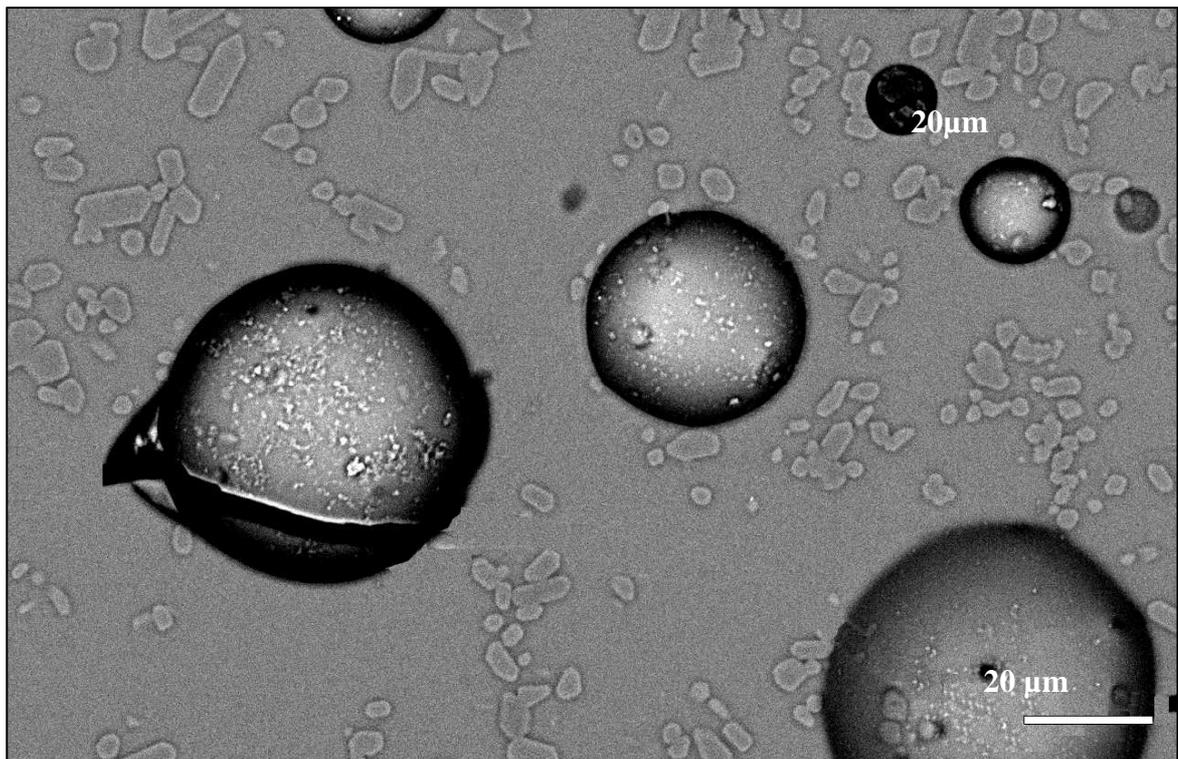


Sarah Lambart
Master 1 ST

Juin 2005

Comportement du diopside dans un bain silicaté : Influences
d'un refroidissement et d'un réchauffement –Implications pétrologiques.



Encadrant :
François FAURE

RESUME :

La taille des cristaux dans les roches magmatiques est contrôlée par les cinétiques de croissance, de dissolution et de nucléation.

Le but de ces expériences est de déterminer le comportement du diopside lorsqu'il est soumis à de faibles variations thermiques pour des températures proches de celle du liquidus. Le comportement du diopside dans le système diopside-anorthite-forstérite a été examiné expérimentalement pour des variations thermiques de 10 et de 20°C en réchauffement et en refroidissement.

Les expériences ont été réalisées avec le four à 1 atm. à trempe verticale. Dans un premier temps, des expériences ont été dirigées isothermiquement pour que tous les changements texturaux puissent être attribués au mûrissement d'Ostwald. Les résultats suggèrent que la croissance du diopside est contrôlée par un mécanisme de nucléation bidimensionnelle. Dans un second temps, le système est soumis à une petite variation thermique. Les données montrent qu'un refroidissement ou un réchauffement rapide, même faible, implique un fort déséquilibre du système. Ce dernier subit alors des oscillations entre des phases de croissance et nucléation et des phases de dissolution. Ces oscillations voient cependant leur amplitude diminuer et il est probable que pour des longues durées, le système retourne à un état d'équilibre.

Le peu de données ne nous permettent pas de quantifier ces fluctuations. Cependant, les expériences étant maintenues à température constante après l'étape de réchauffement ou de refroidissement, ces résultats laissent penser que dans un environnement naturel, où beaucoup d'autres paramètres entrent en jeu, les hypothèses sur les séquences de cristallisation des roches pourraient être sujet à caution.

Sommaire

1.INTRODUCTION.....	p.2
2.PROCEDURE EXPERIMENTALE :.....	p.2 à 4
1) <u>Choix de la composition</u> :.....	p.2
2) <u>Protocole thermique</u> :.....	p.2 et 3
a) Expériences de mûrissement :.....	p.2
b) Expériences de cinétiques :.....	p.3
3) <u>Techniques expérimentales</u> :.....	p.3 et 4
a) La température de calibration :.....	p.3
b) Préparation des échantillons:.....	p.4
c) Expériences de mûrissement :.....	p.4
d) Expériences de cinétique :.....	p.4
e) Analyse au MEB :.....	p.4
3.RESULTATS :.....	p.5 à 16
1) <u>Expérience de mûrissement</u> :.....	p.5 à 12
a) Généralités :.....	p.5
b) Evolution à T1c=1396°C :.....	p.5 et 6
c) Evolution à T2c=1386°C :.....	p.6 et 7
d) Evolution à T3c=1376°C :.....	p.8 et 9
e) Evolution à T4c=1366°C :.....	p.9 et 10
f) Evolution à T5c=1356°C :.....	p.10 et 11
g) Bilan des expériences de mûrissement :.....	p.11 et 12
2) <u>Expériences de cinétiques</u> :.....	p.12 à 16
a) Expériences de réchauffement :.....	p.12 à 14
b) Expériences de refroidissement :.....	p.14 et 16
c) Bilan des expériences de cinétiques :.....	p.16
4.INTERPRETATION ET DISCUSSION :.....	p.17 et 19
1) <u>Température du liquidus</u> :.....	p.17
2) <u>Expériences de mûrissement</u> :.....	p.17
3) <u>Expériences de cinétiques</u> :.....	p.17 à 19
a) Expériences de réchauffement :.....	p.18
b) Expériences de refroidissement :.....	p.18 et 19
c) Bilan sur les expériences de cinétiques :.....	p.19
5.CONCLUSION :.....	p.19
Annexes :.....	p.20 et 21
Tableau 1 : Conditions expérimentales et résultats des expériences de mûrissement.	
Tableau 2 : Conditions expérimentales et résultats des expériences de cinétique.	
Bibliographie.....	p.22
Remerciements.....	p.22

1. INTRODUCTION

L'essentiel des roches magmatiques présente une fraction cristalline. Cette dernière traduit une variation des conditions thermodynamiques (T, P, Composition) et peut donc être un marqueur des conditions de formation de la roche. La croissance, la nucléation et la dissolution sont considérées comme les principaux processus impliqués lors de la variation de température d'un magma, la croissance et la nucléation intervenant pendant le refroidissement, la dissolution pendant le réchauffement (Kuo, Kirkpatrick, 1985).

Il est connu qu'à l'équilibre chimique (c'est-à-dire quand la température reste constante), le changement de taille des cristaux se produit par un autre processus connu comme le mûrissement d'Ostwald. Ce processus mène à l'augmentation de la taille moyenne des grains et à la diminution du nombre de cristaux par dissolution des petits au profit des gros (Cabane et al., 2001).

Une méthode pour appréhender la cinétique de formation des roches est d'effectuer des expériences afin de mieux comprendre les processus mis en jeu lors de l'évolution du magma aboutissant à sa cristallisation. Cette étude vise à déterminer, à partir d'un système chimique simplifié CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂), le comportement du diopside (CaMgSi₂O₆) lorsqu'il est soumis à de petites variations thermiques : réchauffement ou refroidissement.

Dans un premier temps, le taux de mûrissement d'Ostwald a été quantifié pour différentes températures espacées l'une de l'autre de 10°C. Dans un second temps, deux séries d'expériences ont été réalisées : la première consiste à déterminer l'influence d'un petit réchauffement (10 ou 20°C) sur une charge ayant subi précédemment du mûrissement pendant 2 heures, la seconde consiste à caractériser celle d'un refroidissement de même amplitude.

2. PROCEDURE EXPERIMENTALE :

1) Choix de la composition :

La composition retenue est située dans un plan particulier du CMAS (Di-An-Fo) et a le diopside au liquidus. Ce système ne contient pas de Fer ce qui permet d'éviter tous problèmes de réduction (création de grains Fer) susceptibles de modifier la cinétique du mûrissement textural du diopside (Cabane, 2002).

L'utilisation du diopside a permis de s'affranchir de la présence de cristaux préexistants qui nécessitent une granulométrie très fine et par conséquent un protocole expérimental long et délicat. En effet, le diopside, au cours de son réchauffement, croît très vite de façon dendritique. Au bout de quelques dizaines de secondes, le minéral atteint un déséquilibre car son énergie de surface est beaucoup trop grande devant son énergie de volume. Il se disloque alors et l'on obtient une structure stable avec des milliards de petits cristaux qui subissent par la suite un mûrissement textural « normal » (Fig.1).

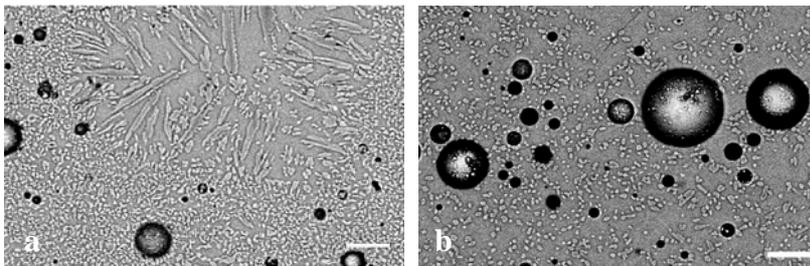


Fig.1 : a) charge placée à $T_c=1396^\circ\text{C}$ pendant 2min : orientation préférentielle des grains et résidus de dendrites
b) charge placée à $T_c=1396^\circ\text{C}$ pendant 3min : absence totale d'orientation des grains

La composition du verre expérimental est donc légèrement différente de la composition initiale mais ne varie plus ensuite avec le temps. Il nous est donc possible de tracer l'évolution de la taille moyenne des cristaux en fonction du temps pour une température donnée et pour une composition donnée.

2) Protocoles thermiques :

Deux séries d'expériences ont été réalisées dont les protocoles sont décrits dans les Figures 2 et 3.

a) Expériences de mûrissement :

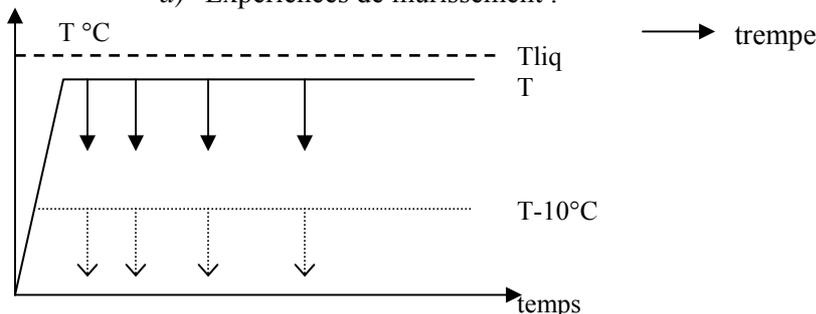


Fig.2 : Schéma du protocole expérimental des expériences de mûrissement : on met l'échantillon à une température fixée et on trempe à des temps différents.

b) Expériences de cinétiques :

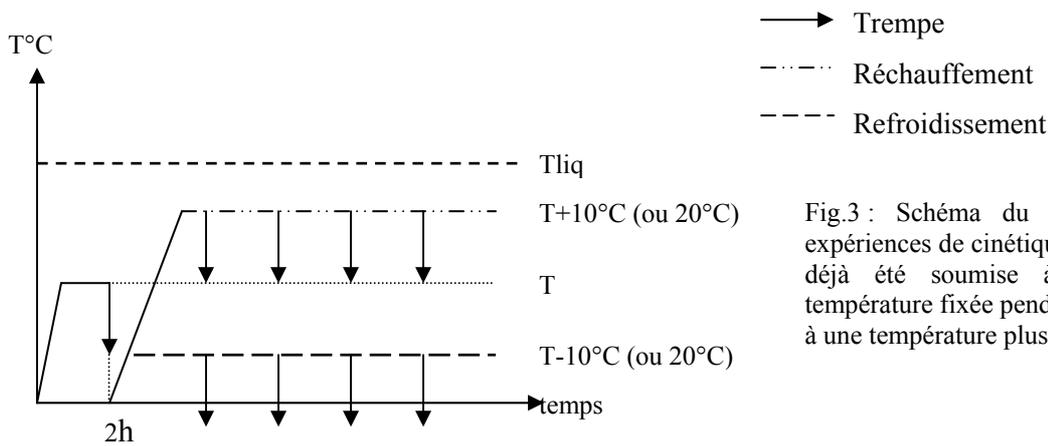


Fig.3 : Schéma du protocole expérimental des expériences de cinétique : on prend une charge qui a déjà été soumise à du mûrissement à une température fixée pendant deux heures et on la place à une température plus ou moins élevée.

3) Techniques expérimentales :

Le four à 1 atm. (Fig.4) est un four à trempe verticale où les gradients thermiques sont faibles.

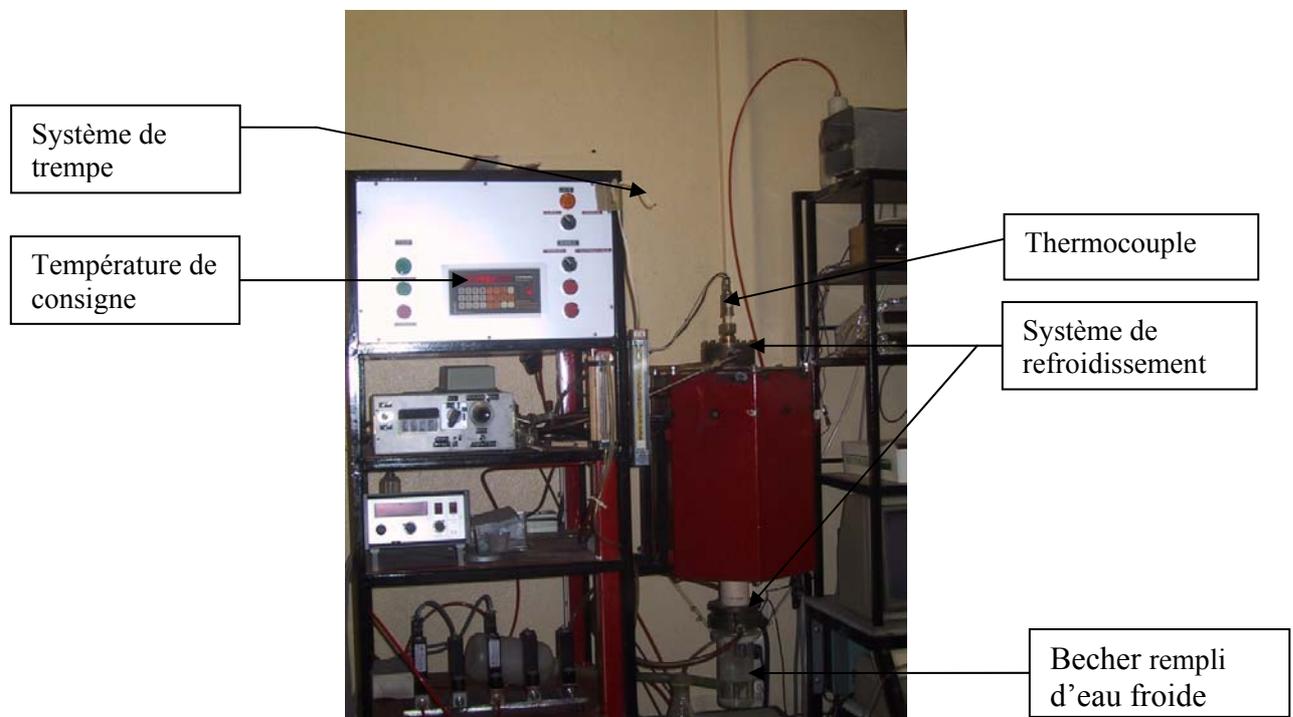


Fig.4 : Four à 1 atm. à trempe verticale

a) La température de calibration

La première étape a été la recherche du point chaud du four, c'est à dire le point où la température est la plus élevée et où le gradient thermique est le plus faible, que l'on situe à 35 cm.

Le thermocouple Pt-Rh a ensuite été calibré sur les températures de fusion de l'or et du palladium qui sont respectivement de 1064°C et 1552°C . Une approximation linéaire a ensuite été faite pour chaque expérience pour trouver la correspondance entre les températures de consigne, du thermocouple et la température vraie.

b) Préparation des échantillons:

Un verre de la composition fixée a été broyé auparavant en une poudre homogène.

Cette poudre est ensuite mélangée avec de l'alcool polyvinylique dans un mortier en agate. Cette préparation est ensuite déposée sur un fil de platine de 0.2mm de diamètre qui va nous permettre de l'accrocher sur un panier du même métal (Fig.5).

Les charges sont séchées quelques heures à l'air libre avant d'être utilisées.

Une fois ces échantillons préparés, on les accroche sur le panier. Ce panier est lui même accroché à une tige en alumine grâce à un fil fin de platine (0.2mm de diamètre) du même type que celui utilisé pour les échantillons (Fig.6).

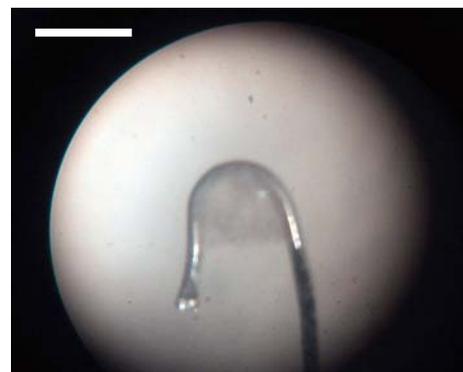


Fig.5 : charge expérimentale vue à la loupe binoculaire. Barre d'échelle : 1mm

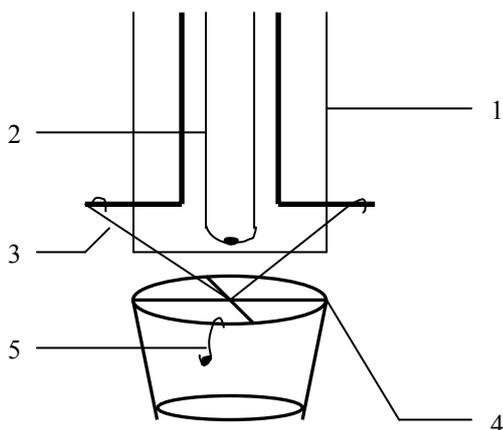


Fig.6 : Schéma du montage des expériences :

- 1-tige en alumine.
- 2-thermocouple Pt-Rh.
- 3-fil fin de platine.
- 4-panier en fil de platine épais.
- 5-fil fin de platine et charge.

c) Expériences de mûrissement :

Lorsque que la température du four est stabilisée, on descend la tige d'environ 8cm dans le four pour atteindre une température d'environ 200°C et on la laisse dans cette position durant une dizaine de minutes afin que toute l'eau présente dans les échantillons s'évapore. On descend ensuite la tige rapidement jusqu'au point chaud et on note l'heure précise du début de l'expérience. Les expériences sont tenues isothermiquement pour des durées diverses. En fin d'expérience, on trempe l'échantillon en faisant passer un courant dans le fil de platine qui soutient le panier. Le fil joue alors le rôle de « fusible » et fond. Le panier tombe directement dans le bûcher d'eau froide placé sous le four. Ce dispositif permet une trempe quasi instantanée de l'échantillon.

d) Expériences de cinétique :

Le protocole expérimental est quasiment le même mais les charges expérimentales sont cette fois des charges qui ont déjà subi une expérience de mûrissement pendant deux heures. Elles ont donc déjà été fondues et trempées et ne contiennent pas de volatiles pouvant se libérer. L'étape à 8cm n'est donc plus nécessaire.

e) Analyse au MEB :

Les échantillons trempés sont alors montés en résine, polis et métallisés afin d'être observé au MEB.

Analyse de la composition du verre à l'EDS :

Une analyse en éléments majeurs a été faite pour chaque charge ainsi que pour une charge vitreuse.

Comptage de cristaux avec le logiciel Spirit :

On saisi au moins 5 images MEB au grossissement *700 en essayant de prendre la zone la plus « pure » possible : sans fracture et sans bulle. Les images ont été réalisées avec une tension d'accélération de 15 kV. On se met à un fort grossissement de façon à voir les pixels et on trace une ligne à travers chaque cristal en prenant la longueur la plus grande. Le logiciel fait ensuite la moyenne.

4. RESULTATS :

1) Expérience de mûrissement :

a) Généralités :

Dans toutes les expériences, deux phases seulement sont présentes : diopside et liquide. On note la présence de bulles qui sont de façon générale petites, nombreuses et réparties de façon assez homogène pour les expériences de courte durée et grosses. Elles sont, en revanche, surtout localisées vers le haut de la charge pour les expériences de longue durée (Fig.7).

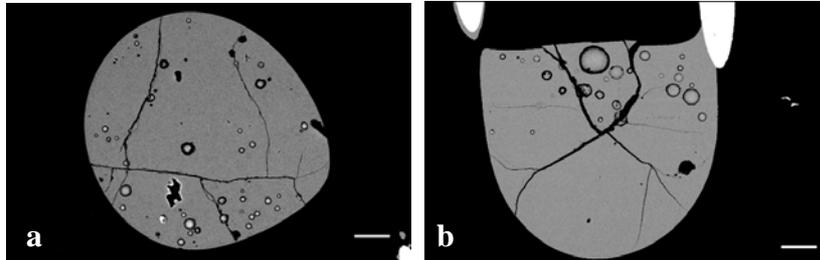


Fig.7 : photos MEB des charges expérimentales faites à $T_{2c}=1386^{\circ}\text{C}$ pour une durée de 2h (a) et 24h (b).
Barre d'échelle : 200 μm

La répartition des cristaux est très hétérogène dans toutes les charges. Ils ont tendance à se regrouper en amas, autour des bulles et sur les bords pouvant laisser de grandes plages de liquide dépourvues de cristaux.

Nous allons maintenant examiner l'évolution du système à différentes températures.

La théorie LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner) prévoit que la taille moyenne évolue selon un diagramme log-log en fonction du temps (Park, Hanson, 1999) avec des droites de coefficient $1/n$ et des valeurs de n de respectivement 2 et 3 pour les mécanismes contrôlés, respectivement, par de la croissance/dissolution continue à l'interface et par de la diffusion.

Solomatov et Stevenson (1993) ont montré par ailleurs qu'une loi de mûrissement en « taille moyenne \propto log du temps » correspond à un contrôle par un mécanisme de croissance/dissolution par nucléation bidimensionnelle.

b) Evolution à $T_{1c}=1396^{\circ}\text{C}$:

Quatre expériences ont été réalisées : 2, 6, 12 et 70 heures.

L'évolution texturale de la série T1 est donnée figure 8. La taille des cristaux augmente beaucoup entre 2 et 6 heures puis plus lentement entre 6 et 12 heures. Pour les expériences de longue durée, les grains deviennent coalescents (Fig.8d) dus à la décantation des cristaux.

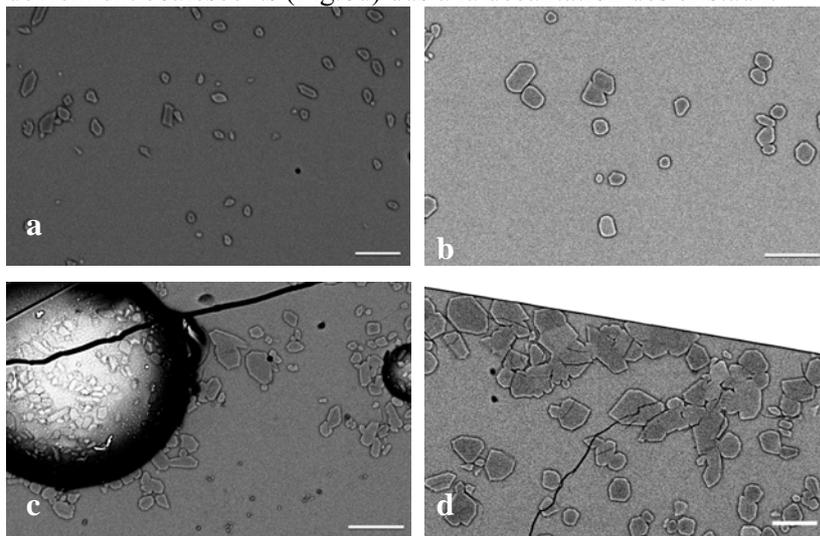


Fig.8 : Evolution texturale de la série $T_{1c}=1396^{\circ}\text{C}$:

a) 2 heures ; b) 6 heures ;
c) 12 heures ; d) 70 heures.

Barre d'échelle : 20 μm .

• Taille moyenne :

La taille moyenne des grains a augmenté d'un peu moins de 4 μm en 68 heures. Cette évolution se fait suivant une droite de pente $1/n$ où $n=7.4$ dans un diagramme log-log (Fig.9a). Cabane (2002) a obtenu les mêmes résultats avec des expériences sur le quartz.

Les résultats s'alignent encore mieux dans un diagramme semi-log (Fig.9b).

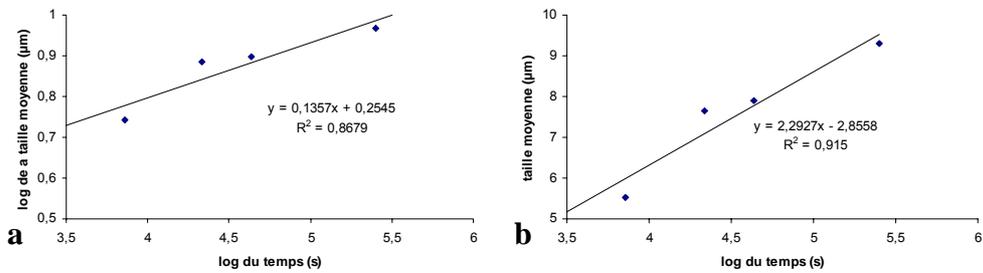


Fig.9 : Evolution de la taille moyenne des grains de diopside de la série T1 a - dans un diagramme log-log. b - dans un diagramme semi-log.

• Distribution de la taille des grains :

Les distributions de la taille des grains (CSDs) sont données dans la figure 10. Elles sont exprimées en effectif d'une classe de taille divisé par l'effectif total en fonction de la taille normalisée : la fréquence des petits grains diminue, le mode se décale vers les grandes tailles et les fréquences s'étalent avec le temps. Enfin, l'asymétrie de la courbe est positive. La CSD montre une évolution dans le temps irrégulière : le décalage du mode est très marqué entre 2 et 6 heures mais la CSD reste environ constante entre 6 et 12 heures. Enfin, au bout de 70 heures, l'asymétrie est absente et on a un étalement des fréquences très important.

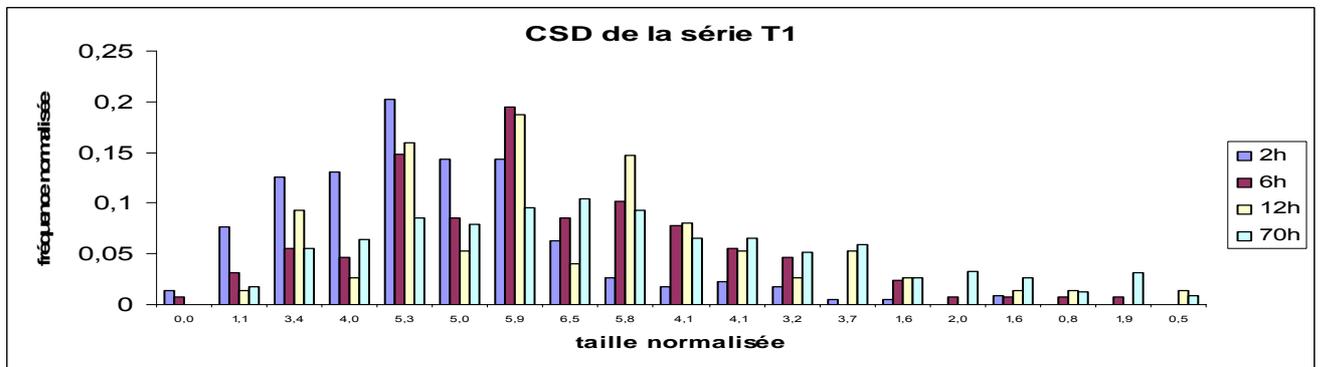


Fig.10 : CSDs de la série T1 : 2h, 6h, 12h, 70h.

• Nombre de grains :

Le nombre de grains décroît proportionnellement à l'augmentation de la taille moyenne (Fig.11a). Cependant cette évolution n'est pas linéaire par rapport au temps : elle est assez rapide au début puis diminue (Fig.11b).

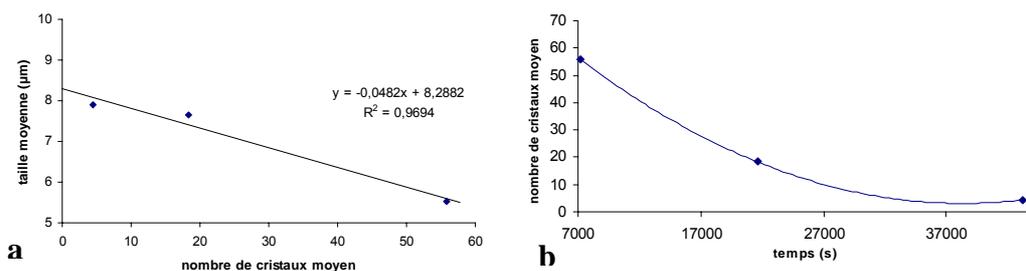


Fig.11 : a- Evolution de la taille moyenne en fonction du nombre de grains. b- Evolution du nombre de grains en fonction du temps.

c) Evolution à T2c=1386°C

Quatre expériences ont été réalisées : 2, 6, 12 et 24 heures.

L'évolution texturale de la série T2 est présentée dans la Figure 12. Entre 2 et 6 heures, la taille des cristaux augmente et ils semblent adopter une morphologie assez allongée. Au bout de 12 heures, les cristaux sont plus larges. En revanche, au bout de 24 heures, deux types de morphologie sont observées : de grands cristaux à faces planes et de petits cristaux sphériques.

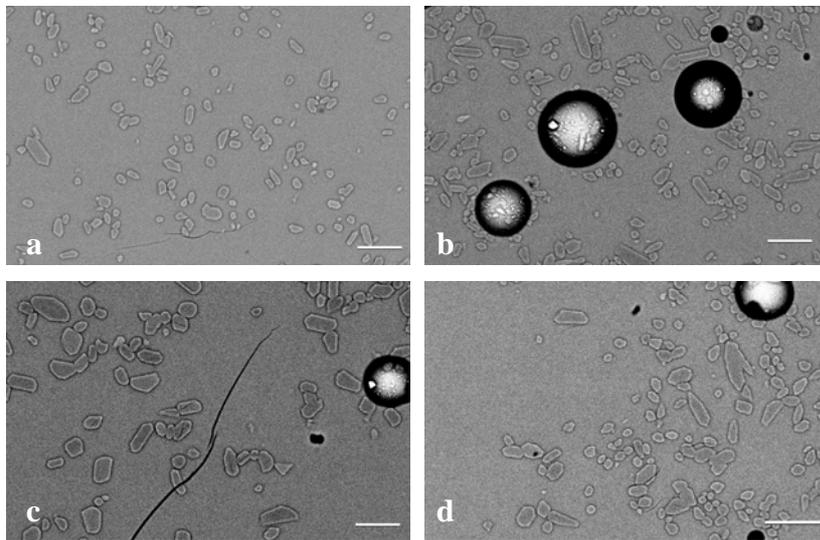


Fig.12 : Evolution texturale de la série T2c=1386°C.
 a) 2 heures ; b) 6 heures ;
 c) 12 heures ; d) 24 heures.
 Barre d'échelle : 20 μm.

• Taille moyenne :

L'évolution n'est pas du tout régulière : la taille moyenne n'augmente pas avec le temps quelque soit la loi utilisée (log-log ou semi-log) : les R^2 sont au mieux de 0.2 (Fig.13).

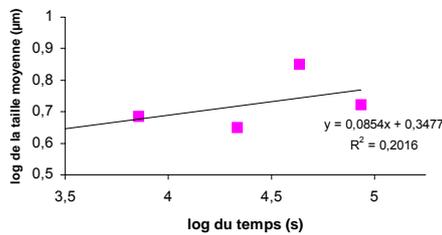


Fig.13 : Evolution de la taille moyenne des grains de diopside dans un diagramme log-log.
 $R^2=0.2$: coefficient de détermination.

• Distribution de la taille des grains :

Les CSDs sont données dans la figure 14. La CSD est stable entre 2 et 6h puis change brutalement entre 6 et 12h : la fréquence des petites classes diminue au profit des classes centrales et on a un fort étalement des fréquences. La CSD de l'expérience de 24h montre une évolution inverse : la fréquence des petites classes augmente et l'asymétrie devient plus marquée.

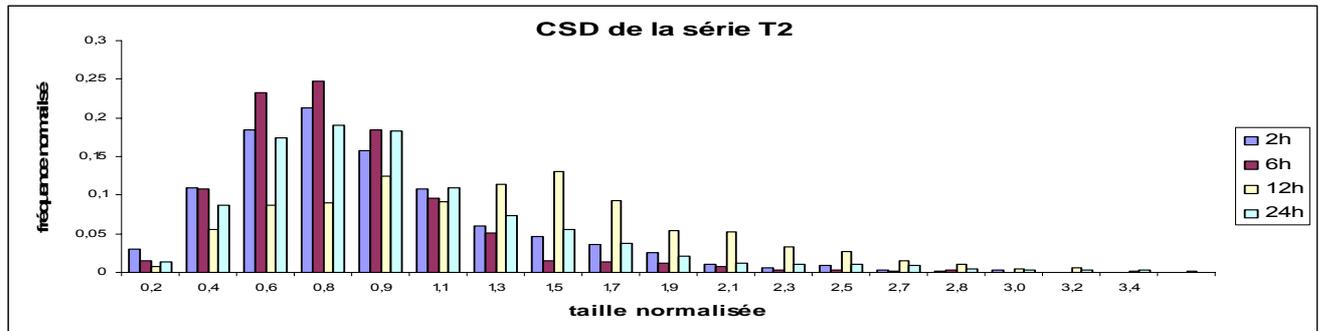


Fig.14 : CSDs de la série T2 : 2h, 6h, 12h, 24h.

• Nombre de grains :

Le nombre de grains est proportionnel à la taille moyenne (Fig.15a) mais il ne diminue pas avec le temps (Fig.15b) : 162 cristaux au bout de 2 heures, 209 au bout de 6, 84 au bout de 12 et 185 au bout de 24.

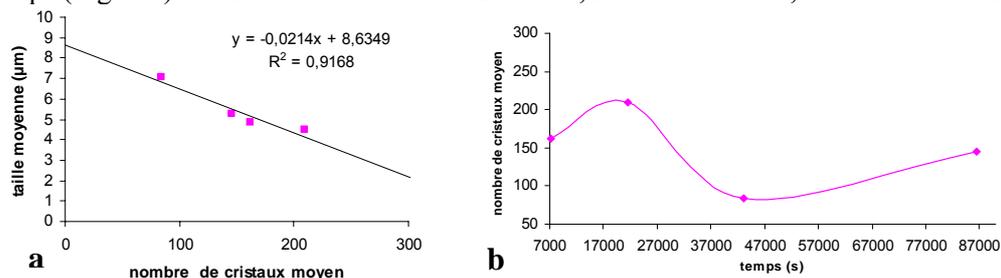


Fig.15 : a- Evolution de la taille moyenne en fonction du nombre de grains. b- Evolution du nombre de grains en fonction du temps.

d) Evolution à T3c=1376°C :

Trois expériences ont été effectuées : 2, 6 et 12 heures.

L'évolution texturale de la série T3 est donnée dans la Figure 16. Les cristaux tendent à augmenter la longueur des faces planes.

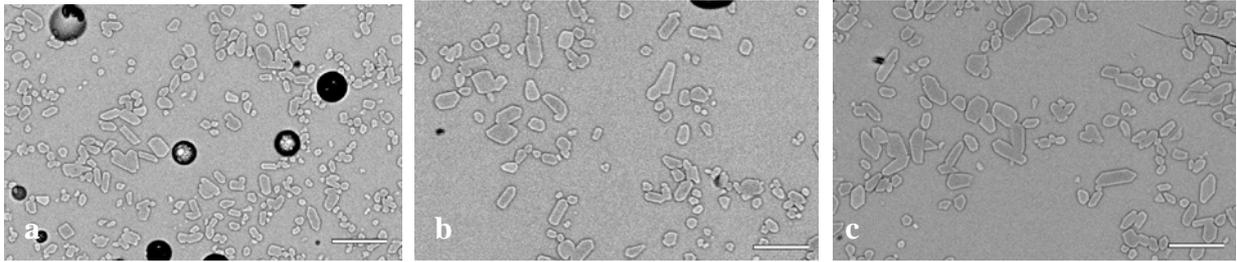


Fig.16 : Evolution texturale de la série T3c=1376°C. a) 2 heures ; b) 6 heures ; c) 12 heures. Barre d'échelle : 20 µm.

• Taille moyenne :

La taille moyenne des grains ne croît que de seulement 1µm en 12h. Cette augmentation se fait selon une droite de pente 1/n où n=8.1 (Fig.17a). Ce résultat est très proche de celui obtenu par Cabane (2002) dans des expériences de mûrissement du plagioclase.

On trouve un R² du même ordre dans un diagramme semi-log (Fig.17b).

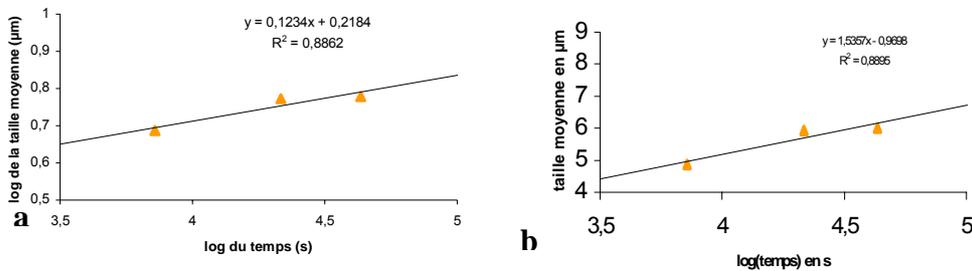


Fig.17 : Evolution de la taille moyenne des grains de diopside de la série T3 a - dans un diagramme log-log. b - dans un diagramme semi-log.

• Distribution de la taille des grains :

La CSD change assez rapidement entre 2h et 6h, notamment, son mode se déplace des petites aux classes centrales et de la même manière, la fréquence des grains de petite taille diminue. Entre 6h et 12h, l'évolution se poursuit légèrement (Fig.18).

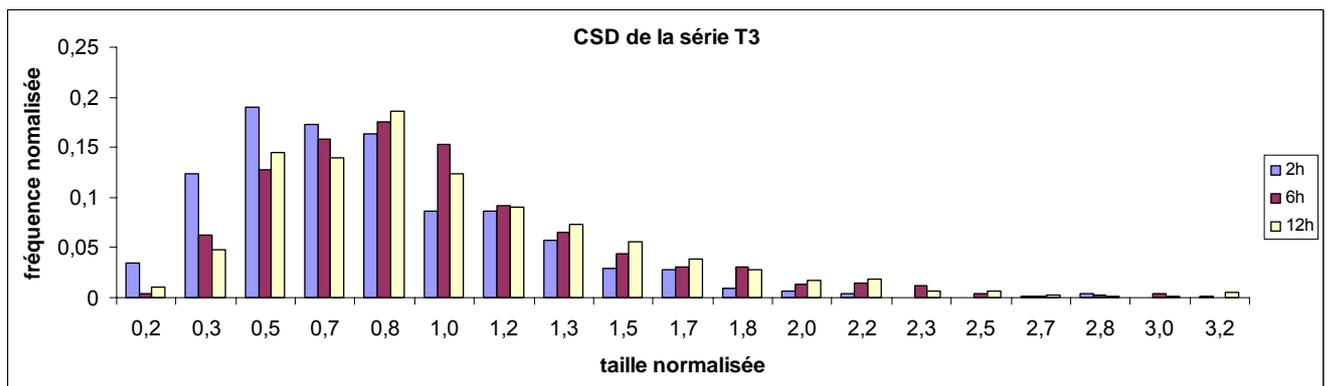


Fig.18 : CSDs de la série T3 : 2h, 6h, 12h.

• Nombre de grains :

Le nombre de grains décroît proportionnellement à l'augmentation de la taille moyenne (Fig.19a). Cette évolution est rapide au début puis ralenti (Fig.19b).

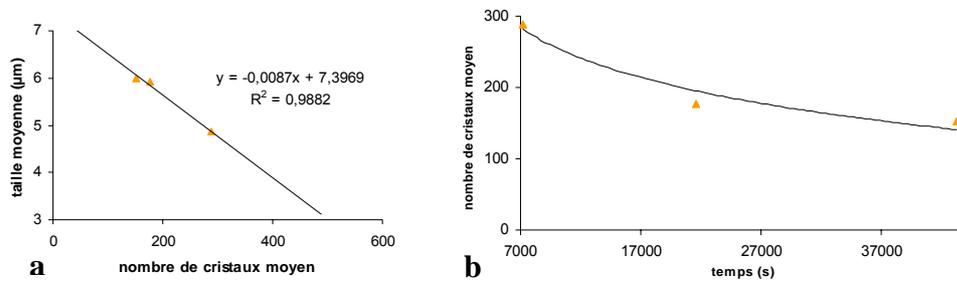


Fig.19 : a- Evolution de la taille moyenne en fonction du nombre de grains. b- Evolution du nombre de grains en fonction du temps.

e) Evolution à $T_{4c}=1366^{\circ}\text{C}$:

Trois expériences ont été réalisées : 2, 6 et 12 heures.

Les cristaux croissent légèrement au cours du temps (Fig.20).

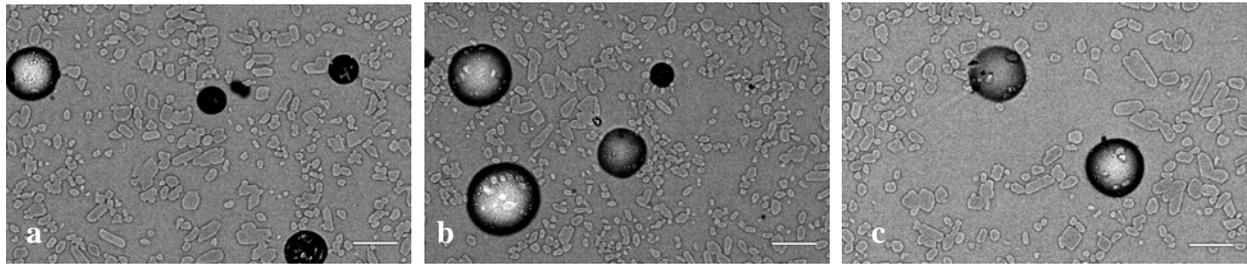


Fig.20 : Evolution texturale de la série $T_{4c}=1366^{\circ}\text{C}$. a) 2 heures ; b) 6 heures ; c) 12 heures. Barre d'échelle : 20 µm.

• Taille moyenne :

La taille moyenne augmente linéairement avec le temps dans un diagramme log-log avec une valeur de d' environ 10.5, et dans un diagramme semi-log. Cependant, les R^2 sont assez faibles : respectivement 0.79 et 0.78 (Fig.21).

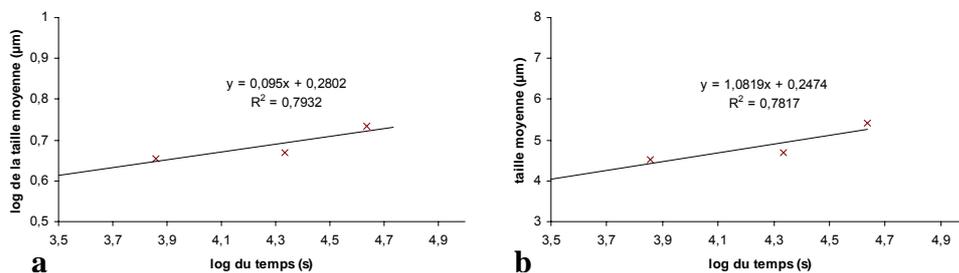


Fig.21 : Evolution de la taille moyenne des grains de diopside de la série T4. a - dans un diagramme log-log. b - dans un diagramme semi-log.

• Distribution de la taille des grains :

Les CSDs des charges à 2h et à 6h le mode se décale légèrement vers les classes centrales et les fréquences s'étalent. Entre 6h et 12h, elle montre une nette diminution des classes de petites tailles et ne semble pas tendre vers un régime asymptotique (Fig.22).

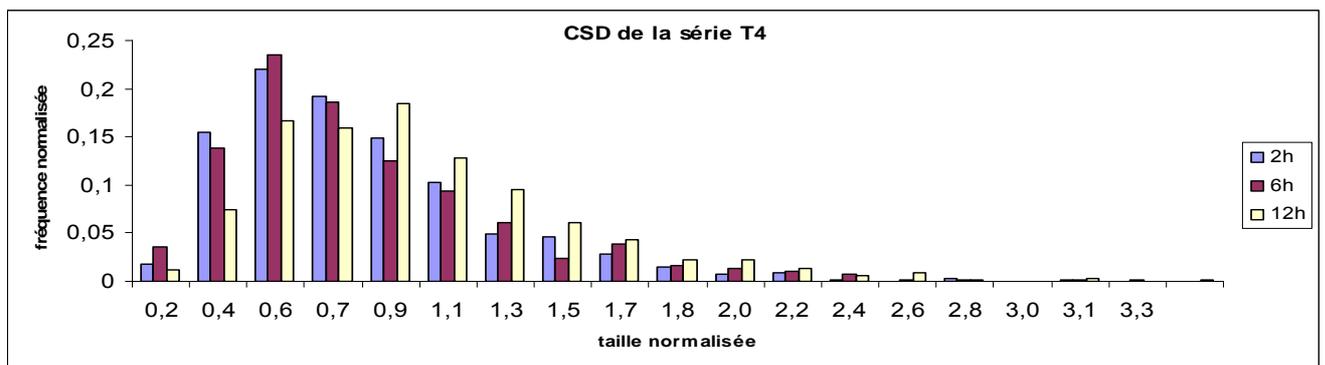


Fig.22 : CSDs de la série T4 : 2h, 6h, 12h.

• Nombre de grains :

Le nombre de grains décroît avec le temps proportionnellement à l'augmentation de la taille moyenne (Fig.23a). Il montre une vitesse de décroissance qui augmente légèrement avec le temps (Fig.23b).

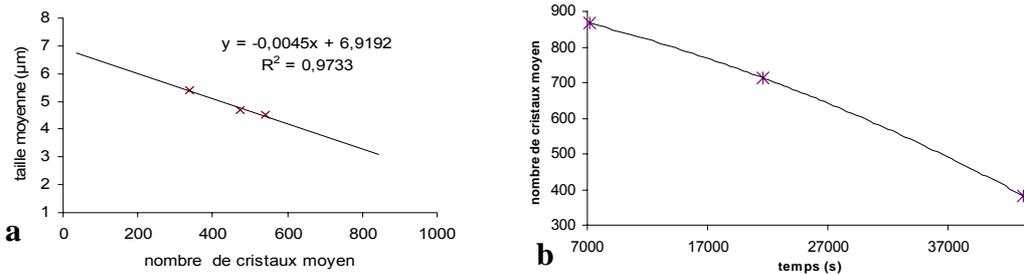


Fig.23 : a- Evolution de la taille moyenne en fonction du nombre de grains. b- Evolution du nombre de grains en fonction du temps.

f) Evolution à T5c=1356°C :

Trois expériences ont été réalisées : 2, 6 et 12 heures.

Il y a peu de différence entre les expériences de 2 et 6 heures mais au bout de 12 heures, les cristaux sont beaucoup plus grands (Fig.24).

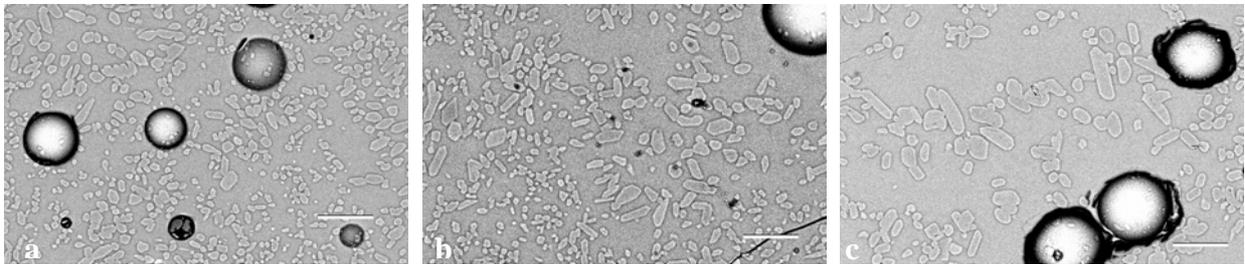


Fig.24 : Evolution texturale de la série T5c=1356°C. a) 2 heures ; b) 6 heures ; c) 12 heures. Barre d'échelle : 20 µm.

• Taille moyenne :

La taille moyenne augmente linéairement avec le temps dans un diagramme log-log et donne une valeur de n de 4,76. Elle augmente également linéairement dans un diagramme semi-log. Les R^2 sont respectivement de 0.81 et 0.79 (Fig.25).

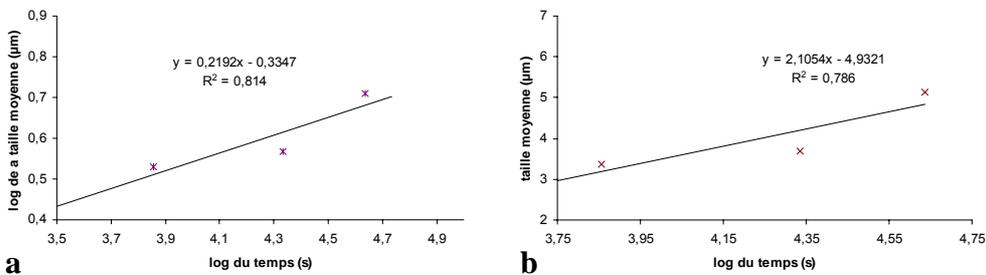


Fig.25 : Evolution de la taille moyenne des grains de diopside de la série T5. a - dans un diagramme log-log. b - dans un diagramme semi-log.

• Distribution de la taille des grains :

La CSD de la série T5 montre peu d'évolution entre 2 et 6h : le mode se décale légèrement vers les classes centrales. Entre 6 et 12h, le mode se décale vers les classes intermédiaires, la fréquence des classes de petites tailles diminue et l'asymétrie tend à diminuer (Fig.26).

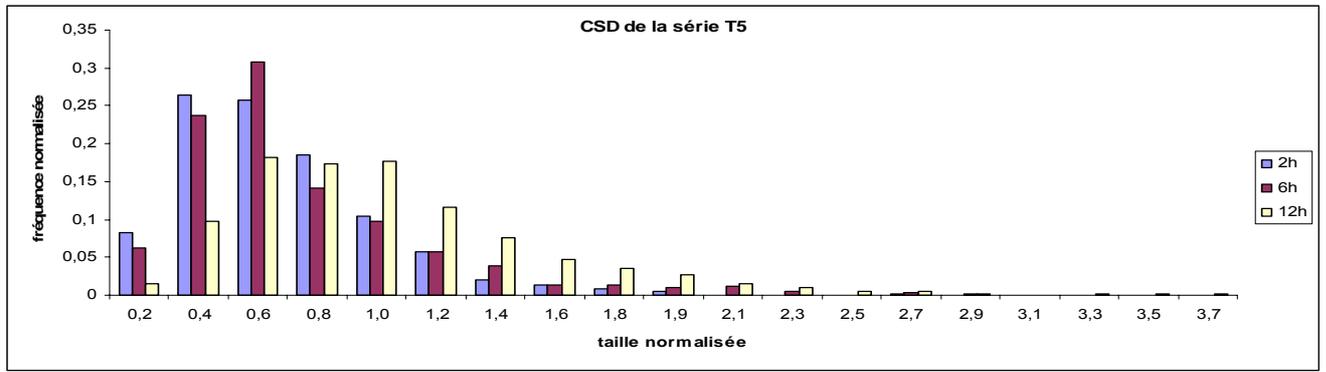


Fig.26 : CSDs de la série T5 : 2h, 6h, 12h.

• Nombre de grains :

L'évolution de la taille moyenne est proportionnelle au nombre de cristaux (Fig.27). Ce dernier est presque linéairement proportionnel au temps.

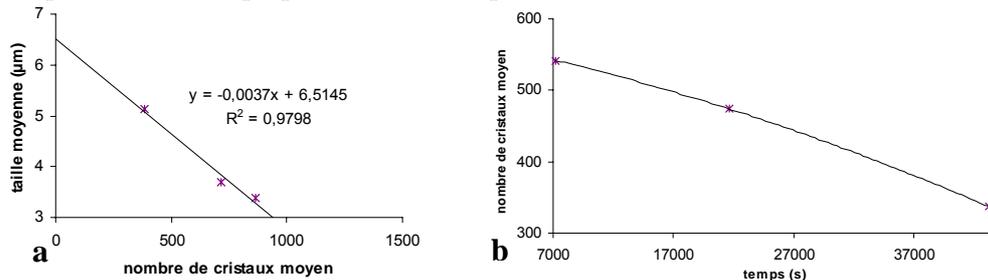


Fig.27 : a- Evolution de la taille moyenne en fonction du nombre de grains. b- Evolution du nombre de grains en fonction du temps.

g) Bilan des expériences de mûrissement :

L'intégralité des résultats des expériences de mûrissement est résumée dans le Tableau 1.

La taille moyenne des cristaux est plus élevée à haute température (Fig.28). Les évolutions de la taille moyenne sont très semblables à T1 et T3 avec des valeurs de n de respectivement 7.4 et 8.1 dans des diagrammes log-log. Les séries T4 et T5, quant à elles ont des valeurs qui divergent. Elles sont respectivement de 10,5 et 4,75.

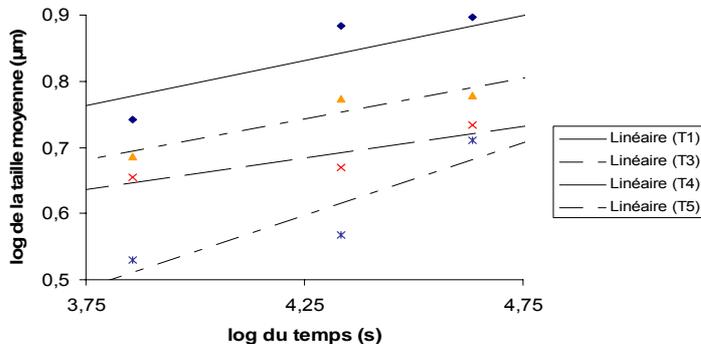


Fig.28 : Evolution de la taille moyenne en fonction de la température dans un diagramme semi-log.

Le nombre de cristaux initial est plus faible et l'évolution de la taille moyenne en fonction du nombre de cristaux est plus rapide à haute température : la figure 29 où est représentée l'évolution de la taille moyenne en fonction du nombre de cristaux pour chaque série, montre que la pente est d'autant plus forte que la température est élevée.

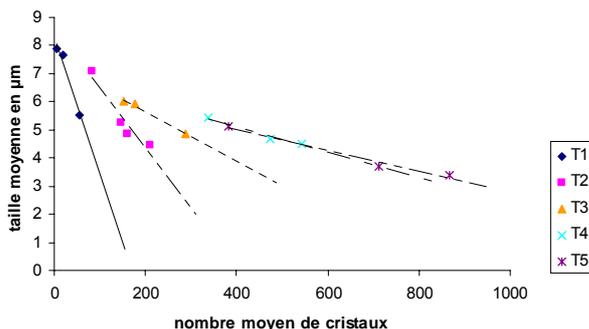


Fig.29 : Evolution de la taille moyenne en fonction du nombre de cristaux pour chaque série :
T1 = 1396°C ; T2=1386°C ; T3=1376°C ;
T4=1366°C ; T5=1356°C

Les CSDs montrent des évolutions différentes selon les températures. En effet, la majorité du mûrissement a lieu entre 2 et 6 heures pour les séries T1 et T3 tandis qu'il semble plus progressif pour les séries T4 et T5.

2) Expériences de cinétiques :

a) Expériences de réchauffement :

Deux séries d'expériences ont été réalisées : une charge T2-2h (T_{02}) et une charge T3-2h (T_{03}) placée à T1 pendant des durées diverses.

Les évolutions texturales de T_{02} et T_{03} sont présentées dans les figures 30 et 31.

Pour la série T_{02} , la taille des cristaux augmente beaucoup pendant la première heure puis paraît constante entre 1 et 3 heures. Le nombre de grains diminue fortement entre 3 et 5 heures. Enfin, au bout de 10 heures, il semble y avoir beaucoup plus de petits cristaux.

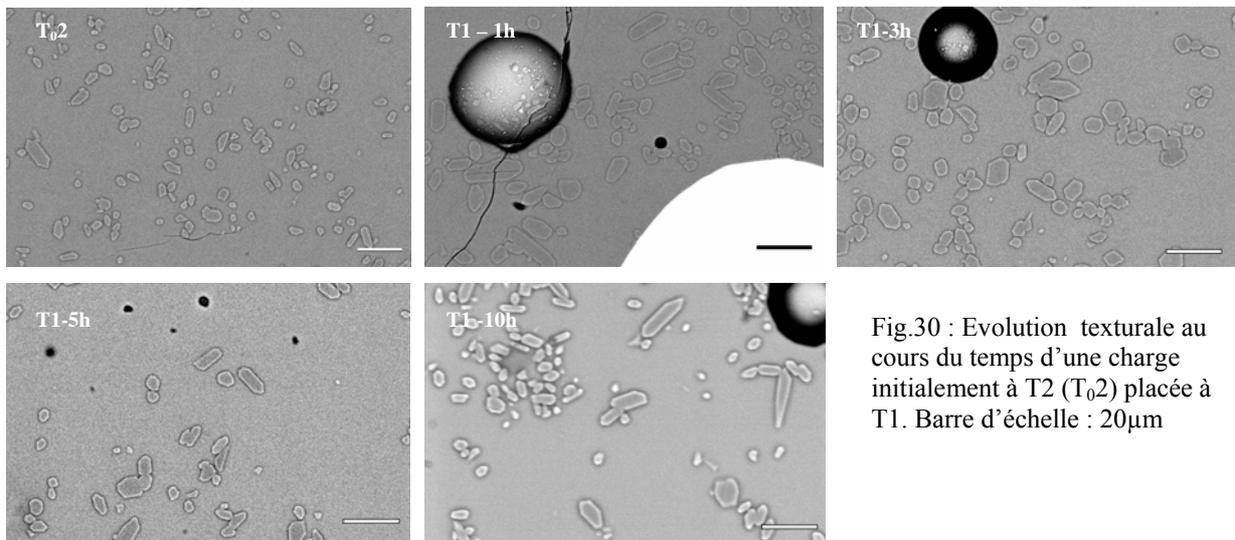


Fig.30 : Evolution texturale au cours du temps d'une charge initialement à T2 (T_{02}) placée à T1. Barre d'échelle : 20 μ m

Pour la série T_{03} , on a la même augmentation pendant la première heure. Au bout de 3 heures, le nombre de petits cristaux est plus élevé. Entre 3 et 5 heures, le nombre de cristaux diminue. Enfin, il augmente de nouveau entre 5 et 10 heures.

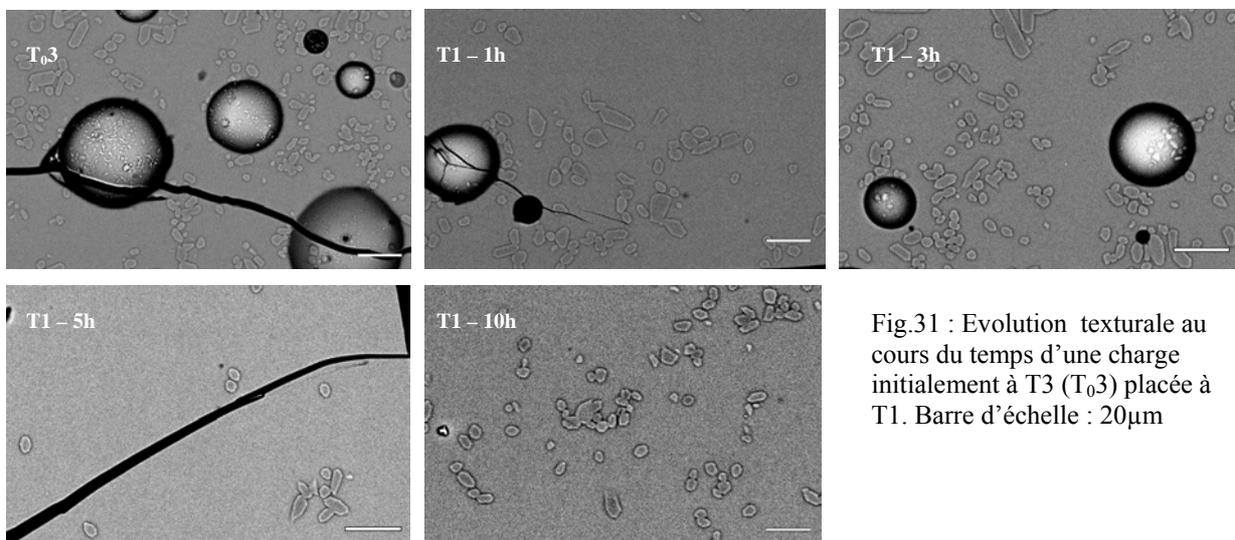


Fig.31 : Evolution texturale au cours du temps d'une charge initialement à T3 (T_{03}) placée à T1. Barre d'échelle : 20 μ m

La taille moyenne des cristaux des deux séries montre une évolution identique au cours du temps (Fig.32). Comme il apparaît sur les photos, elle augmente rapidement la première heure : $\sim 2 \mu$ m. Elle diminue ensuite entre 1 et 3 heures et augmente et diminue de nouveau au bout de 5 et 10 heures avec une amplitude moins grande.

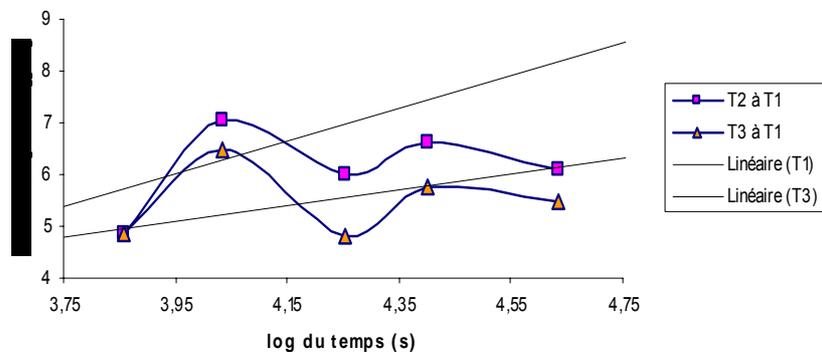


Fig.32 : Evolution de la taille moyenne d'une charge, placée auparavant pendant 2h à T2/T3, à T1 au cours du temps.

Les CSDs des deux séries sont présentées dans les Figure 33 et 34. Pour une raisons de clarté, seule les courbes des CSDs initiale d'une heure et de trois heures sont représentées.

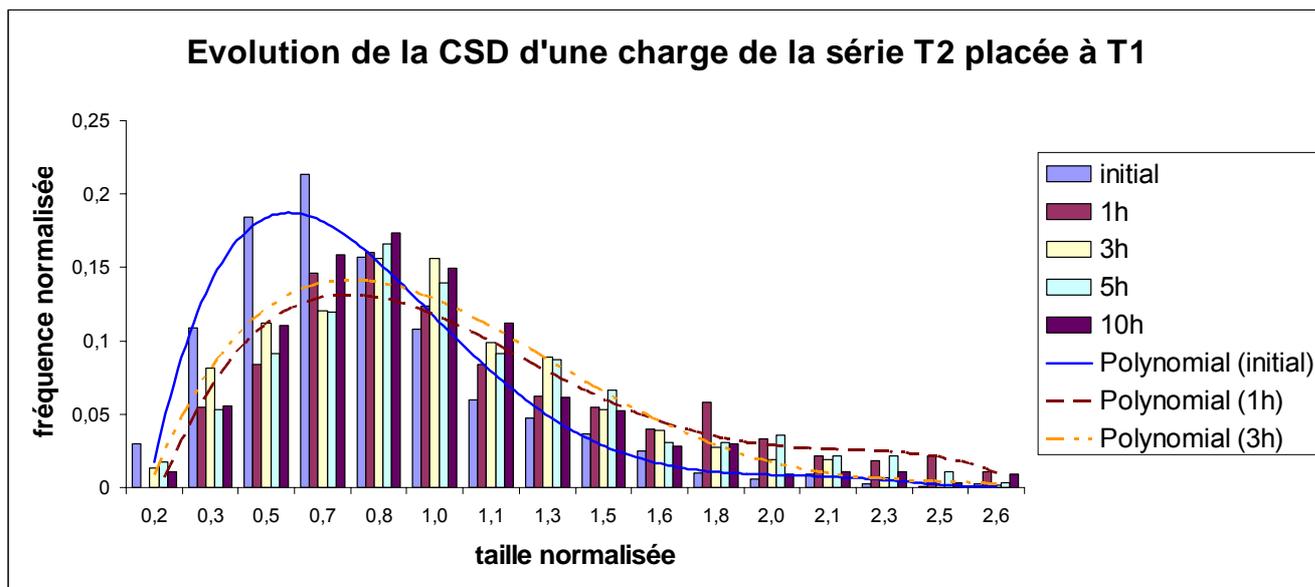


Fig.33 : Evolution de la CSD de la T_{02} au cours du temps.

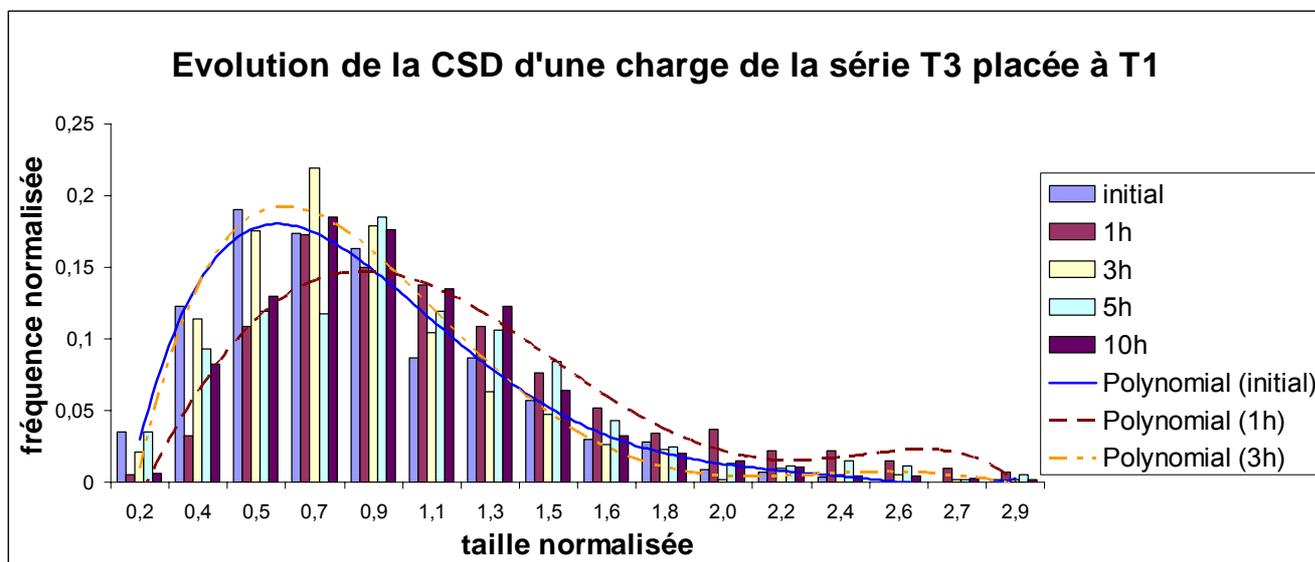


Fig.34 : Evolution de la CSD de la T_{03} au cours du temps.

Pendant la première heure, les CSDs se décalent vers les grandes tailles et leur asymétrie diminue. Puis entre 1 et 3 heures, elles tendent à revenir à leur état initial. La même évolution est observée entre 3 et 10 heures

Le nombre de cristaux moyen suit une évolution inverse : Il augmente la première heure puis diminue entre 1 et 3 heures et augmente et diminue à nouveau entre 3 et 10 heures (Fig.35). Ces fluctuations ont également tendance à s'atténuer avec le temps.

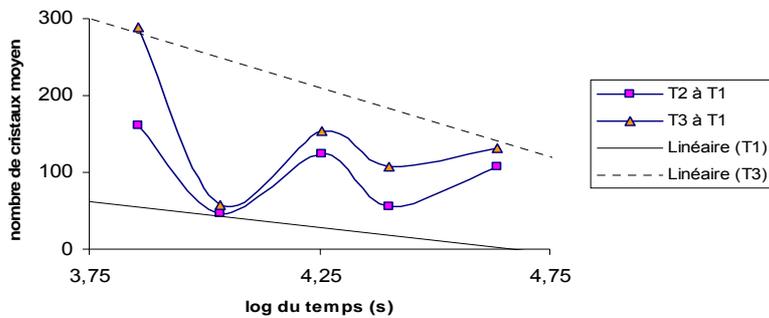


Fig.35 : Evolution du nombre de grains en fonction du temps des charges ayant subi un réchauffement.

Un réchauffement rapide de 10 ou 20°C entraîne des modifications quant à la distribution de la taille des grains et quant à la morphologie des cristaux : elles subissent des fluctuations. Ces dernières voient leur amplitude diminuer avec les temps et la taille moyenne et le nombre de cristaux semblent converger vers le même point (Fig.32 et 35).

b) Expériences de refroidissement :

Comme dans le cas du réchauffement, deux séries d'expériences ont été réalisées : la même charge T_02' ainsi qu'une charge T1-2h (T_01) ont été placées à T3 pendant des durées variées.

Les évolutions texturales de T_01 et T_02' sont présentées dans les Figures 36 et 37. Elles ne sont pas les mêmes pour les deux séries.

La charge T_01 montre des cristaux plus gros au bout d'une heure mais les sommets sont arrondis et les faces sont courbes. Cette tendance se maintient entre 1 et 3 heures et on retrouve une morphologie facettée au bout de 5 heures. Enfin, entre 5 et 10 heures, la taille des cristaux augmente.

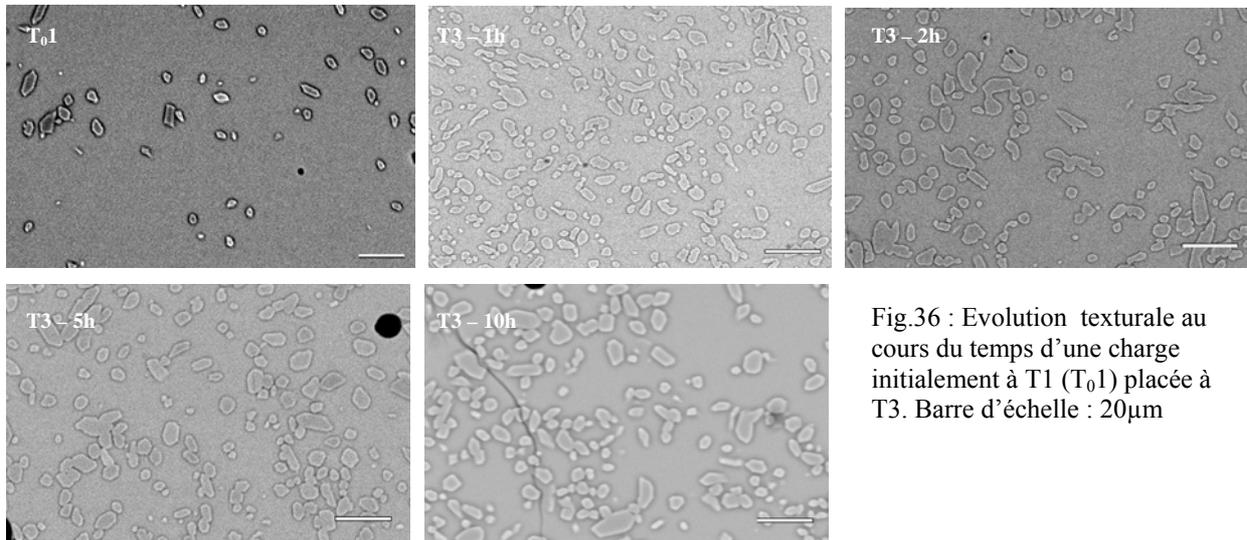


Fig.36 : Evolution texturale au cours du temps d'une charge initialement à T1 (T_01) placée à T3. Barre d'échelle : 20µm

Pour la charge T_02' , le nombre de petits cristaux croît très vite la première heure puis entre 1 et 3 heures, la taille des cristaux augmente et leur nombre diminue. Les mêmes observations peuvent être faites en 3 et 5 heures et 5 et 10 heures.

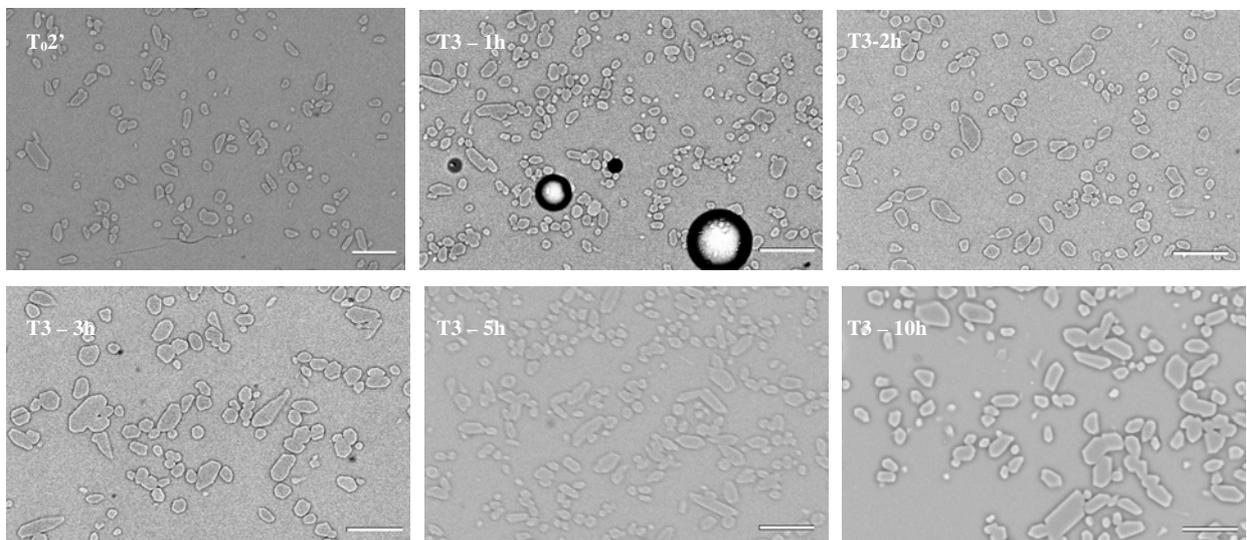


Fig.37 : Evolution texturale au cours du temps d'une charge initialement à T2 (T_02') placée à T3. Barre d'échelle : 20µm

La taille moyenne des cristaux suit la même évolution pour les deux séries. Elle décroît légèrement durant la première heure (de moins d' $1\mu\text{m}$) puis augmente assez rapidement ($\sim 1.5\mu\text{m}$). Elle augmente et diminue de nouveau entre 3 et 5 heures et entre 5 et 10 heures (Fig.38).

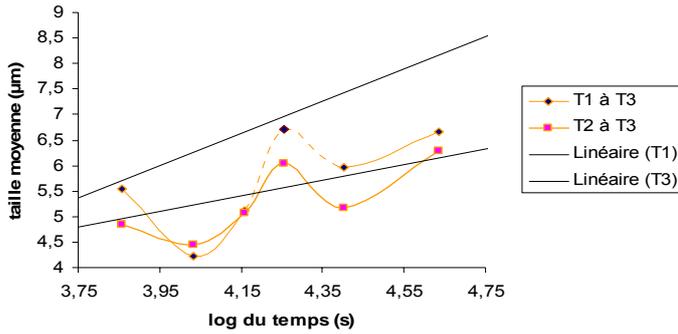


Fig.38 : Evolution de la taille moyenne de T_02' et T_01 placées à T3, au cours du temps. L'allure de la courbe en pointillés a été extrapolée à partir des autres résultats car la manipulation de 3h pour T_01 n'a pas été réalisée.

Les CSDs de ces deux séries sont présentées dans les Figures 39 et 40.

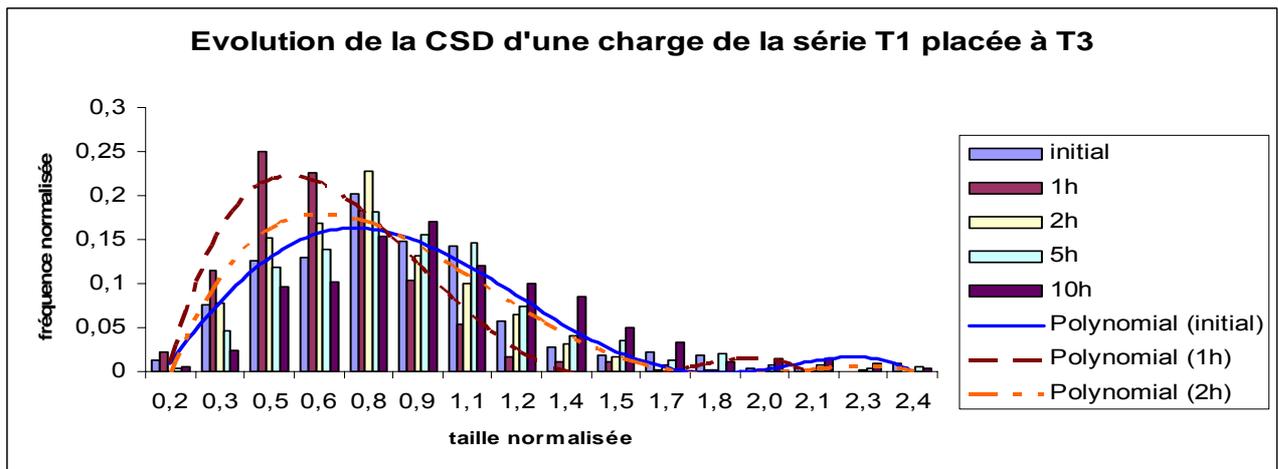


Fig.39 : Evolution de la CSD de la T_01 au cours du temps.

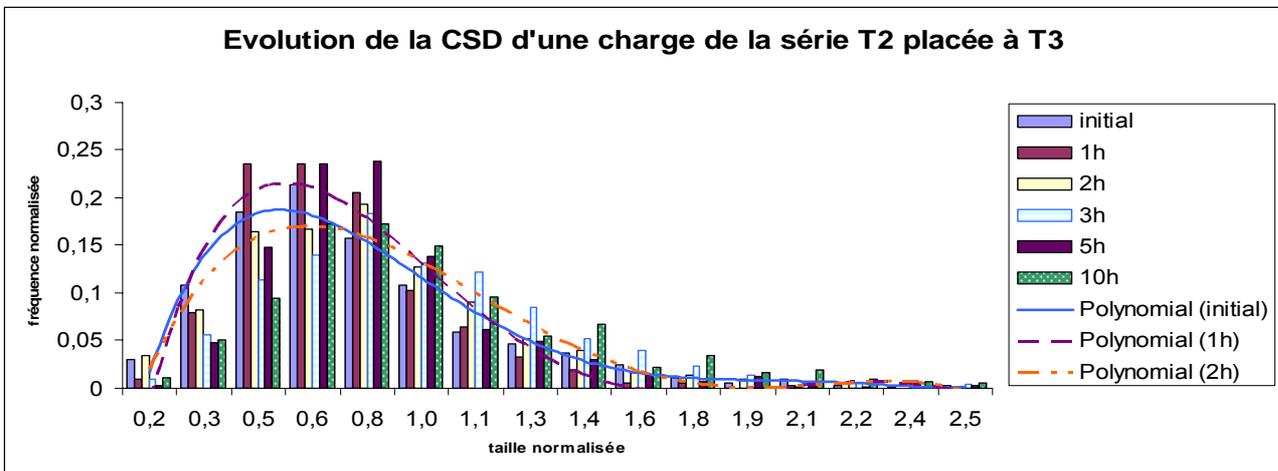


Fig.40 : Evolution de la CSD de la T_02' au cours du temps.

Pendant la première heure la fréquence des petites taille et l'asymétrie de la courbe augmente. Puis entre 1 et 3 heures, la CSD tend à s'étaler et les petites classes disparaissent aux profits des classes centrales. Entre 3 et 10 heures, on reprend le même « cycle » avec tout de même un décalage du mode vers les classes centrales au bout de 10 heures.

Comme dans le cas d'un réchauffement, le nombre de cristaux suit une évolution inverse de la taille moyenne (Fig.41) et l'amplitude des fluctuations a tendance à diminuer.

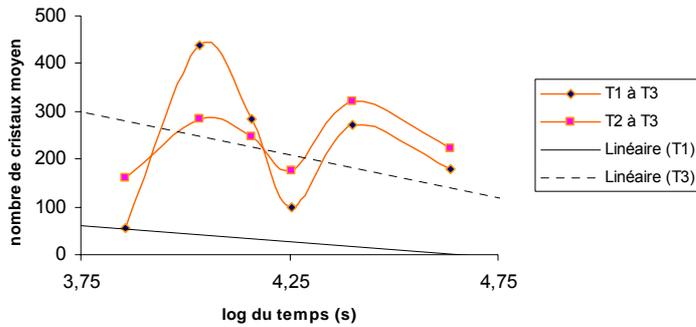


Fig.41 : Evolution du nombre des grains en fonction du temps des charges ayant subi un refroidissement.

De ces expériences, des conclusions similaires à celle du réchauffement peuvent être tirées : un refroidissement rapide de quelques degrés entraîne des fluctuations de l'évolution de la taille moyenne, du nombre de cristaux, de la morphologie des cristaux et de la CSD. L'amplitude de ces fluctuations diminue avec les temps et, la taille moyenne et le nombre de cristaux semblent converger vers le même point (Fig.38 et 41).

c) Bilan des expériences de cinétiques :

Les données des expériences de cinétiques sont donnés dans le Tableau 2.

Le résultat le plus flagrant de ces expériences est que les évolutions sont opposées entre réchauffement et refroidissement (Fig.42).

Dans les deux cas cependant, les fluctuations sont plus importantes à haute température et l'augmentation (ou la diminution) de la taille moyenne des cristaux se traduit de la même manière : diminution (ou augmentation) du nombre de cristaux, diminution (ou accentuation) de l'asymétrie de la CSD et décalage de son mode vers les grandes tailles (ou vers les petites tailles).

Plusieurs arguments nous laissent penser que ces résultats, bien que surprenants, ne sont pas dus à un artefact expérimental ou à des erreurs analytiques :

- la variation de la température du thermocouple pour une même température de consigne est au maximum de 5°C mais reste en général inférieure à 2°C et, comme le montre les Figure 29 (taille moyenne des cx vs. nombre de cx), cette erreur n'influence que très peu la droite de régression.
- Plusieurs charges expérimentales ont été analysées deux fois afin d'évaluer l'erreur « humaine » liée à la mesure des tailles de cristaux. Les résultats montrent que l'erreur sur la taille moyenne des cristaux est dans tous les cas inférieure à 0.1µm et est donc négligeable devant l'amplitude des variations de taille mesurées.
- Les expériences de même durée pour les 2 séries d'expériences n'ont pas toutes été réalisées ensembles : les expériences réalisées en « couple » sont celles de 3 et 10 heures pour le réchauffement et celle de 5 et 10 heures pour le refroidissement. Les 13 autres expériences montrent pourtant que l'évolution est cohérente avec tous les résultats.
- La symétrie évidente entre les deux séries d'expériences (Fig.42)

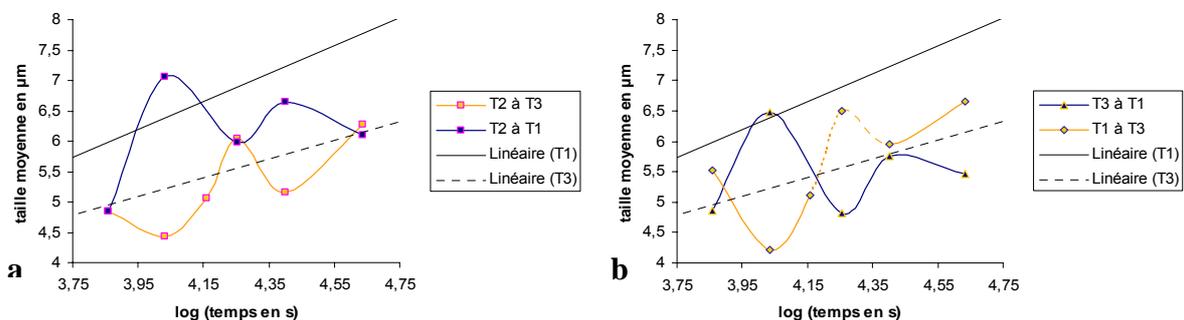


Fig.42 : Comparaison entre les expériences de réchauffement et de refroidissement.

Nous pouvons remarquer que la longueur d'onde des fluctuations est fixée dans les graphiques par le nombre d'expériences réalisées. Ainsi, si cette longueur d'onde ne peut pas être plus grande elle peut être au contraire beaucoup plus petite. Pour tester cette hypothèse, il faudrait réaliser des expériences de durées intermédiaires.

4. INTERPRÉTATION ET DISCUSSION :

1) Température du liquidus :

La température de départ T1 choisie comme étant égale à 1310°C correspond à une température de consigne de 1396°C. Cette dernière a été utilisée pour toutes les expériences réalisées à T1. Cependant, la température du thermocouple pendant les différentes expériences diffère de quelques degrés de la température attendue. Les expériences ont donc été réalisées pour des températures vraies variant entre 1300 et 1305.5°C.

1305.5°C est très proche de la température de liquidus de la composition choisie. En effet, l'expérience de 2h à cette température a donné une charge totalement vitreuse sur les quatre expérimentées. Une analyse EDS a été réalisée et comparée à celle d'une charge placée au dessus du liquidus à 1318°C. Les deux compositions sont exactement les mêmes, il n'y a donc pas eu de déséquilibre chimique par nucléation et croissance dans cette charge. Ces compositions correspondent à la composition du matériel de départ.

2) Expérience de mûrissement :

Les analyses des verres démontrent que la composition du verre produit dans toutes les expériences pour une température donnée est la même, indiquant que le mûrissement d'Ostwald est le seul processus mis en jeu et qu'aucun déséquilibre chimique n'intervient.

Les évolutions de la taille moyenne en fonction du logarithme du temps des séries T1 et T3 et T4 et T5 ont respectivement des coefficients de détermination de 0.87, 0.89, 0.79 et 0.81 (Fig.9a, 17a, 21a et 25a). Ces coefficients, bien qu'assez faibles sont acceptables compte tenu du faible nombre de points dû à la durée limitée de cette étude. Cependant les droites de régression de coefficient 1/n donnent des valeurs de n de 7.4, 8.1, 10.5 et 4.75. Si ces paramètres n ne sont pas tous les mêmes, ils restent supérieur aux valeurs théoriques. En effet, les valeurs prévues par la théorie LSW sont de 2 et 3 pour les mécanismes contrôlés, respectivement, par de la croissance/dissolution continue à l'interface et par de la diffusion (Cabane, 2002). De plus, l'écart au liquidus très faible dans nos expériences (50°C maximum) nous laisse penser que la diffusion ne peut pas être un facteur limitant.

Pour des valeurs aussi élevées de n, Cabane a employé une loi logarithmique afin d'expliquer ces résultats. Les R² sont en effets quasiment les mêmes dans un diagramme semi-log (Fig9b, 17b et 21b): 0.91, 0.90, 0.78 et 0.79 respectivement pour T1, T3, T4 et T5. Cela suggère un mécanisme de croissance/dissolution par nucléation bidimensionnelle.

La théorie LSW prévoit que la CSD tend vers un régime asymptotique avec une taille critique égale à 9/8 de la taille moyenne pour un contrôle par la cinétique aux interfaces. La CSD normalisée doit donc être constante au cours du temps. Au contraire, les CSDs de T1 et T3 (Fig.10 et 18) deviennent plus étalées et leur mode se décale vers les grandes tailles. Les CSD de T4 et T5 (Fig.22 et 26), quant à elles, montrent une évolution très faible entre 2 et 6 heures et un fort étalement des fréquences ainsi qu'une diminution des classes de petites tailles entre 6 et 12 heures. Ces évolutions, bien que différentes, ne tendent pas vers un régime asymptotique. De plus Cabane (2002) a montré à l'aide de simulations numériques que la phase précoce du mûrissement est très sensible aux conditions initiales telles que le type de CSD initiale. Or, la CSD initiale des séries T4 et T5 montre une asymétrie beaucoup plus marquée que celle des séries T1 et T3. Cette observation pourrait peut-être expliquer les différences d'évolution entre T1 et T3 et T4 et T5

En outre, le nombre de grains n'évolue pas en 1/t comme le prévoit la théorie LSW (Fig. 11b, 19b et 23b).

Enfin, la nucléation bidimensionnelle favorise le développement d'interfaces planes. C'est bien ce que l'on observe dans les différentes évolutions texturales.

Pour déterminer objectivement qu'elle loi suit la taille moyenne, il faudrait réaliser des expériences de beaucoup plus longues durées mais nous serions sans doute confrontés aux problèmes de sédimentation et de coalescence des grains.

Considérant les incertitudes plus grandes sur T4 et T5 que sur T1 et T3, nous avons décidé de limiter les expériences de cinétiques à des variations thermiques comprises entre T1 et T3.

3) Expériences de cinétiques :

Le refroidissement et le réchauffement ont une influence opposée sur le comportement du diopside dans un bain silicaté. Cependant, ce dernier subit dans les deux cas des fluctuations contrôlant sa taille moyenne, son évolution texturale et son nombre de cristaux.

Pour expliquer ces fluctuations, nous allons tout d'abord discuter de l'influence des différents processus (dissolution, croissance et nucléation) sur les différentes propriétés des roches (évolution texturale, taille moyenne des cristaux, CSD, nombre de grains) intervenant lors de la variation thermique d'un magma.

L'évolution texturale est bien sûr différente entre croissance et dissolution. Elle se manifeste dans un cas par l'augmentation de la taille des cristaux et dans l'autre par des sommets arrondis et des faces courbes. La nucléation, quant à elle, s'exprime par un accroissement de petits cristaux. Cependant, dans le cas de cristaux

préexistants, il est plus avantageux énergétiquement de croître que de nucléer (Provost, com. Per., 2005). La nucléation intervient donc en cas de forte sursaturation du liquide.

Les CSDs ont également des évolutions distinctes selon le processus mis en jeu. Dans le cas de la croissance, le mode se décale vers les grandes tailles mais l'allure de la courbe reste la même. Au contraire, dans le cas d'une nucléation, la CSD verra son mode se décaler vers les petites tailles et son asymétrie augmenter. Dans le cas de la dissolution, la CSD montrera dans un premier temps une diminution des classes de petites tailles puis un étalement des fréquences vers les grandes tailles. Le nombre de grains, quant à lui, reste constant dans le cas d'une croissance mais croît rapidement dans le cas d'une nucléation. La dissolution, quant à elle, entraîne une diminution du nombre de cristaux.

Enfin, l'évolution de la taille moyenne montre aussi des dissemblances selon le processus mis en jeu. La croissance conduit à son augmentation tandis que la nucléation entraîne une diminution rapide. La dissolution, quant à elle atteint prioritairement les petits cristaux. Donc, tandis que les grains voient leur taille diminuer, la disparition de ces petits cristaux induit une augmentation rapide de la taille moyenne. De plus, pour un même processus, cette évolution de la taille moyenne varie également en fonction de la fraction cristalline, de la taille initiale des cristaux et du temps. La dissolution aura un effet d'autant plus marqué que la fraction cristalline est faible. L'effet de la dissolution aura donc tendance à s'accroître avec le temps. La fraction cristalline contrôle aussi le rapport croissance/nucléation. En effet, si elle est faible, le système aura tendance à nucléer ; mais si elle est élevée, la croissance prendra le pas sur la nucléation. Par conséquent, un mécanisme de croissance/nucléation aura donc tendance, dû à la nucléation, à diminuer la taille moyenne mais cet effet s'amortit avec le temps.

a) Expériences de réchauffement :

Durant la première heure, la taille moyenne augmente, la CSD voit son asymétrie diminuer et son mode se décaler vers les classes centrales et le nombre de grains décroît. Les petits cristaux se seraient donc dissous. Néanmoins, l'évolution texturale (Fig. 30 et 31) montre une augmentation de la taille des cristaux. Pour expliquer ce résultat, on peut émettre l'hypothèse que la charge a déjà subi un épisode de dissolution assez important (Fig. 43 : A→B) et qu'elle est maintenant dans une période de croissance et de nucléation. La courbe serait donc plus compliquée que ce que ne laissent paraître les données. La courbe extrapolée a été construite manuellement afin de corréliser avec ces différentes observations.

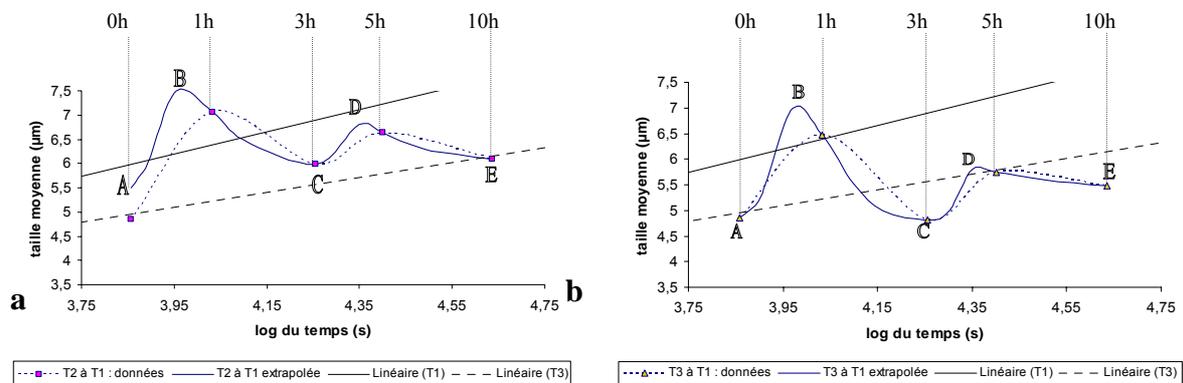


Fig.43 : Exemple d'interprétation de l'évolution des charges ayant subi un réchauffement : a - T_02 ; b - T_03 . Les heures affichées dans la partie supérieure du diagramme représentent la durée des expériences.

Cette phase de croissance et de nucléation se poursuit jusqu'à 3 heures (Fig.43 : B→C) comme le montre le décalage de la CSD vers les petites tailles. Entre 3 et 5 heures, la charge montre une diminution assez importante du nombre de cristaux mais la taille des cristaux semble constante et ils restent facettés. On a donc eu de nouveau de la dissolution (Fig.43 : C→D) et le système se situe maintenant dans une période de croissance et de nucléation. Enfin, entre 5 et 10 heures, l'apparition de petits cristaux et la croissance des gros, l'accentuation de l'asymétrie positive des CSDs ainsi que l'augmentation du nombre de grains indiquent que cette phase se poursuit (Fig.43 : D→E).

b) Expériences de refroidissement :

Comme nous l'avons dit précédemment, l'évolution de la taille moyenne et du nombre de cristaux et des CSDs en fonction du temps sont opposées par rapport à celles dues à un réchauffement.

Au bout d'une heure, T_01 montre une morphologie typique d'une dissolution (Fig.36) : les sommets sont arrondis et les faces sont courbes mais la fraction cristalline est beaucoup plus importante, le nombre de grains a augmenté (Fig.41) et l'asymétrie de sa CSD s'est accentuée (Fig.40). Le système a donc subi de la croissance et de la nucléation (Fig. 44b : A→B) et est maintenant dans une période de dissolution. Cependant

pour la charge T_{02} , on a l'apparition d'un nombre important de petits cristaux, on se situerait donc encore dans une période de nucléation et de croissance (Fig.44a : A→B).

Tout comme le réchauffement, le refroidissement induit sans doute une évolution plus compliquée de la taille moyenne que ne montrent les données. La courbe extrapolée sur la Figure 44 a également été construite manuellement afin de correspondre au mieux aux observations.

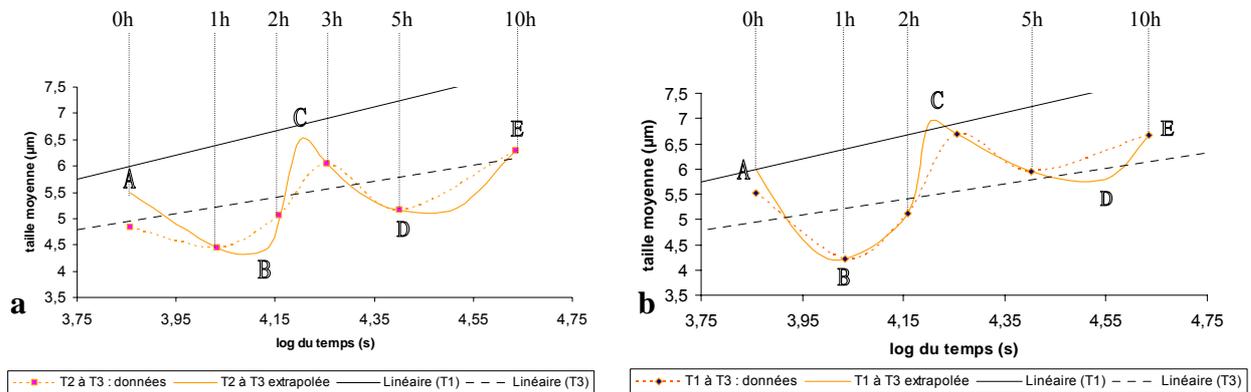


Fig.44 : Exemple d'interprétation de l'évolution des charges ayant subi un réchauffement : a - T_{01} ; b - T_{02} . Les heures affichées dans la partie supérieure du diagramme représentent la durée des expériences.

La dissemblance dans l'allure de la courbe peut être expliquée par le nombre de cristaux initial. En effet, T_{01} est très proche du liquidus, la fraction cristalline est donc très faible. Par conséquent, le système aura tendance à nucléer plutôt qu'à croître : la taille moyenne va diminuer plus vite et le nombre de grains augmenter plus rapidement.

Cette période de dissolution se poursuit l'heure suivante (Fig. 44 : B→C). En effet, T_{01} présente toujours une morphologie typique d'une dissolution et la fraction cristalline de T_{02} diminue fortement. De plus la CSD montre un étalement des fréquences et un décalage du mode vers les classes centrales et le nombre de grains continue à décroître. Au bout de 3 heures, la taille des cristaux a augmenté, le système serait donc déjà dans un période de croissance et de nucléation (Fig.44 : C→D). Enfin, entre 5 et 10 heures, la CSD, de nouveau, voit on mode se décaler vers les grandes tailles et montre un étalement des fréquences. En outre, le nombre de grains croît. On aurait donc de nouveau de la dissolution (Fig.44 : D→E).

c) Bilan des expériences de cinétiques :

Une variation thermique dans un bain silicaté, même faible, entraîne un fort dérèglement des mécanismes de croissance, de nucléation et de dissolution pendant les premiers instants de cette variation. Ce déséquilibre se traduit par une évolution opposée de la taille moyenne entre réchauffement et refroidissement (Fig.42). Néanmoins, les fluctuations voient leur amplitude diminuer et la taille moyenne et le nombre de cristaux des deux séries de réchauffement et de refroidissement semblent converger. De même, les variations dans les évolutions des CSDs sont plus faibles entre 5 et 10 heures qu'entre 1 et 3 heures. Il est donc probable que pour des expériences de longues durées, le système tend à revenir à un état d'équilibre.

5.CONCLUSION :

Un réchauffement ou un refroidissement entraîne un déséquilibre important du comportement du diopside dans un bain silicaté : il subit des oscillations entre dissolution et croissance et nucléation. Pourtant, dans ces expériences, la variation thermique est rapide mais très faible (20°C tout au plus) et une fois celle-ci effectuée, le système évolue à température constante. Il serait intéressant de savoir si les autres espèces minérales réagissent de la même manière à un écart de température. Mais, dans ce cas, comment serait-il possible avec ces conditions de prédire une séquence de cristallisation dans une chambre magmatique ou une coulée de lave au regard des nombreux autres paramètres qui entrent en jeu : la vitesse et le taux de refroidissement, la pression, la composition, les volatiles, etc.. ?

Cette étude n'est que qualitative car, malgré que de nombreuses informations soient corrélées, d'autres expériences sont nécessaire pour pouvoir donner une réelle valeur à ces fluctuations. Néanmoins, elle remet en question les interprétations de séquence de cristallisation du diopside faite à partir des roches volcaniques.

Un autre résultat intéressant de cette étude est qu'elle conforte les hypothèses de Hugues Cabane sur l'existence d'autre mode de mûrissement et notamment sur celui d'un contrôle par nucléation bidimensionnelle.

Bibliographie :

Cabane H. (2002) : Etude expérimentale et théorique du mûrissement d'Ostwald dans les systèmes magmatiques - Implications pétrologiques. Thèse de l'école doctorale des Sciences Fondamentales- Laboratoire Magma et volcans, 289 pages.

Cabane H., Laporte D., Provost A. (2001): Experimental investigation of the kinetics of Ostwald ripening of quartz in silicic melts. *Contrib Mineral Petrol*, 142, 361-373.

Kuo.L.C, Kirkpatrick J.R. (1985): Kinetics of crystal dissolution in the system diopside-forsterite-silica. *American Journal of Sciences*, 285, 51-90.

Provost A. (mai 2005) : Communications personnelles, Laboratoire Magma et volcans.

Park Y., Hanson B. (1999): Experimental investigation of Ostwald-ripening rates of forsterite in a haplobasaltic system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 90, 103-113.

Solomatov V.S., Stevenson D.J. (1993) : Kinetics of Crystal Growth in Terrestrial Magma Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 98, 5407-5418.

Remerciements :

Je tiens tout d'abord à remercier particulièrement François Faure pour sa disponibilité, son écoute, ses conseils avisés et surtout pour m'avoir fait prendre goût à la pétrologie expérimentale.

Je tiens également à remercier Ariel Provost pour ses explications sur les « secrets » de la croissance cristalline.

Je remercie Ludo pour son aide précieuse sur Excel et pour les longues soirées passées au laboratoire.

Merci à Pizza Yvon de nous avoir permis de nous restaurer pendant ces longues soirées.

Enfin merci à mes yeux d'avoir «tenu le coup » pour compter ces 26297 cristaux.