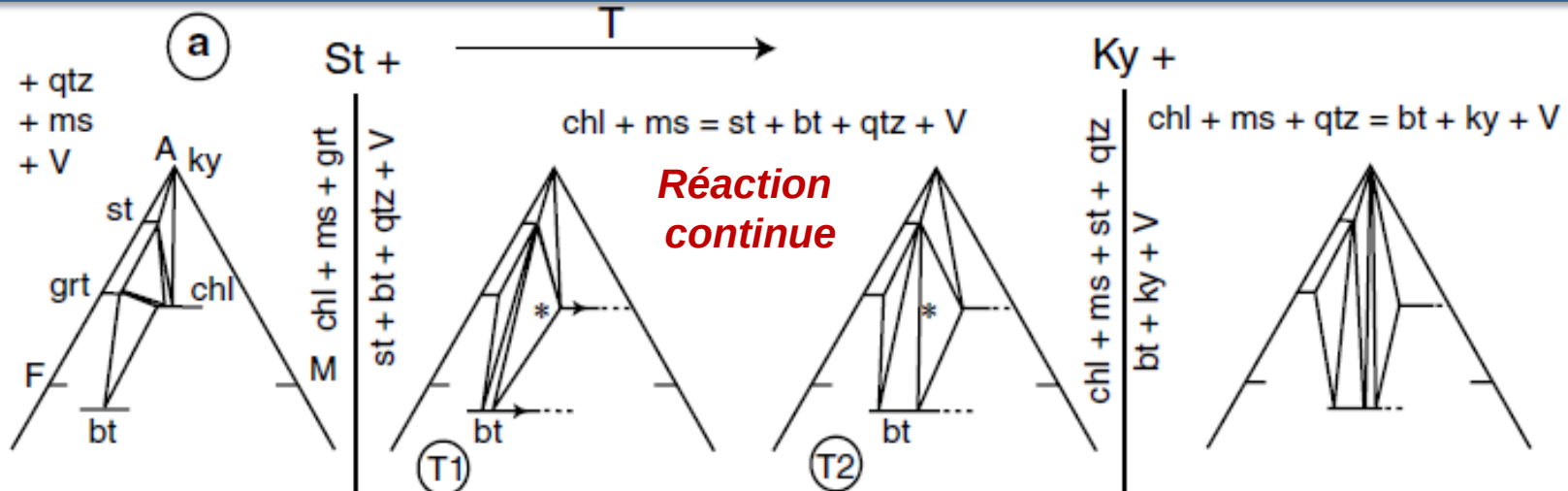
$$\text{V} = \text{k} - \varphi + 2$$

$$\text{V} = 2$$

Réactions
divariantes

Al_2O_3
 FeO
 MgO
 K_2O
 SiO_2
 H_2O

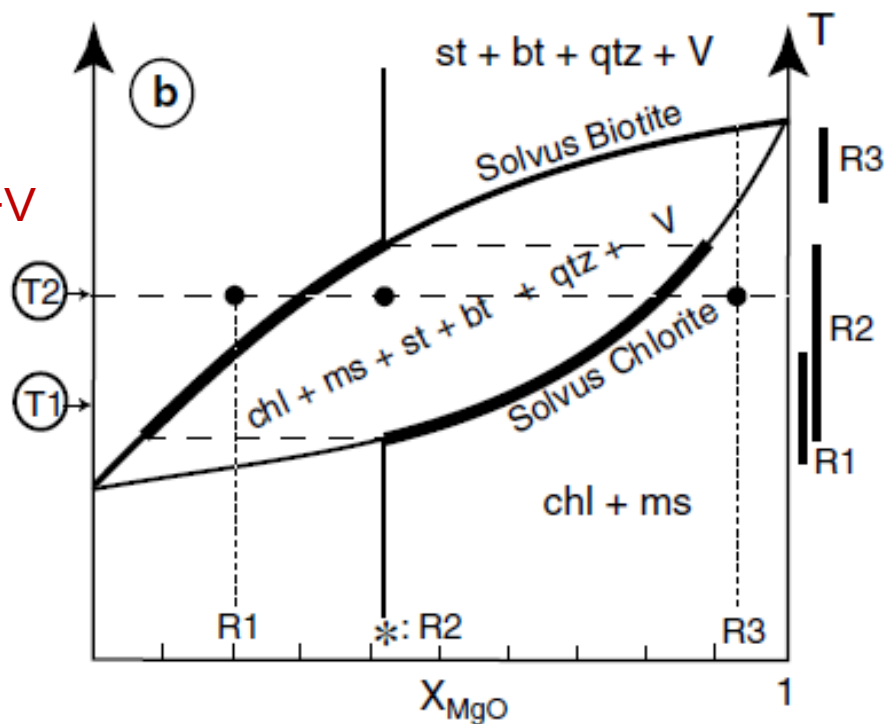
2.3 Réactions discontinues-continues



$V = k - \phi + 2$

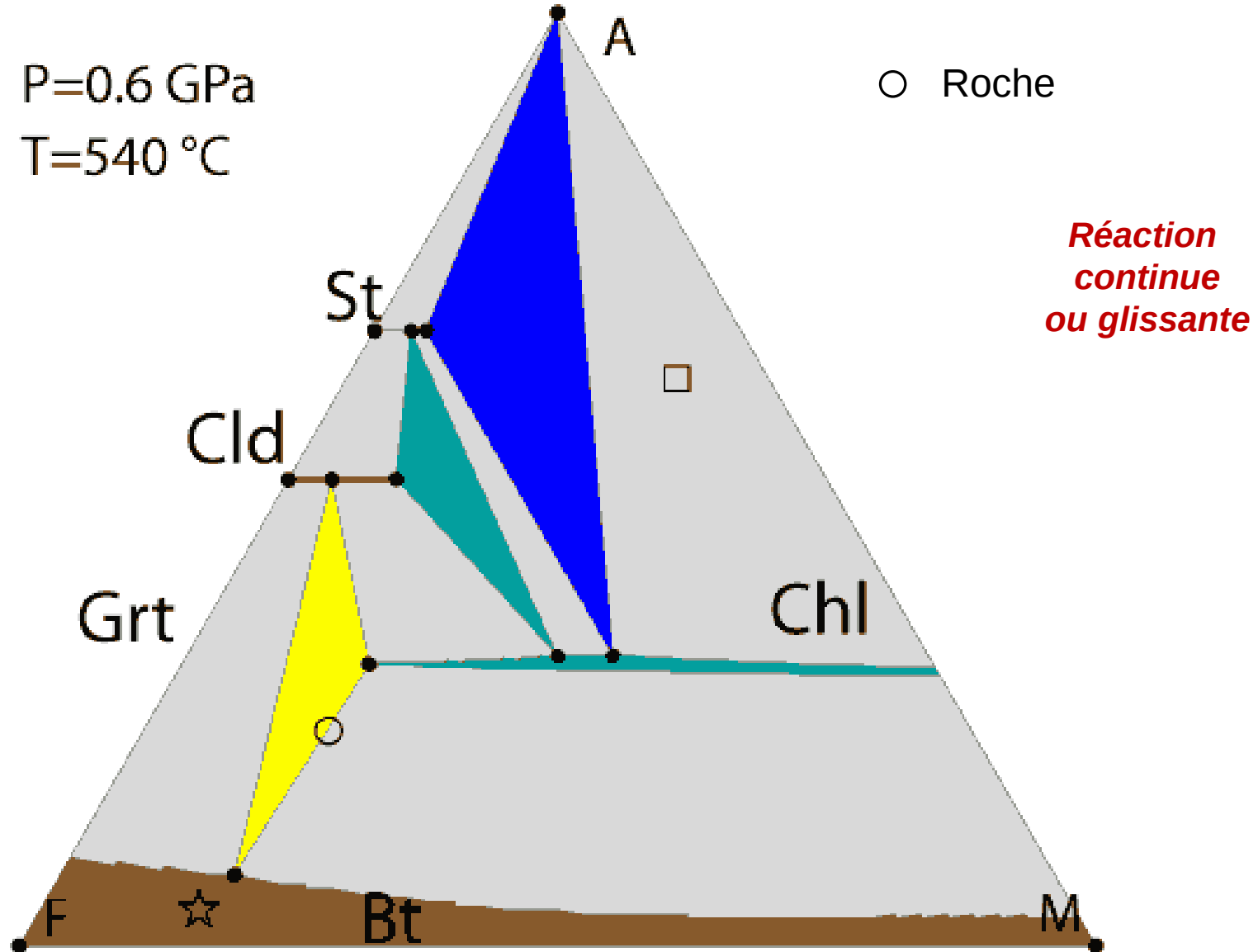
$V = 2$

**Réactions
divariantes**

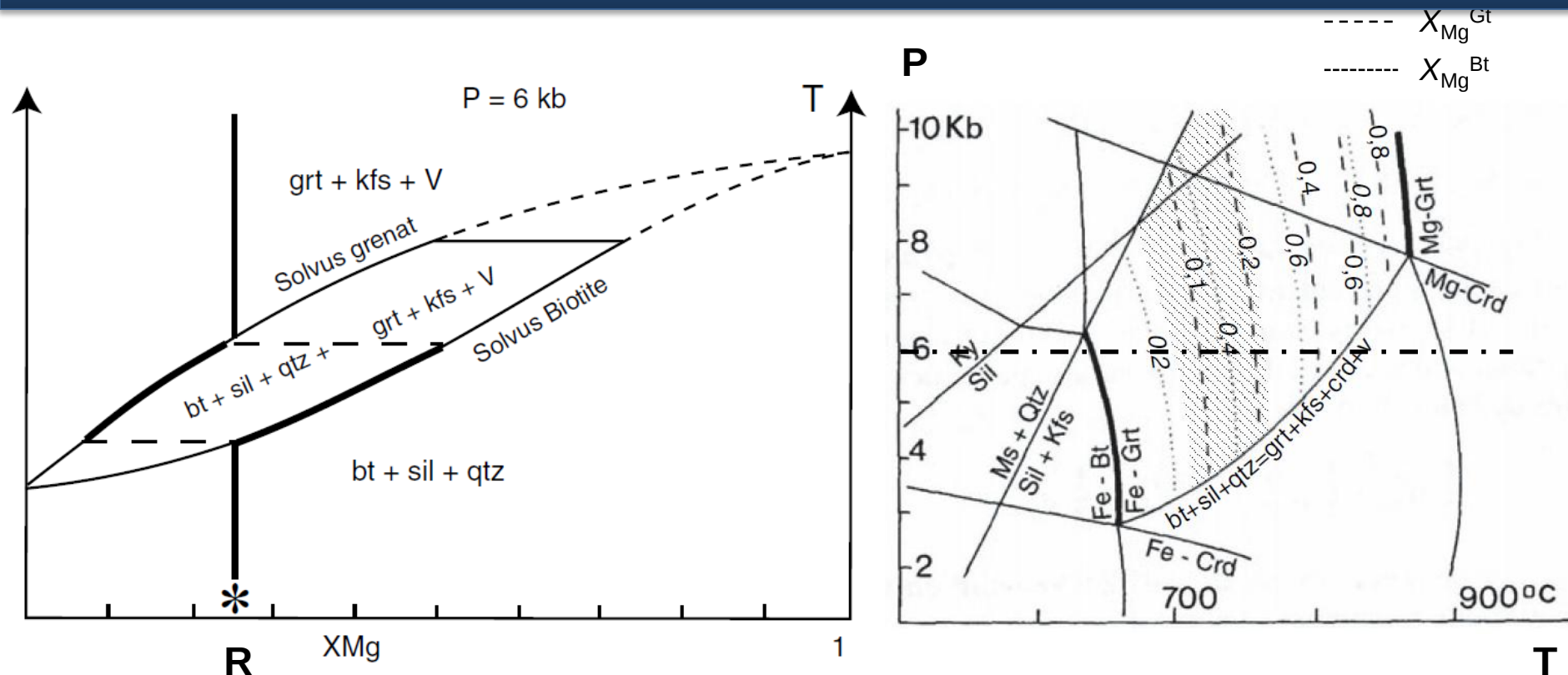


Al_2O_3
 FeO
 MgO
 K_2O
 SiO_2
 H_2O

2.3 Réactions discontinues-continues



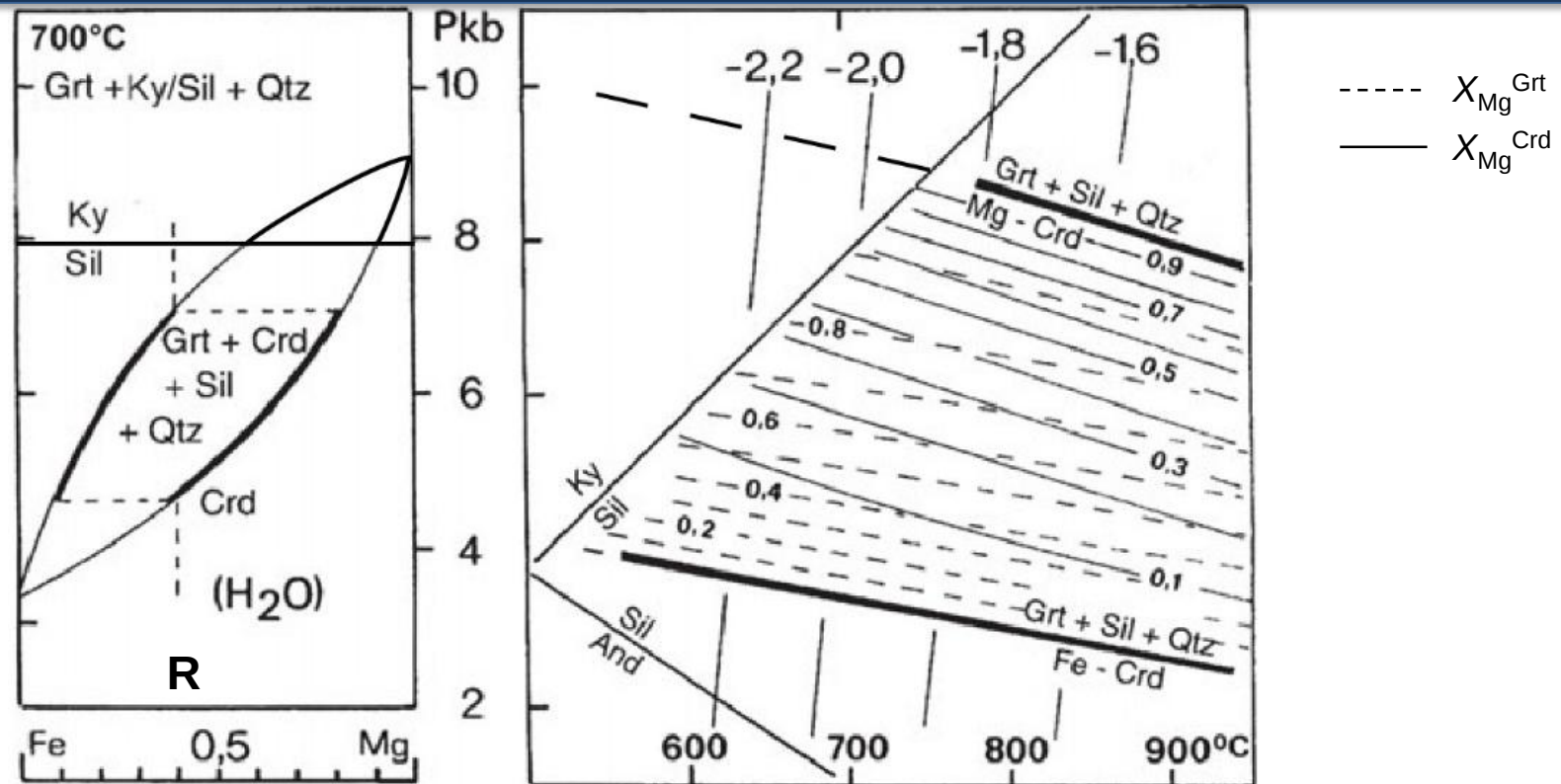
2.3 Réactions discontinues-continues



La réaction continue $\text{Bt} + \text{Sil} + \text{Qtz} = \text{Grt} + \text{Kfs} + \text{V}$

- ✓ Faciès granulite dans les métapélites
 - ✓ Divariante dans le système AFM
 - ✓ Univariante si l'on ne considère que le pôle pur Fe à 650 °C ou Mg à 900°C
 - ✓ Intérêt thermométrique de la réaction continue s'étalant sur 250 °C
- ⇒ Température début & fin de la réaction continue pour R?

2.3 Réactions discontinues-continues

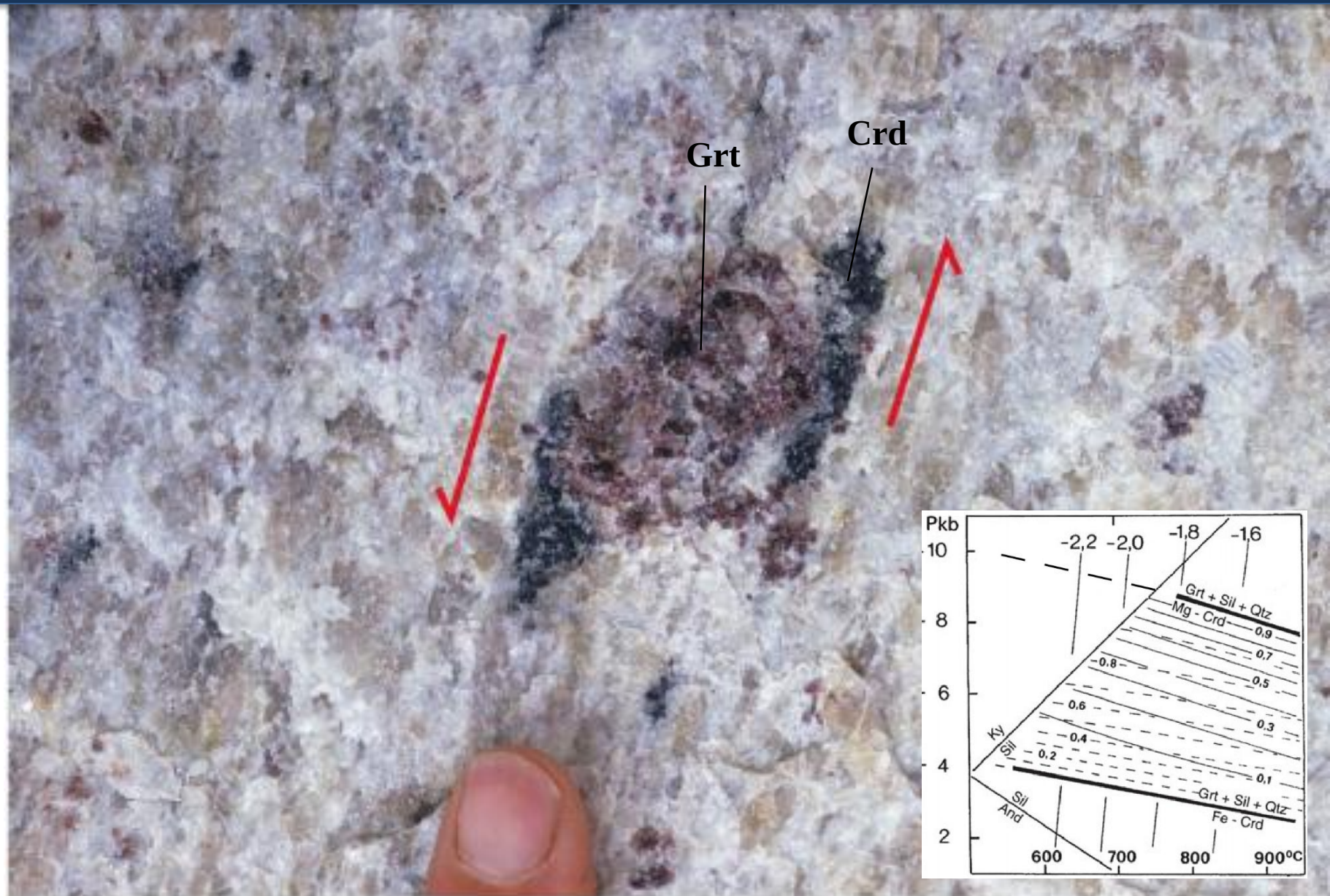


La réaction continue $\text{Crd} = \text{Grt} + \text{Sil} + \text{Qtz} + \text{V}$

- ✓ Divariante dans le système AFM
- ✓ Univariante si l'on ne considère que le pôle pur Fe à 3-4 kbar °C ou Mg à 8-9 kbar
- ✓ Intérêt barométrique de la réaction continue s'étalant sur 5 kbar

⇒ Pression début & fin de la réaction continue pour R?

2.3 Réactions discontinues-continues



Réaction continue (rétrograde): $\text{Grt} + \text{Sil} + \text{Qtz} + \text{V} = \text{Crd}$

Nicollet (2015)

2.3 Réactions discontinues-continues



Réaction continue (rétrograde): $\text{Grt} + \text{Sil} + \text{Qtz} + \text{V} = \text{Crd}$

Barbey (2013)

2. REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES PARAGENÈSES

4. Pseudosections

4.1 Modélisation thermodynamique

(a) Thermodynamic constraints

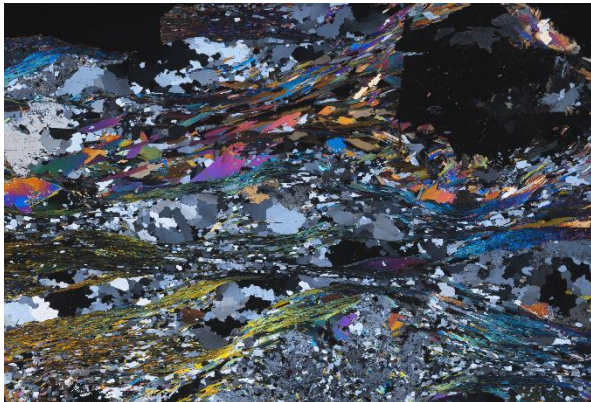
*Minerals in equilibrium at known
P-T and their compositions*

EXPERIMENTS

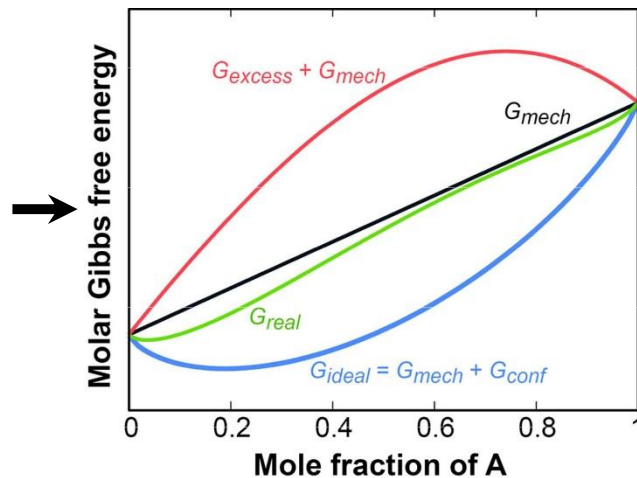
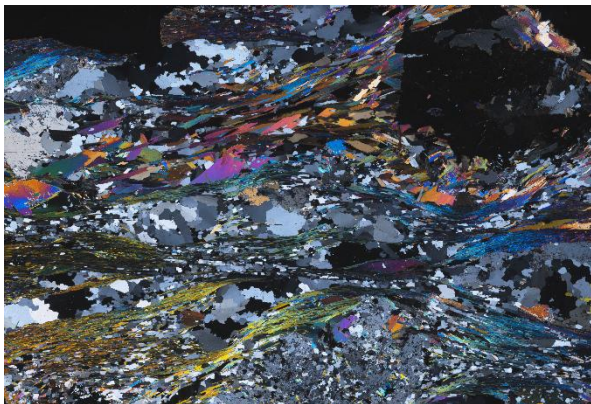
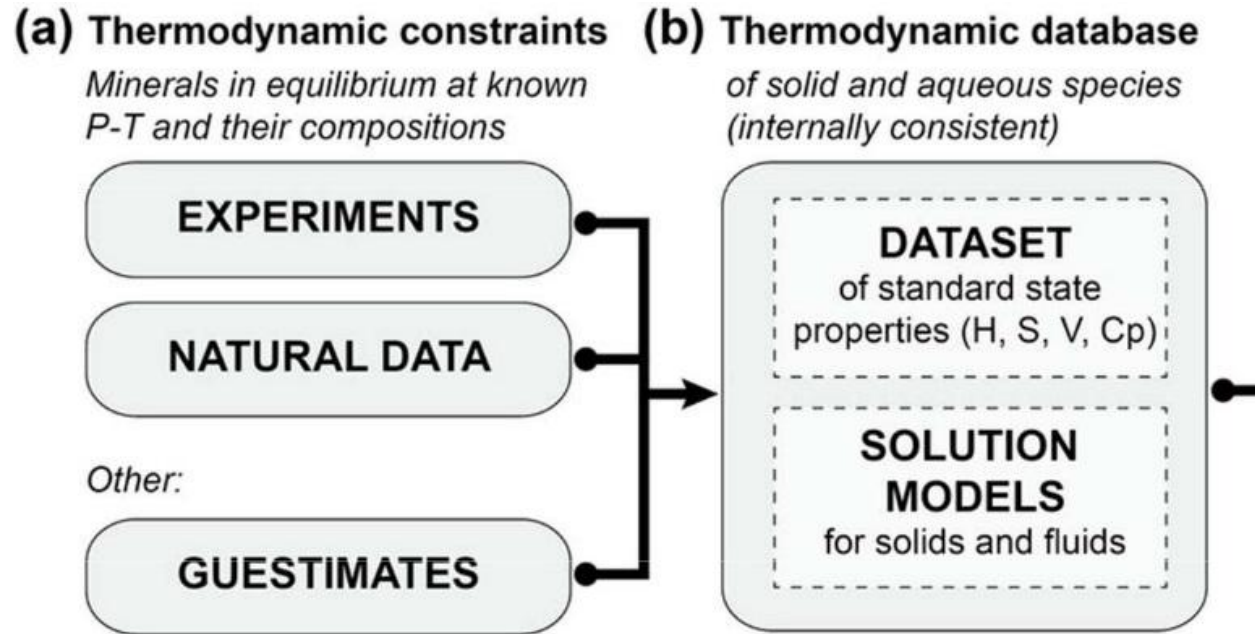
NATURAL DATA

Other:

GUESTIMATES



4.1 Modélisation thermodynamique



4.1 Modélisation thermodynamique

(a) Thermodynamic constraints

Minerals in equilibrium at known
P-T and their compositions

EXPERIMENTS

NATURAL DATA

Other:

GUESTIMATES

(b) Thermodynamic database

of solid and aqueous species
(internally consistent)

DATASET
of standard state
properties (H, S, V, Cp)

**SOLUTION
MODELS**
for solids and fluids

(c) Thermodynamic modeling

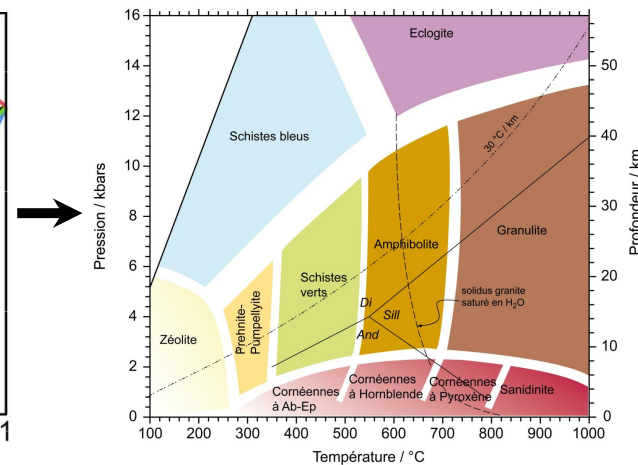
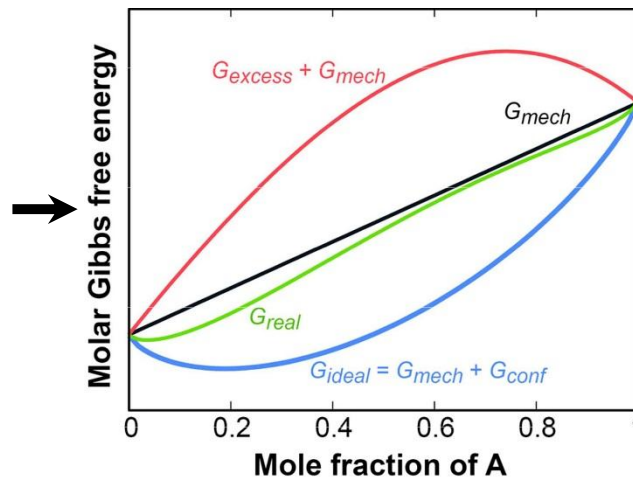
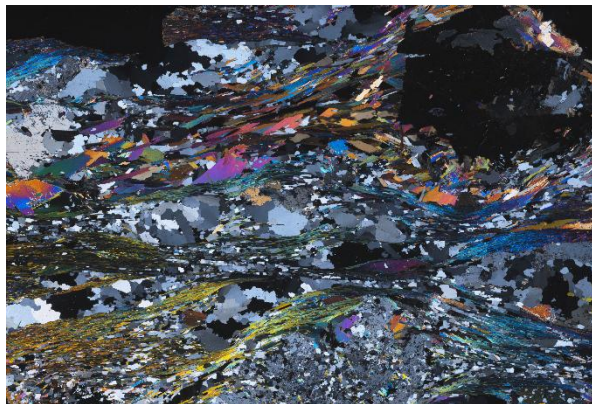
strategies available for thermo-
barometric applications

INVERSE

Multi-equilibrium; Average
P-T; Complex models

FORWARD

Equilibrium phase diagram
Isopleth thermobarometry

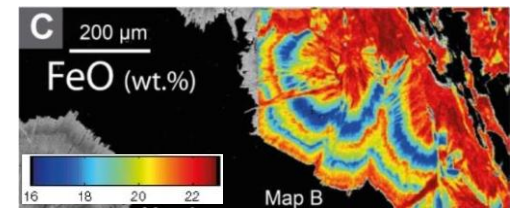


4.1 Modélisation thermodynamique

Inverse Thermodynamic Models (Multi-Equilibrium; Average P-T; Multispecies)

Software solutions: WINTWQ (TWEEQU), THERMOCALC, INVEQ

Phase compositions
*Other intensive properties**

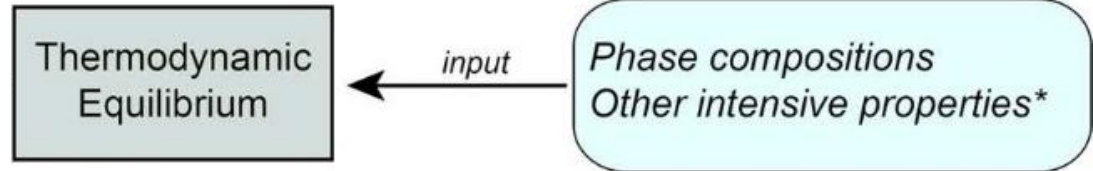


Trincal (2015)

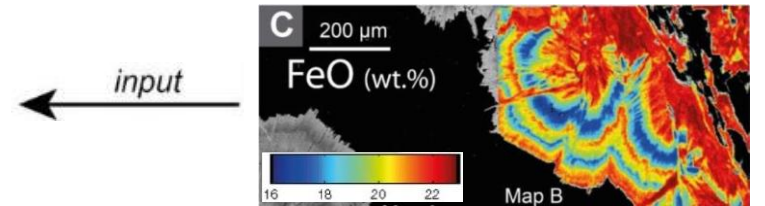
4.1 Modélisation thermodynamique

Inverse Thermodynamic Models (Multi-Equilibrium; Average P-T; Multispecies)

Software solutions: WINTWQ (TWEEQU), THERMOCALC, INVEQ



$$(P, T) = f^{-1}(x)$$

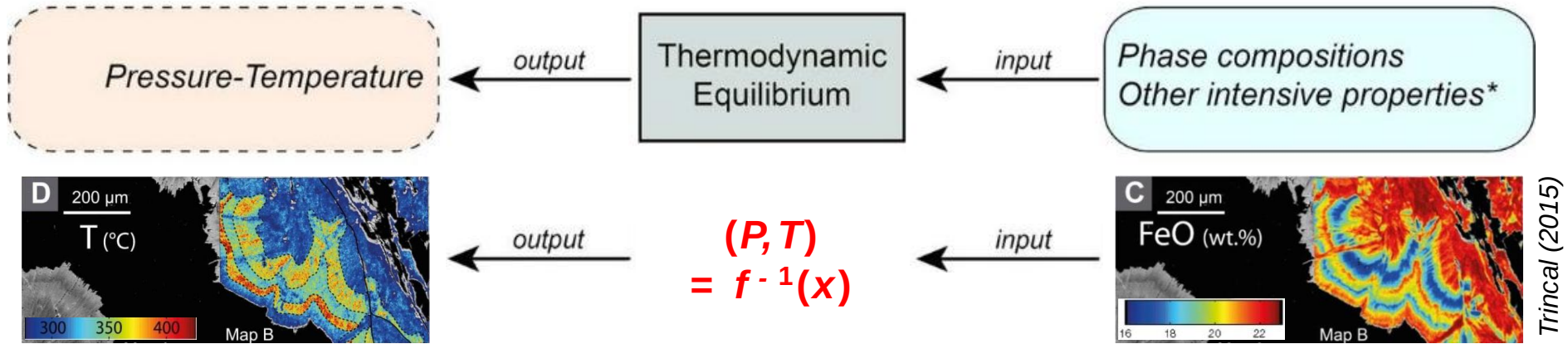


Trincal (2015)

4.1 Modélisation thermodynamique

Inverse Thermodynamic Models (Multi-Equilibrium; Average P-T; Multispecies)

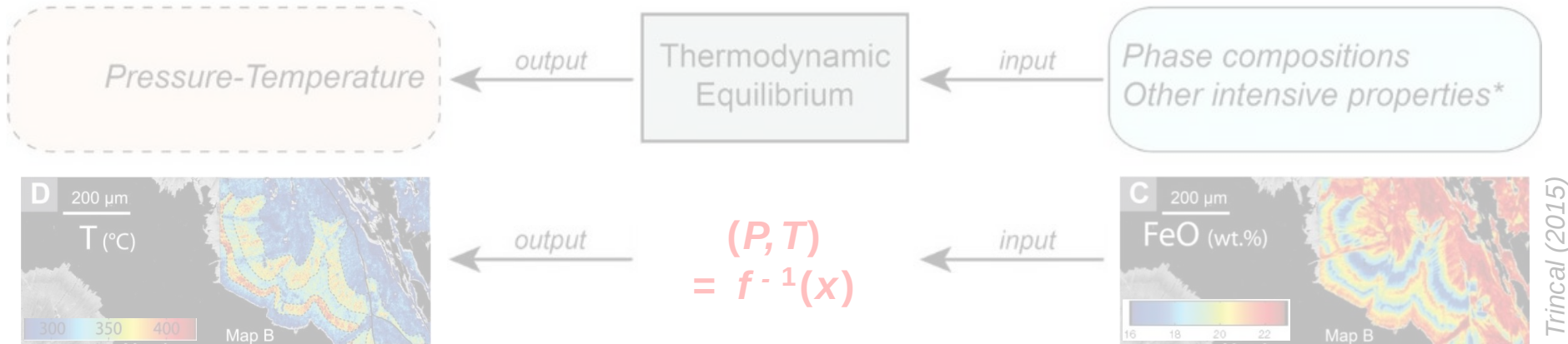
Software solutions: WINTWQ (TWEEQU), THERMOCALC, INVEQ



4.1 Modélisation thermodynamique

Inverse Thermodynamic Models (Multi-Equilibrium; Average P-T; Multispecies)

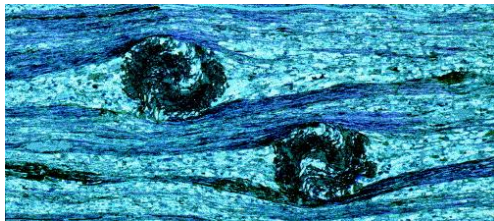
Software solutions: WINTWQ (TWEEQU), THERMOCALC, INVEQ



Forward Thermodynamic Models (Phase Diagrams; Isopleth thermobarometry)

Software solutions: THERIAK-DOMINO, PERPLE_X, THERMOCALC, GIBBS,

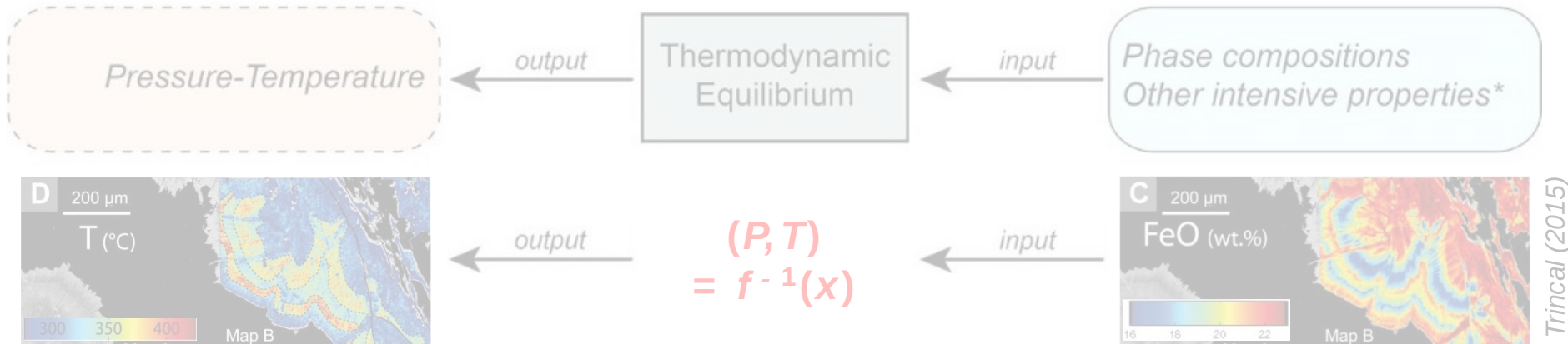
Pressure-Temperature
Reactive bulk composition
Other intensive properties*



4.1 Modélisation thermodynamique

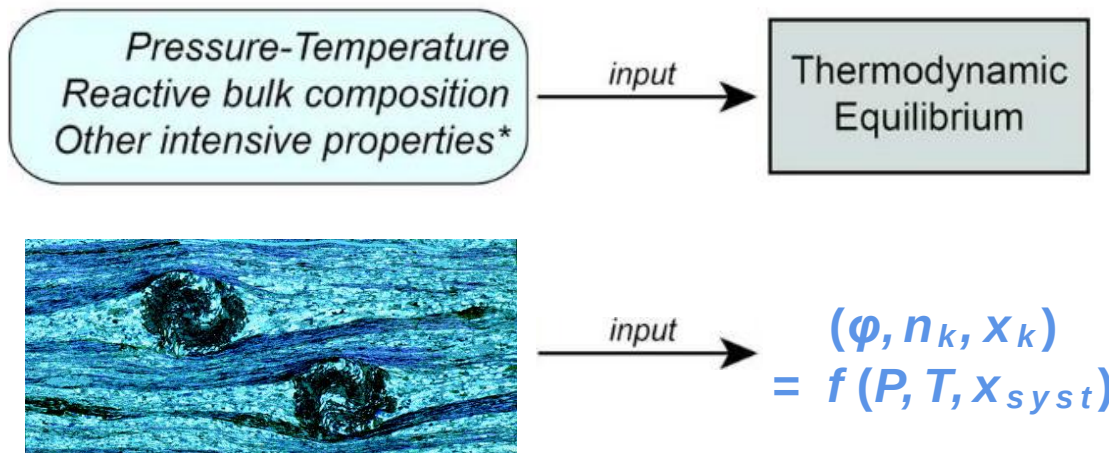
Inverse Thermodynamic Models (Multi-Equilibrium; Average P-T; Multispecies)

Software solutions: WINTWQ (TWEEQU), THERMOCALC, INVEQ



Forward Thermodynamic Models (Phase Diagrams; Isopleth thermobarometry)

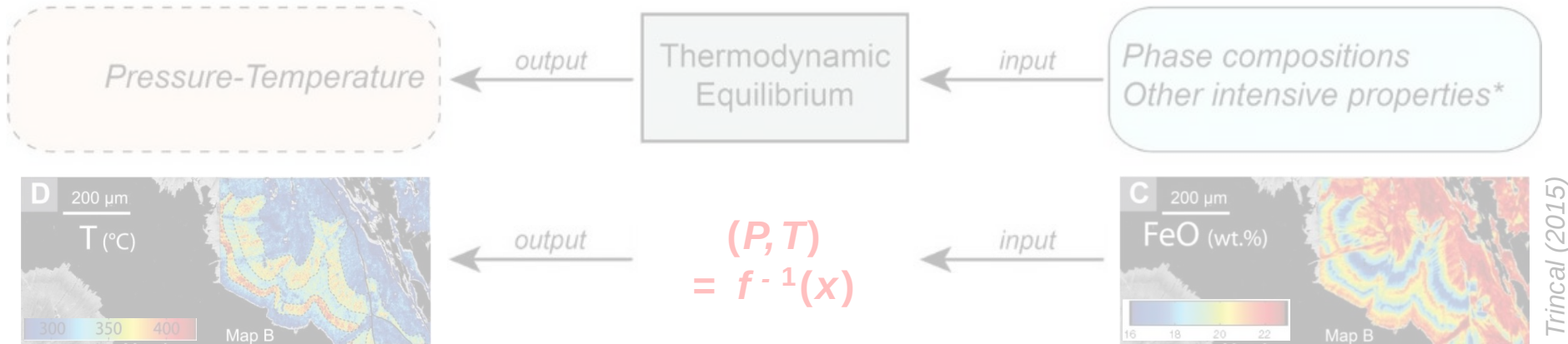
Software solutions: THERIAK-DOMINO, PERPLE_X, THERMOCALC, GIBBS,



4.1 Modélisation thermodynamique

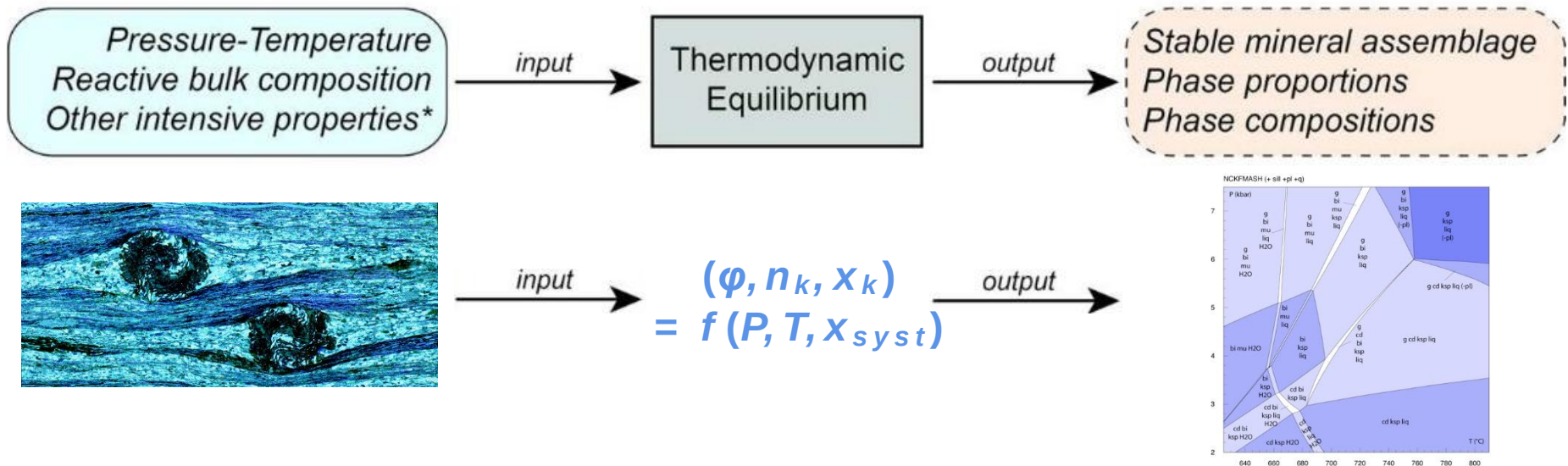
Inverse Thermodynamic Models (Multi-Equilibrium; Average P-T; Multispecies)

Software solutions: WINTWQ (TWEEQU), THERMOCALC, INVEQ

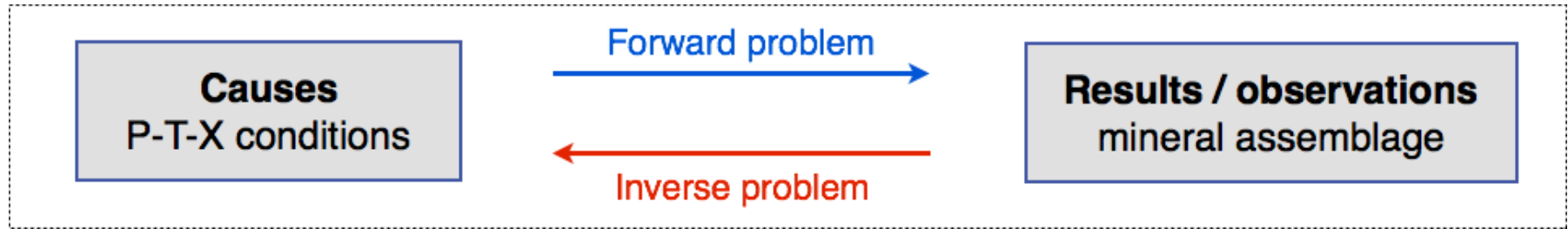


Forward Thermodynamic Models (Phase Diagrams; Isopleth thermobarometry)

Software solutions: THERIAK-DOMINO, PERPLE_X, THERMOCALC, GIBBS,



4.1 Modélisation thermodynamique



[1] Inverse thermodynamic modeling

Composition of phases

$$(P, T) = f^{-1}(x_k)$$

- Empirical and semi-empirical calibrations
- Average PT/Thermocalc (Powell)
- TWEEQU (Berman)
- And other such as ChlMicaEqui (Lanari, Vidal, etc.)

[2] Forward thermodynamic modeling

Stable assemblage

$$(\varphi, n_k, x_k) = f(P, T, x_{syst})$$

Modes

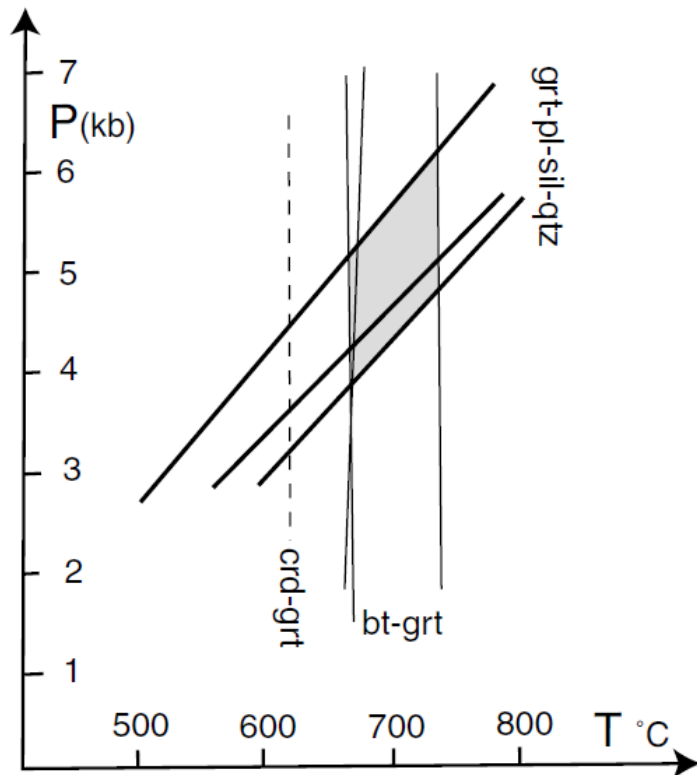
Composition of phases

- Thermocalc (Holland & Powell)
- Theriak-Domino (De Capitani)
- Perple_X (Connolly)

4.2 Modélisation thermodynamique inverse: géothermobarométrie



[1] Inverse thermodynamic modeling



- **Empirical and semi-empirical calibrations**
- Average PT/Thermocalc (Powell)
- TWEEQU (Berman)
- And other such as ChlMicaEqui (Lanari, Vidal, etc.)

Combinaison d'équilibres calibrés expérimentalement ou empiriquement.

Thermomètre (réaction d'échange d'ions; grand ΔS): $\text{Alm} + \text{Mg-crd} = \text{Py} + \text{Fe-crd}$

Baromètre (réactions de transfert; grand ΔV): $\text{grt} + \text{sil} + \text{qtz} = \text{pl}$ (GASP)

Spear (1993)

4.2 Modélisation thermodynamique inverse: géothermobarométrie



$$\Delta G^{T,P} = \Delta H^{T,P} - T \cdot \Delta S^{T,P} + \Delta V \cdot (P - 1) + RT \ln K = 0$$

En négligeant ΔC_p et en supposant que le changement de volume en fonction de la pression est faible: $V(P, T) = (P-1)V_0$

Équations à 3 inconnus : **P**, **T**, et **K** (constante d'équilibre qui ne dépend que de la composition chimique des phases de l'équilibre)

- ✓ Équation d'un thermomètre
(ΔV^0 faible)
$$T = \frac{\Delta H + \Delta V \cdot (P - 1)}{\Delta S - R \ln K}$$
- ✓ Équation d'un baromètre:
(ΔV^0 élevé)
$$P = \frac{-\Delta H + T \cdot \Delta S - RT \ln K}{\Delta V}$$
- ✓ Avec K = constante d'équilibre
$$K = \prod_i a_i^{n_i}$$

4.2 Modélisation thermodynamique inverse: géothermobarométrie

Exemple du thermomètre d'échange Fe-Mg grenat-biotite

1 pyrope + 1 annite = 1 almandin + 1 phlogopite



$$T = \frac{\Delta H + \Delta V \cdot (P - 1)}{\Delta S - R \ln K}$$

- ✓ Les volumes des pôles Mg et Fe d'un minéral ne sont pas très différents:
 ΔV faible
- ✓ Les valeurs de H, V et S ont été déterminées expérimentalement
- ✓ Constante d'équilibre K ?

4.2 Modélisation thermodynamique inverse: géothermobarométrie

Exemple du thermomètre d'échange Fe-Mg grenat-biotite



Constante d'équilibre:

$$K = \frac{(a_{alm}^{grt})^1 \cdot (a_{phl}^{bio})^1}{(a_{py}^{grt})^1 \cdot (a_{ann}^{bio})^1}$$

$$a_i = X_j^v$$

a_i = activité du constituant i

X_j = fraction molaire du cation j dans le site cristallographique

v = nb de sites cristallo où la substitution peut avoir lieu

4.2 Modélisation thermodynamique inverse: géothermobarométrie

Exemple du thermomètre d'échange Fe-Mg grenat-biotite

1 pyrope + 1 annite = 1 almandin + 1 phlogopite

$1 \text{ Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 1 \text{ KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 = 1 \text{ Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 1 \text{ KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

$$K = \frac{(a_{alm}^{grt}) \cdot (a_{phl}^{bio})}{(a_{py}^{grt}) \cdot (a_{ann}^{bio})} = \frac{(X_{Fe}^{grt})^3 \cdot (X_{Mg}^{bio})^3}{(X_{Mg}^{grt})^3 \cdot (X_{Fe}^{bio})^3} = \left(\frac{X_{Fe}^{grt} \cdot X_{Mg}^{bio}}{X_{Mg}^{grt} \cdot X_{Fe}^{bio}} \right)^3$$

$$(X_{Fe}^{grt}) = \left(\frac{Fe}{Fe + Mg + Mn + Ca} \right)$$

$$(X_{Fe}^{bio}) = \left(\frac{Fe}{Fe + Mg} \right)$$

4.2 Modélisation thermodynamique inverse: géothermobarométrie

Exemple du thermomètre d'échange Fe-Mg grenat-biotite

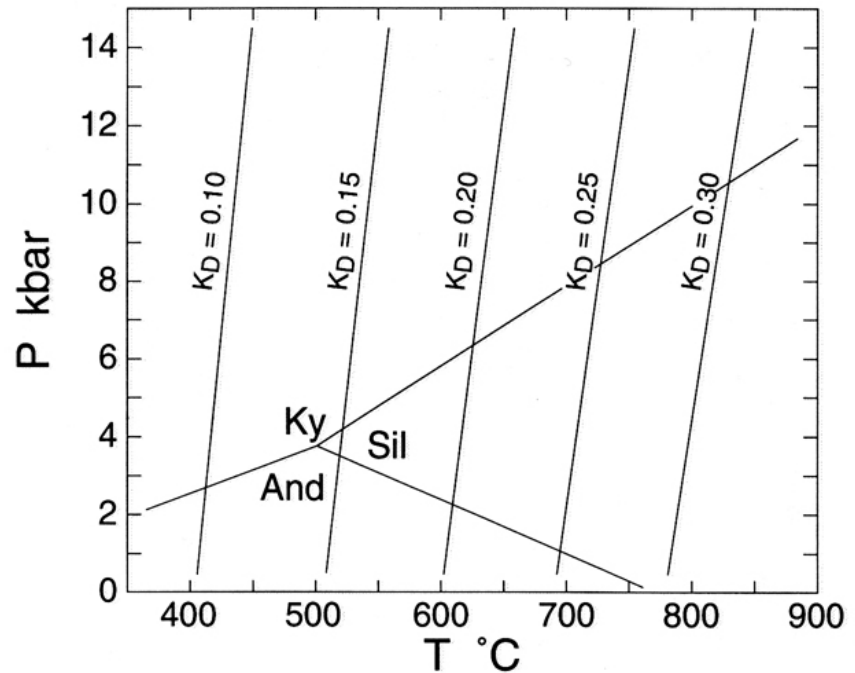
$$\Delta G^{T,P} = \Delta H^{T,P} - T \cdot \Delta S^{T,P} + \Delta V \cdot (P - 1) + 3RT \ln K_D = 0$$

$$x \cdot \ln a = \ln a^x$$

$$K_D = \left(\frac{X_{Fe}^{grt} \cdot X_{Mg}^{bio}}{X_{Mg}^{grt} \cdot X_{Fe}^{bio}} \right) = \frac{(Mg/Fe)^{grt}}{(Mg/Fe)^{bio}}$$

$$T = \frac{\Delta H + \Delta V \cdot (P - 1)}{\Delta S - 3R \ln K_D}$$

$$T = \frac{51\,874 + 0.238 \cdot P}{19.51 - 3R \ln K_D}$$



4.2 Modélisation thermodynamique inverse: géothermobarométrie

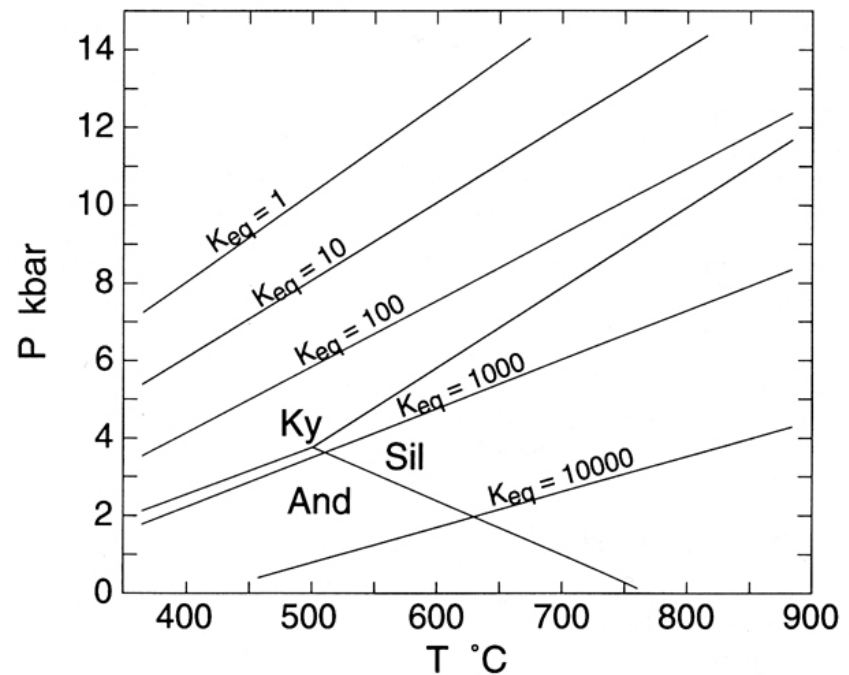
Exemple du baromètre GASP (Gt, Als, Qtz, Pl)

3 anorthite = grossulaire + 2 disthène + quartz

$3 \text{ CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2 \text{ Al}_2\text{SiO}_5 + \text{SiO}_2$

$$RT \ln K_{Ca}^{\text{Grt}-\text{Pl}} = 55865 - 153,59 T + 6,608 P$$

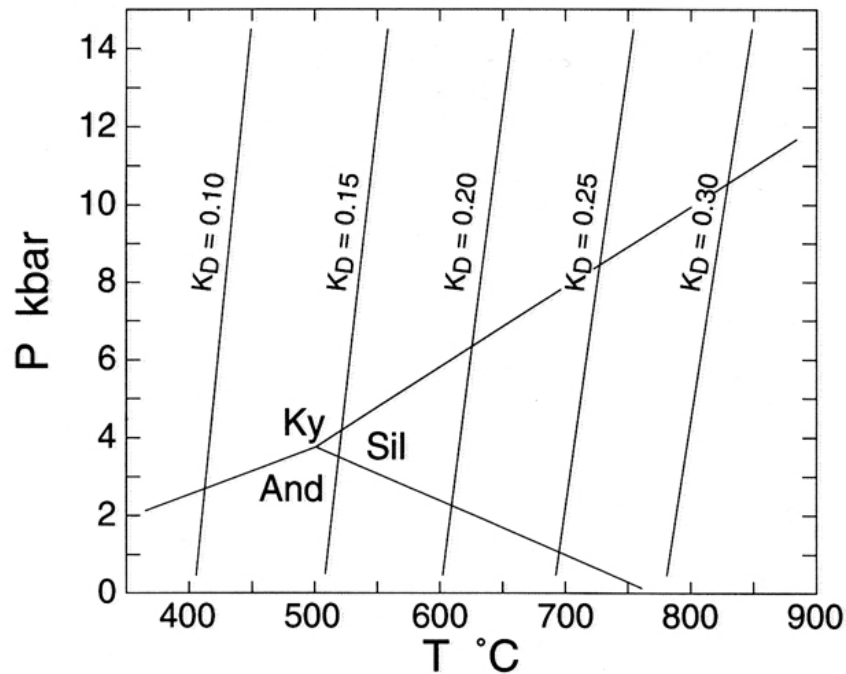
$$\text{avec } Kd = \frac{(X_{Ca}^{\text{grt}})^3}{(X_{Ca}^{\text{plagio}})^3}$$



4.2 Modélisation thermodynamique inverse: géothermobarométrie

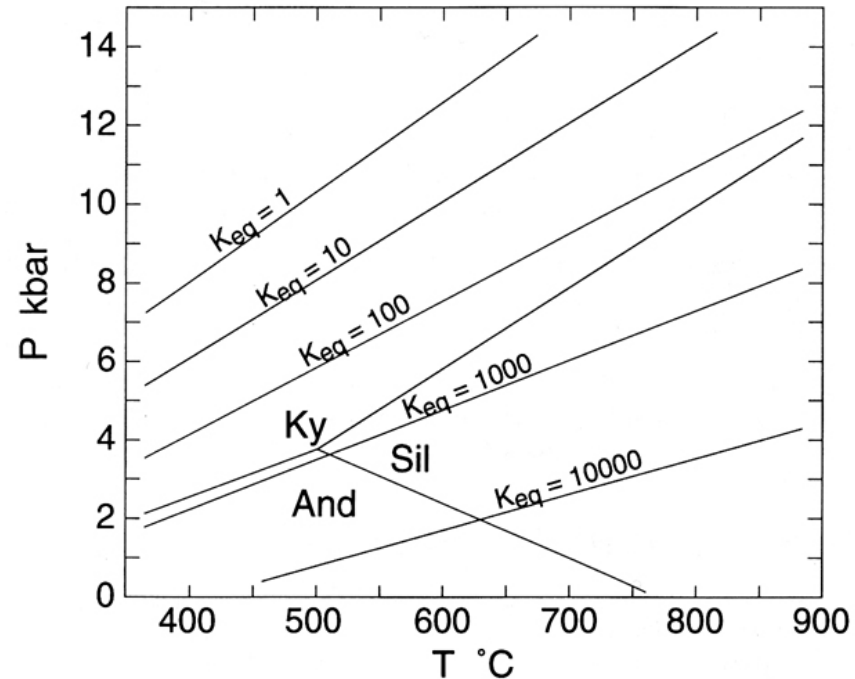
Calculer les conditions P-T enregistrés par cette roche et discuter de son évolution métamorphique?

K_D : Ligne de composition constante



Pyrope + annite = almandin + phlogopite

+



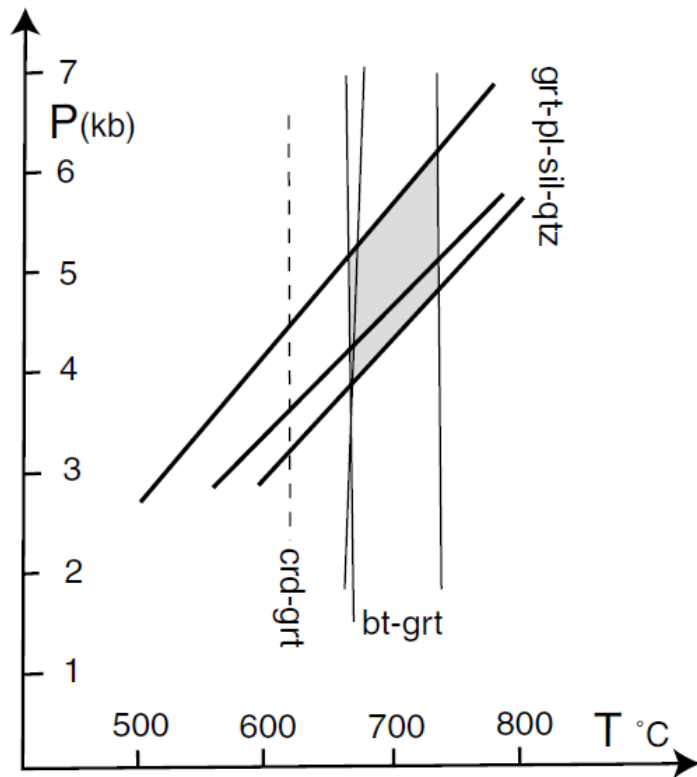
3 anorthite = grossulaire + 2 disthène + quartz

Diagrammes montrant l'effet de la composition des solutions solides grenat & biotite sur la position du thermomètre Grt/Bio et plagioclase & grenat sur la position du baromètre GASP.

4.2 Modélisation thermodynamique inverse: géothermobarométrie



[1] Inverse thermodynamic modeling

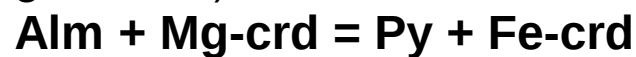


Spear (1993)

- **Empirical and semi-empirical calibrations**
- Average PT/Thermocalc (Powell)
- TWEEQU (Berman)
- And other such as ChlMicaEqui (Lanari, Vidal, etc.)

Combinaison d'équilibres calibrés expérimentalement ou empiriquement.

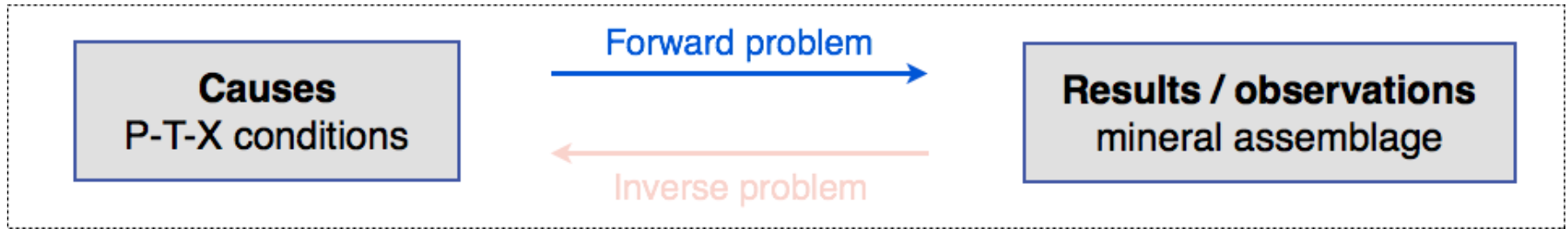
Thermomètre (réaction d'échange d'ions; grand ΔS):



Baromètre (réactions de transfert; grand ΔV):

$$\text{Grt} + \text{Sil} + \text{Qtz} = \text{Pl} \quad (\text{GASP})$$

4.2 Modélisation thermodynamique inverse: pseudosection



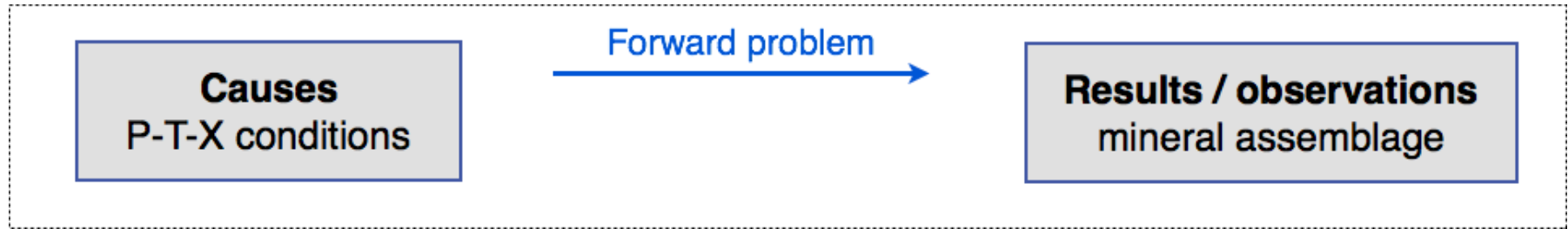
[1] Inverse thermodynamic modeling

- Empirical and semi-empirical calibrations
- Average PT/Thermocalc (Powell)
- TWEEQU (Berman)
- And other such as ChlMicaEqui (Lanari, Vidal, etc.)

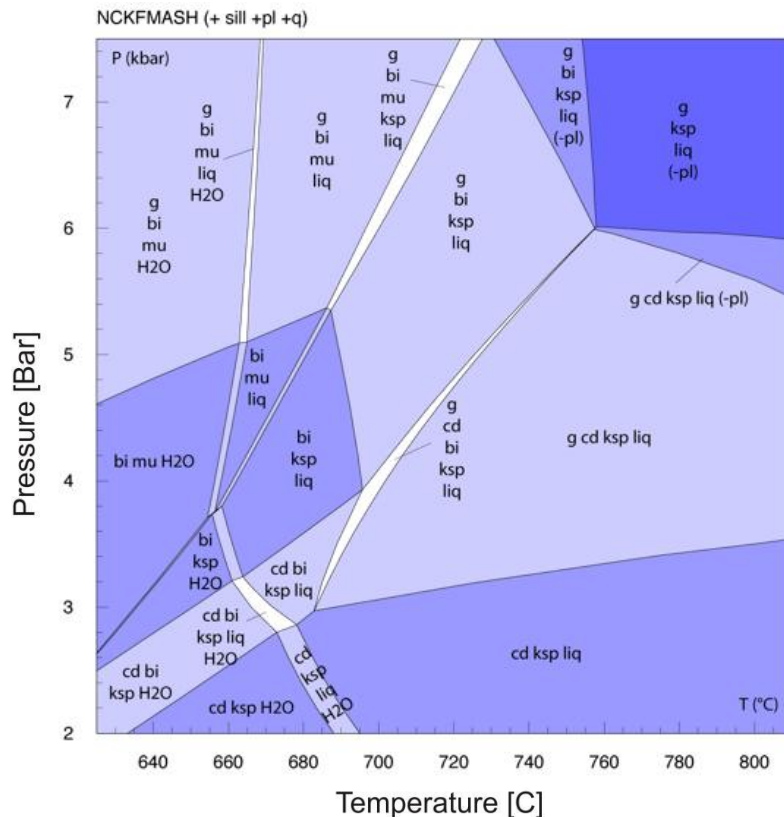
[2] Forward thermodynamic modeling

- Thermocalc (Holland & Powell)
- Theriak-Domino (De Capitani)
- Perple_X (Connolly)

4.2 Modélisation thermodynamique inverse: pseudosection



[2] Forward thermodynamic modeling

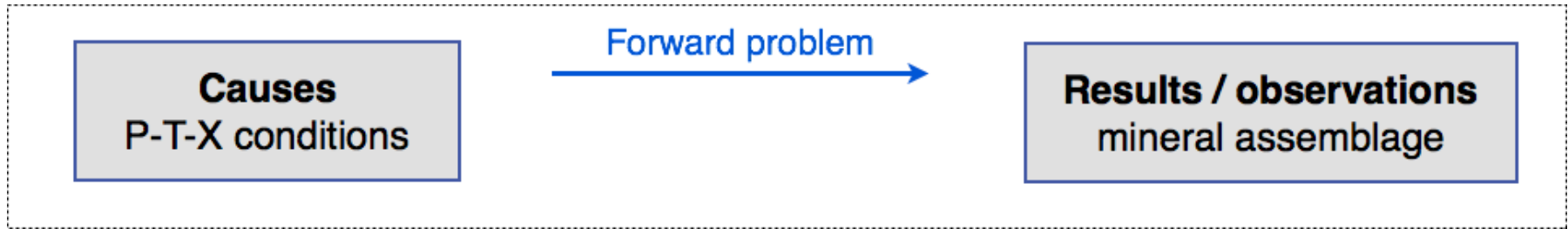


- Thermocalc (Holland & Powell)
- **Theriak-Domino (De Capitani)**
- **Perple_X (Connolly)**

Gibbs energy minimisation:

- ✓ Locates fields, not field boundaries
- ✓ Potential for calculating whole diagrams in one run
- ✓ Much faster than Thermocalc
- ✓ If handled correctly, avoids human errors (easy with Thermocalc)

4.2 Modélisation thermodynamique inverse: pseudosection



Grille pétrogénétique:

- ⇒ Une grille pétrogénétique montre **toutes les réactions possibles** pour **1 système chimique donné**, indépendamment de la **composition précise** de la roche
- ⇒ Uniquement **les équilibres invariants et univariants**

Dans les **systèmes plus grands**, les grilles pétrogénétiques ont **peu d'intérêt** :

- uniquement un **faible nombre de réactions univariantes stables** existent
- importance de la **composition totale** de la roche

(On a cependant les **informations principales** pour les **équilibres à faible variance**)

- ⇒ Si on connaît la **composition de la roche totale**, on peut **représenter** à la fois les **assemblages minéraux** et les **relations PT** graphiquement sur un « simple » diagramme de phases :

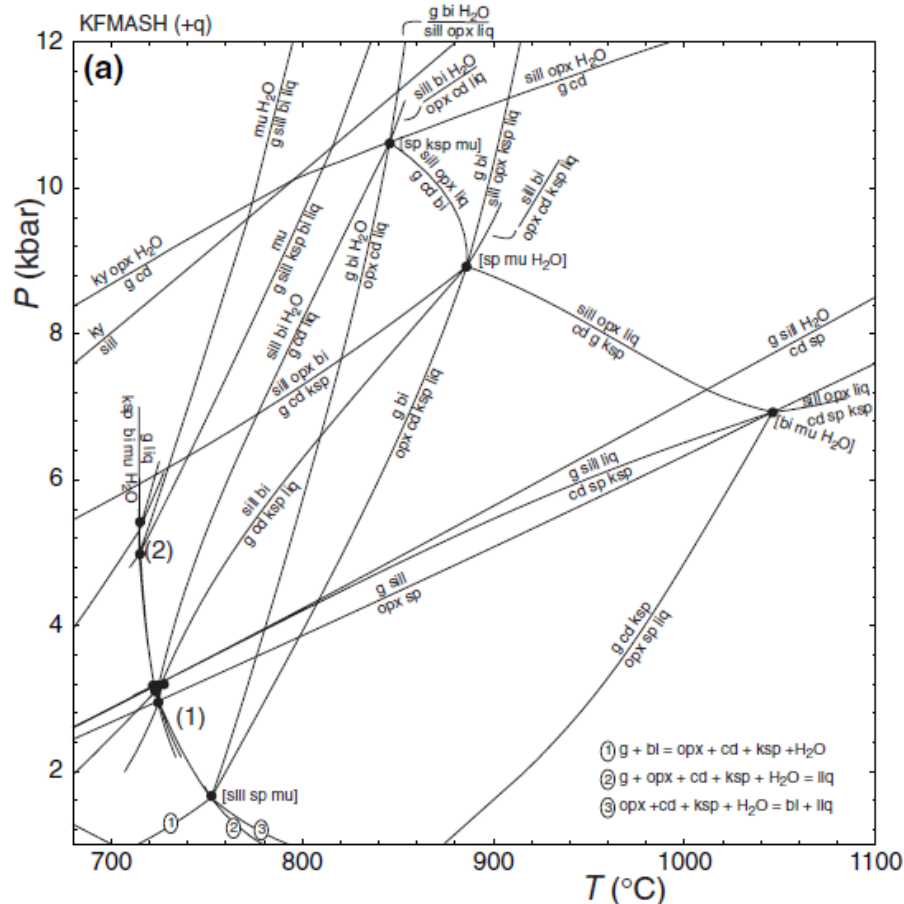
PSEUDOSECTIONS

4.2 Modélisation thermodynamique inverse: pseudosection

Grille pétrogénétique:

Projection des assemblages univariants et points invariants avec l'énergie libre de Gibbs minimum dans un espace P - T .

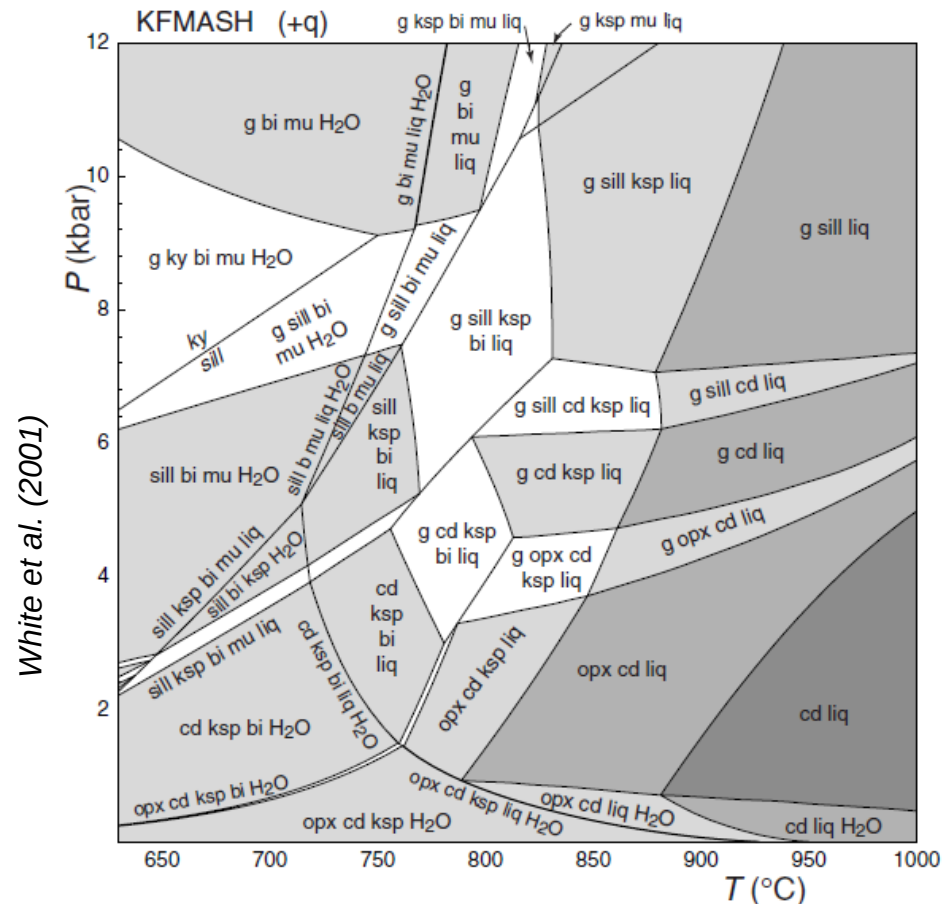
⇒ Equilibres univariants



Pseudosection:

Diagramme de phases montrant la stabilité des assemblages pour une composition de roche donnée.

⇒ Equilibres multivariants



4.2 Modélisation thermodynamique inverse: pseudosection

Pseudosection:

Diagramme de phases qui montre les **champs de stabilité** de différents assemblages minéralogiques multivariants (P, T, X_i) **à l'équilibre** pour une composition chimique fixée de la roche ;

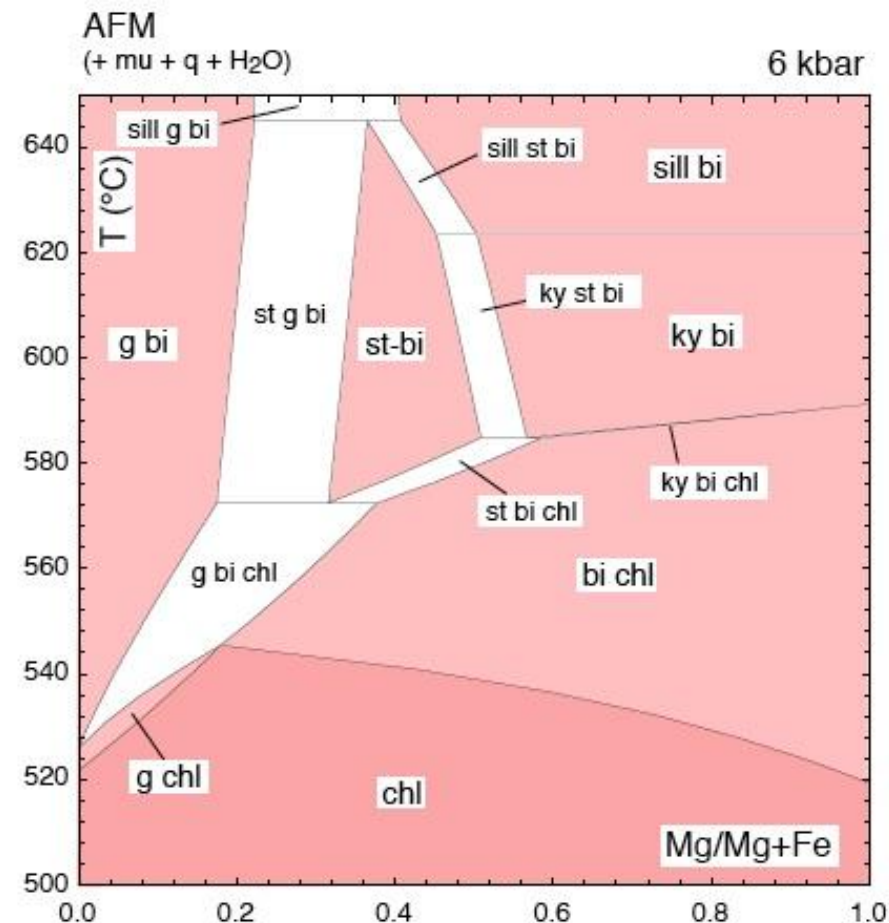
→ Diagrammes les plus souvent utilisés.

Il peut s'agir de diagrammes **PT**, **PX** ou **TX** ;

Les **lignes** d'une pseudo-section **ne sont pas nécessairement des réactions univariantes** comme dans les grilles pétrogénétiques, mais elles correspondent à des **lignes d'apparition** ou de **disparition** d'une phase: **réactions continues**.

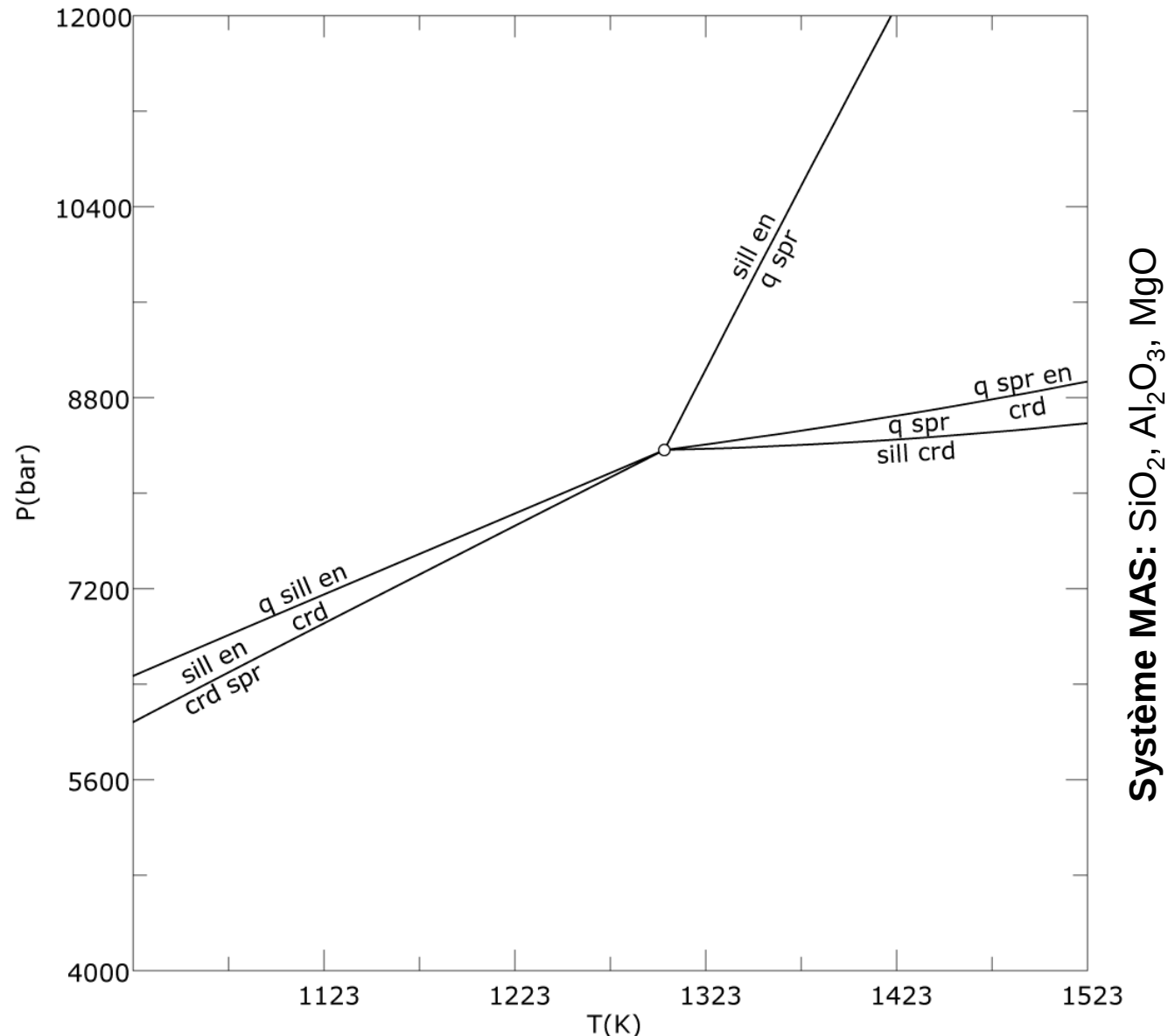
Par convention, les **domaines** les plus **foncés** ont des **variances plus élevées**.

Les domaines en **blanc** ont une **variance de 2**.



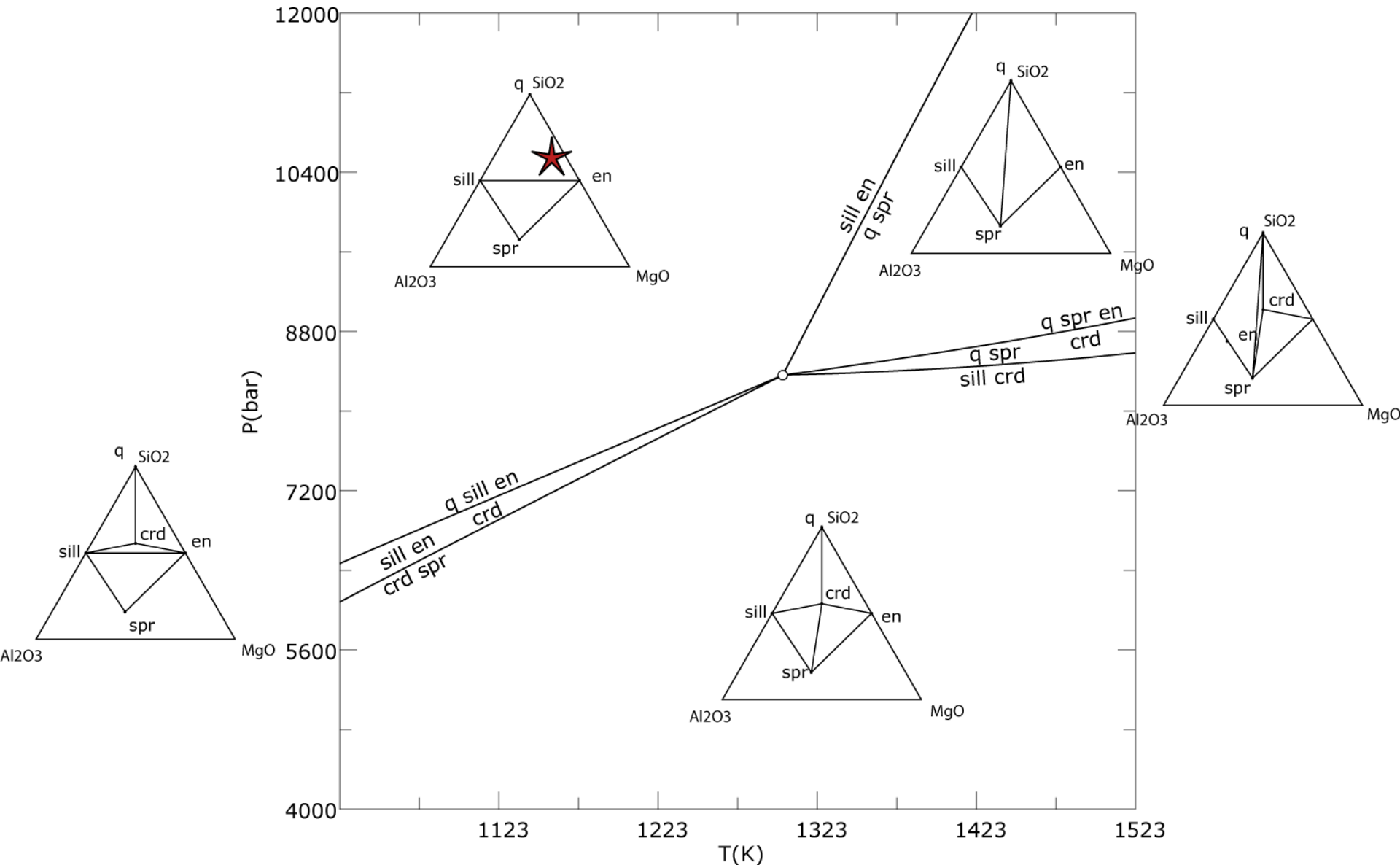
4.2 Modélisation thermodynamique inverse: pseudosection

La grille P - T ...



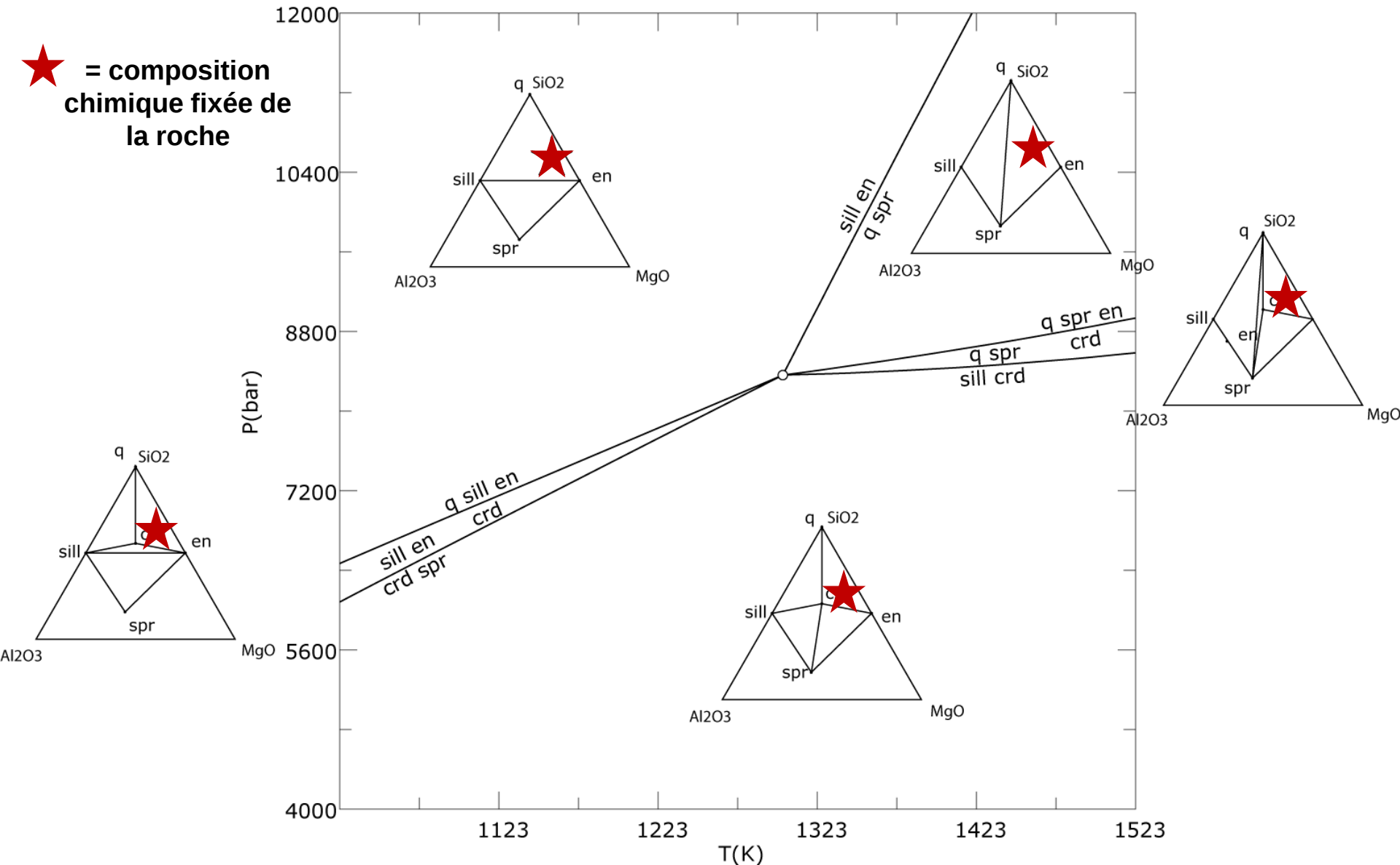
4.2 Modélisation thermodynamique inverse: pseudosection

La grille P - T et les diagrammes de compatibilité deviennent ...



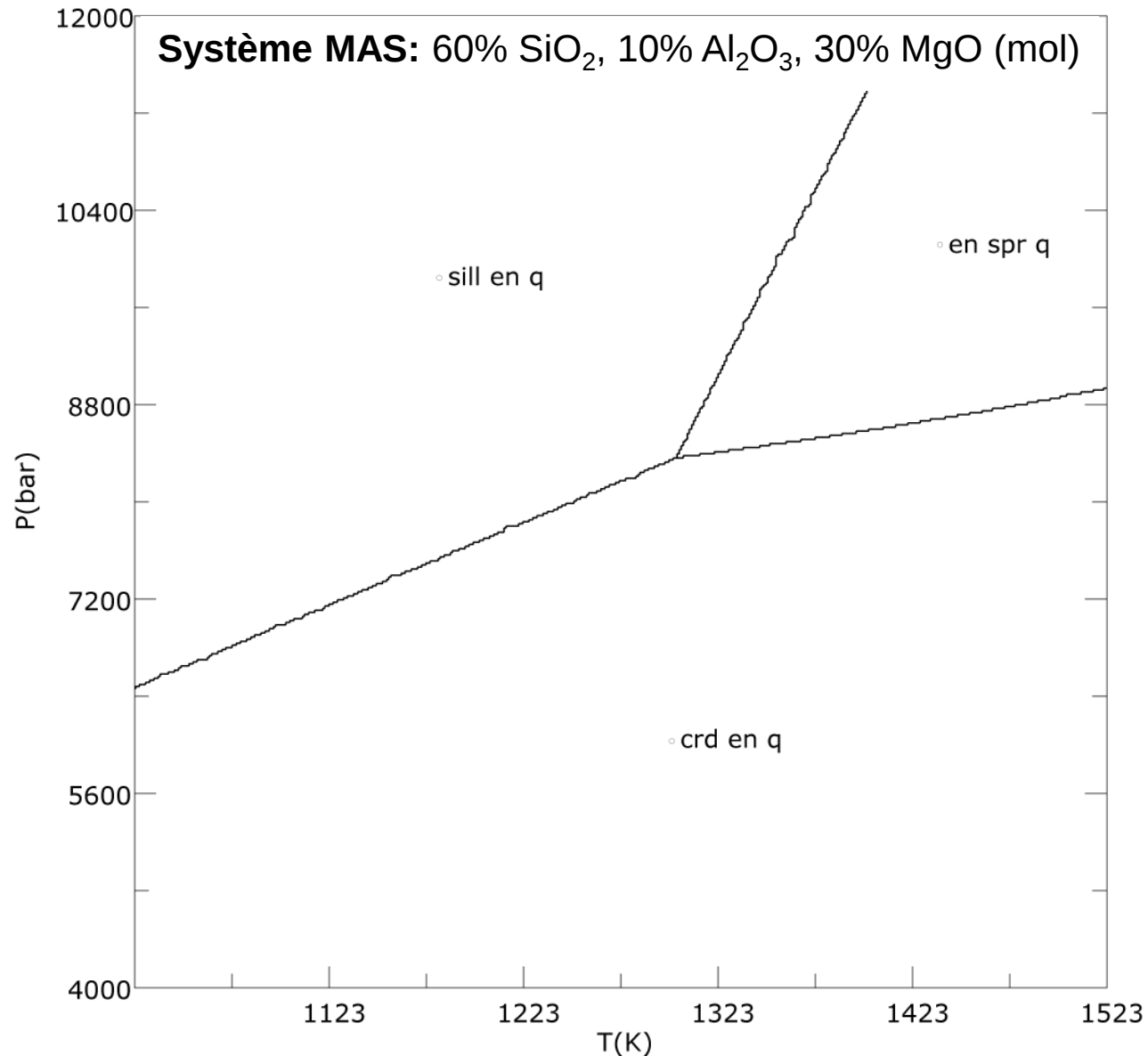
4.2 Modélisation thermodynamique inverse: pseudosection

La grille P - T et les diagrammes de compatibilité deviennent ...



4.2 Modélisation thermodynamique inverse: pseudosection

La grille P - T et les diagrammes de compatibilité deviennent ...
...une pseudosection!



4.2 Modélisation thermodynamique inverse: pseudosection

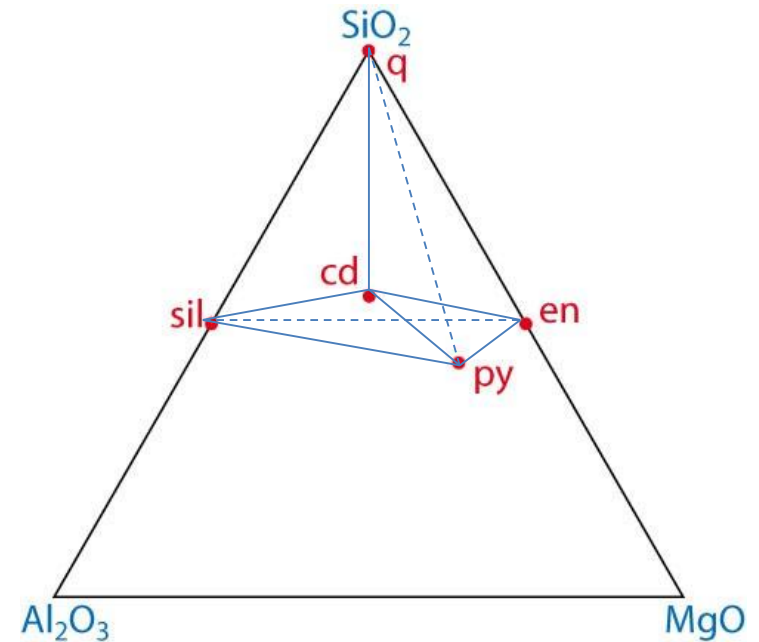
- ✓ Consider the phase relations between the following 5 granulite-facies minerals: quartz, sillimanite, cordierite, pyrope and enstatite.
- ✓ They can be described in the model system: $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
- ✓ From the phase rule, they can coexist in an invariant equilibrium.
- ✓ Around that point, 5 univariant lines, reactional equilibria, will divide the P - T plane in five divariant domains.
- ✓ Each domain can be described using a compatibility diagram.
- ✓ Univariants can be qualitatively arranged around the invariant using Schreinemakers' analysis (the metastable extension of the equilibrium not involving « i », denoted (i), always lies between i-producing reactions).

$$v = k - \phi + 2$$

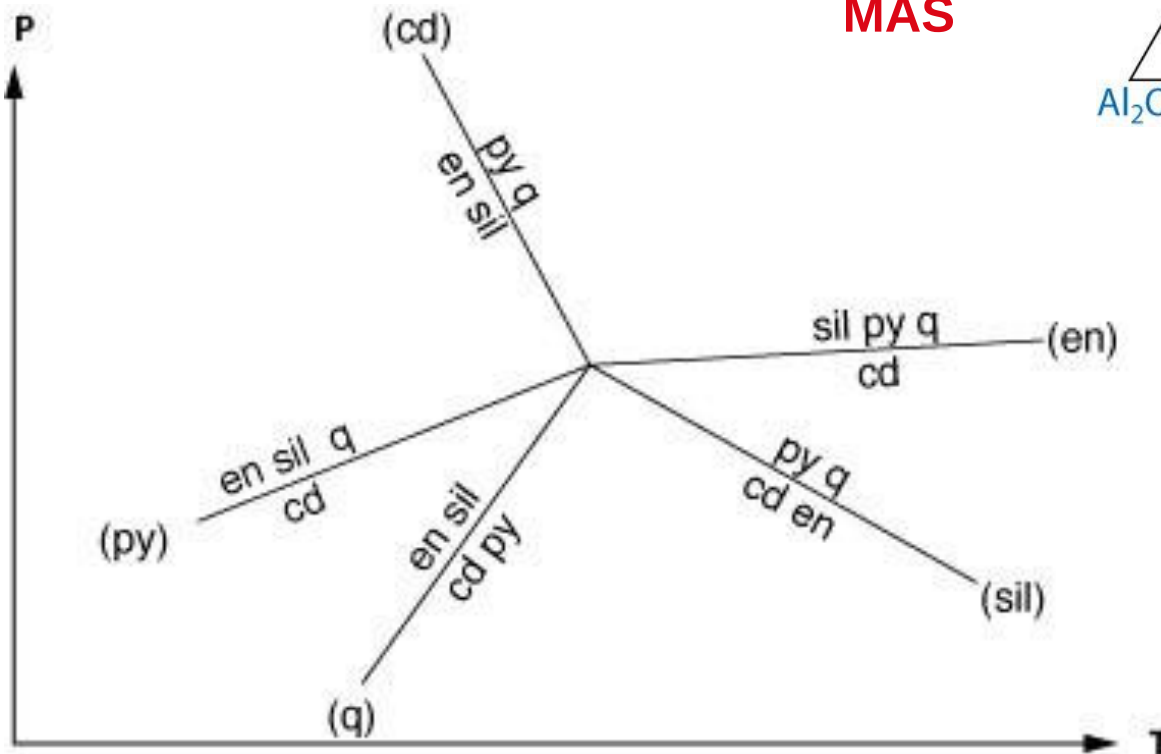
4.2 Modélisation thermodynamique inverse: pseudosection

Les cinq réactions:

- (cd) $\text{en} + \text{sil} = \text{py} + \text{q}$
- (py) $\text{en} + \text{sil} + \text{q} = \text{cd}$
- (q) $\text{en} + \text{sil} = \text{cd} + \text{py}$
- (sil) $\text{en} + \text{cd} = \text{py} + \text{q}$
- (en) $\text{py} + \text{sil} + \text{q} = \text{cd}$

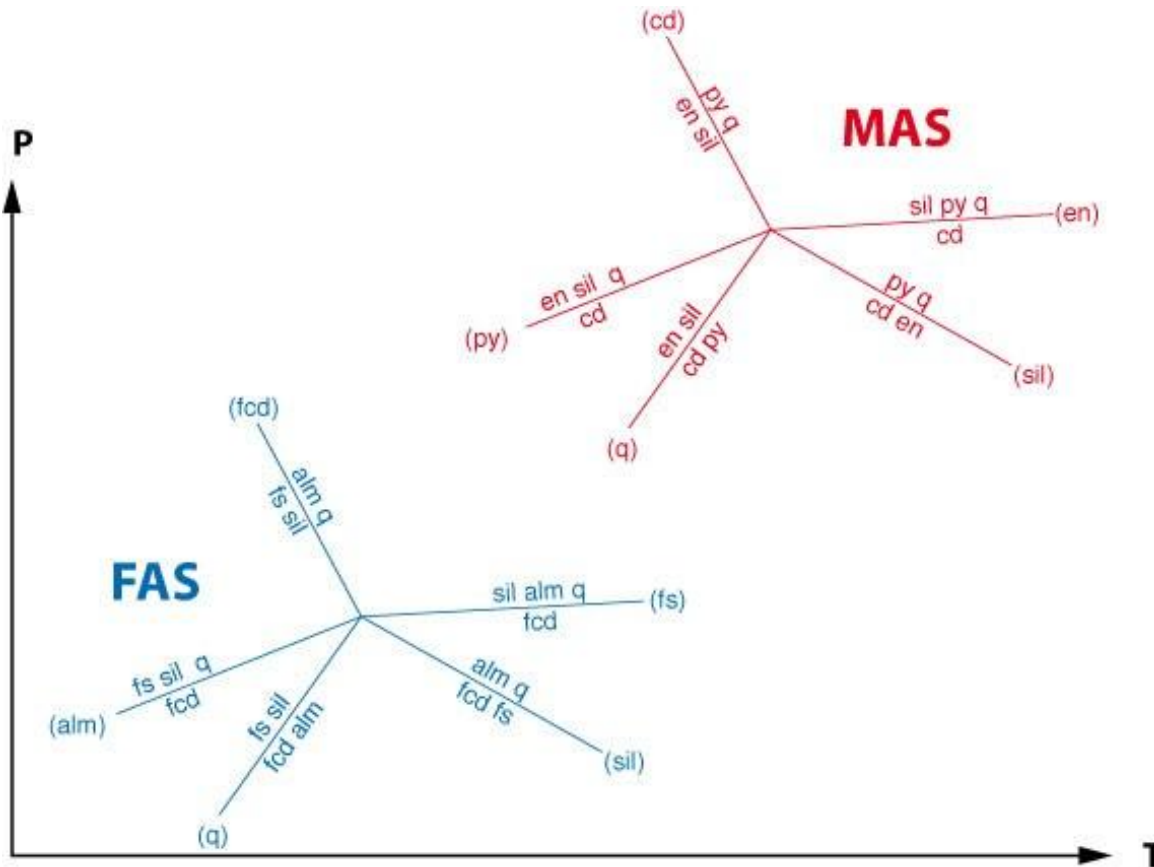


MAS



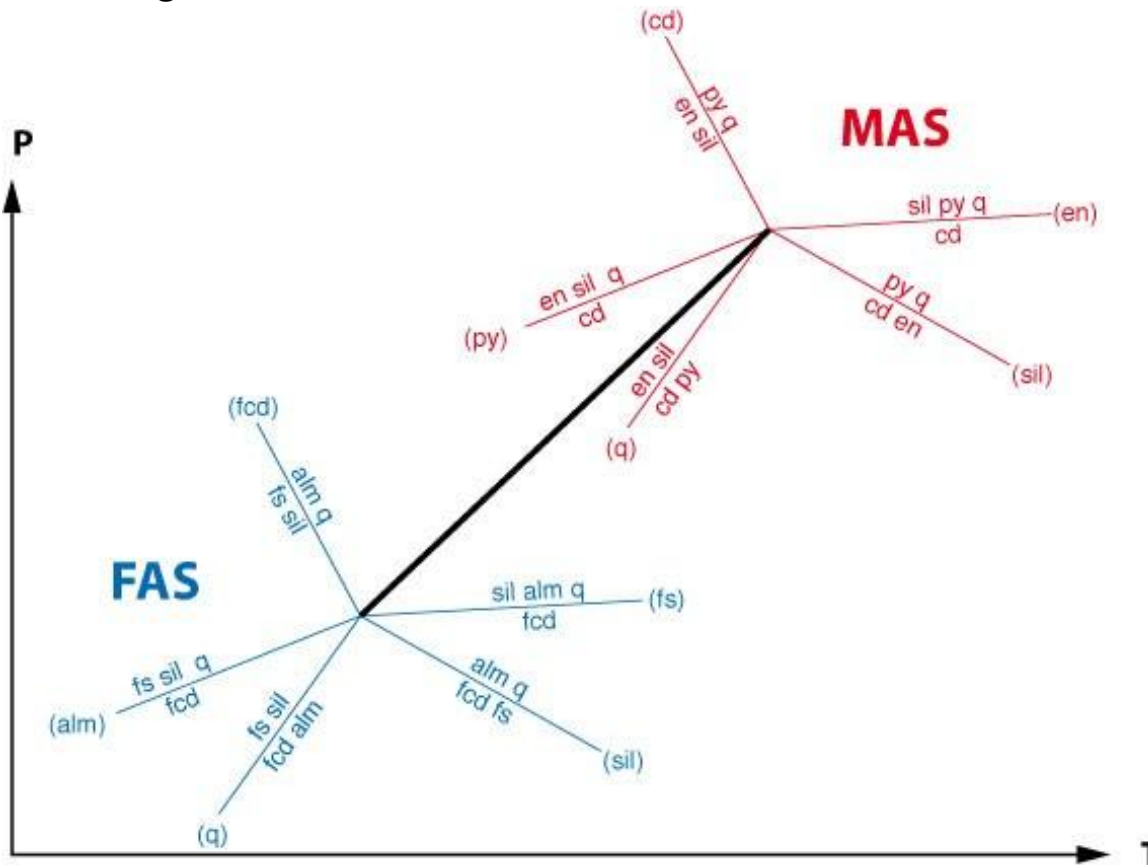
4.2 Modélisation thermodynamique inverse: pseudosection

- ✓ The Mg-bearing minerals have equivalents in the FAS system:
Mg-cd – Fe-cd; py – alm; en – fs.
- ✓ Their relative positions in a compatibility diagram (FAS) are the same, and an equivalent set of 5 univariant equilibria can be written and placed around an invariant point.
- ✓ However, quantitatively this will happen at different P-T conditions.



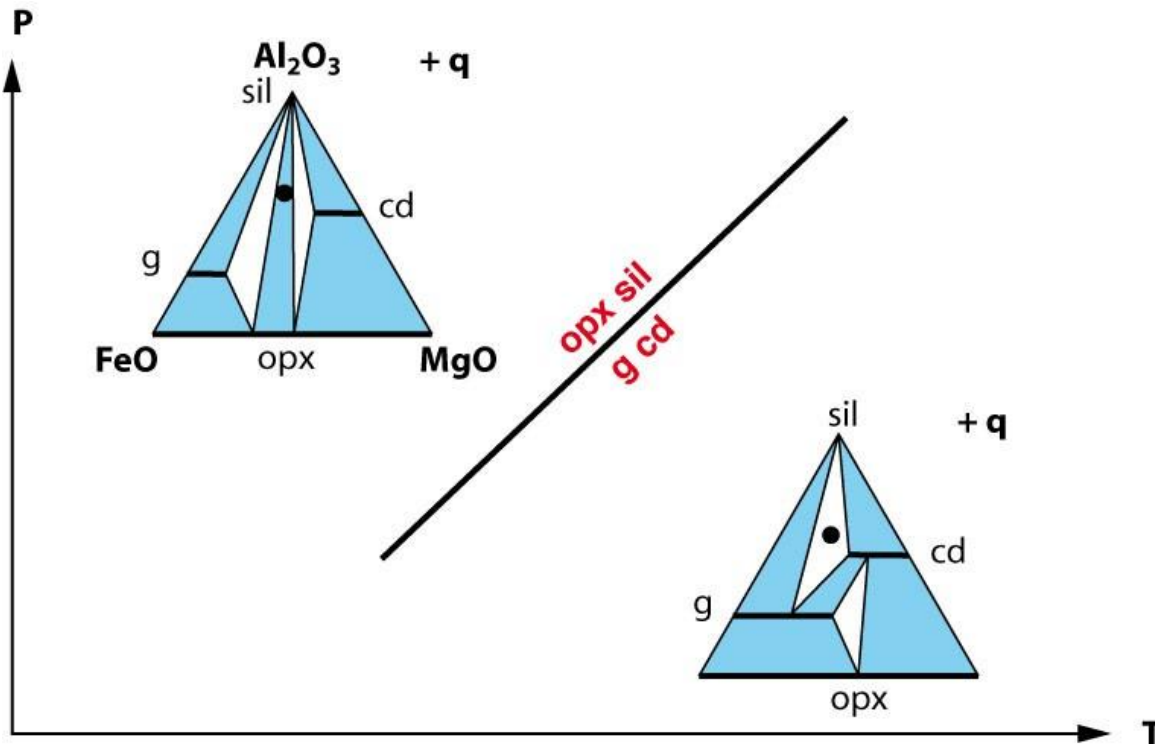
4.2 Modélisation thermodynamique inverse: pseudosection

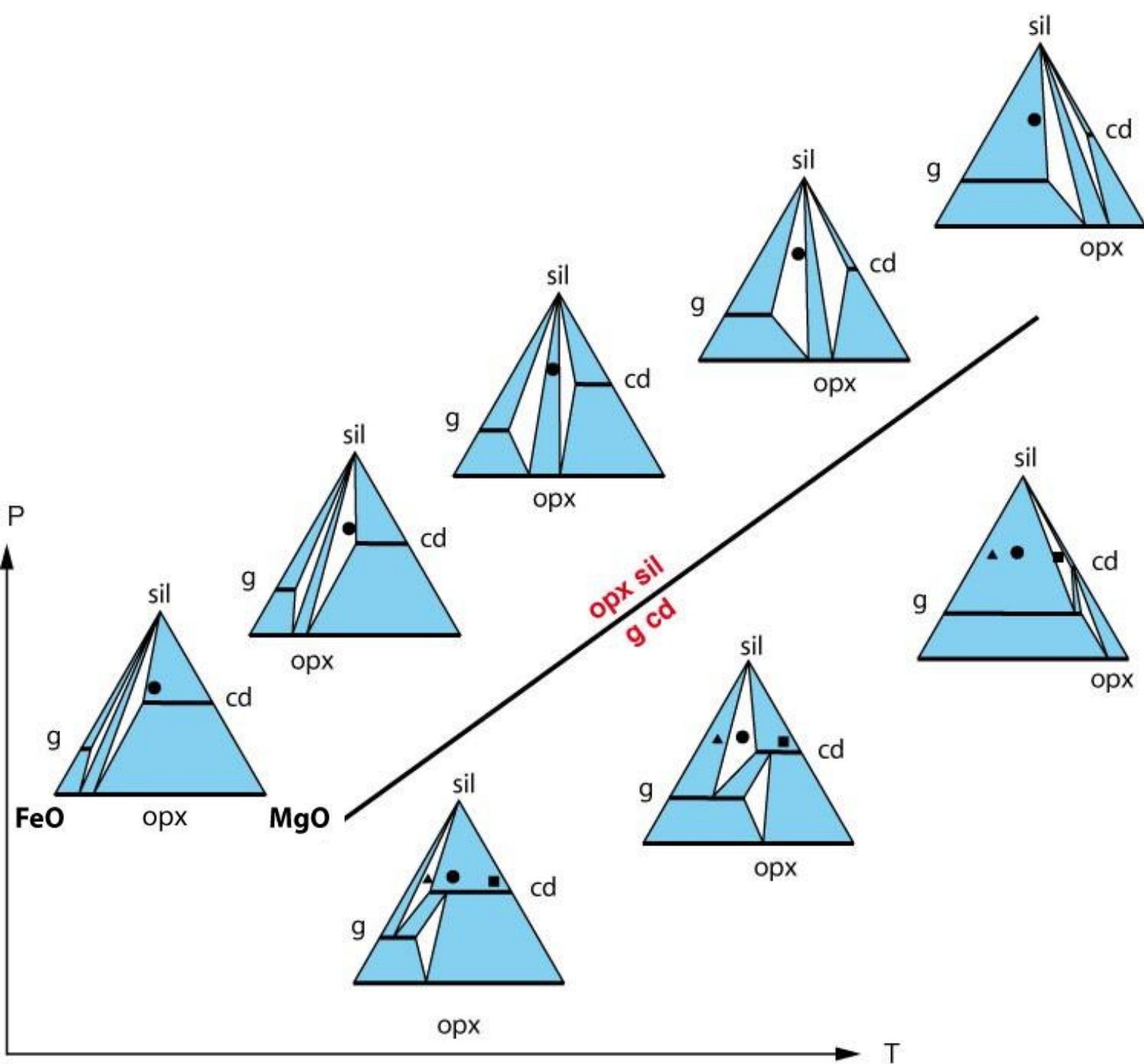
- ✓ In nature, the three Mg/Fe minerals are rarely pure, but form solid solutions between the Fe- and Mg end-members.
- ✓ Considering the mixed superior system (FMAS), the five minerals $q - \text{sil} - \text{cd} - \text{gt} - \text{opx}$ are not stable together anymore on a point, but on a line (univariant).
- ✓ This line joints the invariants of the sub-systems and consequently, the composition of the solid-solution minerals must evolve from Fe-rich at LP-LT to Mg-rich at HP-HT.



4.2 Modélisation thermodynamique inverse: pseudosection

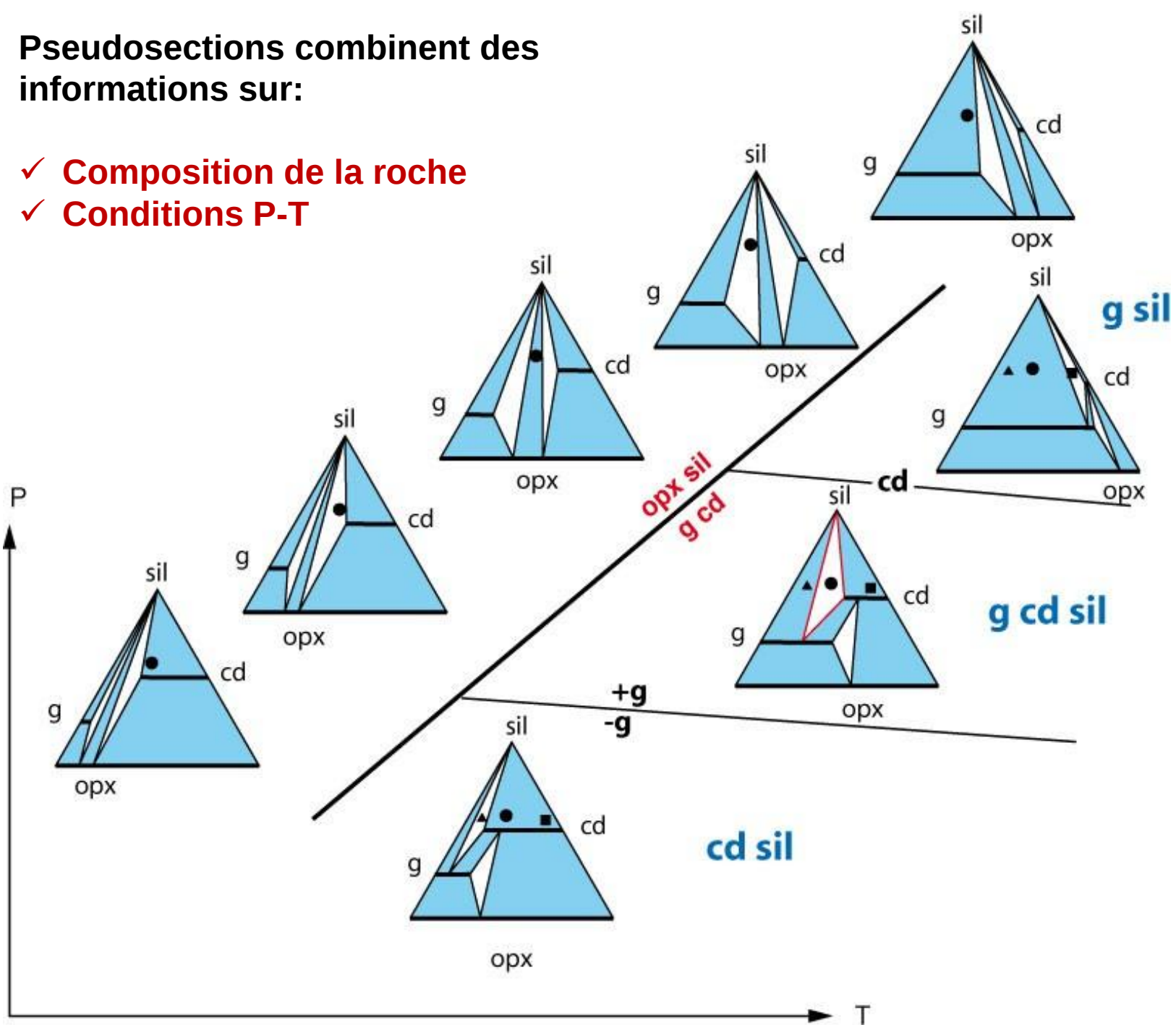
- ✓ In nature, the three Mg/Fe minerals are rarely pure, but form solid solutions between the Fe- and Mg end-members.
- ✓ Considering the mixed superior system (FMAS), the five minerals q – sil – cd – gt – opx are not stable together anymore on a point, but on a line (univariant).
- ✓ This line joints the invariants of the sub-systems and consequently, the composition of the solid-solution minerals must evolve from Fe-rich at LP-LT to Mg-rich at HP-HT.
- ✓ Reactants & products can be identified from FMAS compatibility diagram (AFM+q)

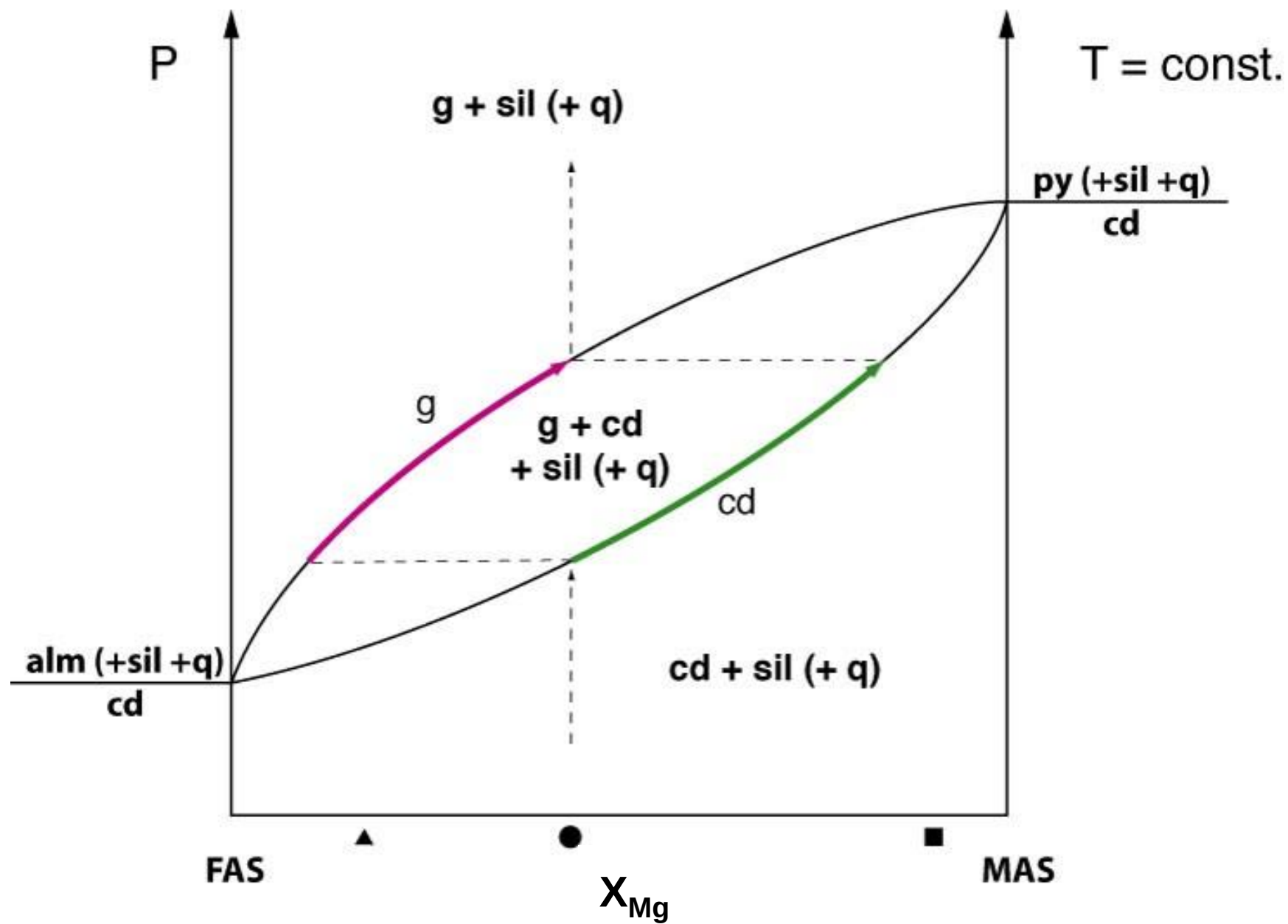




Pseudosections combinent des informations sur:

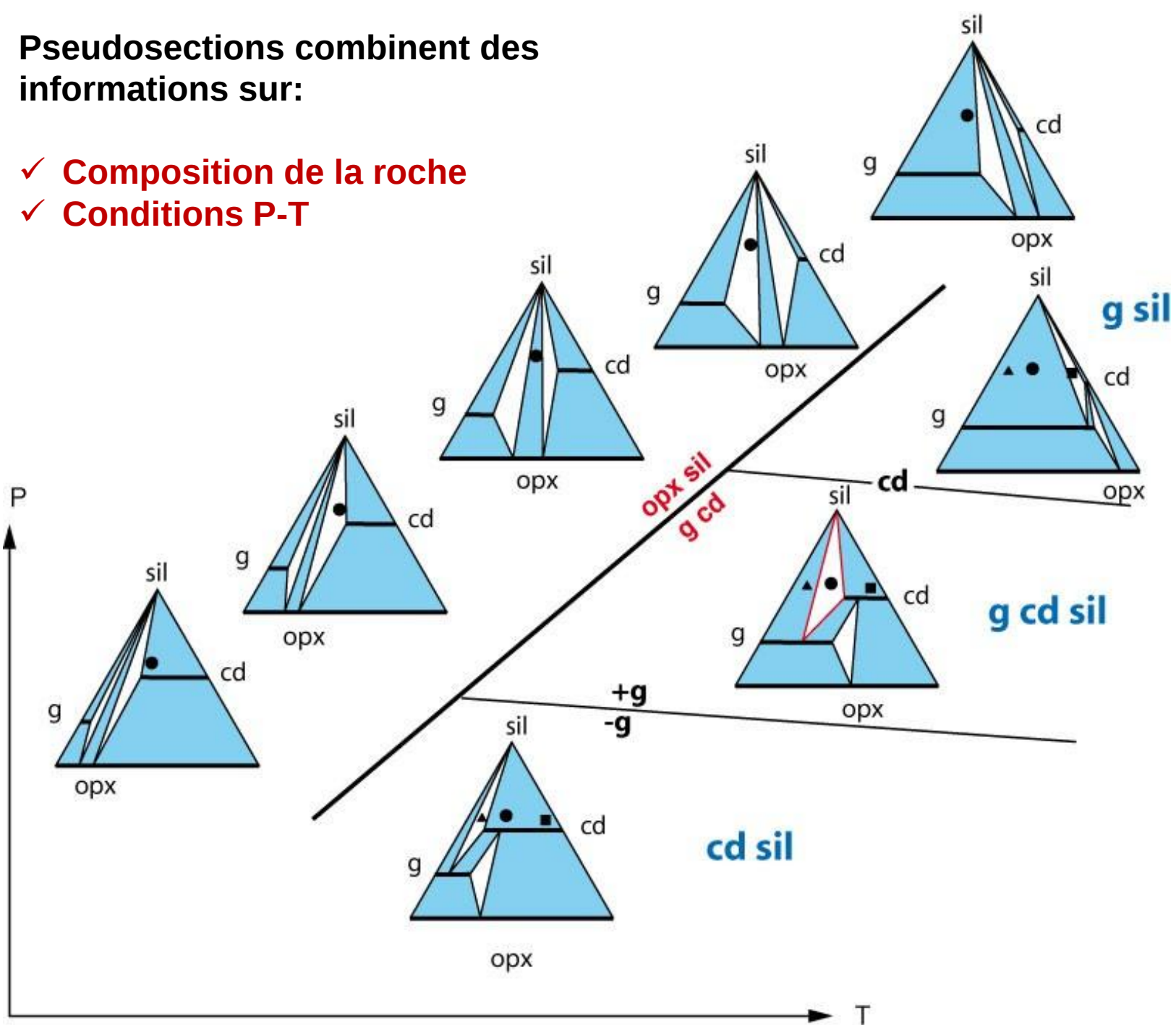
- ✓ Composition de la roche
- ✓ Conditions P-T



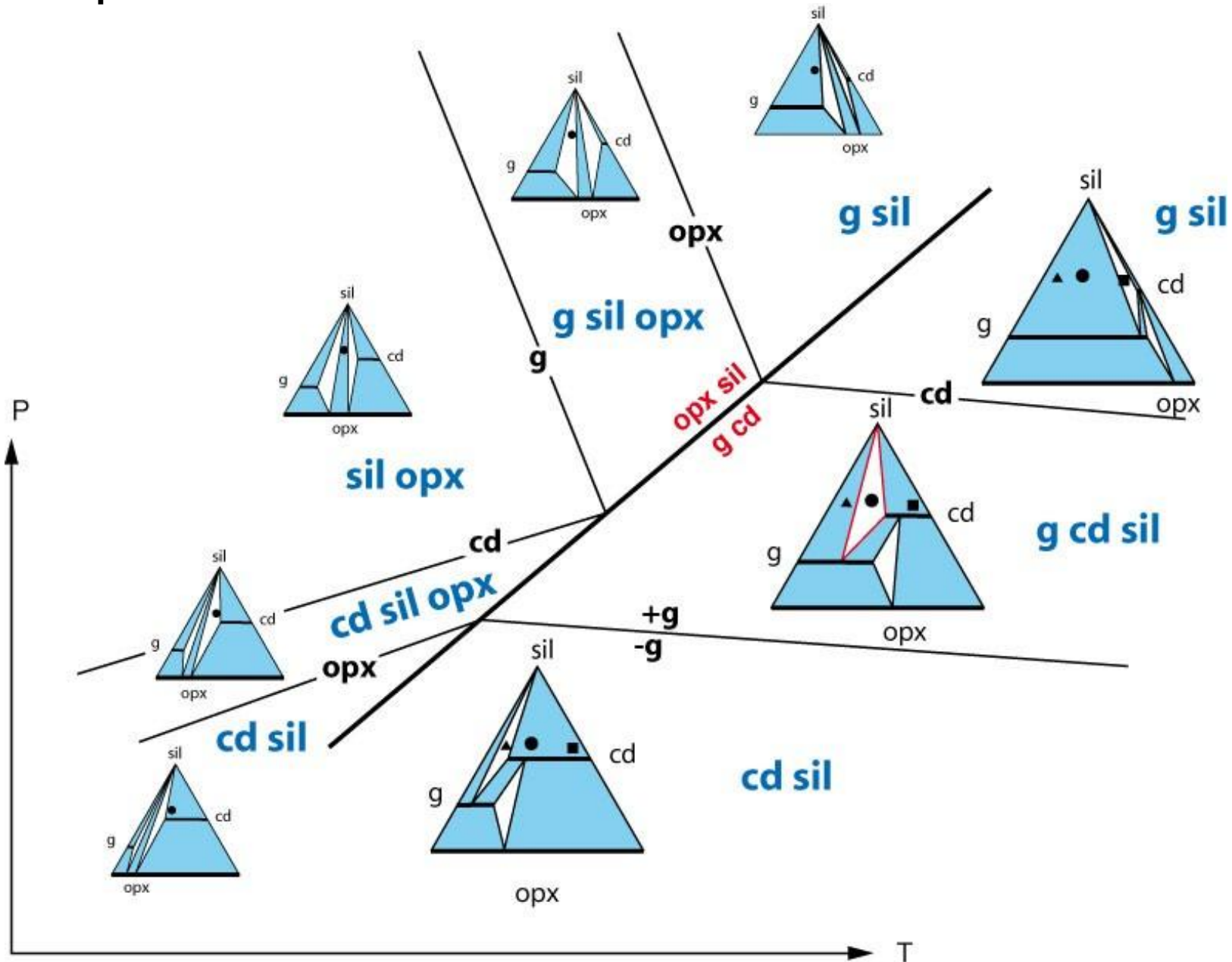


Pseudosections combinent des informations sur:

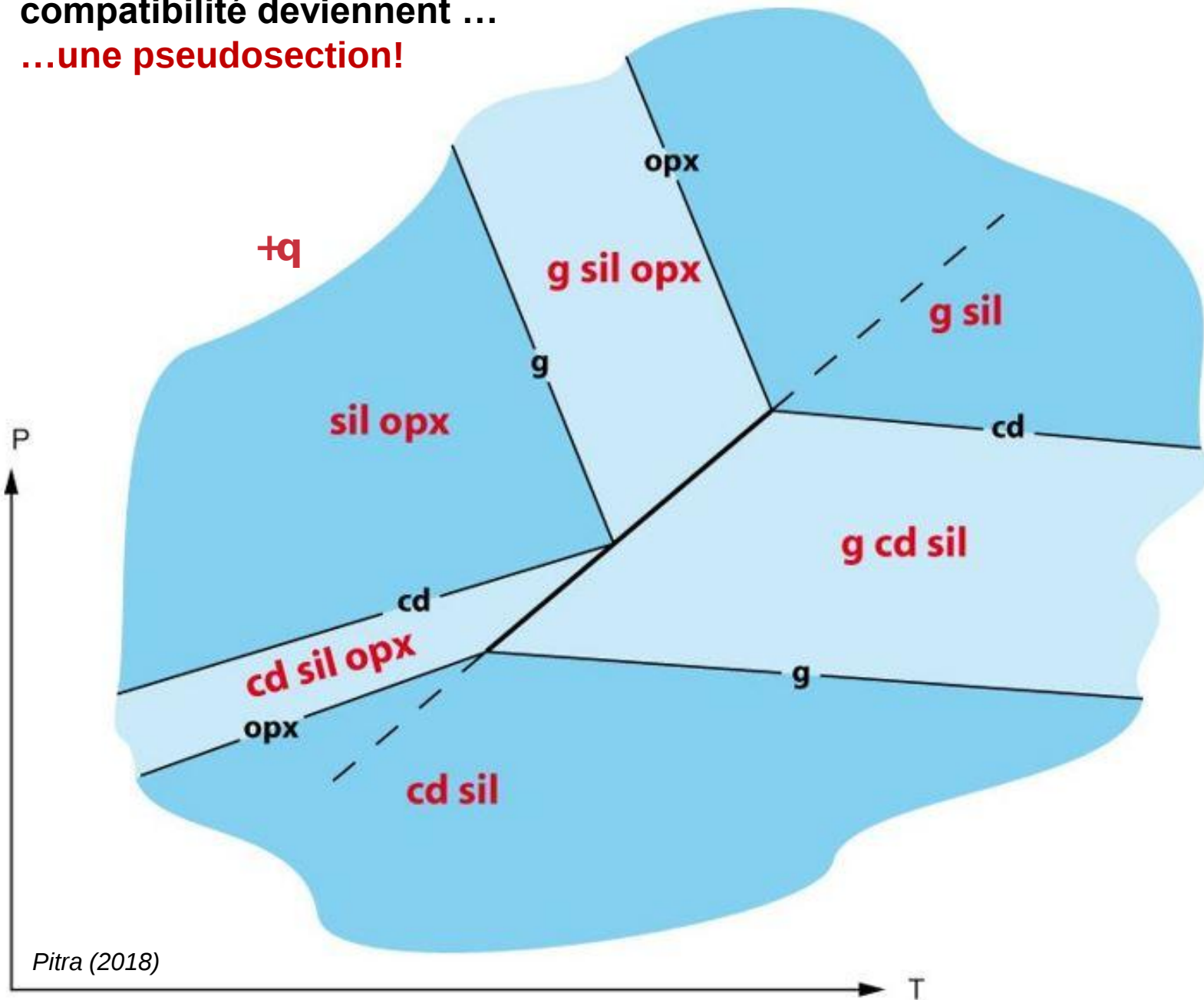
- ✓ Composition de la roche
- ✓ Conditions P-T



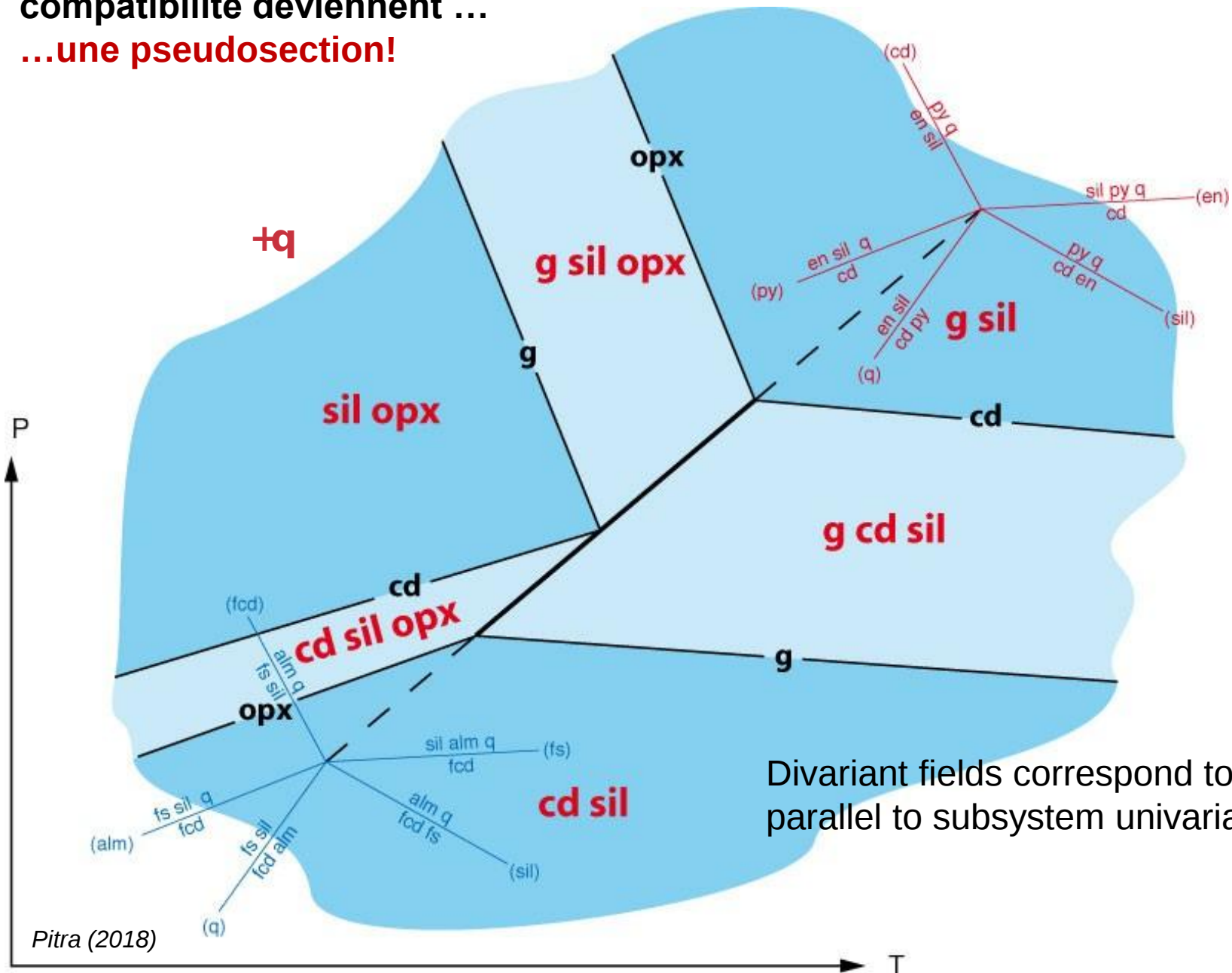
La grille *P-T* et les diagrammes de compatibilité deviennent ...



La grille P - T et les diagrammes de compatibilité deviennent ...
...une pseudosection!

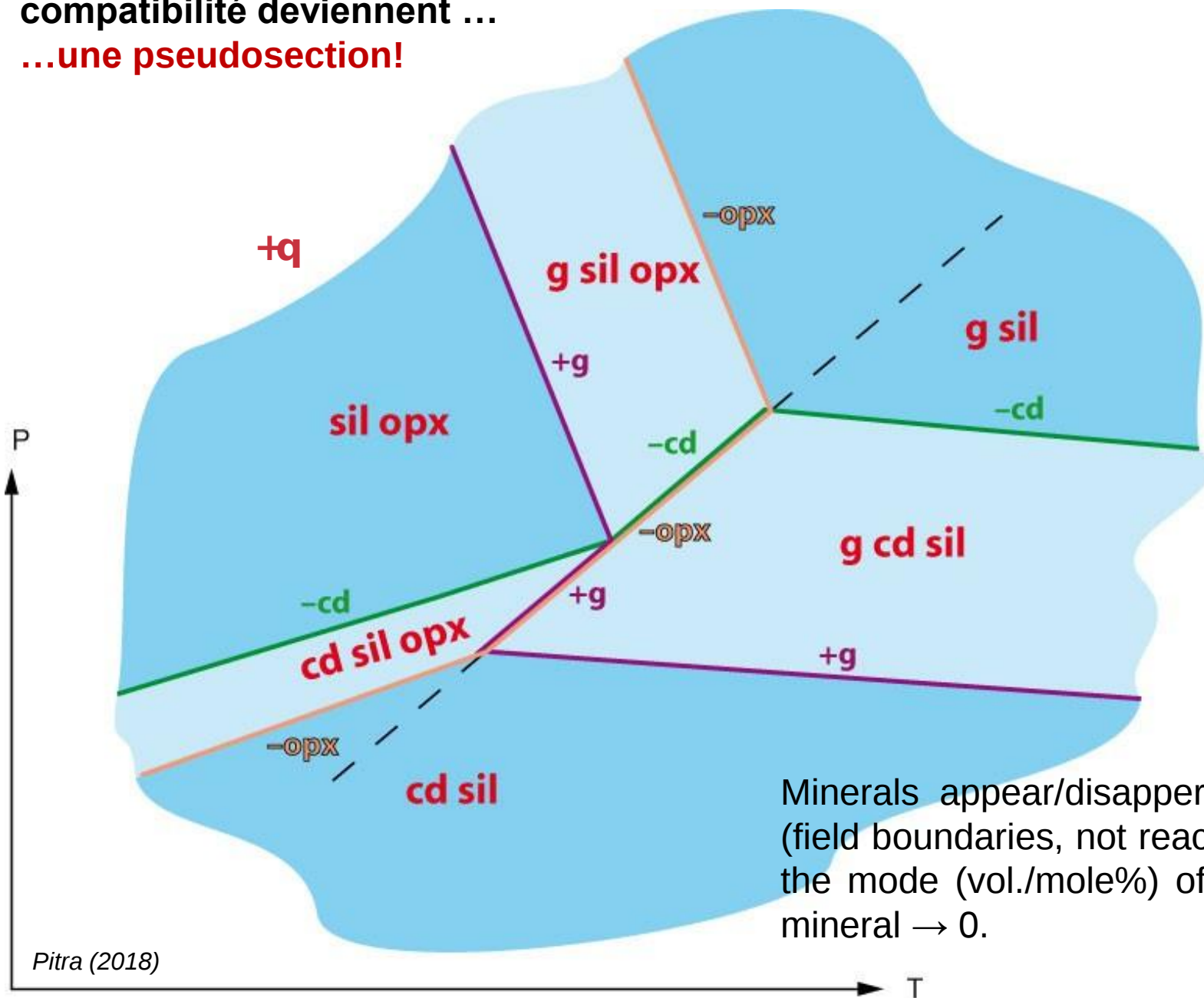


La grille *P-T* et les diagrammes de compatibilité deviennent ...
...une pseudosection!



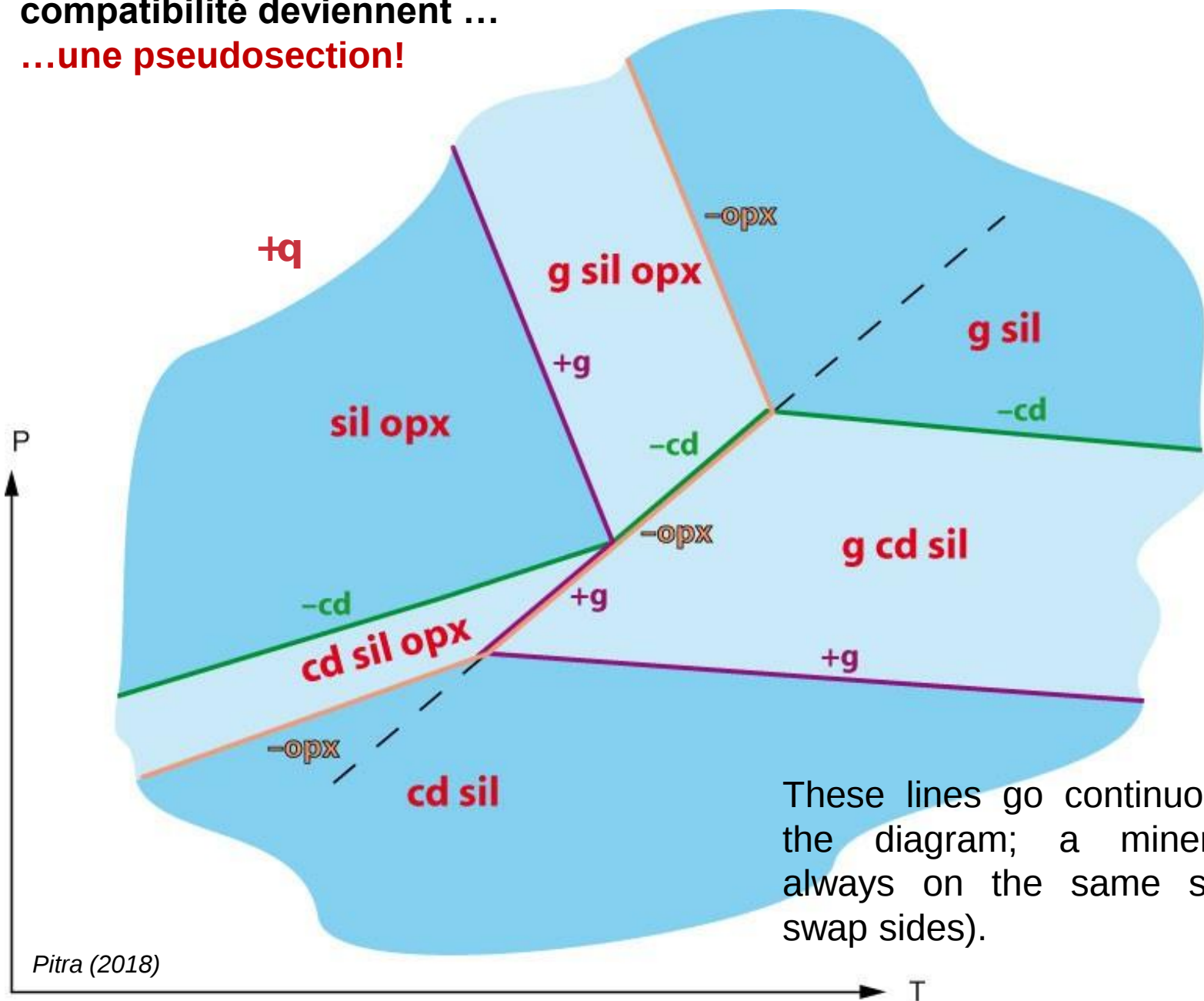
Divariant fields correspond to & are parallel to subsystem univariants.

La grille P - T et les diagrammes de compatibilité deviennent ...
...une pseudosection!



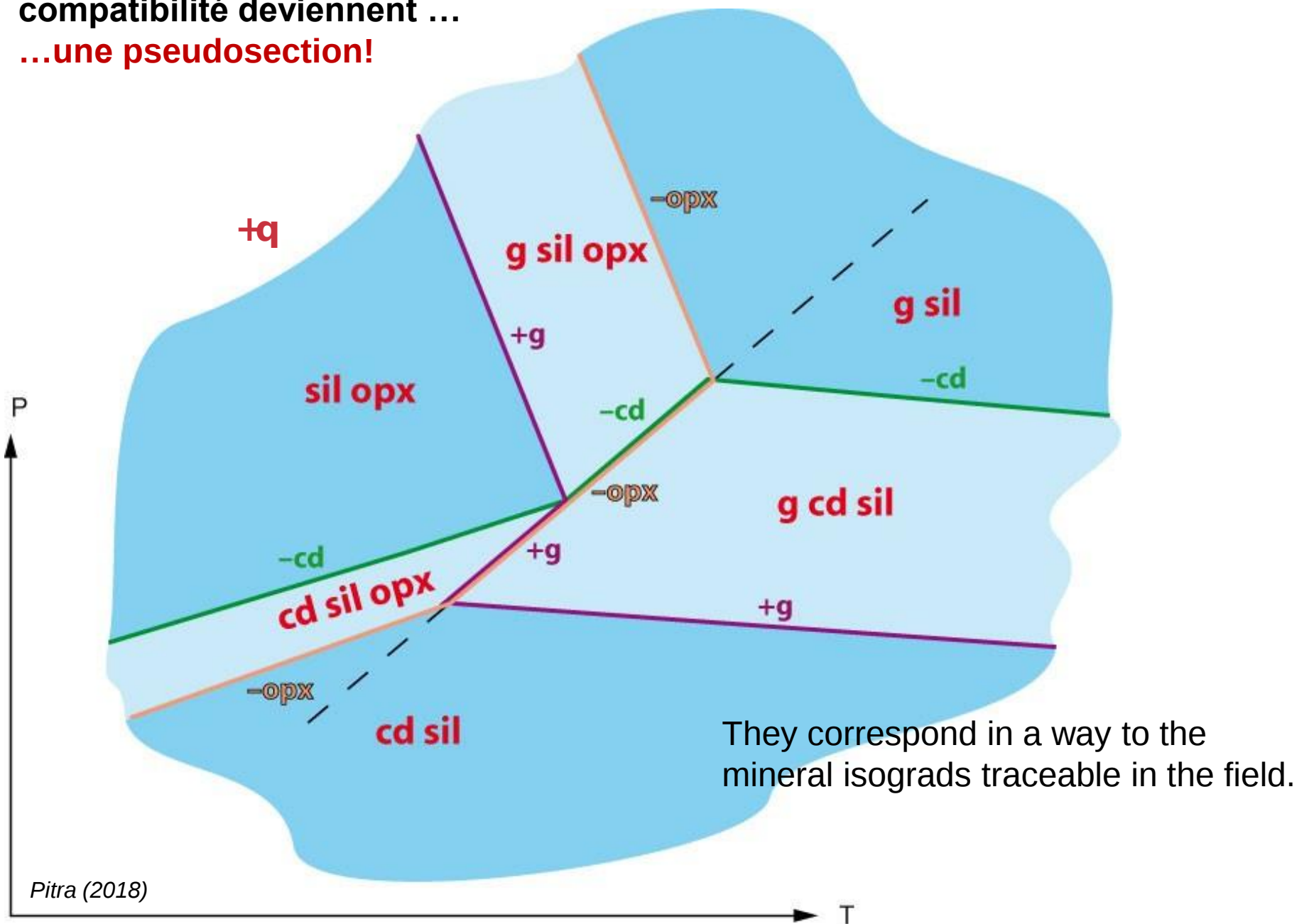
Minerals appear/disappear along lines (field boundaries, not reactions) where the mode (vol./mole%) of the specific mineral $\rightarrow 0$.

La grille P - T et les diagrammes de compatibilité deviennent ...
...une pseudosection!



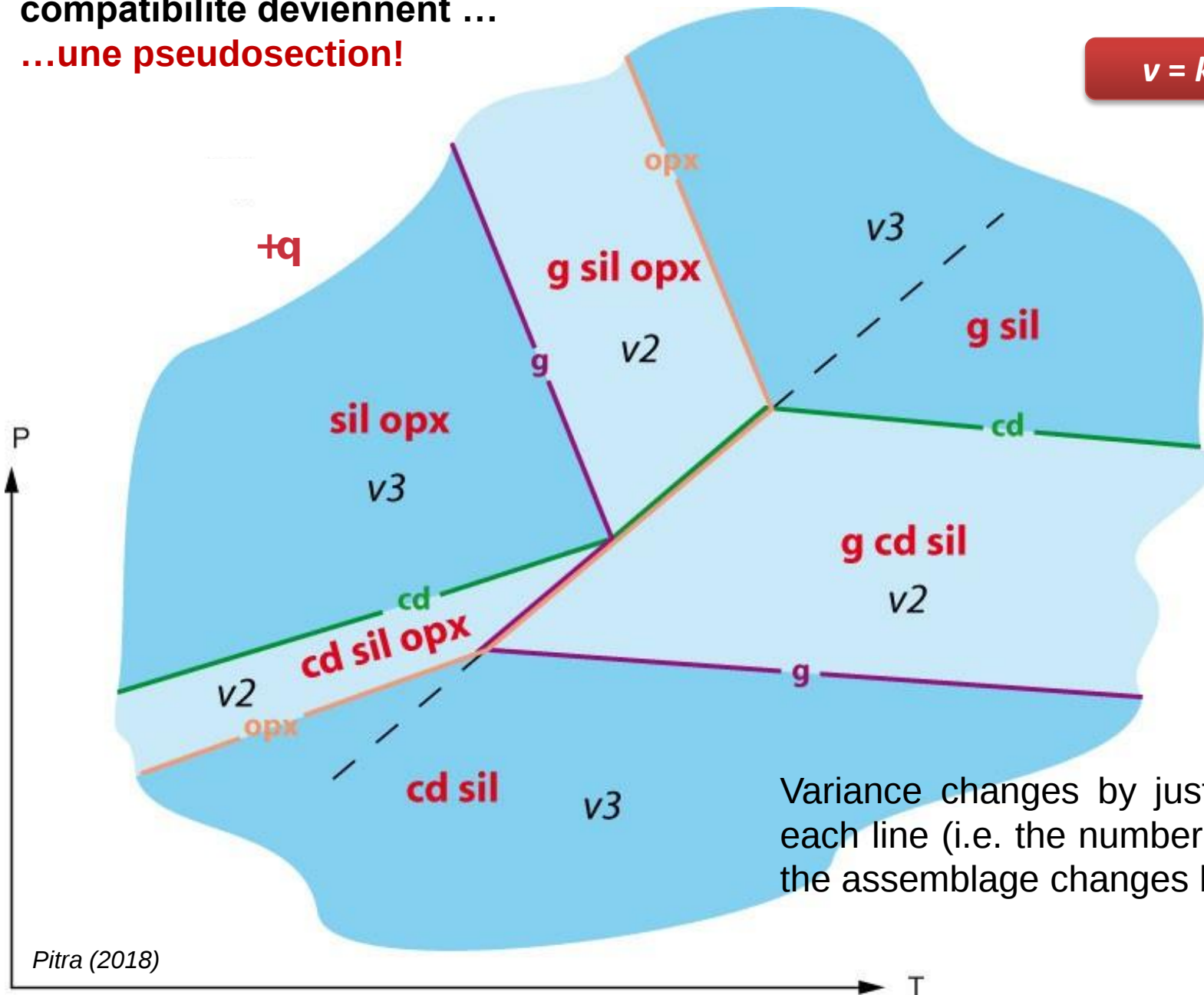
These lines go continuously through the diagram; a mineral appears always on the same side (doesn't swap sides).

La grille P - T et les diagrammes de compatibilité deviennent ...
...une pseudosection!



La grille P - T et les diagrammes de compatibilité deviennent ...
...une pseudosection!

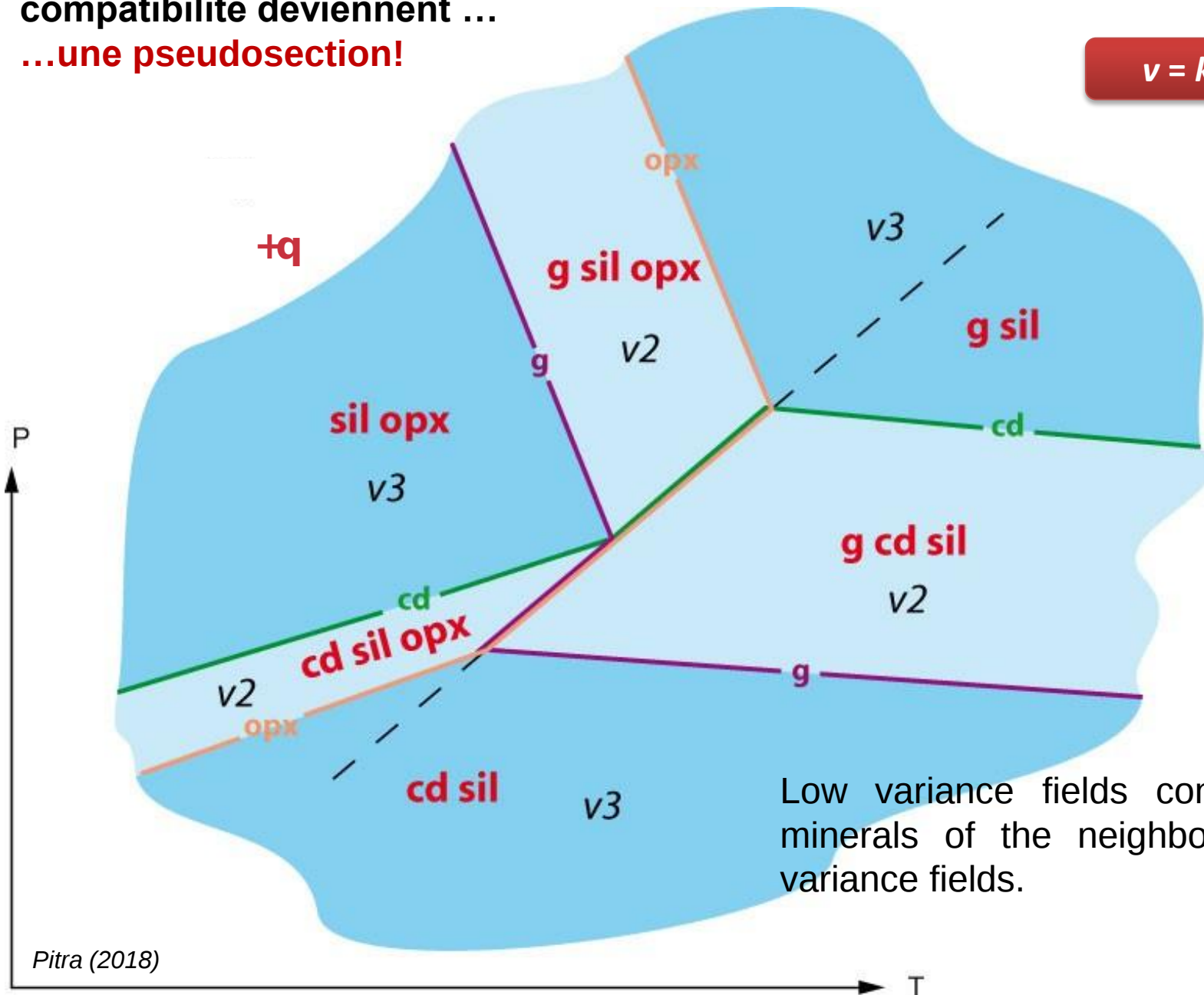
$$v = k - \phi + 2$$



Variance changes by just one across each line (i.e. the number of phases in the assemblage changes by just one).

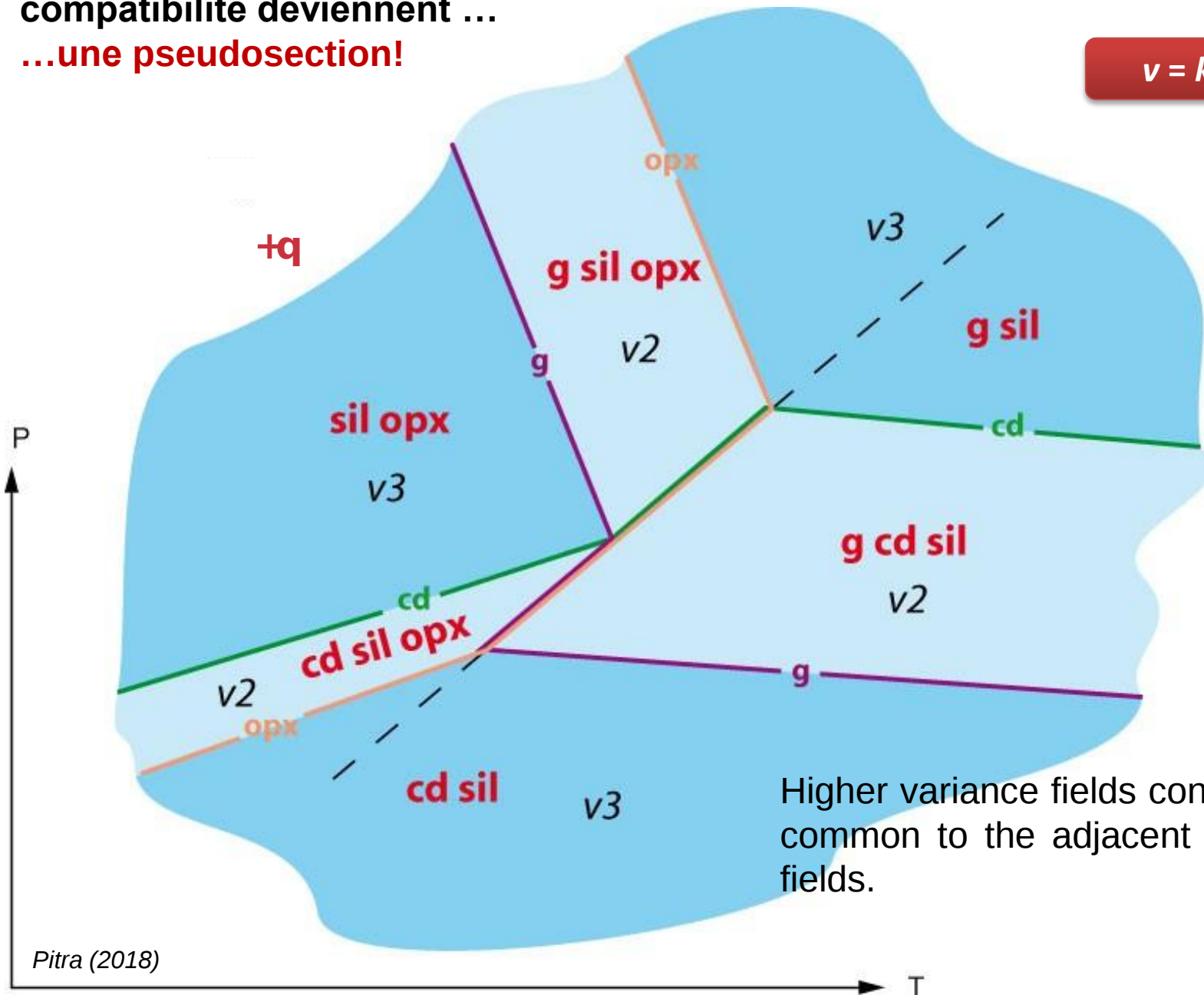
La grille P - T et les diagrammes de compatibilité deviennent ...
...une pseudosection!

$$v = k - \phi + 2$$



La grille P - T et les diagrammes de compatibilité deviennent ...
...une pseudosection!

$$v = k - \phi + 2$$



4.2 Modélisation thermodynamique inverse: pseudosection

