



**HAL**  
open science

# Rôle des micas dans la concentration des éléments légers (Li, Be et F) dans les granites crustaux : étude expérimentale et cristallographique

Mohammed Lahlafi

► **To cite this version:**

Mohammed Lahlafi. Rôle des micas dans la concentration des éléments légers (Li, Be et F) dans les granites crustaux : étude expérimentale et cristallographique. Géologie appliquée. Université d'Orléans, 1997. Français. NNT : . tel-00583004

**HAL Id: tel-00583004**

**<https://theses.hal.science/tel-00583004>**

Submitted on 4 Apr 2011

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

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



CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



**Centre de Recherche sur la Synthèse et la Chimie des Minéraux**

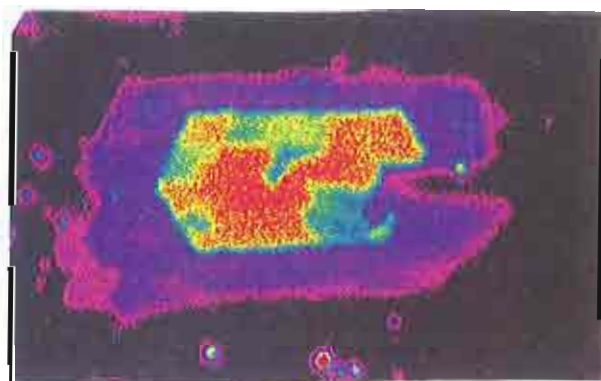
**THESE PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU GRADE  
DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

**Spécialité: Sciences de la Terre (Matériaux Minéraux)**

**PAR**

**LAHLAFI Mohamed**

**Rôle des micas dans la concentration des éléments  
légers (Li, Be et F) dans les granites crustaux:  
étude expérimentale et cristalochimique.**



**Soutenue le 4 septembre 1997 devant le jury composé de MM:**

**Jean-Claude TOURAY**  
**Maria-Franca BRIGATTI**  
**Bernard CHAROY**  
**Albert AUTRAN,**  
**Alain BARONNET**  
**Bruce VELDE**  
**Jean-Louis ROBERT**  
**Michel PICHAVANT**

Président du Jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de Thèse  
Directeur de Thèse



*A. J. M. BEIVY .*

*Amicalement  
Mohamed*

**CENTRE DE RECHERCHE SUR LA SYNTHÈSE ET LA CHIMIE  
DES MINÉRAUX**

**THÈSE PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DU GRADE  
DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'ORLÈANS**

**Spécialité: Sciences de la Terre (Matériaux Minéraux)**

**PAR**

**LAHLAFI Mohamed**

**Rôle des micas dans la concentration des éléments  
légers (Li, Be et F) dans les granites crustaux:  
étude expérimentale et cristallographique.**

Soutenue le 4 septembre 1997 devant le jury composé de MM:

<b>Jean-Claude TOURAY</b>	<b>Professeur, Université d'Orléans, Président du Jury</b>
<b>Maria-Franca BRIGATTI</b>	<b>Professeur, Université de Modena, Italie, Rapporteur</b>
<b>Bernard CHAROY</b>	<b>Maître de conférences, ENSG - INPL, Nancy, Rapporteur</b>
<b>Albert AUTRAN,</b>	<b>Ingénieur, BRGM, Orléans, Examineur</b>
<b>Alain BARONNET</b>	<b>Professeur, Université de Marseille, Examineur</b>
<b>Bruce VELDE</b>	<b>Directeur de Recherche, CNRS - ENS, Paris, Examineur</b>
<b>Jean-Louis ROBERT</b>	<b>Directeur de Recherche, CNRS - CRSCM, Orléans Directeur de Thèse</b>
<b>Michel PICHAVANT</b>	<b>Directeur de Recherche, CNRS, CRSCM, Orléans Directeur de Thèse</b>



*A la mémoire d'Azzouz LAHLAFI, mon père*

*A tous les miens des deux côtés de  
la Méditerranée*



## **Remerciements**

*Ce mémoire de Doctorat est l'aboutissement d'un travail effectué au Centre de Recherche sur la Synthèse et la Chimie des Minéraux (CRSCM - CNRS, Orléans). Il a été réalisé dans le cadre du GDR (Métallogénie - Matériaux Minéraux). L'appuis financier du Conseil Régional du Centre et du Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) pour la logistique, l'a rendu possible.*

*Arrivé au terme de ce travail, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mes deux directeurs de thèse Jean-louis Robert et Michel Pichavant, qui ont accepté de diriger ce travail, je les remercie également pour leur enthousiasme, leur rigueur scientifique et leurs précieux conseils au travers de discussions fructueuses et enrichissantes.*

*J'exprime toute ma reconnaissance et gratitude à mon frère Bruno Scaillet pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail tout au long de sa réalisation, pour avoir su me communiquer ses compétences, en particulier celles concernant les problèmes du contrôle de la fugacité d'oxygène, pour avoir participé activement aux corrections de ce manuscrit et surtout pour sa gentillesse et sa grande disponibilité.*

*Je tiens à remercier également mon frère François Holtz de m'avoir initié à l'utilisation des autoclaves, pour ses conseils et son soutien moral.*

*Je suis très reconnaissant envers les responsables du Laboratoire Pierre Süe (Saclay, CEA) de m'avoir facilité l'accès sur le site du CEA et de m'avoir ainsi permis d'utiliser la microsonde nucléaire. Je remercie également toute l'équipe de cette microsonde et surtout Jean Paul Gallien, pour leur efficacité, pour leur disponibilité et pour leur bonne humeur.*

*Mes sincères remerciements vont à Marcel Volfinger (CRSCM) qui a apporté une aide précieuse à travers ses compétences dans le domaine de la physique nucléaire. Je le remercie également pour la correction d'une partie de ce mémoire et pour les longues nuits blanches passées à la microsonde nucléaire.*

*Je remercie également mon cousin Olivier Rouer pour sa grande disponibilité, ses compétences, sa patience et son humour pendant les longues journées passées à la microsonde électronique. Merci également à Jean Breton (BRGM) pour les photos réalisées au MEB et Gérard Beauvais pour m'avoir initié à l'art du polissage.*

*Merci à Bernard Charoy (Maître de conférences, ENSG - INPL, Nancy) et Maria Franca Brigatti (Professeur, Université de Modène, Italie) d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie également tous les autres membres de jury.*

*Un grand merci à tout le personnel du département Métallogénie (BRGM), auquel j'étais rattaché, et surtout à Jean Pierre Milesi, Claudine Gandolfo, Olivier Legendre, et Thierry Auge qui ont apporté leur concours technique.*





*Je tiens également à remercier toutes les personnes qui de près ou de loin se sont intéressées à mon travail et qui n'ont cessé de m'encourager dans les moments difficiles, je pense à tout le personnel du CRSCM et particulièrement à Jacques Roux (Directeur du CRSCM), Claire et Jean Michel Bény, Chantal Le Coq, Clairette Ramboz, Marie-Lola Pascal et Patricia Benoist. Je pense également à tous les étudiants sans exception et surtout aux membres de mon association "JPC" Ingrid Léost, Juliette Schening King, Béatrice Clémentine et Gaëlle Prouteau. Je remercie également mes amis Azif Ettibari, Maître Boukili Boubker (Université de Rabat), Moustapha Souhasou (CRPG, Nancy), le Professeur Mohammed Aïssa (Université de Meknes) et Mohammed Azaroual (BRGM).*

*En fin, je n'oublierais pas ma famille et surtout ma femme Florence et ma soeur Tour'ia pour leur soutien moral et leur précieuse aide tout au long de mon travail et particulièrement pendant la dernière ligne droite.*



Résumé .....	4
Abstract .....	6

## CHAPITRE I

### PRESENTATION GENERALE ET PROBLEMATIQUE

Introduction.....	8
I - 1 - Effet de la fugacité d'oxygène dans les magmas.....	9
I - 2 - Effets des éléments légers dans les magmas.....	10
I - 3 - Objectif de l'étude .....	12
I - 4 - Choix et présentation des granites cibles.....	12
I - 4 - 1 - Le granite de Beauvoir .....	15
I - 4 - 2 - Le leucogranite du Manaslu .....	26

## CHAPITRE II

### GENERALITE SUR LA STRUCTURE DES MICAS

II - 1 - Formule structurale générale des micas.....	35
II - 2 - Structure idéale d'un feuillet de mica .....	36
II - 3 - Le groupement hydroxyle.....	39
II - 4 - Orientation de la liaison O-H .....	39
II - 5 - Distorsions des sites cristallins.....	41
II - 5 - 1 - Distorsions et dimensions latérales de la couche octaédrique.....	43
II - 5 - 2 - Distorsions et dimensions latérales de la couche tétraédriques.....	46
II - 5 - 3 - Distorsions de l'espace interfoliaire .....	46
II - 5 - 4 - Adaptation dimensionnelle des couches octaédriques et tétraédriques.....	48
II - 5 - 5 - Calcul des paramètres de distorsion .....	49
II - 6 - Etendue des solutions solides dans les micas .....	52
II - 6 - 1 - Le lithium dans les micas .....	54
II - 6 - 2 - Conséquence de la position du lithium en site octaédrique .....	55
II - 6 - 3 - Le fluor dans les micas.....	55
II - 6 - 4 - Corrélation Li-F .....	57
II - 6 - 5 - Le béryllium dans les micas .....	58

## CHAPITRE III

### ETUDE EXPERIMENTALE DU PARTAGE DES ELEMENTS LEGERS (Li, Be et F) ENTRE MICAS ET LIQUIDE SILICATES DANS LES SYSTEMES GRANITIQUES PERALUMINEUX

III - 1 - Objectif.....	59
III - 2 - Méthodologie expérimentale.....	59
III - 3 - Identification et techniques d'analyse des phases obtenues .....	82
III - 4 - Résultats expérimentaux .....	94
III - 4 - 1 - Résultats des expériences en conditions oxydantes .....	94
III - 4 - 1 - 1 - Identification des phases.....	94
III - 4 - 1 - 2 - Composition des phases .....	109
III - 4 - 2 - Résultats des expériences en conditions réductrices.....	145
III - 4 - 2 - 1 - Rappel des conditions expérimentales.....	145
III - 4 - 2 - 2 - Identification des phases.....	145
III - 4 - 2 - 3 - Composition des micas.....	157
III - 4 - 2 - 4 - Composition des verres .....	174
III - 4 - 3 - Résultats des expériences à fugacité d'oxygène variable .....	175
III - 4 - 3 - 1 - Identification des phases.....	178
III - 4 - 3 - 2 - Composition du mica.....	178
III - 4 - 3 - 3 - Composition du verre .....	181
III - 4 - 4 - Effet des éléments légers(Li, Be et F) sur la composition des micas .....	184
III - 4 - 5 - Effet de la fugacité d'oxygène sur la stabilité des micas.....	186
III - 4 - 6 - Distribution des éléments légers (Li, Be et F) entre les micas et le liquide silicaté et entre la biotite et le mica de type zinnwaldite .....	188
Conclusion générale.....	201

## CHAPITRE IV

### ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DE L'INCORPORATION DE Li, Be, ET F DANS LA STRUCTURE DU MICA

IV - 1 - Principe .....	202
IV - 2 - Choix des compositions des micas de départ.....	202
IV - 3 - Préparation des gels .....	203
IV - 4 - Matériel et conditions expérimentales .....	205

IV - 5 - Caractérisation des produits de synthèse .....	208
IV - 6 - Résultats expérimentaux .....	210
IV - 6 - 1 - Observations optiques.....	210
IV - 6 - 2 - Diffraction des rayons X.....	210
IV - 6 - 2 - 1 - Famille des micas tétrasiliciques.....	213
IV - 6 - 2 - 1 - 1 - Système $K_2O-MgO-Li_2O-BeO-SiO_2-H_2O-HF$ .....	213
IV - 6 - 2 - 1 - 2 - Système $K_2O-MgO-Li_2O-Al_2O_3-BeO-SiO_2-H_2O-HF$ .....	223
IV - 6 - 2 - 2 - Famille des micas trisiliciques .....	226
IV - 6 - 2 - 2 - 1 - Système $K_2O-MgO-Li_2O-Al_2O_3-BeO-SiO_2-H_2O-HF$ .....	227
IV - 6 - 2 - 2 - 2 - Système $K_2O-Na_2O-MgO-Li_2O-Al_2O_3-BeO-SiO_2-H_2O-HF$ .....	234
IV - 6 - 3 - Spectrométrie infrarouge .....	243
IV - 6 - 3 - 1 - Famille des micas tétrasiliciques.....	245
IV - 6 - 3 - 1 - 1 - Système $K_2O-MgO-Li_2O-BeO-SiO_2-H_2O-HF$ .....	245
IV - 6 - 3 - 1 - 2 - Système $K_2O-MgO-Li_2O-Al_2O_3-BeO-SiO_2-H_2O-HF$ .....	251
IV - 6 - 3 - 2 - Famille des micas trisiliciques .....	257
IV - 6 - 3 - 2 - 1 - Système $K_2O-MgO-Li_2O-Al_2O_3-BeO-SiO_2-H_2O-HF$ .....	257
IV - 6 - 3 - 2 - 2 - Système $K_2O-Na_2O-MgO-Li_2O-Al_2O_3-BeO-SiO_2-H_2O-HF$ .....	263
Conclusions.....	263

## CHAPITRE V

V - Conclusion générale .....	264
ANNEXE I .....	269
ANNEXE II .....	308
BIBLIOGRAPHIE.....	323
LISTE DES FIGURES.....	342
LISTE DES TABLEAUX.....	353
LISTE DES PLANCHES .....	359

## RESUME

L'étude réalisée au cours de ce travail concerne le rôle des micas dans la concentration des éléments (Li, Be, F), lors de la cristallisation des magmas granitiques peralumineux. Fondée sur l'expérimentation, cette étude des micas comporte deux approches complémentaires. La première partie traite des équilibres entre micas et liquides granitiques; elle a consisté à faire cristalliser des micas, à partir de magmas modèles préparés par fusion de roches granitiques naturelles, en présence d'eau et sous des conditions de T, P et  $fO_2$  contrôlées. Le but de cette première partie de l'étude est de définir les conditions de stabilité des assemblages mica(s) - liquide silicaté, ainsi que la composition des micas concernés. Cette partie du travail a été menée sur deux granites peralumineux d'origine naturelle: le granite de Beauvoir (Massif Central français), et celui du Manaslu (Himalaya). La deuxième approche consiste en une étude cristalochimique des micas porteurs d'éléments légers, et de leurs solutions solides, visant à éclaircir les relations cationiques et anioniques globales et locales, c'est-à-dire les relations d'ordre-désordre à longue et courte distance, ainsi que les mécanismes régissant ces substitutions.

Les résultats acquis montrent que la fugacité d'oxygène contrôle, pour des compositions globales constantes des systèmes expérimentaux, la nature et donc la composition des micas cristallisant à partir d'un liquide leucogranitique. En effet, dans le granite de Beauvoir, le mica stable en conditions oxydantes (NNO+1,2), est de type zinnwaldite, alors qu'en milieu réducteur (NNO-1,5), c'est la biotite qui est stable. Dans l'échantillon expérimental issu du granite du Manaslu, la composition des biotites est essentiellement contrôlée par la température, par la fugacité d'oxygène, et par la présence ou l'absence du muscovite associée. Par contre, la présence de muscovite est principalement contrôlée par la teneur en eau du magma initial, ainsi que par la fugacité d'oxygène.

En ce qui concerne les éléments légers, les résultats de cette étude montrent que les micas de type biotite, aussi bien que de type zinnwaldite, sont susceptibles d'incorporer Li, Be et F, dès le stade magmatique. Leurs teneurs dans les micas dépendent fortement de celles des magmas initiaux. Quant au partage de ces éléments entre micas et liquides silicatés, Li et F privilégient les micas trioctaédriques, de type biotite, et les solutions solides entre biotites et lépidolites (zinnwaldite), alors que le béryllium se fixe préférentiellement dans les micas dioctaédriques, systématiquement accompagné, dans ce cas, d'un proton additionnel, fixé sur l'oxygène apical du tétraèdre  $(BeO_4)^{6-}$ , adjacent à un site octaédrique vacant.

Outre l'aspect global, montrant la capacité des micas à piéger les trois éléments concernés (Li, Be et F), cette étude a mis en évidence l'existence d'ordres locaux, c'est-à-dire d'affinités, entre Li et F, d'une part, et entre Be et OH, d'autre part. Ces relations ont été démontrées par spectrométrie d'absorption infrarouge dans le domaine des vibrations d'élongation des groupements OH, sur des micas préparés par synthèse hydrothermale. L'incorporation de Li est incompatible avec le maintien du caractère dioctaédrique du mica, puisque Li a tendance à se fixer dans les sites octaédriques vacants, conduisant vers des compositions de type zinnwaldite, trilithionite, avec participation d'un constituant polyolithionite, donc tétrasilicique, pour les compositions les plus évoluées. La corrélation entre teneurs en Li et F, observée aussi bien dans le milieu naturel que dans les modèles expérimentaux, résulte de la disparition locale, comme globale, du caractère dioctaédrique des micas concernés, elle-même contrôlée par la fugacité d'oxygène et donc par la proportion de fer trivalent. La présence de fer trivalent dans la couche octaédrique des micas impose à leur structure des rééquilibres, consistant soit, lorsque la composition globale du système le permet, en l'incorporation d'un élément peu chargé ( $\text{Li}^+$ ), soit en la création de lacunes octaédriques, ce qui entraîne que les compositions des micas leucognanitiques qui cristallisent dans des conditions de fugacité d'oxygène élevées, sont proches de celles du joint zinnwaldite - muscovite.



## ABSTRACT

This study deals with the role of micas in the concentration processes of light elements (Li, Be, F), during the crystallization path of peraluminous micas. It is based on two complementary approaches. The first part of the work concerns the study of equilibria between micas and granitic liquids; it amounts to the crystallization of micas from granitic melts, under controlled T,  $P_{H_2O}$ , and  $fO_2$  conditions, and to understand how the mica compositions reflect their origin. This first part has been done from two naturally occurring granitic compositions: the Beauvoir granite (French Massif Central), and the Manaslu granite (Himalaya). In the second part of the study, we have performed a crystal-chemical investigation of several pertinent mica solid solutions, in order to precise the global and local structural relationships involving both cations ( $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ) and anions ( $OH^-$ ,  $F^-$ ), that is to say the short- and long-range order between these elements within the mica structure, and the substitutional mechanisms which control their incorporation to the mica structure.

The results of this study demonstrate that the oxygen fugacity controls the nature and then the composition of micas crystallizing from leucogranitic melts, for a constant bulk composition. As a matter of fact, from the composition of the Beauvoir granite, the stable mica composition is close to zinnwaldite, under oxidizing conditions (NNO+1,2), whereas, under reducing conditions (NNO-1,5), the stable mica is biotite. In the experiments performed from the Manaslu granite, the biotite composition is mainly controlled by the temperature, the oxygen fugacity and the presence or absence of associated muscovite. By contrast, the presence of muscovite is controlled by the initial water content of the melt and by the oxygen fugacity. As to the light elements, the salient results of this study demonstrate that biotites as well as zinnwaldite are able to trap Li, Be and F at the magmatic stage. Lithium and fluorine favour trioctahedral micas, i.e. biotites and their solid solution towards zinnwaldite, whereas beryllium is preferentially incorporated into dioctahedral mica solid solutions. In that case, it is systematically associated to an additional proton, located on the apical oxygen of  $(BeO_4)^{6-}$ , adjacent to an octahedral vacancy.

In addition to the macroscopic aspects, demonstrating the role of micas in the concentration processes of the light elements Li, Be and F, this experimental study, completed by FTIR absorption spectrometry measurements, has also shown the existence of short range orderings (SRO). These short range orderings reflect affinities between Li and F, one on side, and between Be and OH, on the other one. The incorporation of  $Li^+$  is incompatible with the persistence of the dioctahedral character, since  $Li^+$  fills the octahedral vacancies. The incorporation of lithium to the muscovite structure leads to micas related to zinnwaldite,

trilithionite, and even polyolithionite, i.e. a tetrasilicic lepidolite component, in the most evolved compositions. The positive correlation between Li and F, observed in naturally occurring micas, as well as in experimental systems, results from the disappearance of the dioctahedral character of the mica, which is in turn controlled by the oxygen fugacity that is to say, by the trivalent iron content. The presence of trivalent iron in the octahedral layer implies structural and chemical reequilibrations, which are accomplished by either the incorporation of the low charge cation  $\text{Li}^+$ , when this element is available in the system, or the creation of octahedral vacancies. In leucogranites, both mechanisms lead to diocta-trioctahedral mica solid solutions, which lie close to the muscovite - zinnwaldite join, when their crystallizing conditions are oxydizing.



# **CHAPITRE I**

## **PRESENTATION GENERALE ET PROBLEMATIQUE**

The first of these was the death of his father, which happened on the 14th of December 1747, at the age of 44 years. He was buried in the church of St. Andrew's, in the city of London, on the 17th of the same month. His mother, who was a Quaker, and who had been married to his father only a few years before his death, was left with three children, a son and two daughters. The son, who was named Samuel, was the youngest of the three, and was only 10 years of age at the time of his father's death. His mother, who was a Quaker, and who had been married to his father only a few years before his death, was left with three children, a son and two daughters. The son, who was named Samuel, was the youngest of the three, and was only 10 years of age at the time of his father's death.

His mother, who was a Quaker, and who had been married to his father only a few years before his death, was left with three children, a son and two daughters. The son, who was named Samuel, was the youngest of the three, and was only 10 years of age at the time of his father's death. His mother, who was a Quaker, and who had been married to his father only a few years before his death, was left with three children, a son and two daughters. The son, who was named Samuel, was the youngest of the three, and was only 10 years of age at the time of his father's death.

## INTRODUCTION

La différence de composition entre la croûte continentale et le manteau sous-jacent ne se limite pas uniquement aux proportions des éléments majeurs mais concerne aussi les concentrations en métaux rares. Le terme de métaux rares regroupe une grande variété d'éléments au nombre desquels figurent les éléments légers comme H, Li, Be et F. Dans la croûte continentale, les principales sources de concentration en ces métaux sont associées à des roches volcaniques ou plutoniques acides telles que les pegmatites alumineuses (Cerný, 1989 a, b; 1991; London, 1992), les granites alumineux comme Montebras (Aubert, 1969), Cinovec (Langue & al., 1972; Rub & al., 1983), Dajishan (Burnol & al., 1986), Beauvoir (Rossi & al., 1987) ou leur équivalents volcaniques tels que les ongonites de Sibérie (Kovalenko & al., 1971), les macusanites du Pérou (Kontak & al., 1984; Pichavant & al., 1987), les rhyolites à topaze de Spor Mountain (Christiansen & al., 1986; Webster & al., 1987). Les causes de telles concentrations restent encore mal connues, du moins dans le détail, mais on pense néanmoins que certains paramètres tels que la nature des phases porteuses au cours et en fin de différenciation, la nature et le taux de fusion partielle de la source, le taux de cristallisation fractionnée ainsi que le transport, vers le toit des chambres magmatiques, en phase fluide ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,...), jouent un rôle important dans l'enrichissement de ces magmas peralumineux. Cet enrichissement est d'autant plus important que ces magmas ont des compositions acides (Cerný & Meintzer, 1987).

Bien que les fortes concentrations en Li, Be et F dans les magmas acides peralumineux puissent entraîner la cristallisation de minéraux d'intérêt économique tels que le spodumène ( $LiAlSi_2O_6$ ) (Greenbushes en Australie et Tanco au Canada), la petalite ( $LiAlSi_4O_{10}$ ) (Bikita au Zimbabwe), l'amblygonite  $LiAlPO_4(OH,F)$ , la bertrandite [ $Be_4Si_2O_7(OH)_2$ ] (Spor Mountain), et la phénacite ( $Be_2SiO_4$ ) (Thore Lake au Canada), ce sont les micas blancs de type lépidolite qui sont leurs principales phases porteuses, comme cela a été démontré dans différentes études. En effet, dans les granites peralumineux ou leurs équivalents volcaniques, des minéraux micacés fluorés sont très souvent rencontrés. C'est le cas des roches volcaniques de Macusani, dans lesquelles coexistent des biotites riches en fluor et des muscovites partiellement fluorées (Pichavant & Montel, 1988), et du leucogranite des Colettes (Echassières). Dans les termes les plus évolués, qui sont aussi les plus enrichis en éléments légers, comme les obsidiennes de Macusani, on ne rencontre plus qu'une biotite riche en Li et F. Dans le leucogranite albitique à topaze et lépidolite de Beauvoir (Rossi & al., 1987) ou celui de Cinovec (Rub & al., 1983), on ne note plus que la présence, respectivement, de la lépidolite et de la zinnwaldite. En conséquence, notre étude a essentiellement porté sur le rôle des micas dans les processus de concentration des éléments légers à l'exclusion du bore.

Dans les magmas, la cristallisation des micas et la mise en place de certaines minéralisations dépendent de plusieurs facteurs, tels que la composition chimique,  $P$ ,  $T$ ,  $a(\text{H}_2\text{O})$ ,  $f\text{O}_2$ ,  $f(\text{CO}_2)$ ,  $f(\text{HF})$ ,  $f(\text{HCl})$ ,  $X_{\text{Fe}}$  ( $\text{Fe}/\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn}$ ) et la concentration en certains éléments en trace ( $\text{Li}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Mn}$ , etc, ...). Parmi ces variables, la fugacité d'oxygène est l'un des paramètres intensifs les plus importants dans l'évolution des magmas. Elle joue un rôle déterminant dans leurs propriétés physico-chimiques, sur la stabilité des phases ferromagnésiennes (Eugster & Wones, 1962) ainsi que dans les processus de minéralisation. Le contrôle de ce paramètre au cours de nos expériences a donc été une priorité.

## I - 1 - EFFET DE LA FUGACITE D'OXYGENE DANS LES MAGMAS

Dans les magmas naturels, les réactions d'oxydo-réduction sont largement dominées par la nature des phases fluides présentes ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{S}$  ...) et par la présence du fer. Dans presque tous les magmas naturels, le fer est présent en tant qu'élément majeur. Il représente, parmi les éléments à valence variable, un bon indicateur de  $f\text{O}_2$ . En effet, sa distribution entre fer ferreux et fer ferrique influence de façon considérable la nature des phases ferromagnésiennes et l'évolution des processus de cristallisation des magmas. De plus, grâce à ses deux états de valence, le fer peut jouer des rôles structuraux différents dans les liquides silicatés (Virgo & Mysen, 1985; Mysen, 1987) et peut affecter ainsi les propriétés physico-chimiques des magmas, comme la densité (Henderson & al., 1961; Drickmamer & al., 1969; Mo & al., 1982; Bottinga & al., 1982; Lange & Carmichael, 1987) et la viscosité (Densem & Turner, 1938; Cukierman & Uhlmann, 1974; Mysen & al., 1985).

Kennedy (1948), en travaillant sur des compositions basaltiques (San Juan Mountains), a été l'un des premiers à établir une relation entre le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $f\text{O}_2$  en montrant l'effet de  $f\text{O}_2$  sur la composition et la température de cristallisation des phases ferromagnésiennes. Ces résultats ont été confirmés expérimentalement par Osborn (1959) et Roeder & Osborn (1966) qui ont proposé pour certaines intrusions riches en fer (Skaergaard), une cristallisation à faible  $f\text{O}_2$ . Les nombreux travaux qui ont suivi ont été réalisés dans le but de déterminer le rôle de la température, de la composition et de  $f\text{O}_2$  du magma sur le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et de trouver la relation entre ces variables (Johnston, 1965); Paul & Douglas, (1965); Douglas & al., (1965); Fudali (1965); Carmichael & Nicholls, (1967); Thornber & al., (1980); Rutherford & al., (1985). L'équation reliant ces différentes variables a été calibrée expérimentalement (à 1 bar) pour plusieurs compositions (Sack & al., 1980; Kilinc & al., 1983; Kress & Carmichael, 1988, 1991).



$$K_1 = [\text{a}_{\text{Fe}_2\text{O}_3^{(\text{liquide})}}]/[\text{a}_{\text{FeO}^{(\text{liquide})}}]^2[\text{fO}_2^{(\text{gaz})}]^{1/2}, \quad (2)$$

$$\ln[\text{X}_{\text{Fe}_2\text{O}_3^{(\text{liquide})}}/\text{X}_{\text{FeO}^{(\text{liquide})}}] = a \ln \text{fO}_2 + b/T + c + \sum_i d_i X_i, \quad (3)$$

Selon cette relation, connaissant la composition du magma et le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  on pourra alors estimer la fugacité d'oxygène. A température constante, ce rapport augmente avec  $\text{fO}_2$ , par contre il diminue lorsque la température augmente à  $\text{fO}_2$  constante.

## I - 2 - EFFETS DES ELEMENTS LEGERS DANS LES MAGMAS

### I - 2 - 1 - EFFET DU LITHIUM

Les travaux expérimentaux de Wyllie & Tuttle (1964) ont montré que l'addition de lithium, jusqu'à 1% en poids de  $\text{Li}_2\text{O}$ , dans un liquide silicaté saturé en eau (liquide ayant la composition du granite de Westerly) provoque un abaissement de la température de l'eutectique du système de  $90^\circ\text{C}$  à 275 MPa. Des résultats similaires ont été obtenus par Stewart (1978) dans le système Ab - Qz. Cet auteur a montré qu'une addition de Li abaisse l'eutectique de  $753^\circ\text{C}$ , sur le joint Ab - Qz, à  $640^\circ\text{C}$  au minimum pseudo-ternaire (Ab - Qz - Pet (pétalite)) pour une pression de 200 MPa ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Les études de Stewart (1978) et de Martin & Henderson (1984) démontrent de façon concluante que les alumino-silicates de lithium sont stables avec le quartz et les feldspaths au liquidus des systèmes pegmatitiques dans des conditions de teneur en  $\text{Li}_2\text{O}$  semblables à celles que l'on observe dans des pegmatites granitiques naturelles enrichies en lithium (Stewart, 1978).

Les études expérimentales de fractionnement impliquant un liquide silicaté et une phase fluide (London & al., 1988) et une phase solide en équilibre avec un fluide (Sebastian & Lagache, 1990; Lagache & Sebastian, 1991), ont montré que le fractionnement du lithium n'est pas significativement différent de celui des autres éléments alcalins. En d'autres termes, le rapport  $\text{Li}/(\text{somme des alcalins})$  dans la phase vapeur est égal à celui du liquide silicaté ou des phases cristallines avec lesquelles cette phase vapeur est en équilibre.



### I - 2 - 2 - EFFET DU FLUOR

Le fluor est un constituant fréquent des silicates hydroxylés et des phosphates dans de nombreuses pegmatites granitiques. Les effets globaux de cet élément sur les relations de phases au liquidus des systèmes haplogranitiques ont été déterminés expérimentalement par Wyllie & Tuttle (1961) et Manning (1981). Le fluor, lorsqu'il est ajouté comme constituant n'impliquant qu'une substitution  $F_2O_{-1}$ , abaisse la température minimale de fusion du système à moins de 550°C à 100 MPa (Manning, 1981) et provoque une large extension du champ du quartz au liquidus.

L'échange  $F_2O_{-1}$  dans les granites saturés en eau ou les liquides silicatés felsiques diminue apparemment la limite de solubilité de l'eau dans le bain (Dingwell, 1985; Sorapure & Hamilton, 1984). Une explication de ce comportement est la compétition entre F et OH dans les polyèdres de coordination des cations dans les liquides silicatés. Des études spectroscopiques de verres aluminosilicatés sodiques montrent que la préférence de F pour les polyèdres de coordination des différents cations est:  $Na > Al > Si$  (Mysen & Virgo, 1985).

Des études préliminaires réalisées par Manning (1981) montrent que pour des compositions haplogranitiques, le coefficient de partage du fluor entre vapeur et liquide est égal à 0,33, à 100 MPa. Dans une étude plus approfondie, Webster (1990) a observé des valeurs de  $D_F$  vapeur/liquide silicaté allant de 0,2 à plus de 1, selon la composition du bain, de la phase fluide, de la température et de la pression. Cependant, on observe, pour la plupart des compositions, une valeur de  $D_F$  vapeur/bain silicaté inférieure à 1. Ces faibles valeurs du coefficient de partage vapeur/bain silicaté peuvent partiellement expliquer pourquoi le fluor a peu d'effet sur le fractionnement d'autres éléments en traces entre la phase vapeur et le liquide silicaté (e.g., Dingwell, 1985).

### I - 2 - 3 - EFFET DU BERYLLIUM

Il n'y a pas de données concernant l'influence de Be sur les relations de phases au liquidus des systèmes granitiques, ni sur les teneurs en BeO des liquides granitiques nécessaires pour produire la saturation en béryl sous pression totale ou sous pression d'eau élevées. Des études expérimentales (e.g., Cemic & al., 1986) et les relations de phases à l'équilibre calculées (e.g., Barton, 1986) montrent un vaste domaine de stabilité pour le béryl, dans le champ T-P, qui recouvre les champs de cristallisation des granites riches en eau et des pegmatites. Considérant la très fréquente présence du béryl dans les granites et les pegmatites,

les réactions impliquant le béryllium et d'autres aluminosilicates ou leurs constituants dans le liquide silicaté (e.g., Burt, 1978; Barton, 1986) tamponnent probablement la teneur en Be du bain à des concentrations faibles, de sorte que Be ne doit avoir qu'une influence mineure sur les relations de phases au liquidus.

### I - 3 - OBJECTIF DE L'ETUDE

L'étude réalisée au cours de cette Thèse consiste à caractériser, d'une part les mécanismes de fractionnement des éléments légers (Li, Be et F) entre les micas et le liquide silicaté, dans les magmas granitiques peralumineux riches en métaux rares, lors du stade magmatique et, d'autre part les mécanismes de l'incorporation de ces éléments dans la structure de ces phases porteuses, les micas.

Deux approches expérimentales ont été abordées en parallèle au cours de ce travail:

➤ La détermination des équilibres de phases, consistant à faire cristalliser des micas, dans des conditions contrôlées (T, P et  $fO_2$ ), à partir de magmas modèles préparés par fusion de roches granitiques naturelles. Le but de cette première partie est surtout de préciser, d'une part, les conditions de stabilité des assemblages micas + liquide et, d'autre part, de déterminer le partage des éléments lithophiles entre le mica et le liquide silicaté.

Cette partie équilibre de phase a été menée conjointement sur deux compositions granitiques peralumineuses naturelles: le granite de Beauvoir et le granite du Manaslu.

➤ Une partie cristallographique qui a permis de dégager, sur des phases modèles obtenues par voie de synthèse hydrothermale, les règles générales régissant l'incorporation des éléments légers concernés (H, Li, Be et F), ainsi que leur répartition dans les différents sites au sein de la structure des micas porteurs.

### I - 4 - CHOIX ET PRESENTATION DES GRANITES CIBLES

Le choix des échantillons de départ a été effectué sur la base de plusieurs critères, en particulier:

- la composition chimique, c'est-à-dire une composition peralumineuse riche en éléments légers,

- l'existence de données expérimentales permettant de définir les conditions d'apparition des assemblages à *mica + liquide*,
- les conditions (T, P,  $fO_2$ ) et la durée prévisible des expériences puisque certains échantillons granitiques nécessitent, à cause de leur basse température de cristallisation, des expériences de longue durée pour pouvoir obtenir des phases micacées suffisamment grandes pour être analysables à l'aide des microsondes électroniques et nucléaires.

Compte-tenu de ces critères deux cibles ont été choisies: le granite de Beauvoir et le granite du Manaslu.

Le granite albitique à topaze-lépidolite de Beauvoir, représenté par ses faciès B1 et B2, a une composition peralumineuse extrêmement riche en éléments légers (Li, Be et F) (Tab. I - 1). Il offre de bonnes conditions pour explorer les mécanismes qui gouvernent les transferts d'éléments dans la croûte continentale comme cela a été observé lors des études effectuées dans le cadre du Programme Géologie Profonde de la France (GPF). Par ailleurs, il a déjà été étudié expérimentalement et un domaine mica + liquide y a été mis en évidence (Pichavant & al., 1987; et Pichavant, travaux non publiés).

Comme les distributions des éléments légers sont susceptibles de varier considérablement en fonction des compositions globales des magmas et des phases micacées associées, nous avons choisi de travailler également et en parallèle sur le granite peralumineux à biotite et muscovite du massif du Manaslu dans l'Himalaya. Ce granite, comme le granite de Beauvoir, a fait l'objet de plusieurs études expérimentales et des domaines à biotite + liquide et muscovite + liquide y ont été mis en évidence (Bénard & al., 1985; Scaillet & al., 1995). Par ailleurs, ce granite peralumineux est relativement pauvre en Li, Be et F par rapport au granite de Beauvoir (Tab. I - 1). Un dopage chimique en éléments légers a été effectué, aussi bien pour le granite du Manaslu que pour le granite de Beauvoir, afin de faciliter les analyses quantitatives. Des expériences en parallèle entre les échantillons dopés et les échantillons non dopés ont été réalisées. Le protocole du dopage chimique sera détaillé dans la partie expérimentale.

Auparavant le cadre géologique de ces granites ainsi que leurs principales caractéristiques géochimiques et minéralogiques sont brièvement passés en revue dans les paragraphes qui suivent.

	B1	B2	B1	B2	B3	B3	DK89
	1	2	3	4	5	5	6
SiO2	69,04	71,62	67,70	69,10	69,80	69,80	73,04
Al2O3	16,72	15,79	17,40	17,10	16,70	16,70	15,32
TiO2	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,13
Fe2O3	0,05	0,04	-	-	-	-	0,17
FeO	0,12	0,47	0,14	0,24	0,39	0,39	0,74
MnO	0,03	0,10	0,03	0,07	0,08	0,08	0,01
MgO	0,02	0,01	0,02	0,03	0,01	0,01	0,20
K2O	3,17	3,84	3,31	3,39	3,59	3,59	4,96
Na2O	5,11	4,52	4,84	4,54	4,39	4,39	3,85
CaO	0,22	0,19	0,54	0,47	0,68	0,68	0,85
P2O5	1,50	0,95	1,45	1,63	1,63	1,63	0,14
Li2O	1,28	0,71	-	-	-	-	nd
F	2,39	1,77	-	-	-	-	0,09
CO2	0,03	0,03	-	-	-	-	0,05
H2O <sub>t</sub>	0,40	0,23	-	-	-	-	0,65
O=F	-1,01	-0,74	-	-	-	-	-0,04
Total	99,10	99,55	95,43	96,57	97,27	97,27	100,16
Li ppm	-	-	5810	3660	2310	2310	163
Be ppm	-	-	168	35	15	15	14

**Tableau I - 1:** Analyses par voie humide des faciès B1, B2 et B3 de Beauvoir et de l'échantillon DK89 du Manaslu.  
 1 et 2 (Pichavant & al., 1987)  
 3, 4 et 5 (Raimbault & Azencott, 1987)  
 6 (Scaillet, 1990)

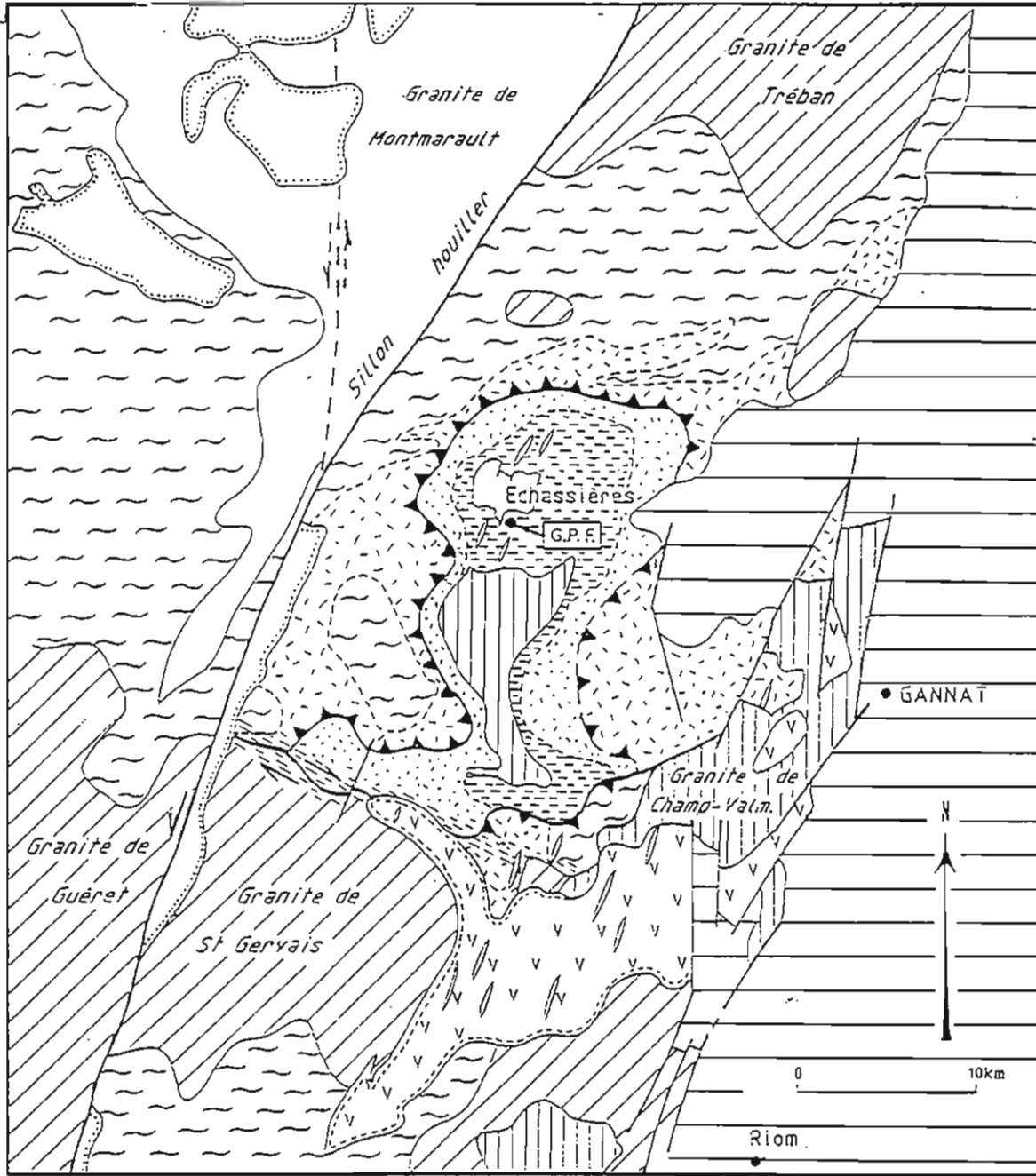
## I - 4 - 1 - LE GRANITE DE BEAUVOIR

### I - 4 - 1 - 1 - CADRE GEOLOGIQUE REGIONAL

Le granite de Beauvoir, avec les granites de la Bosse et des Colettes, forme les trois unités du complexe leucogranitique peralumineux d'Echassières décrit par Aubert (1969). Ce complexe est situé au Nord du Massif Central français à quelques dizaines de kilomètres à l'Ouest de la plaine de la Limagne. Il affleure sur 6 km<sup>2</sup> au coeur d'une fenêtre ouverte dans les nappes de la série gneissique migmatitique de la série de la Sioule (Grolier, 1971) (Fig. I - 1) qui montre un gradient de métamorphisme inverse. Ce complexe se présente sous forme d'une coupole granitique composée d'un massif intrusif dans la série des micaschistes qu'il minéralise. Les données gravimétriques (Vignerresse & al., 1985) ainsi que celles des sondages électriques (Favin & Millon, 1984) montrent que le complexe a une extension, sous une faible couche de micaschistes (0 à 300 m), d'environ 40 km<sup>2</sup>, surtout au Nord et à l'Est du massif affleurant. Son épaisseur moyenne, d'après l'amplitude de l'anomalie négative et les contrastes de densité mesurés entre les schistes et le granite (Vignerresse & al., 1987) est d'environ 3 à 4 km avec des racines allant jusqu'à 6 km de profondeur.

Le granite de Beauvoir se présente en surface sous la forme d'une intrusion de faible dimension morcelée en deux unités. C'est un granite albitique à topaze-lépidolite extrêmement riche en Li, Rb, F, Sn, Ta, Nb, Be, U constituant ainsi un minerai potentiel de Sn, Li, Be et Ta. La réalisation d'un sondage carotté dans le granite de Beauvoir (Fig. I - 2), lors de la campagne du programme Géologie Profonde de la France, a permis de faire une étude pluridisciplinaire détaillée. De bas en haut du sondage, une zonation géochimique a été mise en évidence par la plupart des études réalisées (Rossi & al., 1987; Monier & al., 1987; Ohnenstetter & Piantone, 1987; Fonteilles, 1987; Fouillac & al., 1987; Duthou & Pin, 1987; Bouchez & al., 1987; Vignerresse & Cannat, 1987; Royer & Danis, 1987). Elle se caractérise, sur le plan minéralogique par l'abondance et/ou la variation de composition de certains minéraux, comme les micas et les feldspaths, et sur le plan géochimique par des variations notables en certains éléments majeurs et traces. Ainsi, de haut en bas du sondage, trois unités pétrographiques (B1, B2 et B3) ont été distinguées (Cuney et al., 1985, 1986). Toutefois, selon les critères et les paramètres choisis, les limites entre ces trois faciès ne sont pas toujours localisées exactement au même endroit et des sous-unités ainsi que des zones de transition ou hybrides ont été définies (Raimbault & Azencott, 1987; Gagny, 1987).

D'une manière générale, l'ensemble supérieur B1 représente le faciès le plus alumineux et le plus enrichi en éléments légers (Li, Be et F). Sa composition en éléments majeurs est homogène (SiO<sub>2</sub> = 68,30 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 17,75 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,20 %). Il se distingue nettement des



- |                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Migmatites à cordièrite           | Granites post-viséens                    |
| Gneiss à FK-sillimanite           | Tertiaire                                |
| Chevauchement de la Sioule        | Stéphalien- Permien                      |
| Paragneiss                        | Viséen supérieur                         |
| Micaschistes                      | Granites westphaliens tardifs            |
| Granites dévoniens à tournaisiens | Champ filonien de microgranite à 2 micas |

Figure I - 1: Cadre géologique du complexe d'Echassières (d'après Cuney & Autran, 1987).

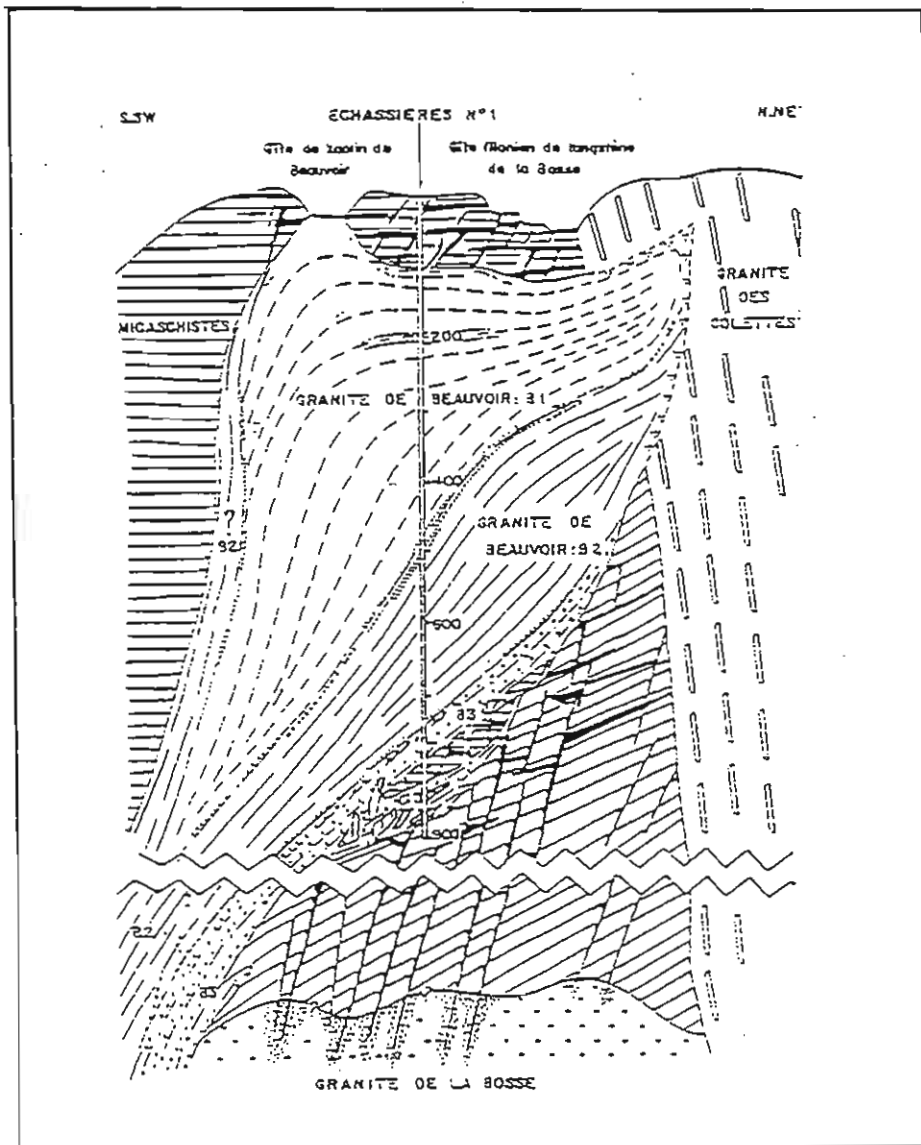


Figure I - 2: Coupe interprétative du granite de Beauvoir montrant les trois faciès B1, B2 et B3 à travers lesquels passe le forage GPF (d'après Cuney & Autran, 1987).

deux autres faciès par ses teneurs relativement faibles en Si, Fe, Mn, Zn et U. Au contraire il est plus enrichi en Pb, W, Sb et en autres éléments dont la teneur augmente vers le haut du granite.

L'ensemble B2 est lui aussi homogène en ce qui concerne les éléments majeurs ( $\text{SiO}_2 = 71,50\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 16,10\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,60\%$ ). Sa composition géochimique semble être assez proche de celle du faciès B3, abstraction faite des variations en certains éléments (comme Sr, W, Nb, Be, Cs) avec la profondeur.

Les résultats acquis lors de la détermination expérimentale des relations de phases (Pichavant & al., 1987), ont permis d'estimer les températures de solidus et de liquidus ainsi que l'ordre d'apparition des phases des faciès B1 et B2. Ces expériences ont été conduites en conditions de saturation en  $\text{H}_2\text{O}$  entre  $500^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  de 1 à 3 kbar. Les températures du solidus ont été estimées à  $575^\circ\text{C}$  et  $555^\circ\text{C}$  respectivement à 1 et 3 kbar pour le faciès B1; et  $585^\circ\text{C}$  et  $575^\circ\text{C}$  respectivement à 1 et 3 kbar pour le faciès B2. Ces températures, anormalement basses pour des compositions granitiques, ont été attribuées à la présence de F et Li. Elles sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus pour des compositions granitiques très riches en F, Li ou en Al (Manning, 1981; Martin, 1983; Kovalenko, 1979; Weidner et Martin, 1987; Webster & al. 1987; London & al., 1989; Holtz & al., 1992).

#### I - 4 - 1 - 2 - COMPOSITION MINÉRALOGIQUE

Ce leucogranite est constitué essentiellement d'albite ( $\text{An}_{0.3}$ ), de feldspath potassique, de lépidolite et de quartz. A cette paragenèse s'ajoutent des minéraux accessoires très fréquents parmi lesquels prédominent la topaze et divers phosphates comme l'apatite, et la montebasite (Aubert, 1969). On rencontre aussi des minéralisations à cassitérite et niobotantalates, disséminées dans la masse granitique et dont la cristallisation est située presque exclusivement durant la phase de cristallisation magmatique (Kosakevitch, 1976; Johan & al., 1987).

Les relations texturales entre les minéraux sont toujours de même type et sont compatibles avec l'hypothèse d'une cristallisation à partir d'un liquide (Fonteilles, 1987). Cependant, il faut noter que les proportions des minéraux, leur taille ainsi que leur composition sont très variables tout au long du sondage. En effet, à certains niveaux, la roche est formée essentiellement de lépidolite-zinnwaldite ( $\pm$  amblygonite), de feldspath potassique, ou d'albite, mais dans laquelle malgré tout, l'ensemble des minéraux du granite reste présent.



Dans la partie apicale de l'intrusion se sont développés des endogreissens métriques, de contact, enrichis en métaux rares et topaze. Une greisenisation quartzo-micacée plus tardive recoupe localement le granite dans sa masse, mais ne se manifeste apparemment pas par un enrichissement en métaux rares. Cependant, le développement des exogreissens et de filons de pegmatite est très faible malgré la présence, à certains niveaux de la partie apicale de la coupole, de faciès pegmatitiques.

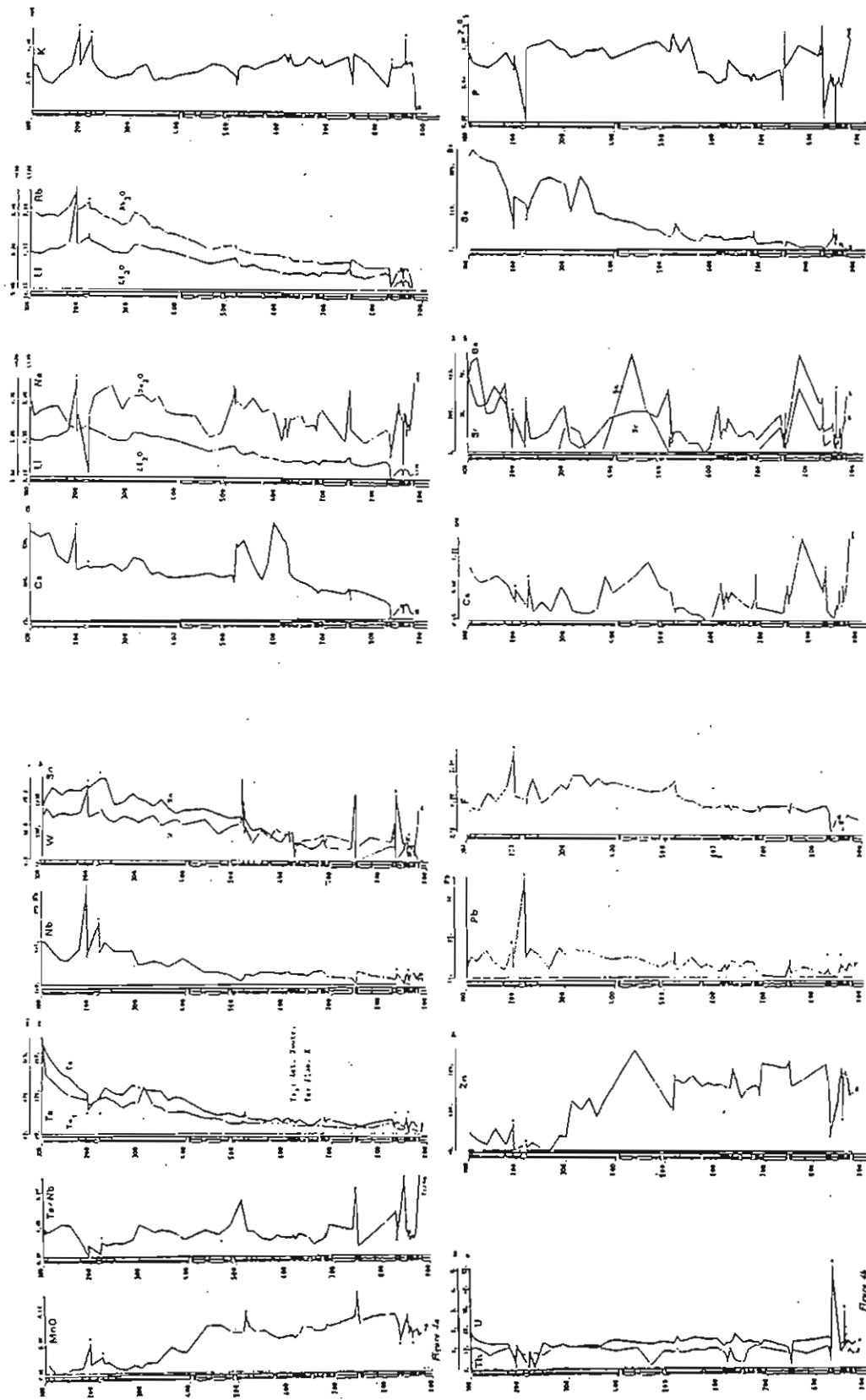
Enfin, on notera au passage l'importante kaolinitisation des feldspaths qui affecte certaines zones du granite. Ce phénomène, selon les auteurs, a été attribué à une altération supergène (Aubert, 1969), à une altération hydrothermale (Pinto, 1975), ou à une superposition d'altérations hydrothermale et météorique (Dudoignon & Meunier, 1984; Merceron & al., 1987).

### I - 4 - 1 - 3 - COMPOSITION CHIMIQUE

Comme indiqué ci-dessus, le granite de Beauvoir se rattache aux granites peralumineux. Les examens pétrographiques (Rossi & al., 1987; Monier & al., 1987; Fonteilles, 1987) ont révélé l'existence de minéraux dont la composition est variable, dans le temps comme dans l'espace, reflétant ainsi des variations de la composition chimique du granite. La réalisation d'un log géochimique en continu a permis d'effectuer une étude détaillée de ces variations, et de montrer les tendances générales, du bas vers le haut du sondage, pour la plupart des éléments (majeurs et en traces). Les résultats ont montré que ces variations sont plus ou moins continues le long du sondage avec parfois des irrégularités à petite échelle et sans organisation clairement définissable (Fig. I - 3). La corrélation entre les principales discontinuités de teneurs en certains éléments, à certaines cotes, correspond sensiblement aux distinctions B1/B2 et B2/B3.

Faisant abstraction des variations locales, qui sont cependant considérables pour certains éléments, Raimbault & Azencott (1987) distinguent les tendances suivantes:

- des éléments dont les teneurs sont sensiblement constantes comme Na (4 - 5 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), K (3,1 - 3,9 %  $\text{K}_2\text{O}$ ), P (1,0 - 2,2 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) et Zr (20 - 30 ppm).
- des éléments dont les teneurs augmentent du bas vers le haut du sondage comme Li (2400 - 7000 ppm), Be (11 - 500 ppm) et Al (16 - 18 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Ta, Rb, Cs, W, Th, Sb, Ga, Hf, Pb, Sn.



**Figure I - 3:** Log géochimique du sondage "Echassières 1" (d'après Rossi & al., 1987).  
 Domaine des variations des teneurs de certains éléments depuis la base jusqu'au sommet du sondage.

- des éléments dont les teneurs diminuent du bas vers le haut, comme Fe (0,6 - 0,05 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Mn (0,1 - 0,02 % MnO), Si (71 - 66 %  $\text{SiO}_2$ ), Ti, Zn et U.
- des éléments dont les teneurs varient de façon aléatoire le long du sondage comme Ca (0,09 - 1,7 % CaO), Sr (3 - 755 ppm) et As (< 1 - 27 ppm).

#### I - 4 - 1 - 4 - PHASES PORTEUSES DES ELEMENTS LEGERS

Le béryllium: les travaux préliminaires (Rossi & al., 1987) ont montré, à la base du sondage (faciès B3 et base du faciès B2) une teneur en Be inférieure à 60 ppm. Cette teneur croît ensuite régulièrement, de bas en haut du sondage, pour atteindre des valeurs supérieures à 250 ppm. Si deux minéraux propres du béryllium ont bien été rencontrés, la herdérite  $\text{CaBe}(\text{PO}_4)(\text{OH},\text{F})$ , qui n'a été observée que sous forme de quelques grains épars à la base du sondage et le béryl  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , dans des bulles pegmatoïdes du faciès B1 (Fonteilles, 1987), la proportion de ces phases ne peut rendre compte des teneurs observées. Ces mêmes travaux ont montré un enrichissement en béryllium des lépidolites de la base vers le sommet du sondage (40 ppm en dessous de la cote 550 m jusqu'à 266 ppm à la cote 110m), **suggérant une fixation de Be dans ces micas.**

Le lithium: d'une façon générale, la teneur en cet élément croît assez régulièrement de la base vers le sommet du sondage et atteint des teneurs considérables à la cote 220 m pour diminuer ensuite jusqu'au toit. Cette croissance de la teneur en Li dans la roche totale se calque parfaitement sur celle des micas. En effet, il est porté essentiellement par les zinnwaldites (à la base) et les lépidolites (au sommet) dans lesquelles il constitue un élément majeur (4 à 6 % en poids de  $\text{Li}_2\text{O}$ ) (Monier & al., 1987). Cependant une autre phase porteuse, l'amblygonite  $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$  est systématiquement rencontrée dans tout le sondage (Rossi & al., 1987), mais sa faible abondance ne lui confère qu'un rôle accessoire dans le piégeage du lithium.

Le fluor: cet élément montre la même tendance que le lithium. En d'autres termes un enrichissement depuis la base du sondage, suivi d'un appauvrissement à partir de la cote 320 m, appauvrissement qui s'accroît brutalement dans la partie apicale de l'intrusion. La nature des phases porteuses de fluor est bien connue. Il s'agit principalement des lépidolites (Monier & al., 1987; Fonteilles, 1987), de la topaze et des phosphates.

### I - 4 - 1 - 5 - COMPOSITION DES MICAS

Les micas du granite de Beauvoir sont des lépidolites-zinnwaldites contenant entre 10 à 20 % de muscovite dans leur formule structurale (Monier & al., 1987). Dans le triangle Li -  $M^{2+}$  - Al ( $M^{2+} = Fe^{2+} + Mn + Mg$ ), ces lépidolites se situent toutes dans le domaine à un seul mica, nettement au-dessus de la lacune de miscibilité, entre micas dioctaédriques (type muscovite) et micas trioctaédriques (type biotite), défini par Monier & Robert (1986) (Fig. I - 4). Leurs compositions peuvent être décrites en terme de solutions solides dans le système muscovite - zinnwaldite - trillithionite - polyolithionite. Ces compositions sont caractérisées par des variations qui s'organisent à deux échelles: celle du cristal (zonation) et celle de l'intrusion (zonation du granite). En effet, les analyses effectuées à la microsonde électronique sur lames minces, ou par voie humide sur micas séparés (Fontailles, 1987; Monier & al., 1987) montrent les variations de teneur d'un certain nombre d'éléments (Rb, Mn, Fe, Al, Li et F) à l'exception des teneurs en  $K_2O$  et  $Na_2O$  qui sont, au contraire, constantes (Tab. I -2). La réalisation du forage d'Echassières a permis d'effectuer une étude très détaillée, sur un profil continu, de l'évolution des caractéristiques cristalochimiques de ces micas aussi bien à l'échelle du massif qu'à l'échelle du cristal (Monier & al., 1987; Fontailles, 1987).

Au sein du massif, chacun des faciès (B1, B2 et B3) est caractérisé par une partie basale moins différenciée, à micas relativement riches en Fe (constituant zinnwaldite), Mn, Mg et pauvres en Li (constituant polyolithionite + trillithionite) et une partie apicale plus différenciée avec des micas pauvres en Fe, Mn, Mg (Fig. I - 5) et riches en Li, allant jusqu'à des termes pratiquement trioctaédriques proches du joint trillithionite - polyolithionite. Cependant, au sein d'un même échantillon, les variations relatives des teneurs en Fe sont limitées et atteignent, pour les échantillons les plus riches en Fe, un maximum de 2 % pour une teneur moyenne de 8 % FeO (Fontailles, 1987).

En plus de cette évolution verticale, propre au massif, se superposent des variations de composition des micas, dues aux enrichissements en Mg et peut-être Fe par échange avec l'encaissant, des micaschistes au toit, ou des enclaves à la base du sondage, par l'intermédiaire d'une phase fluide. Ces variations se retrouvent par ailleurs dans la géochimie de certains éléments en traces (Rossi & al., 1987; Raimbault & Azencott, 1987).

A ces variations à l'échelle du massif, se superposent des variations au sein du cristal (Tab. I -3) dans les trois faciès B3, B2 et la base de B1. L'étude de ces variations (Fontailles, 1987; Monier & al., 1987) a permis de mettre en évidence quatre zones (en fonction des teneurs en Li, Fe, Al et Ti) et de tracer leur évolution à la fois spatiale et temporelle. L'importance

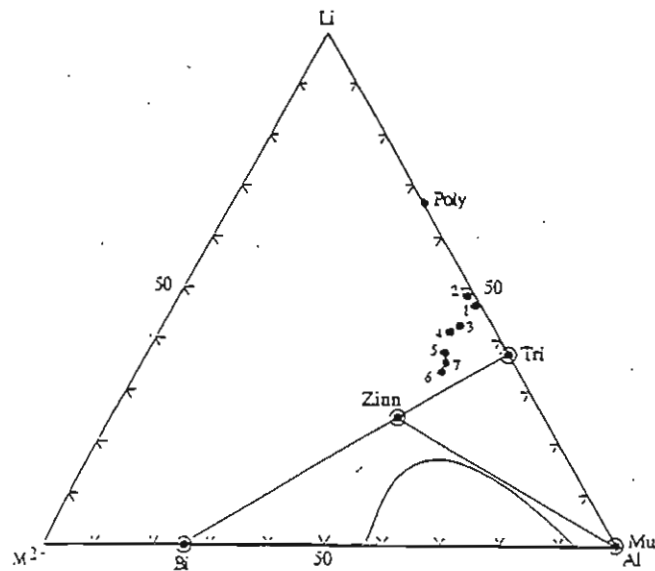


Figure I - 4: Report dans le triangle  $M^{2+}$  - Li - Al des compositions des micas séparés (d'après Monier & al., 1987).  
 $M^{2+} = (Fe^{2+} + Mn + Mg)$ , Poly: polyolithionite, Tri: trilithionite, Zinn: zinnwaldite, Mu: muscovite, Bi: biotite.

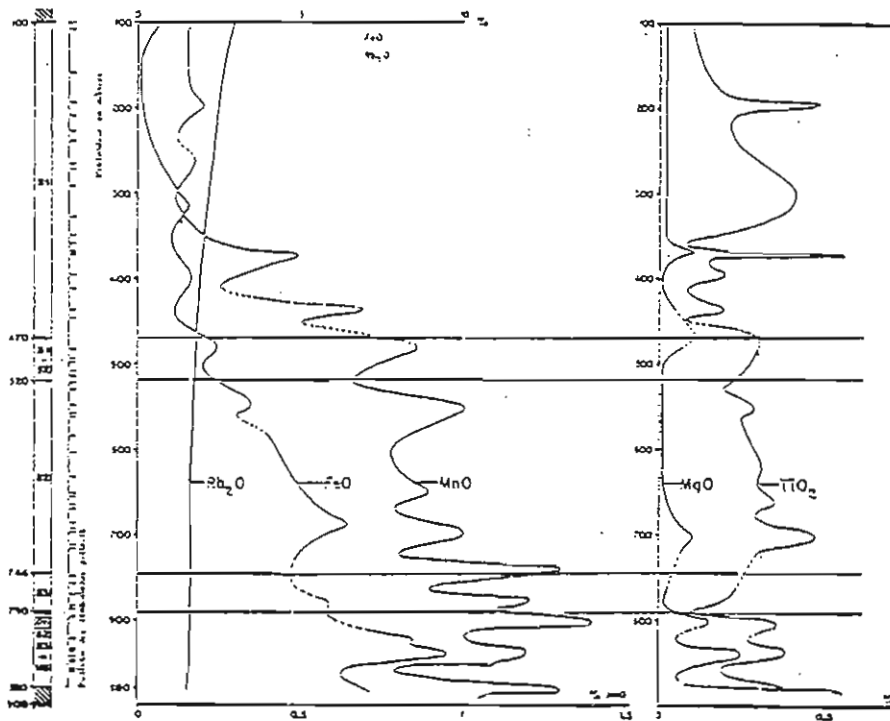


Figure I - 5: Représentation schématique des variations de composition des micas du granite de Beauvoir selon la profondeur du forage GPF (d'après Fontelles, 1987).

	B1					B2					B3								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	6	7	8	9	10	11	12
SiO2	53,19	49,43	49,01	45,04	44,53	52,28	52,23	52,05	50,78	47,81	47,43	49,69	52,28	52,23	52,05	50,78	47,81	47,43	49,69
Al2O3	21,19	26,21	20,91	23,54	28,38	22,02	22,06	21,54	21,77	22,54	22,66	22,29	22,02	22,06	21,54	21,77	22,54	22,66	22,29
TiO2	0,05	0,15	0,04	0,26	0,22	0,03	0,03	0,06	0,07	0,13	0,13	0,11	0,03	0,03	0,06	0,07	0,13	0,13	0,11
Fe2O3	-	-	-	-	-	0,12	0,16	0,27	0,28	0,30	0,38	0,40	0,12	0,16	0,27	0,28	0,30	0,38	0,40
FeO	0,17	0,11	7,21	9,10	5,45	0,38	0,60	2,48	3,86	5,79	6,86	6,06	0,38	0,60	2,48	3,86	5,79	6,86	6,06
MnO	0,08	0,24	0,94	1,21	0,69	0,13	0,12	0,74	0,72	0,89	0,87	0,84	0,13	0,12	0,74	0,72	0,89	0,87	0,84
MgO	0,00	0,01	0,09	0,11	0,06	0,04	0,03	0,02	0,01	0,07	0,09	0,07	0,04	0,03	0,02	0,01	0,07	0,09	0,07
K2O	9,79	10,77	9,92	9,56	10,75	9,43	9,74	9,24	9,53	9,63	9,23	9,22	9,43	9,74	9,24	9,53	9,63	9,23	9,22
Na2O	0,39	0,39	0,39	0,37	0,30	0,35	0,39	0,86	0,48	0,48	0,50	0,58	0,35	0,39	0,86	0,48	0,48	0,50	0,58
Rb2O	3,15	1,90	1,90	1,52	1,29	1,86	1,72	1,21	1,23	1,10	1,07	1,07	1,86	1,72	1,21	1,23	1,10	1,07	1,07
F	7,97	6,73	7,19	5,84	4,64	5,82	6,33	5,29	5,34	4,74	4,28	4,43	5,82	6,33	5,29	5,34	4,74	4,28	4,43
H2O	0,36	1,00	0,67	1,27	1,29	7,80	8,36	7,60	7,72	7,27	7,33	7,00	7,80	8,36	7,60	7,72	7,27	7,33	7,00
F=O	-3,36	-2,83	-3,03	-2,46	-1,95	-3,28	-3,52	-3,20	-3,25	-3,06	-3,09	-2,95	-3,28	-3,52	-3,20	-3,25	-3,06	-3,09	-2,95
Total	92,98	94,11	95,24	95,36	95,65	96,98	98,25	98,16	98,54	97,69	97,74	98,81	96,98	98,25	98,16	98,54	97,69	97,74	98,81
Li2O*	6,00	5,76	4,20	3,60	3,70	237	92	70	56	42	40	38	237	92	70	56	42	40	38
Si	7,15	6,60	6,84	6,39	6,14	6,99	6,95	7,05	6,90	6,60	6,58	6,71	6,99	6,95	7,05	6,90	6,60	6,58	6,71
[4]Al	0,85	1,40	1,16	1,61	1,86	1,01	1,05	0,95	1,10	1,40	1,42	1,29	1,01	1,05	0,95	1,10	1,40	1,42	1,29
[6]Al	2,51	2,73	1,16	1,61	1,86	2,46	2,41	2,49	2,39	2,27	2,29	2,32	2,46	2,41	2,49	2,39	2,27	2,29	2,32
Ti	0,01	0,01	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
Fe	0,02	0,01	0,84	1,08	0,63	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04
Mn	0,01	0,03	0,11	0,15	0,08	0,04	0,06	0,28	0,44	0,67	0,80	0,70	0,04	0,06	0,28	0,44	0,67	0,80	0,70
Mg	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,08	0,08	0,10	0,10	0,10	0,01	0,01	0,08	0,08	0,10	0,10	0,10
Li	3,23	3,08	2,35	2,04	2,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
K	1,68	1,83	1,77	1,73	1,89	3,13	3,39	2,88	2,92	2,63	2,39	2,45	3,13	3,39	2,88	2,92	2,63	2,39	2,45
Na	0,10	0,19	0,11	0,10	0,08	1,61	1,65	1,60	1,65	1,70	1,63	1,62	1,61	1,65	1,60	1,65	1,70	1,63	1,62
Rb	0,27	0,16	0,17	1,73	1,89	0,09	0,10	0,23	0,13	0,13	0,13	0,08	0,09	0,10	0,23	0,13	0,13	0,13	0,08
F	3,35	2,83	3,09	2,57	2,01	0,16	0,15	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	0,16	0,15	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09
XFe	0,67	0,25	0,87	0,86	0,88	3,30	3,52	3,26	3,32	3,18	3,22	3,05	3,30	3,52	3,26	3,32	3,18	3,22	3,05
						0,67	0,86	0,77	0,84	0,86	0,88	0,87	0,67	0,86	0,77	0,84	0,86	0,88	0,87

Tableau I - 2: Exemple d'analyses de lépidolites et zinnwaldites de Beauvoir  
 1 à 5: analyse microsonde électronique (Fonteilles, 1987)  
 6 à 12: analyse de micas séparés (Monier & al., 1987)  
 Li2O\* : teneur évaluée par différence à 100 du total de l'analyse

	Faciès B3											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	45,60	44,40	47,51	48,37	51,44	54,05	52,07	52,57	45,90	46,52	50,77	48,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,47	29,26	26,92	25,45	22,59	21,02	21,54	23,39	23,58	23,55	21,41	22,05
TiO <sub>2</sub>	0,16	0,20	0,18	0,17	0,19	0,09	0,05	0,12	0,20	0,17	0,04	0,13
FeO	2,18	2,09	2,53	1,96	2,16	1,75	1,76	1,79	9,28	8,74	7,25	7,35
MnO	1,12	1,35	1,11	0,82	0,96	0,65	0,02	0,64	0,86	0,75	0,62	0,91
MgO	0,07	0,03	0,01	0,00	0,06	0,04	0,02	0,00	0,59	0,62	0,69	0,70
K <sub>2</sub> O	11,23	11,30	11,15	11,05	10,73	11,12	10,60	11,43	10,75	10,82	10,84	10,58
Na <sub>2</sub> O	0,27	0,41	0,44	0,27	0,37	0,18	0,33	0,25	0,23	0,23	0,32	0,32
F	10,07	6,12	8,29	8,46	9,83	10,07	9,14	9,05	7,30	6,82	9,02	8,59
Si	3,12	3,23	3,22	3,30	3,37	3,49	3,50	3,57	3,36	3,39	3,61	3,53
[4]Al	0,88	0,78	0,78	0,71	0,64	0,52	0,50	0,44	0,64	0,61	0,39	0,47
[6]Al	1,42	1,73	1,37	1,34	1,11	1,08	1,21	1,38	1,40	1,42	1,41	1,42
Ti	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Fe	0,13	0,13	0,15	0,11	0,12	0,10	0,10	0,10	0,57	0,54	0,43	0,45
Mn	0,07	0,09	0,07	0,05	0,06	0,04	0,00	0,04	0,06	0,05	0,04	0,06
Mg	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,07	0,07	0,08	0,08
K	0,98	1,05	0,97	0,96	0,90	0,92	0,91	0,96	1,01	1,01	0,98	0,98
Na	0,04	0,06	0,06	0,04	0,05	0,03	0,05	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05

Tableau I - 3: Analyses à la microsonde électronique de quelques micas zonées de Beauvoir (Monier & al, 1987)

relative des différentes zones est fonction de l'état de différenciation de la roche-hôte et donc de la profondeur. Ainsi quatre générations de micas ont été distinguées:

➤ la première génération, très rare, correspondant au coeur de certains micas, a une composition proche du pôle trilithionite. En se fondant sur les relations texturales et les relations de phases établies par Pichavant & al., (1987) et Weidner et Martin (1987), Monier & al., (1987) considèrent que ces micas précoces font partie des phases ayant cristallisé au stade magmatique alors que le liquide silicaté était pauvre en lithium. Les teneurs en Li de ces coeurs précoces ainsi que les rapports Si/Al sont faibles;

➤ la deuxième génération correspond à des micas qui ont cristallisé, pendant un stade également magmatique, à partir des micas de la première génération. Monier & al., (1987) considèrent cette recristallisation comme étant le résultat d'une baisse de pression consécutive à la montée du magma, conduisant ainsi à une rééquilibration des compositions voir même à une dissolution des micas du stade 1. La teneur en Fe de ces micas augmente avec la profondeur et leur composition se rapproche de celle des zinnwaldites dans les faciès les plus profonds, où les teneurs en fer sont les plus élevées dans le granite. Ces micas présentent aussi des teneurs élevées en lithium et des rapports Si/Al intermédiaires;

➤ la troisième génération correspond à la partie corticale des micas zonés, rencontrés surtout dans le faciès B1. Elle est caractérisée par des compositions intermédiaires évoluant entre les pôles zinnwaldite et protolithionite avec des teneurs en lithium et des rapports Si/Al très élevés par rapport aux micas de la première et de la deuxième génération;

➤ la quatrième génération correspond des muscovites qui se sont développées à un stade subsolidus, en surcroissance sur les lépidolites. Les teneurs en Li et F de ces muscovites sont très faibles.

## I - 4 - 2 - LE LEUCOGRANITE DU MANASLU

Le massif du Manaslu (Népal Central, Himalaya) est, sans aucun doute, l'un des granites les plus étudiés au monde. En effet, depuis une trentaine d'année, ce massif a fait l'objet d'une étude pluridisciplinaire très poussée (Le Fort, 1973, 1975bc, 1981; Le Fort & al., 1987; Fourcade & al., 1977; Cocherie, 1977; Clochen & al., 1980; Cuney & al., 1984; Deniel, 1985; Deniel & al., 1986, 1987; France-Lanord, 1987; Vidal, 1978; Vidal & al., 1982, 1984; Guillot, 1993; Scaillet & al., 1995) qui a permis de comprendre les relations structurales entre le granite et la tectonique extensive et décrochante de l'Himalaya, de préciser la profondeur, les



conditions, l'âge et la durée de sa mise en place, ainsi que de déterminer le rôle des fluides dans la genèse de ce granite.

#### I - 4 - 2 - 1 - CADRE GEOLOGIQUE

Le Manaslu fait partie d'un cortège d'une douzaine de leucogranites du haut Himalaya qui se répartissent sur plus de 2000 km de long (Le Fort, 1973, 1975a, 1981; Dietrich & Gansser, 1981; Gansser, 1983; Debon & al., 1986; Le Fort & al., 1987; Scaillet, 1990) et qui montrent des compositions chimique et pétrographique remarquablement constantes. C'est dans cette ceinture leucogranitique que culminent les plus hauts sommets du globe (Le Fort, 1973).

Situé approximativement au centre de la chaîne himalayenne (Fig. I - 6), le massif du Manaslu est allongé selon une direction NW-SE sensiblement parallèle à celle de la chaîne. Il se présente sous la forme d'un massif lenticulaire intrusif, au sommet de la Dalle du Tibet, dans les formations paléozoïques inférieures et les séries sédimentaires tibétaines qu'il recoupe jusqu'au crétacé. La superficie de son affleurement est estimée à 600 km<sup>2</sup> (Hashimoto, 1959; Hagen, 1968) avec une épaisseur d'environ 8 km. Comme tous les autres leucogranites du Haut Himalaya, le Manaslu est accompagné d'un réseau filonien aux caractères minéralogiques et pétrographiques semblables à ceux du massif. Ces filons parcourent l'encaissant sur plusieurs kilomètres autour de la bordure du granite qui est riche en enclaves de toutes tailles provenant de l'encaissant (Le Fort, 1973). Il s'agit principalement d'enclaves de micaschistes, de gneiss et de pyroxénites. Le contact entre le massif et son encaissant est marqué surtout par un passage graduel dans lequel la masse granitique diminue progressivement tandis que l'abondance des enclaves augmente de façon considérable (Le Fort, 1973, 1975 a, b, c).

La détermination expérimentale des relations de phases, dans ce granite, a été réalisée par Bénard & al., (1985) et Scaillet & al., (1991, 1992 b, 1995). Les résultats de ces derniers travaux, montrent que la biotite est la phase liquidus en condition de saturation en eau. Son domaine de stabilité est contrôlé de façon significative par la composition du liquide initial (notamment en Fe, Mg et Ti) et la température. La teneur en eau dans le liquide ne semble pas avoir un effet majeur. Ces biotites sont caractérisées par la présence de sites vacants dans leur structure, avec des teneurs en <sup>6</sup>Al et des rapports  $X_{Fe}$  (Fe/Fe + Mg) qui augmentent lorsque la température diminue.

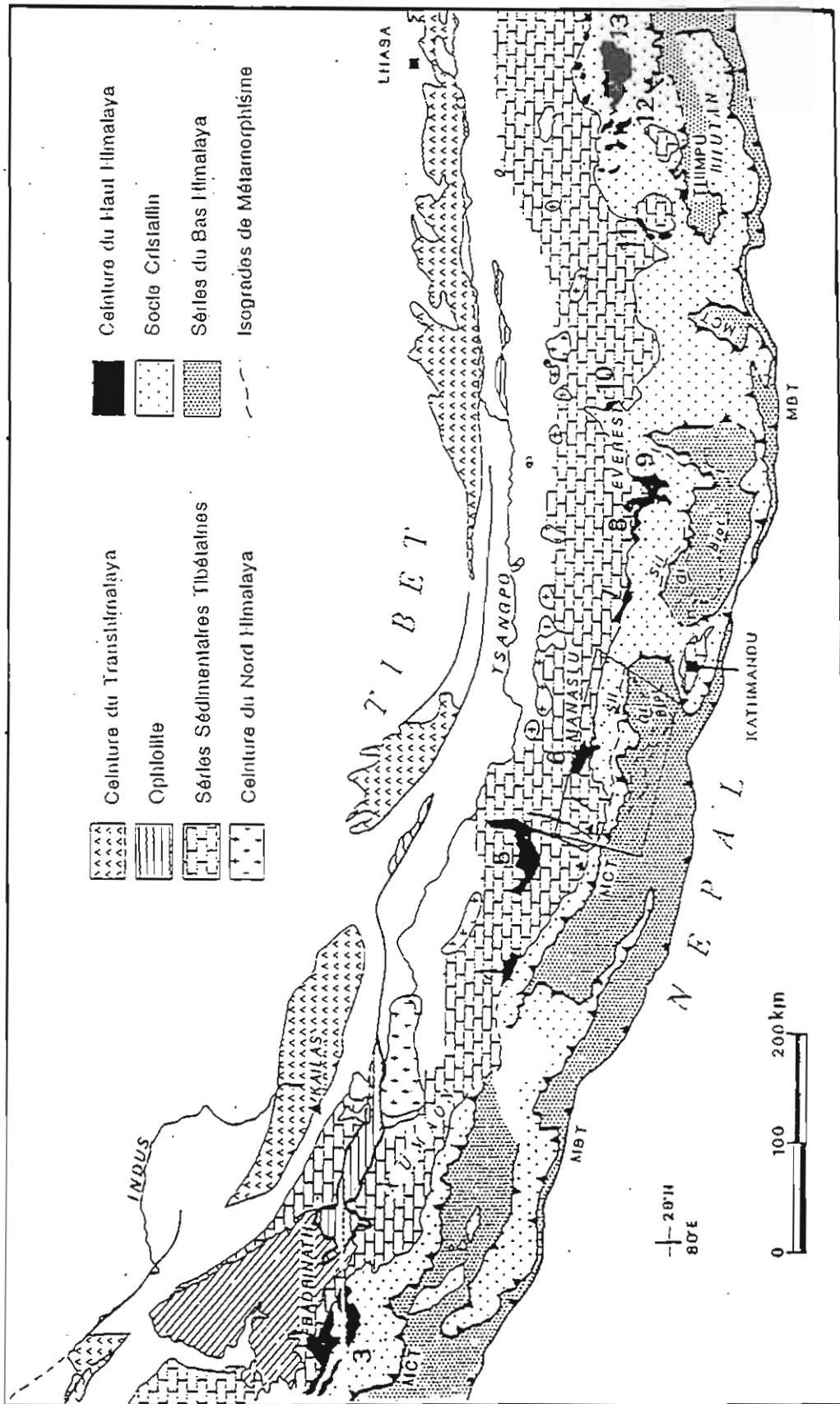


Figure I - 6: Cadre géologique du massif du Manaslu (d'après France-Lanord, 1987).

Quant à la muscovite, sa température de cristallisation est proche de celle du solidus, en conditions réductrices. Son domaine de stabilité dépend fortement de la teneur en eau dans le liquide et de la température. A ces deux paramètres se rajoute la fugacité d'oxygène qui, en conditions oxydantes, provoque une extension du champ de stabilité de la muscovite vers les hautes températures.

#### I - 4 - 2 - 2 - COMPOSITION MINÉRALOGIQUE

Le leucogranite du Manaslu est caractérisé par une composition modale très constante pour les phases cardinales (Le Fort, 1981; Le Fort & al., 1987; France-Lanord, 1987) et une faible teneur en anorthite des plagioclases. Le caractère alumineux ( $Al_2O_3 > Na_2O + K_2O$ ) et alcalin ( $Na_2O + K_2O \gg 0,8\%$ ) de ce leucogranite se traduit sur le plan minéralogique par l'abondance de la muscovite. Dans sa partie Sud on distingue:

- un coeur formé par un granite alumineux et alcalin, à grain moyen, très homogène, à deux micas et parfois à tourmaline avec une absence totale d'enclaves;

- une bordure également alumineuse et alcaline, à grain fins et à tourmaline souvent abondante, très riche en enclaves et recoupée par un cortège dense d'haplopegmatites en filons et masses diverses.

D'une manière générale, d'après Le Fort (1973), ce leucogranite est constitué essentiellement de quartz xénomorphe à extinction ondulante (30 %), de feldspaths potassiques (27 %) perthitiques avec un mélange à prédominance d'orthose et de microcline à indice de triclinité intermédiaire, et de plagioclases (35 à 37%) pseudo-automorphes et légèrement zonés ( $An_2$  à  $An_{20}$ ). Cette zonation persiste dans tout le massif. La muscovite (6 à 8 %) se présente en grands cristaux souvent tordus. La biotite, peu abondante (2 à 4 %) est plus ou moins altérée en chlorite. Ces micas, et en particulier la muscovite, ont une disposition planaire qui définit un plan de foliation. La sillimanite, rare, est souvent associée à la muscovite autour de laquelle elle forme un liseré très fin, mais elle peut aussi se présenter sous forme de fibres le long des flexures de ce mica. Le grenat (spessartine) est très rare, et il est surtout présent dans le réseau des filons d'aprites et dykes de pegmatites qui envahissent le pluton. Quant à la tourmaline, elle est peu fréquente, au coeur, et ne fait pas systématiquement partie de l'assemblage minéralogique du leucogranite (Le Fort, 1987). Quand elle existe, elle se présente sous forme de cristaux pseudo-automorphes zonés. On la rencontre surtout en bordure et dans les dykes et les veines d'aprites et pegmatites qui s'infiltrèrent dans le corps du massif (Le Fort, 1973, 1981).

En ce qui concerne les minéraux accessoires, ceux qui ont été identifiés sont très peu abondants. Il s'agit principalement de l'apatite, du zircon, du béryl (Poulose, 1975), de la monazite, du chrysobéryl, et de l'uraninite. Les opaques sont rares et sont souvent associés à la biotite.

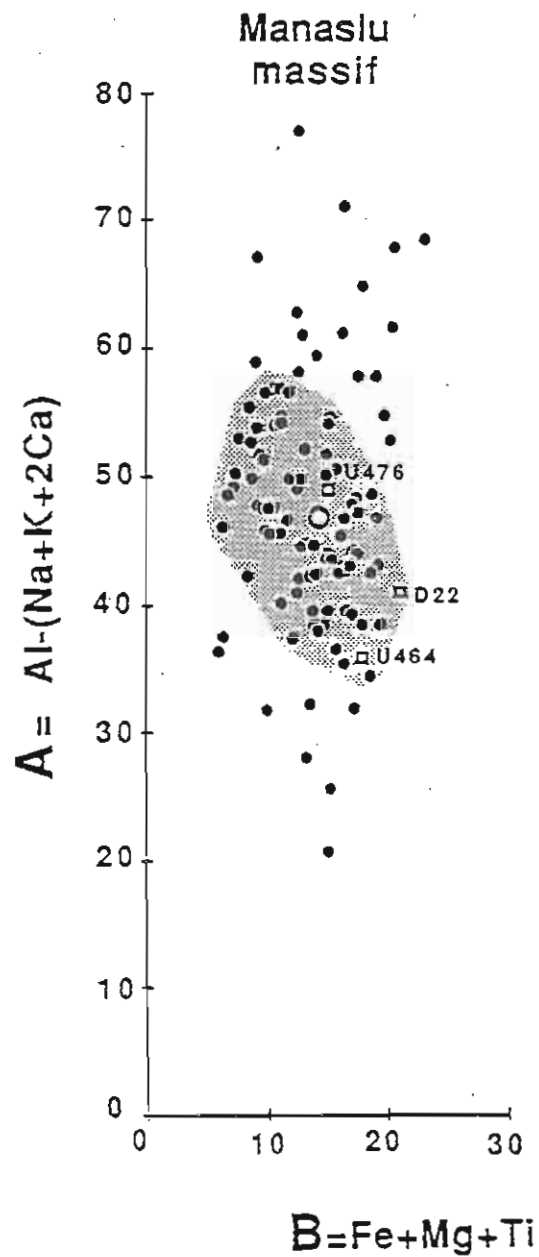
#### **I - 4 - 2 - 3 - COMPOSITION CHIMIQUE**

La composition chimique du granite du Manaslu a fait l'objet de nombreux travaux (Le Fort, 1975; 1981; Cocherie, 1977; Vidal & al, 1982; Le Fort & al, 1987; France-Lanord, 1987; France-Lanord & Le Fort, 1988; France-Lanord & al, 1988; Guillot, 1993) faisant appel à plusieurs méthodes et techniques d'analyse des différents éléments: majeurs, traces, isotopes radiogéniques et stables. Les résultats de ces études convergent tous vers un même point: l'homogénéité remarquable de la composition des éléments majeurs à l'échelle du massif. Ceci traduit des conditions de pression et température relativement homogènes au cours de la fusion. Ce caractère très constant de la chimie est illustré dans le diagramme A - B (Fig. I - 7) établi par Debon & Le Fort (1984) sur la base de 188 échantillons choisis dans la totalité du massif.

En revanche, par rapport aux éléments majeurs, la concentration des éléments en traces est loin d'être constante. En effet des variations notables ont été enregistrés surtout pour B, Sr, Li et les terres rares et certains éléments magmatophiles comme Ta, Rb, Cs, U. Ces variations ont été interprétées comme étant, soit (1) héritées de la source comme pour les terres rares (Holtz, 1987), et Ba/Sr (Cuney & al., 1984), (2) dues à des processus magmatiques comme le suggèrent les faibles teneurs en Th et REE par rapport à la dalle du Tibet (qui peuvent être interprétées comme un piégeage de ces éléments par la cristallisation précoce de la monazite, Cuney & al., (1984), (3) le résultat des circulations tardi à post-magmatiques comme le montre la distribution des terres rares ainsi que celle de B, F et Cl (Cocherie, 1977; Le Fort, 1981; Vidal & al., 1982).

#### **I - 4 - 2 - 4 - COMPOSITION DES MICAS**

Contrairement au granite de Beauvoir, les micas du granite du Manaslu possèdent une composition relativement homogène au sein d'un même échantillon. Ce sont des micas de type biotite et muscovite.



**Figure I - 7:** Diagramme A - B pour les échantillons du massif du Manaslu, illustrant la grande homogénéité chimique du granite (d'après France-Lanord, 1987).

**a - LES BIOTITES**

La composition des biotites (Tab. I - 4) traduit un caractère très constant avec de fortes teneurs en fer ( $\text{FeO} \approx 24\%$ ) et en aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 20\%$ ). Le report de ces compositions dans les projections  $\text{M}^{2+}$  - Al - Si de Monier & Robert (1986) (Fig. I - 8), confirme le caractère homogène de ces phases qui se regroupent dans un domaine le long du joint annite(ou phlogopite) - muscovite. Ceci indique d'une part une composition très alumineuse et d'autre part la présence de sites vacants dans la couche octaédrique. Si ces compositions se regroupent dans le même domaine dans la projection  $\text{M}^{2+}$  - Al - Si, il n'en n'est pas de même dans la projection  $\text{M}^{2+}$  - Li - Al (Fig. I - 9). Dans cette deuxième projection, les biotites montrent une évolution de leur composition assez compatible avec la différenciation magmatique des leucogranites du Massif Central français décrite par Monier & Robert (1986) et Monier (1987). Au cours de cette différenciation, les biotites dans une première phase s'enrichissent en Al et évoluent vers des compositions dioctaédriques. Cet enrichissement en Al est certainement la conséquence du caractère peralumineux du magma. Dans une deuxième phase ces biotites subissent un enrichissement en Li à cause de la présence de la lacune de miscibilité entre biotite et muscovite (Monier & Robert, 1986).

**b - LES MUSCOVITES**

Comme les biotites, les muscovites du Manaslu montrent des compositions très homogènes (Tab. I - 5) (Fig. I - 8). Leur composition traduit un caractère très alumineux avec des teneurs non négligeables en Fe et Mg.

Pour les teneurs en Li, nous ne disposons pas de suffisamment d'analyses pour pouvoir montrer l'évolution de ces muscovites dans le triangle  $\text{M}^{2+}$  - Li - Al. Cependant, en se fondant sur les teneurs en Li de la roche totale (50 - 450 ppm) et sur celles des biotites, on conclut que les biotites ne sont pas les seules phases porteuses de cet élément. Ceci implique donc que la muscovite est la deuxième phase porteuse puisqu'elle représente avec la biotite les deux seules phases porteuses du Li dans ce granite. Cette hypothèse est soutenue par les travaux de Monier & Robert (1986) qui indiquent une augmentation de la teneur en Li de façon parallèle dans les biotites et muscovites. Les teneurs en Li dans les muscovites sont à peu près du même ordre de grandeur que dans les biotites.

	D14 *	D22 *	D65	DK46	DK59	DK127	DK157	DK195	D22	D65	D157	D195
SiO <sub>2</sub>	35,76	35,61	36,07	35,22	35,49	34,28	35,91	35,42	46,62	46,27	45,75	46,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,67	19,79	20,13	22,61	20,69	20,58	20,84	19,49	35,63	35,20	33,10	32,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			24,56	27,10	25,97	27,45	25,61	26,43	1,15	1,34	2,76	1,83
MnO	0,19	0,26	0,32	0,57	0,40	0,70	0,38	0,33	0,02	0,03	0,04	0,02
MgO	5,18	5,18	4,82	4,25	1,94	3,64	1,19	3,46	0,50	0,65	1,01	0,75
Na <sub>2</sub> O	0,12	0,09	-	0,13	0,04	-	0,17	0,21	0,08	0,97	0,61	0,81
K <sub>2</sub> O	9,43	9,38	8,66	8,38	8,18	8,61	8,29	8,32	10,35	10,25	10,17	9,90
TiO <sub>2</sub>	2,73	2,60	2,20	0,96	1,87	1,02	2,01	2,52	0,94	0,69	0,57	0,59
P,F	-	-	3,72	2,01	3,52	3,40	3,14	2,63	5,08	4,98	5,48	5,25
Total			99,91	98,95	99,87	97,25	99,81	100,19	100,07	100,38	99,49	98,75
FeOt	23,95	23,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO	-	-	18,78	-	19,43	-	-	-	1,11	1,17	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	3,69	-	4,38	-	-	-	-0,08	0,04	-	-
Li ppm	-	1566	2067	4783	-	-	-	1971	-	-	-	-
Si	5,45	5,46	5,53	5,45	5,48	5,59	5,57	5,47	6,20	6,16	6,23	6,33
[4]Al	2,55	2,54	2,47	2,55	2,52	2,41	2,43	2,53	1,80	1,84	1,77	1,67
[6]Al	0,98	1,04	1,17	1,58	1,24	1,54	1,38	1,02	3,78	3,68	3,54	3,60
Ti	0,31	0,30	0,25	0,11	0,22	0,13	0,23	0,29	0,06	0,07	0,06	0,06
Fe <sup>2+</sup>	3,05	3,01	2,41	3,16	2,51	3,37	2,99	3,07	0,12	0,13	0,28	0,19
Fe <sup>3+</sup>			0,43		0,51				-0,01	0,00	0,00	0,00
Mn	0,02	0,03	0,04	0,07	0,05	0,10	0,05	0,04	-	-	-	-
Mg	1,18	1,10	0,97	0,45	0,84	0,29	0,80	1,11	0,10	0,13	0,20	0,15
Li	-	0,41	0,55	1,27	-	-	-	0,52	-	-	-	-
K	1,83	1,83	1,69	1,66	1,61	1,79	1,64	1,64	1,76	1,74	1,77	1,71
Na	0,04	0,03	0,00	0,04	0,01	0,00	0,05	0,06	0,02	0,25	0,16	0,21
XFe	0,72	0,73	0,75	0,88	0,78	0,92	0,79	0,73	0,52	0,50	0,58	0,56

Tableau I - 4:

Analyses au quantomètre sur fractions séparées de biotite et muscovite du Manaslu.

(\* : analyses effectuées à la microsonde électronique)

(France-Lanord, 1987)

DK89	23	25	17	18	24
SiO <sub>2</sub>	34,96	35,40	45,37	45,81	46,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,81	19,58	36,89	35,76	36,01
TiO <sub>2</sub>	2,78	2,52	0,00	0,74	0,63
FeO	22,80	23,80	1,57	1,72	1,77
MnO	0,31	0,28	0,30	0,10	0,00
MgO	4,93	5,08	0,58	0,86	0,73
K <sub>2</sub> O	9,33	9,27	10,47	10,45	10,11
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,07	0,45	0,39	0,59
F	1,17	1,12	-	0,53	0,56
Total	96,12	97,12	95,64	96,37	97,06
O=F	-0,49	-0,47	-	-0,22	-0,24
Total	99,84	100,90	100,16	100,69	101,43
Si	2,67	2,69	3,02	3,02	3,04
[4]Al	1,33	1,31	0,98	0,98	0,96
[6]Al	0,46	0,44	1,91	1,80	1,82
Ti	0,16	0,14	0,00	0,04	0,03
Fe	1,46	1,51	0,09	0,09	0,10
Mn	0,02	0,02	0,02	0,01	0,00
Mg	0,56	0,57	0,06	0,08	0,07
K	0,91	0,90	0,89	0,88	0,84
Na	0,00	0,01	0,06	0,05	0,07
F	0,28	0,27	0,00	0,11	0,12
XFe	0,72	0,72	0,60	0,53	0,58

Tableau I - 5:

Analyses microsonde électronique et formules structurales des muscovites et biotites de l'échantillon DK89 du Manaslu (Scaillet, 1990)

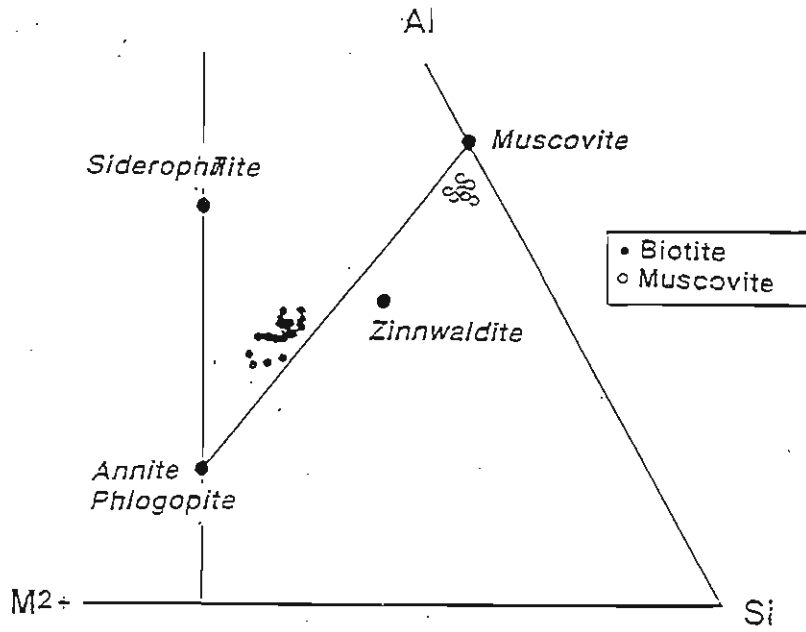


Figure I - 8: Représentation des compositions chimiques des biotites et des muscovites du Manaslu dans la projection  $M^{2+}$  - Al - Si de Monier & Robert (1986), (d'après France-Lanord, 1987).

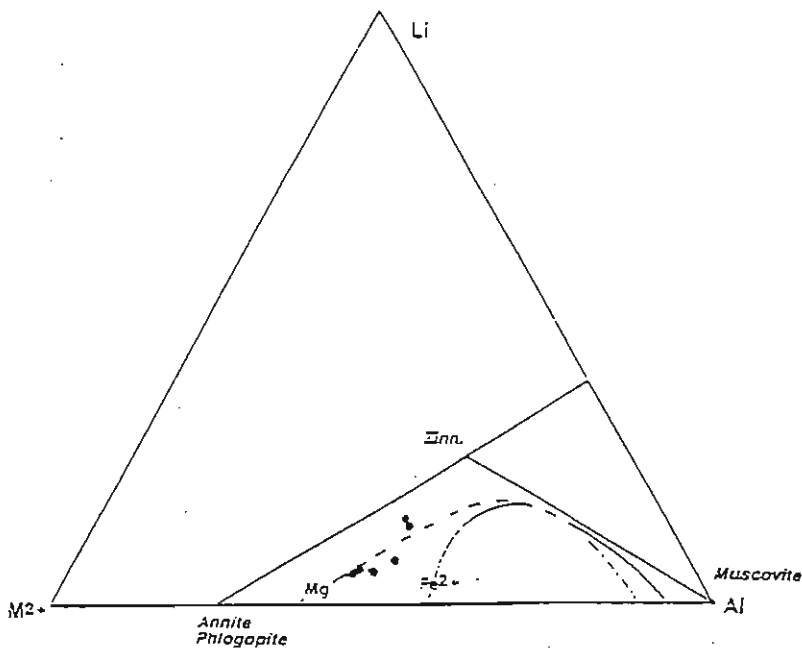


Figure I - 9: Représentation des compositions chimiques des biotites du Manaslu dans la projection  $M^{2+}$  - Li - Al de Monier & Robert (1986), (d'après France-Lanord, 1987).





## **CHAPITRE II**

### **GENERALITES SUR LA STRUCTURE DES MICAS**



Au cours des dernières années, l'affinement de la structure des micas a permis d'acquérir des informations sur les occupations des différents sites par les cations et de mieux saisir les mécanismes d'ajustement des couches octaédriques et trioctaédriques en fonction de la nature de ces cations (c'est-à-dire, la déformation ditrigonale du site alcalin par rotation des tétraèdres, l'aplatissement et la distorsion des octaèdres, ainsi que les ondulations des couches tétraédriques par changement des cotes des oxygènes basaux).

## II - 1 - FORMULE STRUCTURALE GENERALE DES MICAS

Les micas possèdent des compositions chimiques très variables, descriptibles en termes de solutions solides multiconstituantes, qui se traduisent par une grande complexité structurale accompagnée de multiples déformations impliquant tous les sites. Ceci a pour conséquence une formule structurale complexe.

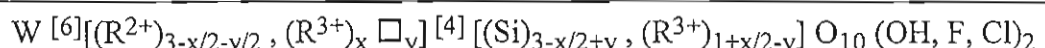
Dans les phyllosilicates 2:1, les formules structurales d'un mica trioctaédrique, de type phlogopite  $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , et d'un mica dioctaédrique, de type muscovite  $\text{K}(\text{Al}_2\Box)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , dérivent respectivement de celles du talc  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  et de la pyrophyllite  $(\text{Al}_2\Box)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  ( $\Box$  représente un site octaédrique vacant). Les mécanismes permettant ces passages s'écrivent de la façon suivante:



$[12]\Box$  représente un site interfoliaire vacant

$[12]\text{K}^+$  le cation compensateur

La formule structurale d'un mica, calculée sur la base de 11 oxygène) s'écrit en général sous la forme:



W: représente les cations interfoliaires qui sont habituellement  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ .

[6] et [4]: désignent les coordinances octaédriques et tétraédriques.

$(\text{R}^{2+})$   $(\text{R}^{3+})$ : Dans l'environnement octaédrique ces cations peuvent être  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , et  $\text{Fe}^{3+}$ , mais on peut trouver aussi des cations de taille moyenne tels que:  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Zn}^{2+}$  ou parfois des cations de taille plus grande comme  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mn}^{2+}$ . On peut trouvé  $\text{Li}^+$  dont le mode d'incorporation implique plusieurs type de mécanismes.

$(\text{R}^{3+})$  dans l'environnement tétraédrique peut être  $\text{Al}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ .

X: taux de substitution de type Al-Tchermak.

Y: taux de substitution impliquant un constituant dioctaédrique tétrasilicique. On peut noter que la muscovite peut être décrite à partir de la phlogopite ou l'annite par la combinaison x et y.

## II - 2 - STRUCTURE IDEALE D'UN FEUILLET DE MICA

De nombreuses solutions solides (continues ou discontinues) limitées par des termes polaires à compositions idéales, existent dans les micas. Ce sont les travaux de Pauling (1929 et 1930) qui ont permis d'établir le modèle structural "idéal" d'un feuillet de mica. Les nombreux travaux qui ont suivi, ont permis l'obtention d'une structure plus précise grâce au développement et l'emploi conjugué des techniques les plus modernes de la caractérisation des espèces minérales parmi lesquelles la diffraction des rayons X et des neutrons, les spectrométries infrarouge et Raman.

La succession, selon un plan parallèle à (001), des trois couches tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (dite T-O-T) complétée par un plan interfoliaire constitue un feuillet de mica; d'où l'appellation "phyllosilicates 2:1" (Fig. II - 1). La liaison entre ces modules de trois couches se fait par l'intermédiaire d'un cation interfoliaire, appelé aussi cation compensateur, qui assure la neutralité de la charge. La périodicité le long de cet empilement est d'environ 10 Å pour un polytype 1M.

La couche tétraédrique est constituée par des tétraèdres liés entre eux par trois oxygènes "basaux" ou "pontants" (O1 et O2), qui forment un assemblage pseudohexagonal plan où vient se loger le cation interfoliaire. La base des tétraèdres est approximativement parallèle au plan (a - b), qui est le plan de clivage (001). Les oxygènes "libres" ou "apicaux" des tétraèdres sont orientés vers leurs homologues de la deuxième couche tétraédrique afin d'assurer la jonction entre les tétraèdres et les octaèdres. Cet assemblage compact forme un anneau pseudohexagonal supérieur et un anneau pseudohexagonal inférieur, dans le plan (a - b). Les groupements hydroxyles OH<sup>-</sup>, qui peuvent parfois être remplacés par des anions F<sup>-</sup>, se situent à peu près au centre de ces anneaux, et approximativement dans le même plan que les oxygènes apicaux, assurant ainsi la coordinence [6] des cations octaédriques. C'est donc les oxygènes apicaux et les anions OH<sup>-</sup> et/ou F<sup>-</sup>, qui forment la couche octaédrique. Deux types de sites octaédriques peuvent être distingués en fonction de la disposition des OH<sup>-</sup> et/ou F<sup>-</sup> (Fig. II - 2) : un site M(1) dont les OH<sup>-</sup> et/ou F<sup>-</sup> se situent sur une diagonale de l'octaèdre (site "trans") et un site M(2) dont les OH<sup>-</sup> et/ou F<sup>-</sup> se situent sur une arête (site "cis"). La symétrie de position du site M(1) est 2/m alors que celle de du site M(2) est 2, ce qui entraîne une multiplicité 2 pour les sites M(2) (Fig. II - 2). Le groupement hydroxyle se trouve donc adjacent à trois positions cationiques octaédriques. En fonction de l'occupation de ces sites on distingue: d'une part les micas *trioctaédriques* dans lesquels les trois sites sont occupés et d'autre part les micas *dioctaédriques* qui sont caractérisés par la présence d'une lacune par unité formulaire due à un taux de remplissage idéalement de 2/3 (Foster, 1956). Le site vacant est le plus souvent le site M(1).

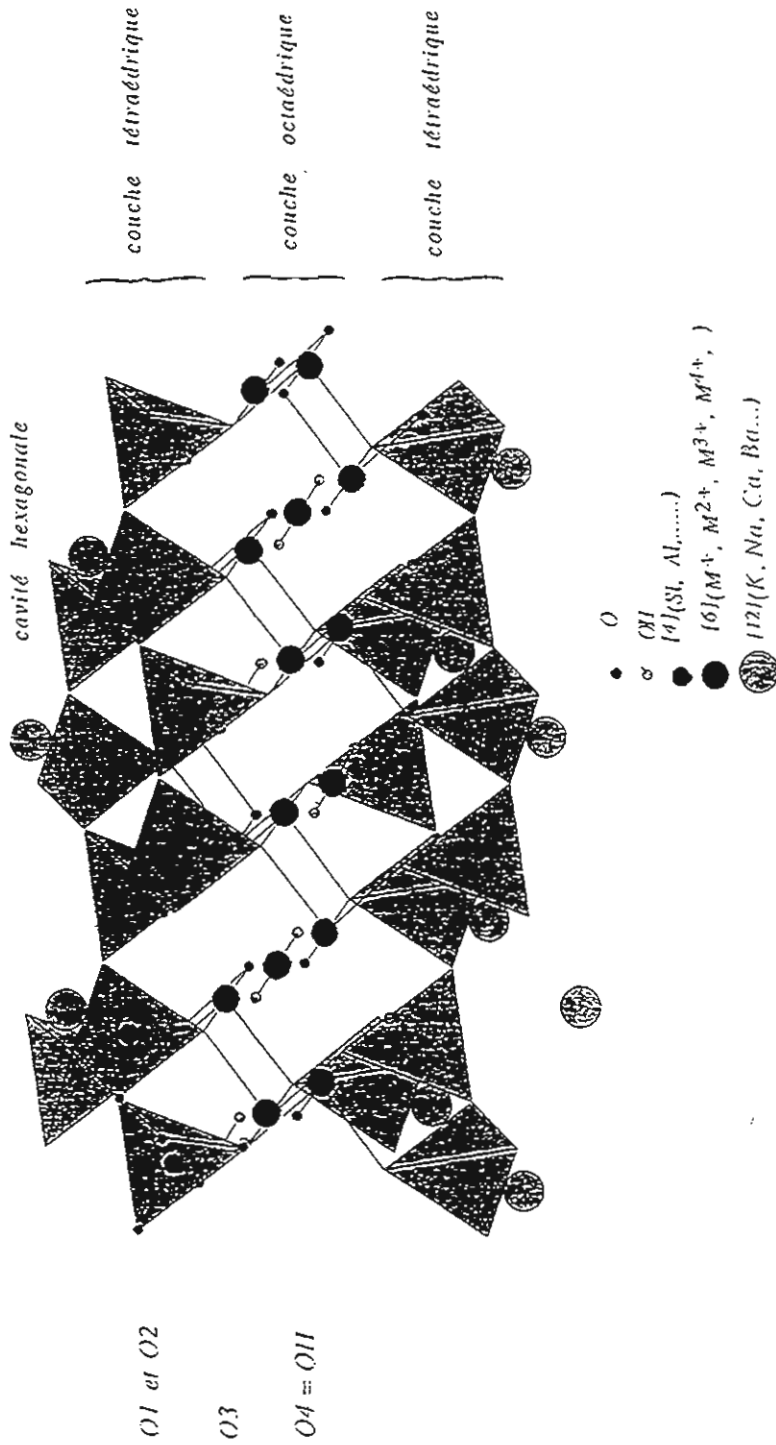
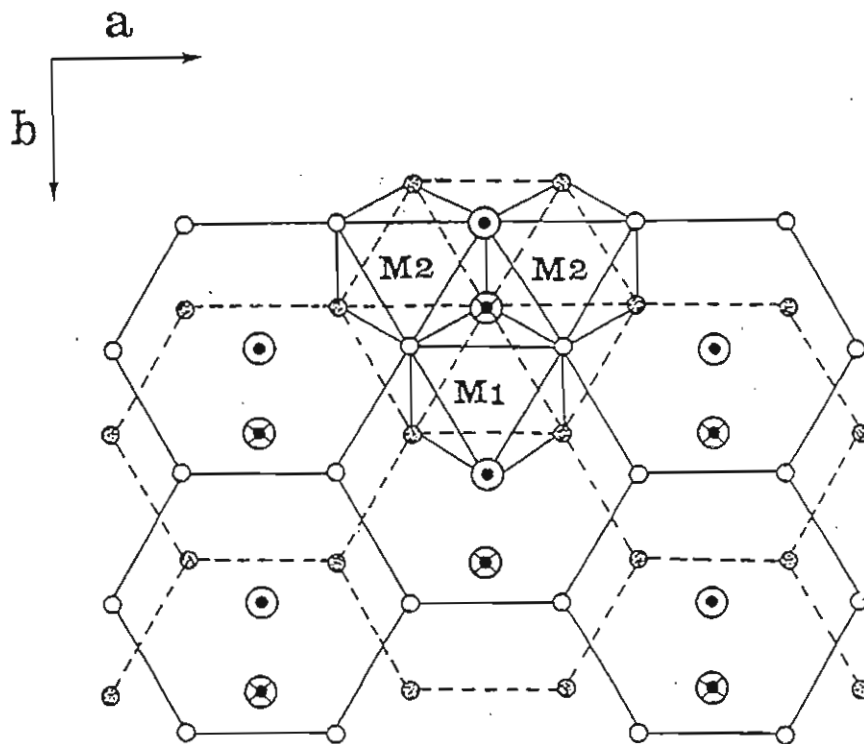


Figure II - 1: Représentation schématique d'un feuillet de mica trioctaédrique.



**Figure II - 2:** Couche octaédrique idéale d'un mica, dans le plan a-b, montrant l'anneau hexagonal des oxygènes apicaux de la couche tétraédrique supérieure (cercles vides) et inférieure (cercles pleins). Les points encerclés représentent les groupements OH supérieurs. Les groupements OH inférieurs sont représentés par les points encerclés distingués par une croix. On constate que les OH sont en position trans et cis par rapport aux cations respectivement dans les octaèdres M(1) et les octaèdres M(2).

## II - 3- LE GROUPEMENT HYDROXYLE

Les groupements hydroxyles sont réputés comme sonde cristallochimique locale de la structure, très importante dans les phyllosilicates en général et les micas en particulier. En raison de leur position dans la structure et de leurs caractéristiques (orientation et constante de liaison), ces groupements sont d'un intérêt primordial car ils agissent comme des dipôles dans lesquels l'hydrogène et l'oxygène jouent des rôles structuraux différents d'une part, et, d'autre part, ils sont susceptibles d'influencer de manière considérable les propriétés physico-chimiques des micas. Ils sont au nombre de deux par unité formulaire calculée sur la base de 11 oxygènes. L'orientation de ces dipôles OH dépend de la structure et de la composition des micas. Inaccessible par diffraction des rayons X, la détermination de cette orientation peut être réalisée par spectrométries vibrationnelles, infrarouge et Raman qui donnent des résultats identiques ou complémentaires et par la détermination directe de la position du proton par diffraction neutronique sur monocristal. Toute perturbation de cette liaison O-H provoquée, soit par un changement de l'environnement cationique du groupement OH<sup>-</sup>, soit par modification des interactions du proton de ce groupement avec les autres anions voisins, par liaison hydrogène, entraîne une modification de ses caractéristiques.

## II - 4 - ORIENTATION DE LA LIAISON O-H

L'étude de l'orientation de la liaison O-H est très importante pour mieux comprendre d'une part les interactions entre le dipôle OH et les différents sites adjacents et d'autre part l'influence de leur position respective sur l'altérabilité des micas (Bassett, 1960; Norrish, 1973).

La liaison du proton du groupement hydroxyle à la structure du mica est assurée uniquement par l'oxygène, ce qui explique sa très grande mobilité vis-à-vis des forces électrostatiques attractives ou répulsives auxquelles il est soumis. On peut considérer le groupement OH comme un oscillateur harmonique dipolaire dont la fréquence de vibration mesure la racine carrée de la constante de liaison  $k$ , entre l'oxygène et l'hydrogène. L'orientation de liaison O-H dépend de deux facteurs principaux: la charge des cations adjacents à ce groupement et la somme des charges sur les oxygènes des tétraèdres voisins du proton. En effet, ce dernier subit trois types d'interactions:

1 - interactions attractives exercées sur l'oxygène du groupement hydroxyle par les cations en sites octaédriques,



- 2 - interaction répulsive exercée par le cation interfoliaire,
- 3 - interactions exercées par les oxygènes des tétraèdres adjacents.

#### II - 4 - 1- CAS DES MICAS TRIOCTAEDRIQUES

Lorsque les trois sites octaédriques sont occupés par des cations chimiquement équivalents, comme dans la phlogopite ( $Mg^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), le dipôle OH est orienté selon une direction perpendiculaire au plan de clivage (Fig. II - 3 a). En effet, son orientation suit la direction de la résultante des forces répulsives exercées par les cations octaédriques [(1M(1), 2M(2))]. En même temps, l'ion alcalin  $W^+$  exerce une force répulsive sur le proton  $H^+$  entraînant un raccourcissement de la liaison O-H. Du fait que le proton  $H^+$  est situé à distance pratiquement égale des oxygènes basaux des tétraèdres, il y a possibilité d'existence de forces attractives de faible énergie, mais isotropes, entre le proton et chacun de ces oxygènes. Le résultat est une liaison O-H forte entraînant un nombre d'onde de vibration du groupement hydroxyle élevé ( $3735 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ ) totalement indépendante de la structure à laquelle il appartient. Cette valeur et l'orientation du dipôle O-H sont très sensibles aux substitutions qui affectent les environnements octaédriques. Elles dépendent, d'une manière générale, de la nature de la charge et de l'électronégativité des cations octaédriques adjacents au groupement O-H. En effet, si on introduit un cation à électronégativité élevée ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) à la place d'un magnésium, par exemple, on observe une chute de la valeur du nombre d'onde de la vibration O-H sans que l'orientation du dipôle soit changée. La chute est de l'ordre d'une vingtaine de  $\text{cm}^{-1}$  par cation remplacé. En revanche, l'introduction d'un cation de charge supérieure, par exemple  $Al^{3+}$  à la place de  $Mg^{2+}$ , entraîne une inclinaison du dipôle et un affaiblissement de la liaison O-H à cause de la forte charge de  $Al^{3+}$ . Cette inclinaison se produit dans le sens opposé à ce cation (Fig. II - 3 b) favorisant ainsi des interactions entre le proton  $H^+$  et les oxygènes des tétraèdres voisins. Dans ce cas aussi, on obtient une chute du nombre d'ondes de la vibration d'élongation de la liaison O-H du même ordre de grandeur que celle produite par le remplacement d'un  $Mg^{2+}$  par un élément de transition divalent. Si le cation octaédrique est remplacé par un autre de faible charge, comme  $Li^+$  par exemple, le dipôle O-H subit une inclinaison vers le site à  $Li^+$  à cause du déficit de charge. Cette inclinaison est accompagnée cette fois-ci d'une augmentation du nombre d'ondes de la vibration O-H. C'est le cas des phyllosilicates 2:1 trioctaédriques à très forte teneur en lithium (Bailey, 1984). A titre d'exemple, dans la polyolithionite-1M l'angle entre le dipôle O-H et le plan de clivage est d'environ  $70,5^\circ$  (Giese, 1984), et la valeur du nombre d'ondes de la vibration de la liaison O-H est d'environ  $3750 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ .

## II - 4 - 2- CAS DES MICAS DIOCTAEDRIQUES

Dans ces micas, caractérisés par un remplissage partiel des sites octaédriques, le dipôle OH est incliné vers le plan de clivage. En effet, le proton H<sup>+</sup>, sous l'effet des forces répulsives exercées par les cations occupant les deux sites M(2) se trouve repoussé vers le site vacant M(1) qui présente un déficit de charge (Fig. II - 3 c). Pour la muscovite (Al<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, □), par exemple, cette inclinaison est d'environ 78° par rapport à l'axe c\* (Rothbauer, 1971). De plus, les interactions entre le proton H<sup>+</sup> et l'ion alcalin W<sup>+</sup>, négligeables dans ce cas, provoquent un allongement de la liaison O-H, plaçant le proton entre deux oxygènes apicaux de tétraèdres, qui entraîne une attraction entre le proton et ces oxygènes. Ces interactions provoquent une diminution du nombre d'ondes de la vibration d'élongation O-H (comme par exemple 3630 cm<sup>-1</sup> pour la bande principale de la muscovite).

## II - 5 - DISTORSIONS DES SITES CRISTALLINS

Comme indiqué ci-dessus, les micas doivent leur structure à une articulation des couches tétraédriques, octaédrique et interfoliaire. La configuration de chaque feuillet est par conséquent conditionnée par son adaptation avec les autres feuillets qui l'encadrent. Le résultat est que toute déformation de l'un des feuillets entraîne la distorsion des feuillets adjacents. L'origine des distorsions observées est attribuée principalement à la couche octaédrique (McCauley & Newnham, 1971) ou au niveau interfoliaire (Radoslovich, 1963 ; Franzini, 1969). Les paramètres qui contrôlent ces distorsions sont : la répartition des charges et les rayons des ions, c'est-à-dire les dimensions des sites tétraédriques et octaédriques par la substitution de type Tschermak (<sup>6</sup>Mg + <sup>4</sup>Si ⇌ <sup>6</sup>Al + <sup>4</sup>Al) entraînant des différences plus ou moins importantes entre les dimensions latérales des couches tétraédriques et octaédriques. D'après Bailey (1984) deux équations permettent de calculer ces écarts entre le paramètre de maille b pour chaque type de couche:

$$b_{(oct)} = 3(M - O)\sqrt{2}$$

$$b_{(tet)} = 9,15 + 0,74x$$

avec:

M-O: la moyenne des distances interatomiques (M-O, OH)

x: la proportion de Al en couche tétraédrique.

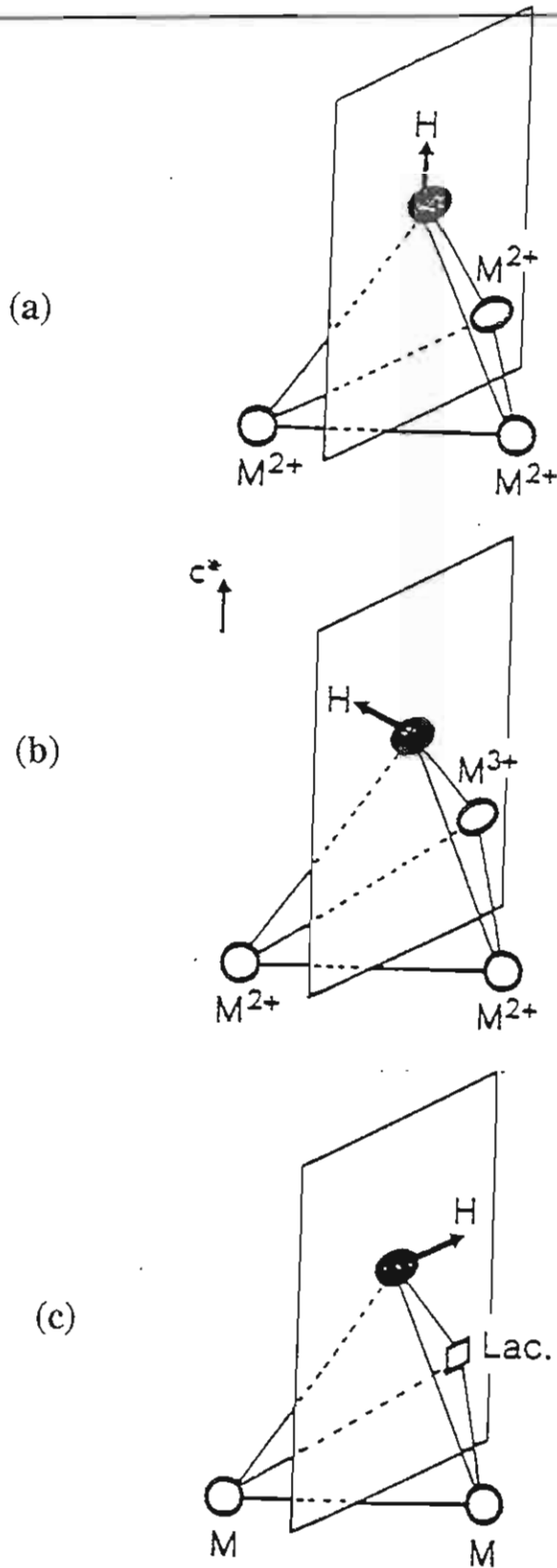


Figure II - 3: Conséquence de la dissymétrie de la distribution des charges octaédriques sur l'orientation du groupement hydroxyle (d'après Robert, 1981).

L'analyse de ces deux paramètres, les charges et les rayons ioniques, est très importante pour mieux comprendre la structure des micas et par conséquent leur stabilité.

Il existe un modèle qui permet de prévoir et d'expliquer les variations dimensionnelles et les distorsions qui affectent les niveaux octaédriques et tétraédriques. Il s'agit d'un modèle dit modèle de la valence de liaison, issu de la deuxième loi de Pauling, qui permet de corrélérer les valences échangées au sein des liaisons aux distances cation-oxygène selon la relation suivante:

$$v = v_i (r/r_0)^{-N}$$

avec:

$r_0$ : distance cation-oxygène dans un polyèdre régulier,

$v_i$ : valence idéale échangée dans une liaison cation-oxygène dans ce polyèdre,

$r$ : distance cation-oxygène vraie,

$N$ : constante ajustée à partir de plusieurs structures.

Grâce à ce modèle on peut, d'une part calculer le bilan de charges sur chaque oxygène de la structure, en additionnant les valences de liaison entre l'oxygène et ses cations voisins, et d'autre part estimer les distorsions des polyèdres le long d'une solution solide (Robert, 1976, 1981; Monier, 1987; Liu, 1989). Selon ce modèle, la valence idéale échangée dans une liaison cation-anion est égale au rapport entre valence du cation et coordinance, ponctué par un facteur tenant compte de la distance cation - anion. Elle s'exprime en unité de valence (uv).

## II - 5 - 1- DISTORSIONS ET DIMENSIONS LATÉRALES DE LA COUCHE OCTAÉDRIQUE

Le premier type de distorsion résulte des interactions électrostatiques entre les cations octaédriques. Il est caractéristique des micas dioctaédriques de type muscovite, mais cela n'empêche pas de le retrouver dans les micas trioctaédriques et les micas à caractère intermédiaire diocta-trioctaédriques (montdorite, mica tétrasilicique magnésien).

### II - 5 - 1 - 1- LES MICAS DIOCTAÉDRIQUES

Dans la nature, la plupart de ces micas ont des sites M(2) principalement occupés par  $Al^{3+}$  (paragonite, phengite) (Burnham & Radoslovich, 1964; Güven, 1971). Les sites vacants

M(1) sont entourés par des octaèdres aplatis selon l'axe  $c^*$  (Fig. II - 4 a). Les forces électrostatiques répulsives des ions  $Al^{3+}$ , appartenant à deux sites M(2) voisins, provoquent un raccourcissement des arêtes communes de ces derniers. Il en résulte une déformation des octaèdres qui se traduit par une rotation en sens opposé des arêtes de leurs faces triangulaires supérieures et inférieures. On note que ce type de configuration octaédrique est similaire à celui des micas trioctaédriques tels que les lépidolites du joint polyolithionite - trilitionite.

## II - 5 - 1-2- LES MICAS TRIOCTAEDRIQUES

Dans les micas purement trioctaédriques, les distorsions de la couche octaédrique ne sont pas dues aux forces électrostatiques car la charge moyenne des cations octaédriques est  $2^+$  et les forces électrostatiques répulsives sont faibles. Les principales causes de ces distorsions sont les substitutions qui mettent en jeu des cations de rayon ionique et de charge différents. Dans ce cas ni la géométrie ni la dimension du feuillet ne sont préservées. Deux cas de figure se présentent selon que le remplissage se fait par des cations de même nature ou de nature différente:

➤ dans le cas où la totalité des sites est occupée par des cations de même nature (annite, phlogopite), les octaèdres sont tous de même taille. Les interactions électrostatiques répulsives des cations octaédriques provoquent alors, d'une part un aplatissement selon l'axe  $c^*$  des octaèdres réguliers de la structure idéale, et d'autre part un raccourcissement de leurs arêtes communes et un allongement de celles qui sont libres. Ceci a pour conséquence une augmentation des dimensions latérales de la couche octaédrique (Fig. II - 4 b).

➤ lorsque le remplissage des sites octaédriques se fait par des cations de rayons ioniques différents, deux cas de figure se présentent selon que celui-ci est fait de façon désordonnée ou ordonnée:

- dans le cas d'une substitution octaédrique désordonnée tel que le cas des biotites, à cause de la taille identique des sites M(1) et M(2) qui sont cristallographiquement indépendants (Takeda & Ross, 1975), les déformations des octaèdres sont du même type que celui décrit ci-dessus.

- lorsque le remplissage des octaèdres se fait de façon ordonnée, par exemple dans les lépidolites (polyolithionite, zinnwaldite), dans lesquelles le lithium privilégie le site M(1) alors

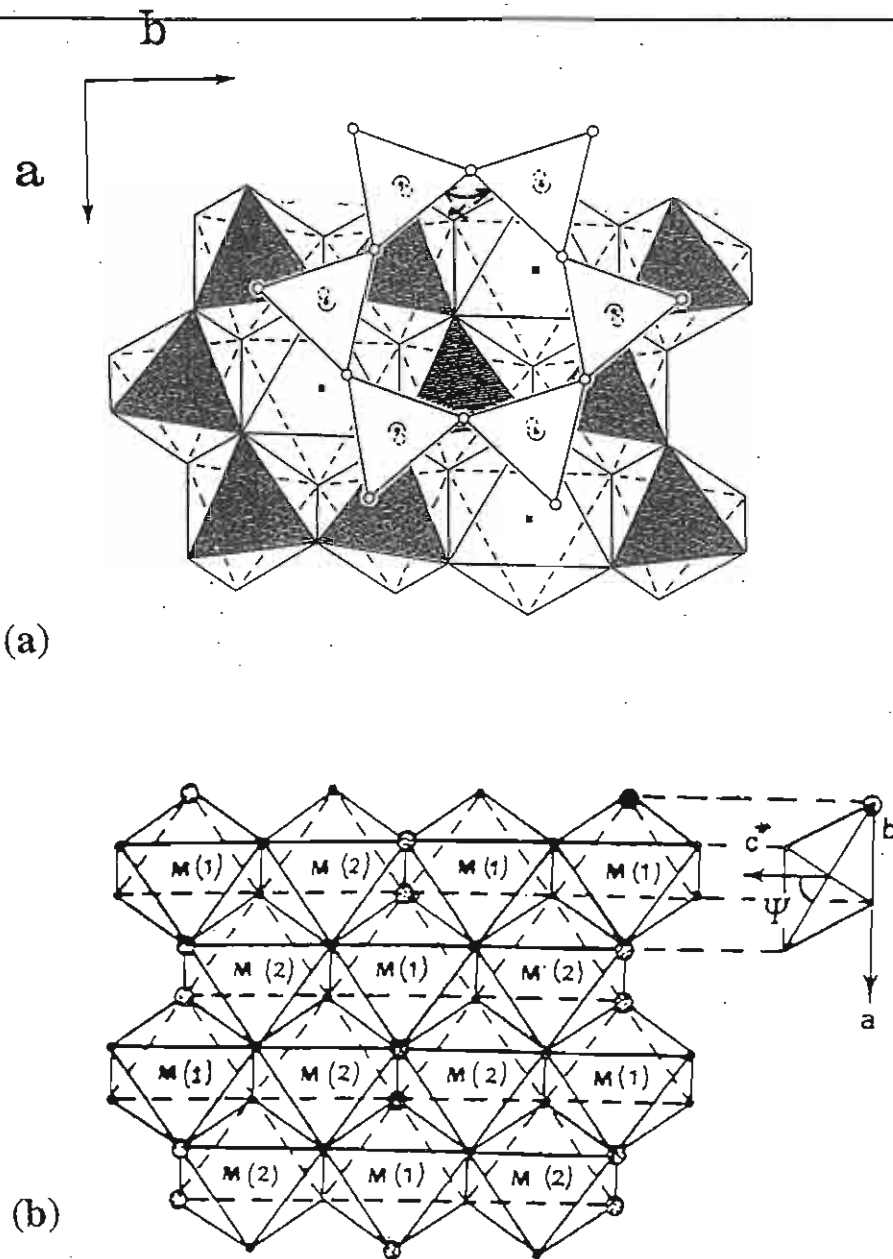


Figure II - 4: (a) Distorsion dans la couche octaédrique de micas dioctaédriques de type muscovite- $2M_1$  (d'après Bailey, 1984)

(b) Structure réelle du feuillet octaédrique des micas trioctaédriques

que  $Al^{3+}$  de faible rayon ionique se situe préférentiellement en site M(2), on observe un abaissement de la symétrie de la maille. Le groupe spatial n'est plus  $C2/m$  mais  $Cc$ .

## II - 5 - 2 - DISTORSIONS ET DIMENSIONS LATÉRALES DE LA COUCHE TETRAEDRIQUE

Dans un feuillet tétraédrique de la structure "idéale" d'un mica, les bases des tétraèdres sont coplanaires et forment un réseau parfaitement hexagonal (Fig. II - 5 a). Tous les oxygènes apicaux sont partagés, dans ce type de structure, entre les couches tétraédrique et octaédrique. Par conséquent les distorsions peuvent être provoquées soit par les substitutions propres affectant le feuillet tétraédrique, soit par les distorsions affectant le feuillet octaédrique. Ces substitutions imposent dans tous les cas des adaptations structurales des couches adjacentes.

En effet, les distorsions et les variations des dimensions du feuillet octaédrique imposent une adaptation des dimensions du feuillet tétraédrique. Cette adaptation se manifeste principalement sous forme de rotation, d'un angle  $\alpha$ , en sens opposé des tétraèdres appartenant au même anneau, autour de l'axe  $c^*$  (Fig. II - 5 b). Il en résulte une réduction des dimensions latérales accompagnée d'un abaissement de symétrie de la couche tétraédrique. Une distorsion supplémentaire vient compenser la première, il s'agit d'un basculement des tétraèdres, qui entraîne une ondulation dont la génératrice est parallèle au plan (100).

En revanche, toute substitution affectant le feuillet tétraédrique des micas provoque sa distorsion. En effet, la fixation de cations de charge et de rayon ionique différent de celui du silicium, (comme  $Al^{3+} = 0,39 \text{ \AA}$ ,  $Fe^{3+} = 0,49 \text{ \AA}$ ,  $Mg^{2+} = 0,57 \text{ \AA}$ ), entraîne une modification de la répartition des charges et provoque une distorsion avec une augmentation des dimensions latérales du feuillet en question.

## II - 5 - 3 - DISTORSION DE L'ESPACE INTERFOLIAIRE

Dans la structure idéale d'un mica, les cations interfoliaires sont logés dans des sites prismatiques de forme hexagonale définis par les feuillets tétraédriques appartenant à deux couches adjacentes. La géométrie de ces sites, comme dans les couches tétraédriques ou octaédriques, peut être soumise à des distorsions. Celles-ci peuvent avoir lieu d'une part lorsque le cation alcalin est extrait, à la suite d'une altération par exemple, ou substitué par un autre cation de taille et/ou de charge différentes. D'autre part la déformation du site interfoliaire peut être générée par les distorsions propres de la couche tétraédrique.

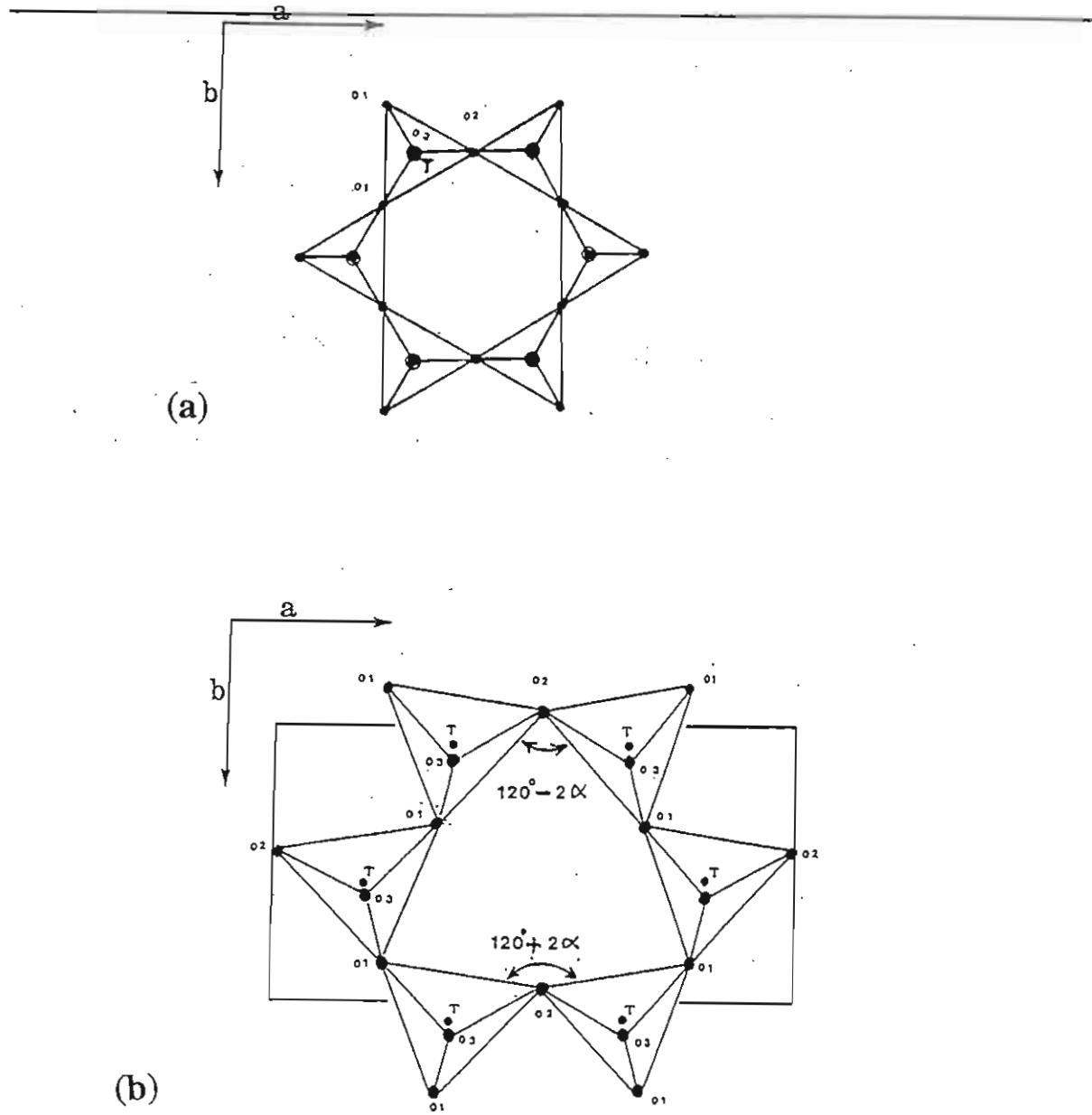


Figure II - 5: (a) - Représentation d'un feuillet tétraédrique idéal, vu selon l'axe  $c^*$ .

(b) - Structure d'une couche tétraédrique montrant la cavité ditrigonale et définissant l'angle alpha de rotation ditrigonale.



Dans le premier cas, la distorsion est engendrée par un décalage des couches tétraédriques successives selon un plan parallèle à (001) (exemple: la muscovite- $2M_1$ ). Par contre dans le cas de la paragonite- $2M_1$ , en raison de la petite taille du sodium, les oxygènes apicaux se trouvent repoussés à travers l'espace interfoliaire compacté. Le résultat de cette distorsion est un décalage plus important entre les centres des couronnes tétraédriques.

Dans le deuxième cas, en particulier lorsqu'il s'agit de structures réelles, l'angle de rotation des tétraèdres entraîne une modification de la géométrie du polyèdre de coordination du cation interfoliaire. Ceci provoque un changement des distances de liaison entre l'alcalin et les oxygènes basaux internes et externes. On distingue ainsi des liaisons  $W-O_{\text{basal-Int}}$  courtes et des liaisons  $W-O_{\text{basal-Ext}}$  longues. Les liaisons  $W-O_{\text{basal-Int}}$  courtes déterminent le nouveau polyèdre de première coordination du cation alcalin dont la forme dépend essentiellement de l'angle d'empilement entre deux couches successives de micas. Deux cas se présentent alors en fonction de la valeur de ce dernier. Si cet angle est égal à  $(2n+1)\pi/3$  le polyèdre de coordination est un prisme trigonal. En revanche, s'il est égal à  $2n\pi/3$ , le cation interfoliaire se trouve en coordination octaédrique avec une géométrie assez régulière dans les micas trioctaédriques. Ceci n'est pas toujours vrai car dans la série phlogopite-annite Takeda & Morosin (1975), ont noté un aplatissement progressif de l'octaèdre selon l'axe  $c^*$ . La géométrie dimensionnelle des octaèdres dépend fortement de la taille du cation alcalin. Si la nature de ce dernier est fixée, Hazen & Burnham (1973) ont mis en évidence les variations de la longueur de la liaison  $W-O_{\text{basal-Int}}$  en fonction de la nature du remplissage de la couche octaédrique (exemple: la phlogopite et l'annite ont respectivement des distances  $W-O_{\text{basal-int}}$  égales à 2,97Å et 3,11Å).

Donnay & al., (1964) ont démontré le rôle de la composition du feuillet tétraédrique sur cette liaison  $W-O_{\text{basal-Int}}$  par comparaison de l'annite et la ferriannite, dont les valeurs respectives des longueurs des liaison  $W-O_{\text{basal-int}}$  sont 2,97Å et 3,05Å.

## II - 5 - 4 - ADAPTATION DIMENSIONNELLE DES COUCHES OCTA-EDRIQUES ET TETRAEDRIQUES

L'adaptation de la configuration géométrique de la couche tétraédrique à la couche octaédrique est un paramètre fondamental pour la stabilité relative des micas. En effet, dans la plupart des micas, la couche tétraédrique a des dimensions supérieures à celle la couche octaédrique avec un écart de l'ordre de 3 à 5 %. D'après Radoslovich (1960) cette différence de dimension ne peut être résorbée que par une déformation des couches tétraédriques et octaédriques, mais à celà doit s'ajouter un mouvement de rotation complémentaire des

tétraèdres. Cet auteur a proposé quatre types de déformations capables de réduire la taille de la couche tétraédrique, dont la rotation qui s'avère le moyen d'articulation le moins énergétique pour la structure. Elle s'effectue selon un angle  $\alpha$  (Fig. II - 5 b), en sens inverse de deux tétraèdres contigus, dans le plan (001), de façon à comprimer latéralement les couches. Le résultat de ce mouvement de rotation, est le changement de la symétrie des couches qui passe d'hexagonale ( $\alpha = 0^\circ$ , symétrie idéale) à ditrigonale ( $0^\circ < \alpha < 30^\circ$ ). En effet, l'attraction entre les oxygènes et les cations dans les différents sites d'une part, et le proton d'autre part, engendrent des forces dont la résultante agit sur les oxygènes basaux entraînant une déformation des polyèdres. Par conséquent, la structure idéale ( $\alpha = 0^\circ$ ) n'est pas atteinte, ceci étant vrai même pour les micas tétrasiliciques (le mica tétrasilicique magnésien et la taeniolite ont respectivement un angle  $\alpha$  égal à  $1,4^\circ$  et  $1,1^\circ$ ; Toraya & al., 1976, 1977).

Certaines structures ne peuvent pas s'adapter uniquement par des rotations tétraédriques. C'est le cas des structures dans lesquelles la taille des sites octaédriques M(1) et M(2) est différente. Dans ce cas, une inclinaison des tétraèdres est nécessaire pour adapter la couche octaédrique à la couche tétraédrique à la suite de laquelle on obtient, d'une part un déplacement suivant l'axe  $c^*$  d'un des oxygènes basaux vers le cation interfoliaire et d'autre part l'éloignement de l'oxygène apical du tétraèdre du cation octaédrique. Ce mouvement se produit aussi bien pour les couches tétraédriques inférieures et supérieures de façon à augmenter la distance entre les oxygènes apicaux afin de pouvoir adapter la taille des octaèdres aux anneaux inférieurs et supérieurs, formés par les oxygènes (Guggenheim, 1981; Bailey, 1984).

## II - 5 - 5 - CALCUL DES PARAMETRES DE DISTORSION

Il s'agit principalement des angles  $\alpha$  et  $\psi$  qui représentent respectivement l'angle de rotation ditrigonale, nécessaire pour assurer l'articulation de la structure au niveau des oxygènes basaux, et l'angle d'aplatissement des octaèdres. La détermination de ces deux paramètres structuraux a attiré l'attention de plusieurs auteurs, étant donné leur intérêt capital pour la caractérisation de la structure des phyllosilicates. Plusieurs investigations ont été réalisées, dans ce domaine, en vue de proposer des relations permettant d'estimer ces deux paramètres.

Parmi ces approches, on peut citer les travaux de Radoslovich & Norrich (1962) qui ont établi, à partir des compositions des micas et des données diffractométriques, une équation permettant de calculer l'angle  $\alpha$ .

$$\cos \alpha = \frac{b_{(obs)}}{b_{(idé)}} \quad (1)$$

$$b_{(idé)} = 9,051 + 0,254X(\text{Å}) \quad (2)$$

avec:

$\alpha$ : l'angle de rotation ditrigonale.

b (obs): le paramètre observé de la maille élémentaire mesuré par diffraction des rayons X.

b (idé): le paramètre d'une couche tétraédrique libre de toutes contraintes.

x: est la fraction d'aluminium dans la couche tétraédrique ( $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x$ )

Donnay & al., (1964) ont proposé un modèle géométrique établi pour des micas trioctaédriques de polytype 1M, appartenant au groupe spatial C2/m et de polyèdres réguliers. Ce modèle permet de calculer les deux angles de distorsion,  $\alpha$  et  $\psi$ , selon les équations suivantes:

$$\cos \alpha = \frac{b}{(4\sqrt{2})dt} \quad (3)$$

$$\sin \psi = \frac{b}{(3\sqrt{3})do} \quad (4)$$

avec dt la distance cation-anion dans les tétraèdres, do la distance cation-anion dans les octaèdres et b, un des paramètres de la maille. Ce dernier est lié aux autres paramètres a et c de la maille par les relations:

$$\frac{b}{a} = \sqrt{3} \quad (5)$$

$$\frac{c}{a} \cos \beta^* = \frac{1}{3} \quad (6)$$

A partir de ce modèle, plusieurs corrélations et corrections ont été proposées. Ainsi Hazen & Burnham (1973) ont proposé une relation permettant de calculer le paramètre  $dt$  à partir de la composition du mica selon l'équation suivante:

$$dt = 0,163 [^4](Al / Al + Si) + 1,608 \text{ \AA} \quad (7)$$

McCauley & Newman (1971), ont proposé une relation qui permet d'estimer la variation de l'angle de rotation  $\alpha$  à partir de la différence entre les liaisons longues et courtes du site interfoliaire et la distance entre les oxygènes basaux dans les tétraèdres:

$$\Delta = K_{\text{obs}} \alpha \quad (8)$$

$$\Delta = \sqrt{\left[ \frac{4}{3x^2 \sin^2(60^\circ + \alpha) + y^2} \right]} - \sqrt{\left[ \frac{4}{3x^2 \sin^2(60^\circ - \alpha) + y^2} \right]} \quad (9)$$

avec:

$K$  : 0,07 Å/degré,

$x$  : le carré de la distance entre 2 oxygènes,

$y$  : la demi-épaisseur de l'espace interfoliaire.

⊗

Takeda et Morosin (1971) ont proposé un facteur de correction pour les équations (3) et (4) faisant intervenir les arêtes basales  $E_b$  et les arêtes latérales  $E_l$  d'un tétraèdre. Après correction, on obtient deux nouvelles équations:

$$rt = E_b/E_l$$

$$\cos \alpha = \frac{b}{E_b(2\sqrt{3})} \quad (10)$$

$$\cos \psi = \frac{b \left[ \left( \frac{do}{b} \right)^2 - \frac{1}{27} \right]^{\frac{1}{2}}}{do} \quad (11)$$

D'autres relations ont été établies comme celle qui relie le paramètre  $b$  de la maille et la distance réticulaire basale (001) à la distance qui sépare le cation alcalin de l'oxygène (Tateyama & al., 1977), la variation de l'angle de rotation  $\alpha$  en fonction de la différence de taille entre les couches tétraédriques et octaédriques (Toraya, 1981), etc...

## II - 6 - ETENDUE DES SOLUTIONS SOLIDES DANS LES MICAS

L'interprétation des différentes étendues des solutions solides entre micas dioctaédriques et des micas trioctaédriques est fondée principalement sur le rôle de l'hydrogène du groupement OH dans chacun des types de structures. Comme rappelé ci-dessus, dans les micas trioctaédriques le groupement OH est perpendiculaire au plan (001). Le proton est donc très éloigné des oxygènes des tétraèdres et, de ce fait, subit très peu leur influence. Il serait donc possible de modifier considérablement l'environnement tétraédrique et octaédrique de l'hydroxyle sans déstabiliser la structure du mica.

Dans les micas, le nombre de charges cationiques portées par les cations adjacents à l'hydroxyle est variable. Pour les micas trioctaédriques ce nombre peut varier de 5 à 8 charges (Robert & al., 1989), alors que pour les micas dioctaédriques il varie de 4 à 6. Cette variabilité ne se limite pas seulement aux nombres de charges mais concerne aussi la composition tétraédrique, qui est très grande dans les micas trioctaédriques à cation compensateur alcalin (tétrasiliciques, trisiliciques et disiliciques). Elle est plus restreinte pour les micas dioctaédriques, du fait du rôle du dipôle OH, en se limitant au domaine des tétrasiliciques (type céladonite) et des trisiliciques (muscovite). Cependant on doit noter que ceci n'est vrai que pour les micas dioctaédriques alcalins, ou avec le calcium, on connaît la margarite  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{□})(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , qui est disilicique.

Famille	Charge cationique	Environnements	Espèces
Micas trioctaédriques	5 <sup>+</sup>	(Fe <sup>2+</sup> ,Mg) <sub>2</sub> Li et Li <sub>2</sub> Al	Lépidolites (Robert & al., 1989)
	6 <sup>+</sup>	(Fe <sup>2+</sup> ,Mg) <sub>3</sub> , Al(Fe <sup>2+</sup> ,Mg)Li	Biotites et épidolites
	7 <sup>+</sup>	(Fe <sup>2+</sup> ,Mg) <sub>2</sub> Al., Al <sub>2</sub> Li	Biotites et épidolites
	8 <sup>+</sup>	Mg <sub>2</sub> Ti	Phlogopites titanifères (Rayner, 1974 ; Robert, 1981)
Micas dioctaédriques	4 <sup>+</sup>	Mg <sub>2</sub> □	mica tétrasilicique magnésien (Seifert & Schreyer, 1971)
	5 <sup>+</sup>	AlM <sup>2+</sup> □	Phengites
	6 <sup>+</sup>	Al <sub>2</sub> □, TiM <sup>2+</sup> □	Muscovite et muscovite titanifère (Monier & Robert, 1986)

**Tableau II - 1:** Quelques exemples du nombre de charges portées par les cations adjacents au groupement hydroxyle dans les micas triocta- et dioctaédriques.

## CAS DES LEPIDOLITES

Depuis de nombreuses années, les lépidolites ont attiré l'attention de plusieurs auteurs en raison de leur variété et de l'intérêt économique qu'elles présentent vue leur grande capacité de piégeage de certains éléments en traces tels que les éléments légers Li, Be et F et de métaux rares comme Rb et Cs. Le terme de lépidolite fait généralement référence aux micas riches en lithium avec une large variation de leur composition chimique. En effet, ces micas, très fréquents dans certains types de granites et de pegmatites, appartiennent au système pseudoternaire: zinnwaldite  $K(AlM^{2+}Li)(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$  - trilithionite  $K(Al_{1,5}Li_{1,5})(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$  - polyolithionite  $K(Li_2Al)Si_4O_{10}(OH,F)_2$ , (avec  $M^{2+} = Fe^{2+}, Mg^{2+}$ ).

En raison de la variabilité de composition des lépidolites, un certain nombre de travaux relatifs à leur stabilité et à l'étendue de leur solution solide ont été entrepris pour mieux comprendre leur structure, leur diversité, les conditions et les mécanismes qui contrôlent leur

enrichissement en éléments en traces: (Munoz, 1968, 1971) dans le système polyolithionite - muscovite - trilithionite, (Rieder, 1971) sur les solutions solides de lépidolites hydroxyfluorées dans la série polyolithionite - sidérophyllite  $K(Fe_2^{2+}Al)(Si_2Al_2)O_{10}(OH,F)_2$ , (Robert & Volfinger, 1979) sur les solutions solides purement trioctaédriques hydroxylées, appartenant aux joints phlogopite - trilithionite, phlogopite - taeniolite, phlogopite - polyolithionite, (Robert, 1981) sur les solutions solides partiellement dioctaédriques: joint taeniolite - mica tétrasilicique magnésien  $K(Mg_{2,5}\square_{0,5})Si_4O_{10}(OH)_2$ . Des travaux expérimentaux plus récents ont porté sur le rôle de Li et F dans la fermeture de la lacune de miscibilité entre solutions solides des biotites et solutions solides des muscovites (Monier, 1985 ; Monier & Robert, 1986). Ces travaux concernent essentiellement les systèmes caractérisés par un rapport  $^{[4]}(Si/Al) = 3$ : zinnwaldite - annite, zinnwaldite - phlogopite et le système pseudo-ternaire zinnwaldite - muscovite - trilithionite. Dans ces systèmes une solution solide continue triocta - dioctaédrique a été mise en évidence, pour des teneurs en lithium supérieures ou égales à 0,6 Li par unité formulaire, calculée sur la base de 11 oxygènes, et pour des rapports atomiques  $F/Li \geq 1$ .

## II - 6 - 1 - LE LITHIUM DANS LES MICAS

Dans les micas le lithium occupe toujours des sites hexacoordonnés. Cependant, sa présence en couche octaédrique, plus répandue dans les lépidolites, ne paraît pas la seule possibilité. En effet, les travaux expérimentaux menés par Robert & al. (1983), sur des réactions entre micas potassiques trioctaédriques et solutions hydrothermales de LiCl, ont montré que Li peut se fixer dans l'espace interfoliaire, à la suite d'un échange ionique  $K^+ \Leftrightarrow Li^+$ . En position interfoliaire, Li occupe un site pseudo-octaédrique, formé par les bases de deux tétraèdres alumineux appartenant à deux feuillets consécutifs. Ceci implique que la fixation de Li, et par conséquent sa limite de solubilité, en position interfoliaire dans les micas trioctaédriques est fonction du nombre de sites favorables et donc de la teneur en aluminium tétracoordonné. Cette limite de solubilité de Li peut être calculée selon la relation suivante:

$$Li/(Li + K)_{\max} = 2 \text{ }^{[4]}(Al / (Al + Si))^2 \quad (\text{Robert \& al., 1983})$$

Dans le cas des lépidolites alumineuses, comme la zinnwaldite et la trilithionite, le lithium est susceptible d'être dans les deux types de sites, les sites interfoliaires et ceux de la couche octaédrique. Cette double fixation a été mise en évidence aussi dans la muscovite où le lithium est à la fois dans l'espace interfoliaire et dans la couche octaédrique, en site M(1) (Volfinger & Robert, 1980). Par sa fixation dans la couche octaédrique, le lithium provoque la disparition du caractère dioctaédrique du mica.

Dans d'autres phyllosilicates, comme la montmorillonite, partiellement dioctaédrique, un traitement thermique modéré peut provoquer la migration du lithium depuis l'espace interfoliaire jusqu'aux sites octaédriques vacants. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Hoffman-Klemen (1950). Dans ce cas aussi la fixation du lithium dans la couche octaédrique entraîne la disparition progressive du caractère dioctaédrique.

## II - 6 - 2 - CONSEQUENCE DE LA POSITION DU LITHIUM EN SITE OCTAEDRIQUE

➔ Le premier effet de la fixation du lithium dans les sites octaédriques, des micas dioctaédriques, est la disparition progressive du caractère dioctaédrique (Calvet & Prost, 1971; Monier & Robert, 1986b) et la création d'un environnement trioctaédrique autour du groupement hydroxyle. De plus elle entraîne une compensation du déficit de charge autour du groupement hydroxyle qui se redresse par rapport au plan de clivage (001). Des valeurs angulaires intermédiaires entre les valeurs extrêmes des micas trioctaédriques (exemple: biotite  $\approx 90^\circ$ ) et les micas dioctaédriques (exemple: muscovite  $\approx 20^\circ$ ), sont connues dans les lépidolites:  $40^\circ$  à  $75^\circ$  (Giese, 1984).

➔ le deuxième effet est la fermeture progressive de la lacune de miscibilité entre solutions solides des muscovites et solutions solides des biotites pour des teneurs élevées en lithium (Monier & Robert, 1986 c). Ces auteurs ont montré que cette fermeture est totale, aussi bien dans le système ferreux que magnésien, à  $600^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2\text{kbar}$ , pour des concentrations en lithium à partir de 0,6 Li par unité formulaire calculée sur la base de 11 oxygènes. Au-delà de cette teneur, les compositions des micas évoluent vers des compositions lépidolitiques de plus en plus riches en lithium, jusqu'au pôle polyolithionite, en passant par des compositions de type zinnwaldite et trilithionite.

## II - 6 - 3 - LE FLUOR DANS LES MICAS

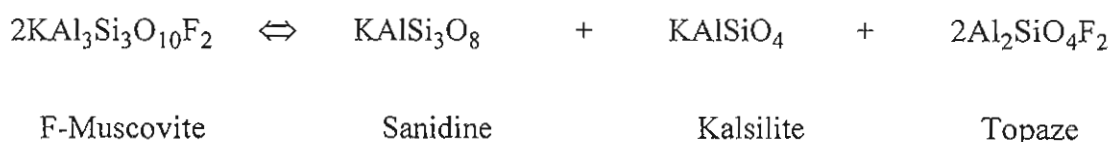
Le fluor dans les micas, comme dans tous les minéraux hydroxylés, est réputé comme étant un élément stabilisateur. Il assure le même rôle que les groupements hydroxyles, mais à cause de l'absence de moment dipolaire, localement, ce rôle n'est pas vraiment identique à celui du groupement OH.

Le remplacement de  $\text{OH}^-$  par  $\text{F}^-$  ne peut être assimilé à une simple substitution d'un ion monovalent par un autre, de taille très semblable, car des effets structuraux majeurs sont



observés. En effet cette substitution  $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$  entraîne, d'une part, la disparition des interactions répulsives entre le proton  $\text{H}^+$  de l'hydroxyle et le cation compensateur de l'espace interfoliaire, et d'autre part, elle provoque, dans les micas trioctaédriques, une compaction de cet espace et par conséquent de la structure, comme par exemple dans la phlogopite (Noda & Roy, 1956). La conséquence de ce tassement est la modification des caractères physiques du mica, qui devient cassant.

L'étendue de ce remplacement ( $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ ) est très inégal selon que le mica est trioctaédrique ou dioctaédrique. En effet, on sait que la substitution de  $\text{OH}^-$  par  $\text{F}^-$  peut être totale dans les micas de type phlogopite puisque des compositions très proches du pôle phlogopite fluorée peuvent être obtenues en conditions hydrothermales (Yoder & Eugster, 1954; Munoz & Ludington, 1974; Robert, 1981; Munoz, 1984; Monier, 1985). En revanche, dans les micas de type muscovite, cette substitution n'est que partielle. Le pôle muscovite fluorée  $\text{K}(\text{Al}_2\Box)(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{F}_2$  n'a jamais pu être synthétisé en conditions hydrothermales (Munoz, 1984). Une telle composition mise en synthèse donne invariablement un assemblage polyphasé, selon l'équation:



L'étude, à  $\text{PH}_2\text{O} = 2$  kbar, de l'équilibre entre une muscovite de synthèse et un fluide hydrothermal où le rapport  $f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}}$  est contrôlé par le tampon AFSQ (anorthite - fluorine - sillimanite - quartz) a montré que la valeur la plus élevée de  $X_{\text{F}}$  ( $X_{\text{F}} = \text{F}/\text{F} + \text{OH}$ ) est proche de 0,26 à 700°C et diminue à plus basse température pour atteindre une valeur de 0,18 à 600°C (Munoz & Ludington, 1977 ; Monier, 1985). Toutefois, cette teneur en fluor, même faible, est suffisante pour stabiliser la muscovite à une température de 40°C (minimum) supérieure à la limite de stabilité thermique de la muscovite en milieu purement hydroxylé (Chatterjee & Johannes, 1974 ; Monier 1985).

Dans le milieu naturel, la distribution du fluor entre micas coexistants n'est pas aléatoire et se fait toujours, comme pour le lithium, en faveur des micas trioctaédriques. Cette préférence pour les micas trioctaédriques a été confirmée expérimentalement lors de l'étude de la solubilité du fluor entre micas coexistants, dans des systèmes modèles (Munoz, 1984 ; Monier, 1985). L'écart le plus important enregistré entre deux micas, concerne la phlogopite et la muscovite, avec un coefficient de partage voisin de 5, en faveur du pôle trioctaédrique (Munoz & Ludington, 1977).

Les études relatives aux distributions intersites de OH<sup>-</sup> et F<sup>-</sup> réalisées sur le mica tétrasilicique magnésien  $K(Mg_{2,5}\square_{0,5})Si_4O_{10}(OH,F)_2$ , qui présente un caractère diocta-trioctaédrique, ont montré que l'orientation du groupement hydroxyle dans la structure et son interaction avec les oxygènes voisins contrôlent ces échanges (Robert & al., 1993). Dans ce cas aussi, le fluor privilégie encore, à l'intérieur-même de la couche octaédrique, les environnements trioctaédriques (Mg<sub>3</sub>).

#### II - 6 - 4 - CORRELATION Li - F

La corrélation Li - F dans les micas des granites crustaux a été invoquée dans plusieurs travaux (Foster, 1960 ; Reider, 1970 ; Monier & Robert, 1986 c ; Charoy & al., 1995). Elle est si nette qu'une simple analyse du fluor dans ces micas, par microsonde électronique, permet une bonne estimation de leur teneur en lithium. Cette corrélation est le résultat de la superposition des paramètres, d'une part géochimiques, puisque ces deux éléments suivent le même processus d'enrichissement au cours et à la fin des stades de l'évolution granitique, et d'autre part cristallographique puisque Li et F se fixent préférentiellement dans les environnements trioctaédriques. C'est donc, une nouvelle fois, la disparition du caractère dioctaédrique du mica qui contrôle cette corrélation à l'échelle du site cristallin. Toutefois, il faut préciser que l'acquisition du caractère trioctaédrique est un facteur nécessaire mais pas suffisant à la concentration simultanée de Li et F dans les micas. En effet, dans les micas trioctaédriques à basse charge tétraédrique, typiquement les micas à forte teneur en aluminium tétracoordonné, comme les micas disiliciques, le fluor ne peut pas être incorporé à la structure malgré la présence du lithium en site octaédrique. Dans ce cas, et malgré le caractère trioctaédrique, le proton H<sup>+</sup> du groupement OH est impliqué dans une interaction compensatrice forte avec les oxygènes des tétraèdres alumineux et il ne peut pas être substitué par le fluor. C'est le cas de l'éphésite, mica trioctaédrique lithique sans fluor,  $Na(Al_2Li)(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_2$  aussi bien dans le milieu naturel (Schaller & al., 1967) que dans les systèmes expérimentaux (Robert & al., 1993). Pour les mêmes raisons, cette situation se rencontre aussi dans la bityite naturelle qui est un mica trioctaédrique lithique à béryllium mais sans fluor  $Ca(Al_2Li)(Si_2AlBe)O_{10}(OH)_2$  (Lacroix, 1908) et dans son équivalent synthétique qui n'existe que sous la forme hydroxylée (Robert & al., 1993). En revanche, tous les pôles lépidolitiques trisiliciques (comme la zinnwaldite et la trilithionite) et tétrasiliciques (comme la taeniolite et la polyolithionite), ne sont stables que sous la forme partiellement ou totalement fluorée.

## II - 6 - 5 - LE BERYLLIUM DANS LES MICAS

Le premier mica béryllifère décrit dans le milieu naturel est la bityite,  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Li})(\text{Si}_2\text{AlBe})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , décrite par Lacroix (1908) dans une pegmatite de Madagascar. Le béryllium y est un élément majeur. Depuis ce travail, le béryllium n'a pas systématiquement été considéré dans les analyses de micas, et il est probable que bien des micas naturels de milieux granitiques ou métamorphiques puissent contenir du béryllium, sans que celui-ci ait été recherché.

Il semble que les micas de type margarite,  $\text{Ca}(\text{Al}_2\Box)(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  soient favorables au piégeage du béryllium, en raison de l'existence d'une solution solide continue entre la bityite et la margarite (Velde & Farmer, 1973). L'étude de la coupole leucogranitique à topaze-lépidolite d'Echassières a montré l'existence d'une forte anomalie en béryllium (jusqu'à 60 ppm à la base du sondage), au moins partiellement dûe aux micas (Wang, 1988).

Des études préliminaires, sur la solubilité du béryllium dans des micas de synthèse ont mis en évidence deux pôles de composition: la bityite et un pôle magnésien  $\text{KMg}_3(\text{Si}_{3,5}\text{Be}_{0,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (Depussay, 1990). Ces études ont montré que les micas trioctaédriques étaient plus favorables que les micas dioctaédriques au piégeage du béryllium. La solubilité du béryllium, à 500°C, 1 kbar  $\text{PH}_2\text{O}$ , pouvant atteindre 4400 ppm dans les micas trisiliciques et 10000 ppm dans les micas de type tétrasilicique:  $\text{KMg}_3(\text{Si}_{3,5}\text{Be}_{0,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Toutes les considérations cristallographiques citées précédemment à propos du lithium et du fluor, s'appliquent au cas du béryllium.

## **CHAPITRE III**

**ETUDE EXPERIMENTALE DU PARTAGE DES ELEMENTS  
LEGERS (Li, Be et F) ENTRE MICA ET LIQUIDE  
SILICATE DANS LES SYSTEMES GRANITQUES  
PERALUMINEUX**

**METHODOLOGIE EXPERIMENTALE**

**TECHNIQUES D'IDENTIFICATION ET D'ANALYSE**



### III. 1 - OBJECTIF

L'objectif de cette étude est d'obtenir des assemblages à mica (s) + liquide dans des conditions de pression, température et fugacité d'oxygène bien définies. Ces phases micacées et le liquide seront ensuite analysés pour connaître leur composition en éléments majeurs ainsi que leurs teneurs en éléments légers (Li, Be et F), afin de déterminer les coefficients de partage de ces trois éléments.

Nos expériences ont été conduites à la lumière des résultats acquis dans le cadre des travaux réalisés par Pichavant & al. (1987) pour les échantillons de Beauvoir (faciès B1 et B2), Scaillet (1990) et Scaillet & al. (1992, 1995) pour l'échantillon de Manaslu (DK89). Leurs diagrammes de phases établis expérimentalement nous ont permis d'effectuer des expériences de **crystallisation** dans des conditions (T et P) très précises et d'obtenir des assemblages à mica (s) + liquide en équilibre.

### III. 2 - METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

#### III - 2 - 1 - TYPE D'EXPERIENCE

Ce type de travail peut être réalisé selon deux méthodes: par des expériences de cristallisation ou par des expériences de fusion. La première méthode consiste à faire cristalliser les phases micacées à partir d'un verre préalablement préparé par fusion de l'échantillon naturel. La deuxième méthode consiste à faire fondre un produit déjà cristallisé et à rééquilibrer le liquide et les minéraux dans les conditions expérimentales. L'une comme l'autre présentent des avantages et des inconvénients et ne donnent pas forcément les mêmes résultats (Pichavant & al., 1987, Scaillet & al., 1995).

Bien que les expériences de fusion soient indispensables pour la détermination des températures solidus, le handicap majeur auquel elles se trouvent souvent confrontées concerne l'atteinte de l'équilibre du système. En effet, dans presque tous les cas, l'équilibre du système n'est pas global mais uniquement local, se limitant à des zones restreintes autour des minéraux. Dans la plupart des cas, à cause de problèmes cinétiques, ces zones rééquilibrées sont minces et leur analyse est souvent rendue difficile. De plus, les zonages chimiques initiaux des minéraux sont toujours préservés (cas des plagioclases par exemple).

Quant aux expériences de cristallisation, les problèmes cinétiques (comme la surfusion et les retards à la nucléation) doivent également être considérés. Néanmoins les problèmes d'équilibre entre les minéraux et le liquide semblent être largement résolus si l'on travaille à partir des verres de départ secs comme cela a été démontré dans les travaux de Pichavant & al., (1987), Holtz & al., (1992) et Scaillet & al., (1995) sur les systèmes haplogranitiques. L'utilisation de verres de départ secs facilite la nucléation et la croissance des phases comme les tectosilicates (Fenn, 1977).

Comme indiqué ci-dessus, notre objectif est de déterminer les compositions des phases (micas et liquide) à l'équilibre et la distributions des éléments (Li, Be et F). Les expériences de cristallisation étant celles le moins susceptibles de poser des problèmes d'ordre cinétique, ce sont celles qui ont été menées dans cette partie du travail.

### **III - 2 - 2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES**

#### **III - 2 - 2 - 1 - GRANITE DE BEAUVOIR**

Les expériences ont été conduites à 620, 700 et 750°C en conditions oxydantes ( $fO_2 = NNO+1,2$ ) et également à 620 et 700°C en conditions réductrices ( $fO_2 = NNO-1,5$ ). Toutes ces expériences ont été réalisées en conditions de saturation en eau ( $X_{H_2O} = 1$ ) pour une pression totale de 3000 bars. Les durées expérimentales ont varié d'une semaine à 6 mois compte-tenu de la lenteur des processus de cristallisation et de croissance des phases à ces températures. En effet, la taille des phases cristallines, surtout des micas, obtenues lors des expériences de courte durée dépasse rarement 15  $\mu m$ .

En plus des variations des durées expérimentales, nous avons réalisé des expériences en utilisant la technique dite de "undercooling" afin d'obtenir des cristaux de micas de grande taille.

#### **III - 2 - 2 - 2 - GRANITE DU MANASLU**

Toutes les expériences ont été réalisées en utilisant la technique de "undercooling " à 3600 bars. En conditions oxydantes, nous avons travaillé à 700 et 720°C pour des  $fO_2$  équivalentes à celles imposées par le tampon solide NNO+1,8 et NNO+2,8 respectivement. En conditions réductrices la température expérimentale était de 720°C pour une  $fO_2 = NNO-1,5$ . Les durées

expérimentales ont été fixées à deux semaines. On doit signaler aussi que toutes les expériences ont été conduites en conditions de saturation en eau ( $X_{H_2O} = 1$ ), à l'exception des expériences réalisées à 700°C pour lesquels nous avons fait varier les teneurs en eau initiale ( $X_{H_2O} = 1$  à 0,7) afin d'obtenir des assemblages à biotite + muscovite.

Le tableau ci-dessous résume les conditions expérimentales utilisées pour les trois échantillons.

Echantillon		P (bars)	T (°C)	logfO <sub>2</sub> (bars)	ΔNNO (bars)	XH <sub>2</sub> O pds%	Durée (semaines)
B1	O x y d a n t	3000	620	-17,35	+1,2	1	6
B2		3000	620	-17,35	+1,2	1	6 à 24
		3000	700			1	1
		3000	750			1	1
DK89		3600	720	-14,00	+1,8	1	2
		3600	700	-13,5	+2,8	1 à 0,7	2
B2	R é d u c t e u r	3000	620	-19,75	-1,5	1	1 à 2
		3000	700			1	1
DK89		3600	720	-17,20	-1,5	1	2

Tableau III - 1 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales

### III - 2 - 2 - 3 - PRINCIPE DE LA TECHNIQUE DITE DE "UNDERCOOLING"

La technique dite de "undercooling" consiste à se placer au-dessus de la température liquidus du minéral que l'on veut cristalliser, pendant un certain temps, puis de baisser ensuite la température à la température expérimentale qui se trouve bien en dessous de la température d'apparition de la phase considérée (Fig. III - 1 a).

Le but de l'utilisation de cette technique est de diminuer le nombre des nucléus afin d'obtenir des cristaux de grande taille. Pour une meilleur compréhension, nous avons représenté de façon schématique les différentes étapes d'une expérience réalisée selon cette technique (Fig. III - 1 a).



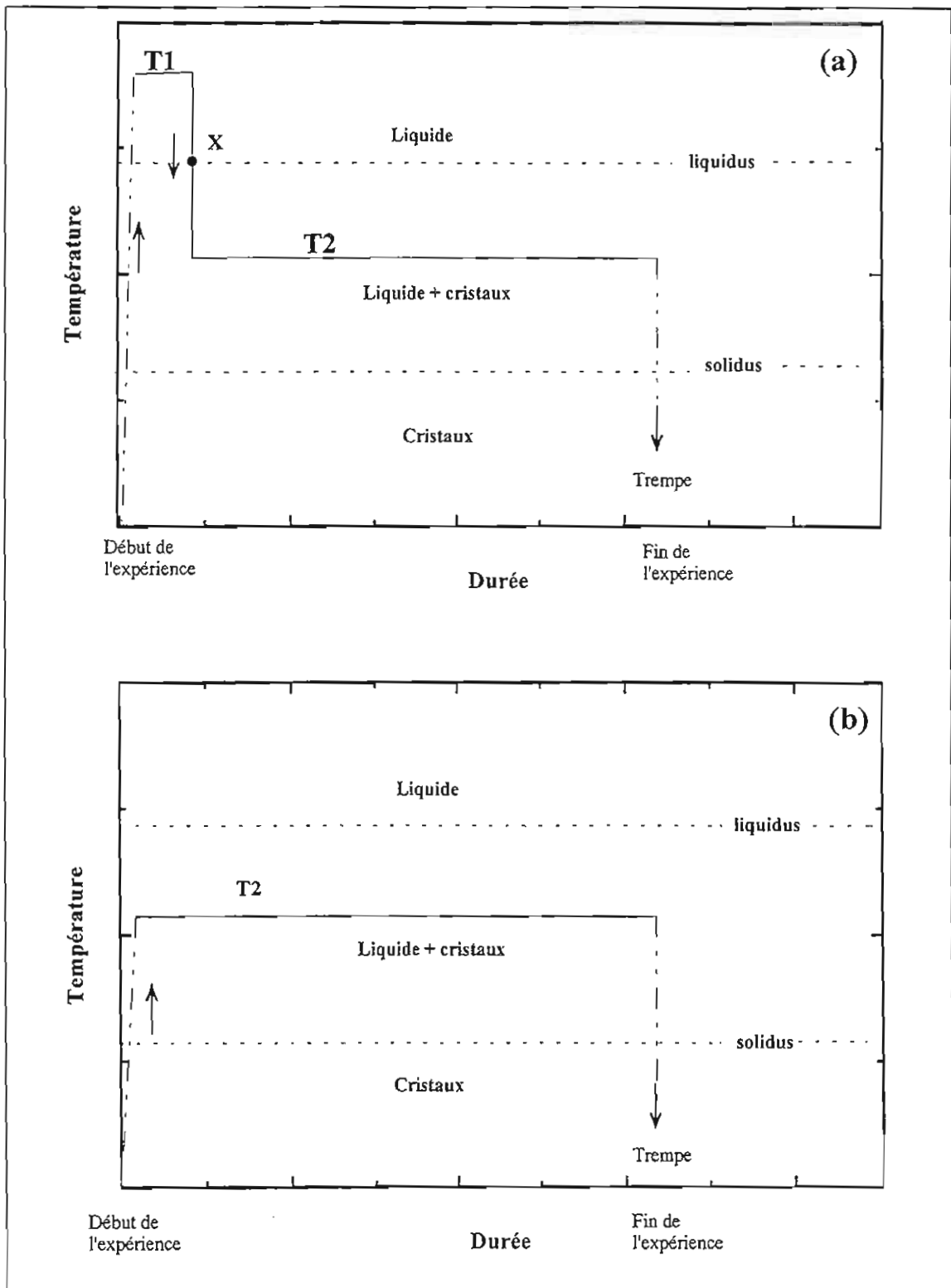


Figure III - 1: Représentation schématique d'une expérience de cristallisation (a) avec la technique dite de "undercooling", (b) normale

Au début de l'expérience, la température (et la pression) augmentent de façon continue. La formation des nucléus peut commencer dès que cette température franchit celle du solidus. Les nucléus éventuellement formés disparaissent lorsque la température expérimentale dépasse celle du liquidus. A la température T1, maintenue constante pendant un certain temps, tout le système est liquide. Lorsqu'on fait chuter brutalement la température de T1 à T2 (température expérimentale), les nucléus peuvent commencer à se former à partir du point X. Toutefois, leur formation sera inhibée à cause de la chute brutale de température entre T1 et T2 ( $T_{liq} - T2 = \Delta T/\Delta t$  élevé). On sait en effet que la cristallisation des silicates demande une certaine durée d'incubation, qui correspond au temps nécessaire pour l'organisation structurale du liquide et surtout la taille critique du germe. La nucléation et la croissance ne commenceront effectivement qu'après un certain temps passé à T2, correspondant à des valeurs de  $\Delta T$  relativement élevées. Dans ces conditions, la densité de nucléation est inférieure à celle au voisinage du liquidus ( $\Delta T$  petit). Le résultat est un petit nombre de cristaux qui peuvent croître de façon importante.

Grâce à l'utilisation de cette technique, nous avons pu obtenir des phases de tailles suffisamment grandes, permettant des analyses par les techniques ponctuelles dans de bonnes conditions. Ainsi, les micas cristallisés à partir du faciès B2 (Beauvoir) et de l'échantillon DK89 (Manaslu) peuvent atteindre des tailles maximales de 120 et 60  $\mu m$  respectivement. Les conditions de température des expériences réalisées avec cette technique sont présentées dans le tableau ci-dessous:

Echantillon	T1 (°C)	Durée (jours)	T2 (°C)	Durée (jours)	Passage de T1 à T2
B2	700	2	620	10 à 90	12 minutes
DK89	800	2	720, 700	14	8 minutes

**Tableau III - 2:** Tableau récapitulatif des températures des expériences réalisées avec la technique dite de "undercooling".

### III - 2 - 3 - PRODUITS DE DEPART DES EXPERIENCES

Toutes les expériences ont été réalisées à partir de verres secs préparés par fusion des échantillons granitiques sélectionnés. En plus de ces verres (non dopés), nous avons réalisé certaines expériences avec des verres dopés en Li, Be et F (cas du faciès B2 et DK89) ou

seulement en Be (cas du faciès B1) et d'autres en rajoutant des germes de biotite et de muscovite naturelles dans les charges expérimentales.

### III - 2 - 3 - 1- PREPARATION DES VERRES

- On prélève 500 mg de poudre de l'échantillon broyé (granulométrie environ 200  $\mu\text{m}$ ), que l'on rebroie sous acétone jusqu'à une granulométrie de 20  $\mu\text{m}$ . Le broyage s'effectue à la main dans un mortier d'agate.

- Après évaporation de l'acétone, la poudre est placée dans un tube en platine de diamètre 5 mm, soudé à une extrémité.

- Pour les échantillons non dopés, ce tube rempli, mais non scellé, est placé ensuite dans une étuve à 120°C, afin d'éliminer l'eau adsorbée. Dans le cas des échantillons dopés par adjonction de nitrate de béryllium, le tube est placé pendant 24 heures dans un four à 300°C, afin de décomposer le nitrate en oxyde.

- L'autre extrémité du tube est ensuite partiellement soudée à l'arc. Cette soudure partielle du tube est destinée à permettre le départ d'éventuels composés volatils. Le tube est alors placé dans un four à moufle horizontal.

- Une première fusion est réalisée à une température de 1400°C, sous pression atmosphérique, pendant une durée de 3 heures.

- Le verre obtenu est broyé sous acétone jusqu'à une granulométrie d'environ 20  $\mu\text{m}$ .

- Une deuxième fusion est ensuite réalisée dans les mêmes conditions de pression et de température que la première, mais les deux extrémités du tube sont cette fois-ci totalement soudées après remplissage. Elle est destinée d'une part à éliminer les phases réfractaires résiduelles telles que le quartz à cause de sa faible vitesse de dissolution (Piwinski & Martin, 1970) et d'autre part à assurer une bonne homogénéité du verre, à l'échelle du micron.

- Le verre obtenu est broyé sous acétone jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ , il constitue le produit de départ de nos expériences.

### III - 2 - 3 - 2 - DOPAGE DES VERRES

#### a - DOPAGE CHIMIQUE

Afin de faciliter les analyses quantitatives des phases obtenues, par des méthodes analytiques ponctuelles, les échantillons naturels pauvres en éléments légers ont été dopés en Be, Li et F par adjonction de quantités connues de béryllium, de lithium et de fluor. Le dopage a été effectué après la première fusion ( $T = 1400^{\circ}\text{C}$ , pendant 3 heures).

- Le béryllium a été ajouté sous forme d'une solution de  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$  préparée par attaque d'une quantité calculée de  $\text{BeCO}_3$  par  $\text{HNO}_3$ .

- Le lithium et le fluor, ont été ajoutés sous forme de LiF en quantité déterminée par le calcul.

- Les verres additionnés de leur composés dopants ont été ensuite rebroyés sous acétone puis calcinés à  $300^{\circ}\text{C}$ .

- Une deuxième fusion a été réalisée dans les mêmes conditions que la première en vue d'une bonne homogénéisation aussi bien du verre que des éléments ajoutés (Li, Be et F).

Les verres dopés ainsi obtenus ont été ensuite broyés sous acétone puis séchés.

#### b - ADDITION DES GERMES DE BIOTITE ET DE MUSCOVITE

En plus du dopage chimique, on a utilisé dans *certaines* expériences des germes de biotite et muscovite naturelles provenant du massif de Manaslu. Ces germes ont été utilisés comme des "sondes expérimentales" dans le but de tester leur stabilité dans les conditions T, P et  $f\text{O}_2$  choisies et de voir s'il y a ou non réaction de ces phases au contact du liquide silicaté. Ces germes ont été soigneusement choisis, sous la loupe binoculaire, pour avoir la même taille ( $\approx 250 \mu\text{m}$ ). Leurs compositions sont données dans le tableau III - 3.

	Analyses des biotites de départ										Analyses des muscovites de départ									
	29	30	31	32	33	34	35	36	Moy/8	Ecr.Type	37	38	39	40	41	42	43	44	Moy/8	Ecr.Type
SiO2	34,48	35,18	35,04	33,77	34,47	34,64	34,21	34,55	0,42		45,36	46,52	46,39	46,14	45,73	46,48	46,52	46,72	46,23	0,43
Al2O3	18,75	19,12	18,88 <sup>1</sup>	18,32	18,72	18,45	18,56	18,89	18,71	0,24	33,83	34,04	34,26	33,81	34,42	33,88	34,12	34,74	34,14	0,30
TiO2	2,60	2,42	2,57	2,54	2,53	2,61	2,55	2,59	2,55	0,06	0,67	0,81	0,76	0,76	0,78	0,69	0,68	0,77	0,74	0,05
FeO	23,95	23,05	22,59	23,06	23,26	23,47	23,30	23,56	23,28	0,38	1,77	1,83	1,79	1,55	1,61	1,91	1,50	1,73	1,71	0,13
MnO	0,18	0,31	0,36	0,09	0,37	0,21	0,38	0,23	0,27	0,10	0,07	0,03	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03
MgO	4,57	4,69	4,61	4,80	4,57	4,78	4,78	4,64	4,68	0,09	0,71	0,78	0,63	0,72	0,67	0,70	0,66	0,66	0,69	0,04
K2O	9,56	9,21	9,20	9,15	9,11	9,14	9,02	9,19	9,15	0,15	10,52	10,64	10,04	10,58	10,20	10,40	10,71	10,46	10,44	0,21
Na2O	0,01	0,11	0,08	0,00	0,10	0,00	0,06	0,04	0,05	0,04	0,53	0,60	0,71	0,69	0,65	0,59	0,69	0,57	0,63	0,06
F	0,86	0,97	0,70	0,88	1,00	0,86	0,92	0,93	0,89	0,09	0,43	0,44	0,40	0,38	0,24	0,47	0,45	0,50	0,41	0,07
F=O	-0,36	-0,41	-0,29	-0,37	-0,42	-0,36	-0,39	-0,39	-0,37	0,04	-0,18	-0,19	-0,17	-0,16	-0,10	-0,20	-0,19	-0,21	-0,17	0,03
Total	94,60	94,65	93,74	92,24	93,71	93,74	93,94	93,72	93,79	0,69	93,71	95,50	94,86	94,47	94,20	94,92	95,14	95,94	94,84	0,67
Si	5,40	5,46	5,49	5,40	5,42	5,44	5,44	5,38	5,43	0,03	6,16	6,19	6,20	6,20	6,16	6,22	6,21	6,17	6,19	0,02
[4]Al	2,60	2,54	2,51	2,60	2,58	2,56	2,56	2,62	2,57	0,03	1,84	1,81	1,80	1,80	1,84	1,78	1,79	1,83	1,81	0,02
[6]Al	0,86	0,95	0,97	0,86	0,89	0,86	0,87	0,89	0,89	0,04	3,57	3,54	3,59	3,56	3,62	3,56	3,58	3,59	3,58	0,02
Ti	0,31	0,28	0,30	0,31	0,30	0,31	0,30	0,31	0,30	0,01	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,08	0,07	0,00
Fe	3,14	2,99	2,96	3,09	3,06	3,06	3,06	3,10	3,06	0,05	0,20	0,20	0,20	0,17	0,18	0,21	0,17	0,19	0,19	0,01
Mn	0,02	0,04	0,05	0,01	0,05	0,03	0,05	0,03	0,04	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	1,07	1,08	1,08	1,14	1,07	1,12	1,12	1,09	1,10	0,03	0,14	0,15	0,13	0,14	0,13	0,14	0,13	0,13	0,14	0,01
K	1,91	1,82	1,84	1,87	1,83	1,83	1,83	1,81	1,84	0,03	1,82	1,81	1,71	1,82	1,75	1,77	1,82	1,76	1,78	0,04
Na	0,00	0,03	0,02	0,00	0,03	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01	0,14	0,15	0,18	0,18	0,17	0,15	0,18	0,15	0,16	0,02
Total	15,31	15,20	15,22	15,27	15,23	15,24	15,24	15,24	15,24	0,03	13,95	13,94	13,89	13,96	13,94	13,91	13,95	13,89	13,93	0,02
F	0,43	0,48	0,35	0,45	0,50	0,43	0,46	0,46	0,44	0,04	0,18	0,19	0,17	0,16	0,10	0,20	0,19	0,21	0,18	0,03
XFe	0,70	0,69	0,69	0,68	0,70	0,69	0,69	0,70	0,69	0,01	0,53	0,51	0,56	0,49	0,52	0,55	0,51	0,54	0,53	0,02

**Tableau III - 3:** Analyses à la microsonde électronique des germes de biotite et de muscovite utilisés dans les expériences.

### III - 2 - 4 - PREPARATION DES CAPSULES

Toutes les expériences ont été réalisées dans des tubes en Au (diamètre 2,5 mm, longueur 20 mm). Pour chaque échantillon (B1, B2 ou DK89), nous avons réalisé des expériences en parallèle groupées en plusieurs séries. Chaque série comprenait 4 expériences:

- 1 - échantillon non dopé,
- 2 - échantillon dopé en Li, Be et F,
- 3 - échantillon non dopé + germes de biotite et de muscovite,
- 4 - échantillon dopé + germes de biotite et de muscovite.

Pour les expériences sans germes, les charges expérimentales sont constituées de 90% de verre (50 mg) (verre non dopé ou dopé en Li, Be et F) auxquels ont été rajoutés 10% d'eau déminéralisée (pour les expériences réalisées en conditions de saturation en H<sub>2</sub>O).

Pour les expériences avec germes, ces derniers ont été mélangés avec la poudre de départ (50 mg) dans un mortier en agate (sans broyer) à l'aide d'une spatule avant d'introduire le tout dans les tubes. Comme pour les expériences sans germes, 10% d'eau déminéralisée ont été rajoutés au poids total de la charge (50 mg de verre + germes).

Une fois remplis, les tubes ont été soudés à l'arc. Un test d'étanchéité a été réalisé une première fois par immersion des capsules scellées dans un bain d'huile siliconée porté à 120°C et une deuxième fois par passage à l'étuve pendant 24 heures pour détecter d'éventuelles micro fuites. A la fin des expériences, les tubes ont subi une fois encore un test d'étanchéité en comparant leur poids avant et après expérience.

### III - 2 - 5 - AUTOCLAVES UTILISES

Le type d'autoclave utilisé dépend des conditions de pression et de température dans lesquelles on veut réaliser les expériences. Ainsi on a utilisé des autoclaves à chauffage externe et à trempe rapide pour les échantillons de Beauvoir et un autoclave à chauffage interne pour l'échantillon du Manaslu.

### III - 2 - 5 - 1- AUTOCLAVE A TREMPE RAPIDE

Il s'agit des autoclaves à joint froid en alliage René 41, de type Tuttle, fonctionnant horizontalement sous pression d'argon. Ces autoclaves comprennent deux parties principales reliées par un manchon (Fig. III - 2 a): un corps chaud, où se trouve la chambre de réaction dans laquelle on place les capsules et un corps froid qui assure la connexion avec l'arrivée de l'argon (vecteur de pression) et qui permet une trempe rapide. La connexion entre ces deux corps se fait par l'intermédiaire d'un connecteur à double cones (l'olive). Ces autoclaves et leurs fours associés ont été calibrés sous une pression de 3 kbar (pression expérimentale) et à plusieurs températures (600°C, 650°C, 700°C et 750°C), à l'aide d'un thermocouple à deux points de lecture. Le but étant de localiser la zone de gradient thermique minimum pour chaque four et de déterminer la correction à appliquer à la valeur lue par le thermocouple externe.

Au cours de l'expérience, l'autoclave est introduit partiellement dans le four de manière à placer la chambre de réaction dans la zone de gradient minimum du four. Le corps froid est maintenu à l'air libre. Son refroidissement est assuré par un boîtier dans lequel de l'eau circule en permanence durant l'expérience. Au terme de celle-ci, on retire l'autoclave du four et on le redresse verticalement pour assurer la trempe. Par cette opération, les capsules passent ainsi instantanément de la zone chaude (température expérimentale) vers la partie froide (20°C).

Les températures sont mesurées en continu à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel externe placé dans une cavité aménagée dans la paroi de l'autoclave, au même niveau que la chambre de réaction (Fig. III - 2 a). Ces thermocouples ont été calibrés, à 1 atm, par rapport au point de fusion de CsCl ( $T_f = 646^\circ\text{C}$ ) et de NaCl ( $T_f = 800,5^\circ\text{C}$ ). Ainsi, la mesure des températures a été faite avec une précision de  $\pm 5^\circ\text{C}$ , pour une sensibilité de  $3^\circ\text{C}$ .

Le vecteur de pression est l'argon ou l'argon + l'hydrogène (en fonction des conditions rédox dans lesquelles on veut travailler). L'argon est introduit par l'intermédiaire d'un capillaire qui assure la liaison avec la pompe elle-même reliée au réservoir d'argon. L'hydrogène est amené par l'intermédiaire d'un capillaire dans la membrane. Sa mise en pression est assurée par un détendeur qui se trouve au niveau du réservoir. Pour des raisons de sécurité un petit réservoir d'hydrogène a été installé de façon à séparer le réservoir principal de la membrane. La lecture de la pression d'argon se fait sur un manomètre Heise avec une précision de  $\pm 20$  bars et celle de l'hydrogène sur une jauge électronique.

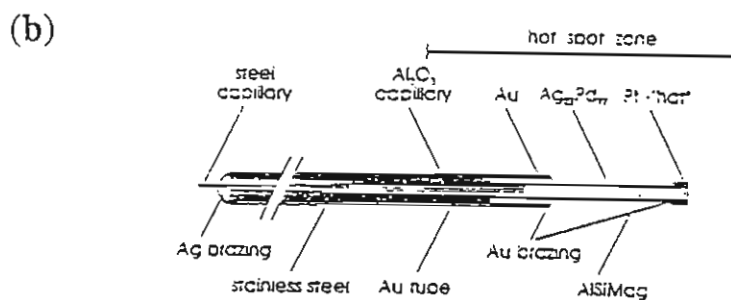
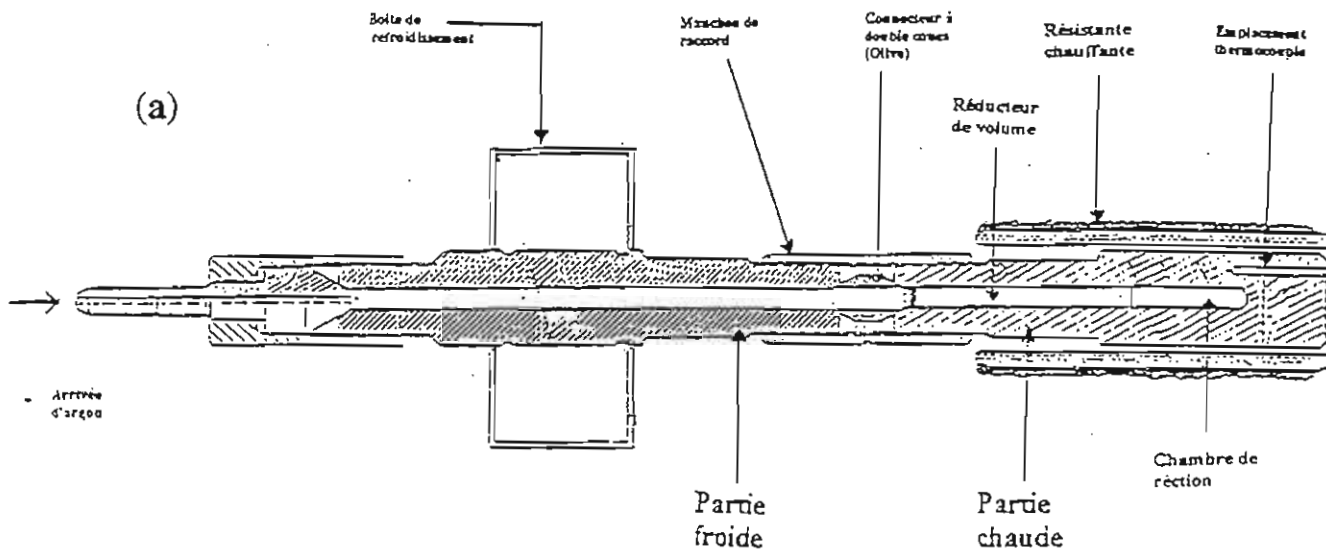


Figure III - 2: a: Schéma d'un autoclave à trempe rapide, (dessin réalisé par C. Constant, CRSCM).

b: Schéma de détail de la membrane à hydrogène, (d'après Schmidt & al, 1994).



### III - 2 - 5 - 2 - AUTOCLAVE A CHAUFFAGE INTERNE (ACI)

C'est un autoclave à large volume interne. A la différence des autoclaves décrits ci-dessus, le four se trouve à l'intérieur de l'autoclave (Fig. III - 3 a), d'où l'appellation de chauffage interne. Les détails techniques sur le fonctionnement de ce type d'autoclave et sur le type de fours utilisés sont donnés dans les travaux de Roux & Lefèvre, (1992); Roux & al., (1994); Scaillet & al., (1992).

L'autoclave utilisé est composé de deux enceintes cylindriques emboîtées, à l'interface desquelles, et tout le long de l'enceinte interne, existe un rainurage permettant le refroidissement, par circulation d'eau. Cette dernière enceinte est frettée dans le corps de l'enceinte extérieure.

La lecture de température se fait en continu par l'intermédiaire de trois thermocouples en chromel-alumel gainés. Leurs longueurs sont différentes de façon à encadrer avec précision le domaine où se trouvent les capsules. Ils ont été calibrés par rapport au point de fusion de NaCl ( $T_f = 800,5^\circ\text{C}$ ). La précision de lecture est de  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

Comme pour les autoclaves à joint froid, le vecteur de pression utilisé est l'argon ou un mélange argon + hydrogène. La lecture de pression se fait sur une jauge électronique calibrée par rapport à un manomètre de type Heise, avec une précision de  $\pm 20$  bars, incluant les fluctuations journalières dues aux variations de température de la pièce.

Le porte-échantillon, de forme cylindrique creuse, est fixé à l'extrémité du four. Son diamètre est suffisamment grand de manière à pouvoir contenir en même temps plusieurs capsules, la membrane et les extrémités des thermocouples. Ainsi au cours de l'expérience, les températures et la  $\text{PH}_2$  lues sont celles de l'endroit où se trouvent les capsules.

A la fin de l'expérience la trempe est réalisée par une simple coupure de courant. L'atteinte de la température de transition vitreuse se fait, dans cet autoclave, en 2 minutes environ.

### III - 2 - 6 - TECHNIQUES DE CONTROLE DE LA FUGACITE D'OXYGENE

Dans les systèmes expérimentaux à haute pression, le contrôle de  $f\text{H}_2$  et par conséquent de  $f\text{O}_2$ , sous conditions hydrothermales, peut être réalisé grâce à deux approches fondamentales. Il s'agit de la technique de la double capsule dont la mise au point revient à Eugster (Eugster 1957, 1959), et de la technique dite de la membrane de Shaw (Shaw, 1963, 1967). Il existe

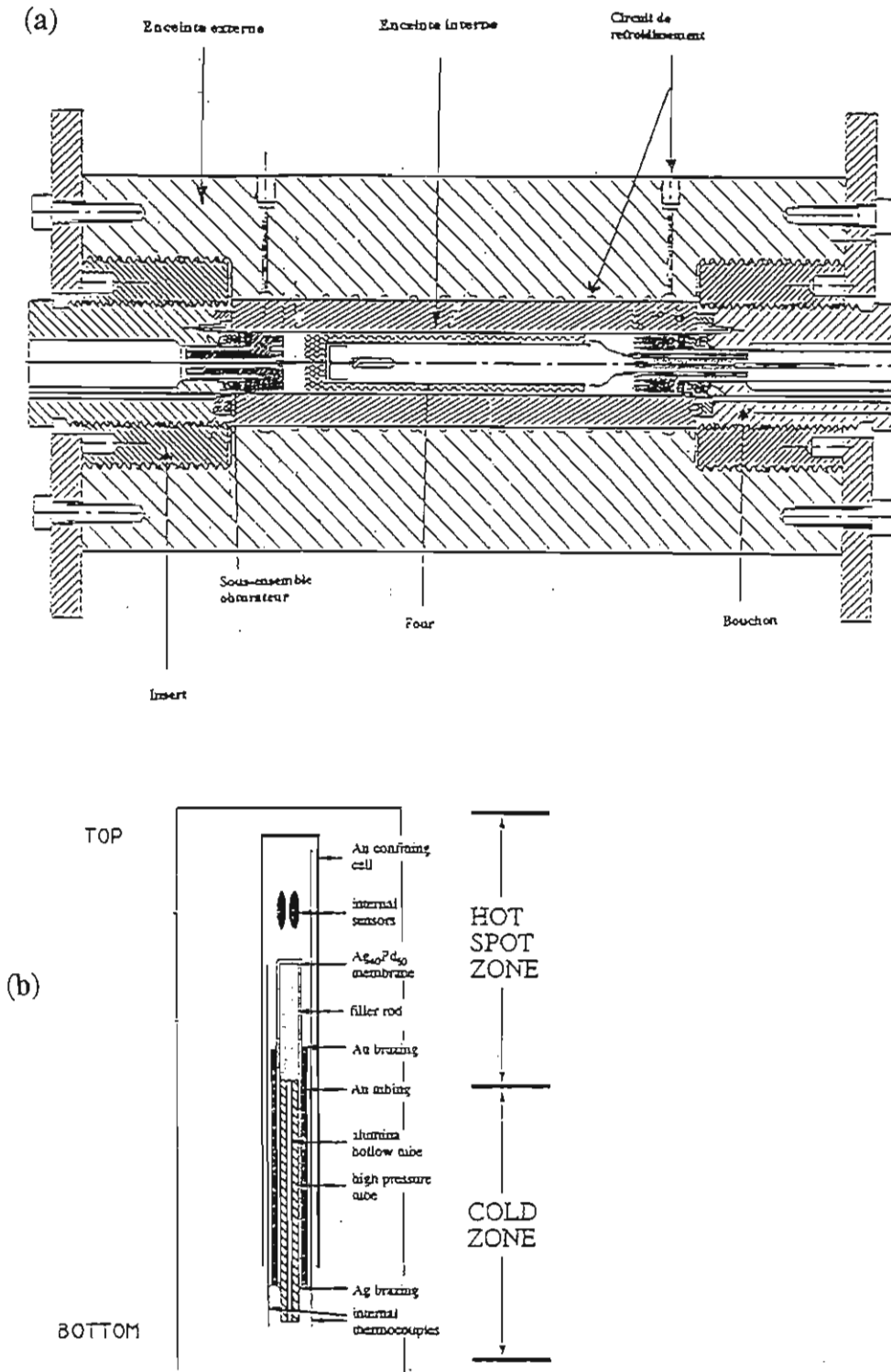


Figure III - 3: a: Coupe schématique d'un autoclave à chauffage interne (A C I). (dessin réalisé par C. Constant, CRSCM).  
 b: Schéma de la membrane de Shaw (1963), modifié par Scaillet & al., (1992).

une troisième approche qui consiste non à contrôler, mais seulement à mesurer l'état d'oxydation du système. C'est la technique des sensors solides développée à l'origine par Frantz & Eugster (1973) puis par Chou & Eugster (1976a) et Chou (1978).

Le principe de ces techniques est fondé sur la perméabilité à l'hydrogène des métaux précieux utilisés comme containers des charges expérimentales. En effet grâce à cette perméabilité ces métaux permettent l'équilibre de  $fH_2$  entre deux milieux en un temps relativement court par rapport à la durée expérimentale. La vitesse de diffusion de l'hydrogène à travers ces métaux dépend du type de métal, de la température et dans une moindre mesure du vecteur de pression utilisé (pression induite soit par l'eau soit par un gaz inerte comme l'argon). Parmi les métaux et alliages que l'on peut utiliser: Pt et AgPd ( $Ag_{20}Pd_{80}$  et  $Ag_{30}Pd_{70}$ ) qui présentent une perméabilité très importante, et Au qui est considéré, en revanche, comme très peu perméable à l'hydrogène (Chou, 1987; Gunter & al., 1987).

Au cours de nos expériences nous avons utilisé ces trois approches. La double capsule et la membrane nous ont permis de travailler dans les conditions réductrices voulues. Quant à la technique des sensors solides, elle nous a permis d'estimer les conditions de  $fO_2$  intrinsèques des autoclaves à trempe rapide. L'utilisation de la double capsule ou de la membrane dépend du type d'autoclave et surtout de la durée des expériences. La double capsule a été utilisée pour les conditions de courtes durées à cause de la durée de vie limitée des tampons solides. Nous allons donner maintenant un bref rappel sur le principe et l'utilisation de ces différentes techniques.

### III - 2 - 6 - 1 - TECHNIQUE DE LA DOUBLE CAPSULE

Comme indiqué ci dessus, cette technique est la première à avoir été utilisée dans le contrôle de  $fO_2$ . Elle a été mise au point et développée par Eugster en 1957 lors de l'étude de la détermination de la stabilité des biotites ferreuses (annite) dans l'espace P-T- $fO_2$  (Eugster, 1957; Eugster & Wones, 1962). Dès lors cette méthode a été étendue pour l'étude de la stabilité d'autres phases minérales comme les biotites (Wones, 1963; Wones & Eugster, 1965; Rutherford, 1969 et 1973; Partin, 1984), le grenat (Hsu, 1968), les carbonates (Huebner & Eugster, 1969; Chou & Williams, 1978, French, 1971), les pyroxènes (Linsdley & Munoz, 1969), etc...

Cette technique consiste à imposer au système que l'on veut étudier, une valeur de  $fH_2$  en utilisant un tampon solide. Sa configuration est simple. Il s'agit de deux capsules, de diamètres et d'épaisseurs différentes, emboîtées l'une dans l'autre (Fig. III - 4). La capsule interne peut

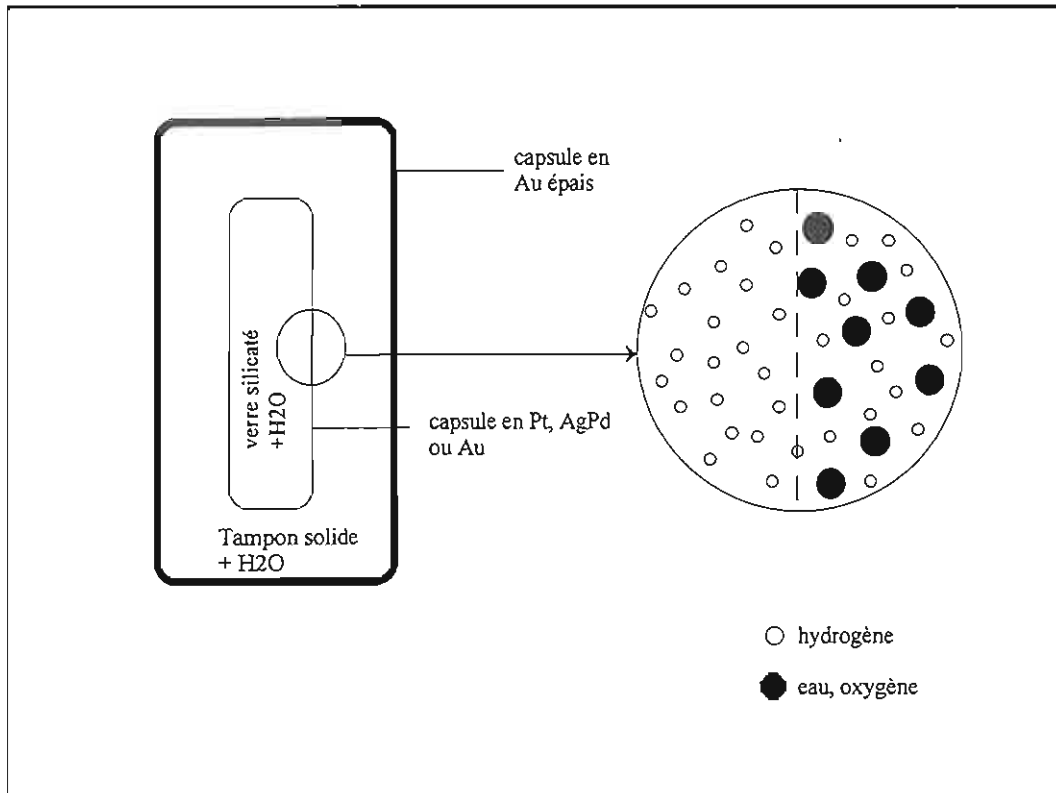
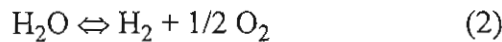
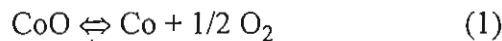


Figure III - 4: Schéma simplifié expliquant le principe de la double capsule.

être en Pt, en AgPd ou en Au. Elle contient la charge du système à étudier c'est-à-dire le solide (verre silicaté dans notre cas) et de l'eau déminéralisée. La capsule externe est souvent en Au épais, elle renferme la capsule interne, le tampon solide et une quantité calculée d'eau distillée qui permet de maintenir l'équilibre entre les constituants du tampon pendant la durée de l'expérience.

Dans notre cas les deux capsules utilisées sont en Au car d'une part, dans les conditions de températures utilisées la perméabilité de l'Au à l'hydrogène est suffisamment élevée et d'autre part, par rapport à AgPd et Pt, l'alliage de Fe avec Au est minimal dans des conditions de faible  $f_{O_2}$ .

La capsule interne a un diamètre de 2,5 mm et une épaisseur de 0,2 mm. La capsule externe est par contre plus épaisse (0,4 mm) avec un diamètre de 5 mm. Quant au tampon, on a utilisé le mélange Co-CoO avec les proportions respectives 75 % et 25 % et dont la durée de vie a été calculée en tenant compte des conditions expérimentales (Scaillet & al., 1992). L'équilibre entre les phases du tampon fait intervenir l'oxygène. Au cours des expériences, à T et P fixées, les deux réactions d'équilibre, qui se produisent, dans la capsule externe sont:



La réaction (1), réaction d'équilibre entre les constituants solides du tampon, fournit de l'oxygène. Son rôle se limite à fixer  $f_{O_2}$ . La réaction (2), réaction de dissociation de la molécule d'eau libère de l'hydrogène qui diffuse à travers la paroi de la capsule interne jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli entre les deux milieux (intérieur et extérieur de la capsule interne). Tout changement de  $f_{H_2}$  ou de  $f_{O_2}$ , par fuite ou par changement de l'activité de l'eau dans le système, est résorbé par la variation de la proportion des constituants solides du tampon. La fugacité d'oxygène reste, par conséquent, inchangée.

Les phases qui constituent le tampon sont en principe des phases pures. Les données thermodynamiques de base sont disponibles (compilation de Robie & al., 1979) et on peut, pour une pression donnée, établir l'équation reliant la température à la fugacité d'oxygène selon la relation:

$$\log f_{O_2} = -\Delta G/RT$$

A  $P > 1$  bar:

$$\log (f_{O_2})_{P,T} = A/T + B + C(P-1)/T$$

avec:

T, P: température en Kelvin et pression en bar,

A, B et C: sont des constantes,

Bien que cette technique ait l'avantage d'être facile à mettre en oeuvre, elle présente quelques inconvénients. En effet, lorsqu'on travaille à des conditions de T et P très élevées, la perméabilité à l'hydrogène des capsules en Au augmente (en pratique au-delà de 700°C). La conséquence directe est la perte d'une quantité d'hydrogène vers l'autoclave (si un gradient de H<sub>2</sub> existe). Cette quantité, pour un tampon donné, est fonction de la différence de volume capsule-autoclave, de la température et de l'état d'oxydation intrinsèque de la bombe. Scaillet & al. (1992) ont montré que, pour des températures supérieures à 600°C, il faut des quantités de tampon de l'ordre d'une centaine de milligrammes pour compenser uniquement la perte d'hydrogène à travers la capsule vers le corps de l'autoclave.

Un autre inconvénient est que cette technique ne permet pas de travailler de façon continue dans l'espace T - fO<sub>2</sub>. En effet, la gamme des réactions des tampons est réduite. En d'autres termes, pour T et P fixées on n'aura accès qu'à des valeurs fixées de fO<sub>2</sub> (Fig. III - 5)

Une autre limitation à l'utilisation de cette technique mérite d'être mentionnée, c'est la durée de vie du tampon. Celle-ci dépend principalement de la cinétique de réaction du tampon, de la température, de la nature des métaux ou des alliages utilisés pour la confection des capsules, de la fugacité d'oxygène intrinsèque de l'autoclave et du vecteur de pression utilisé. Pour cette raison, à la fin de chaque expérience, une vérification systématique du tampon par diffraction des rayons X a été réalisée, afin de s'assurer de la présence de toutes les phases solides constituant le tampon. De même, la persistance de la présence de l'eau dans le tampon a été méthodiquement vérifiée. Cette vérification est nécessaire, mais pas suffisante, dans certains cas, pour affirmer que la fugacité d'oxygène a bien été contrôlée par le tampon. Le problème peut provenir de la cinétique de l'atteinte de l'équilibre rédox. En effet, en fonction de la nature du tampon et selon que la réaction d'équilibre correspond à un transfert de masse et d'oxygène ou seulement d'oxygène, cette vitesse peut être faible (cas de QFM et MW) ou plus élevée (cas de Ni-NiO (NNO) et Co-CoO (CCO)) (Myers & Gunter, 1979). Dans cette optique, Chou & Gygan (1989, 1990) ont montré que la fugacité d'hydrogène à l'équilibre,

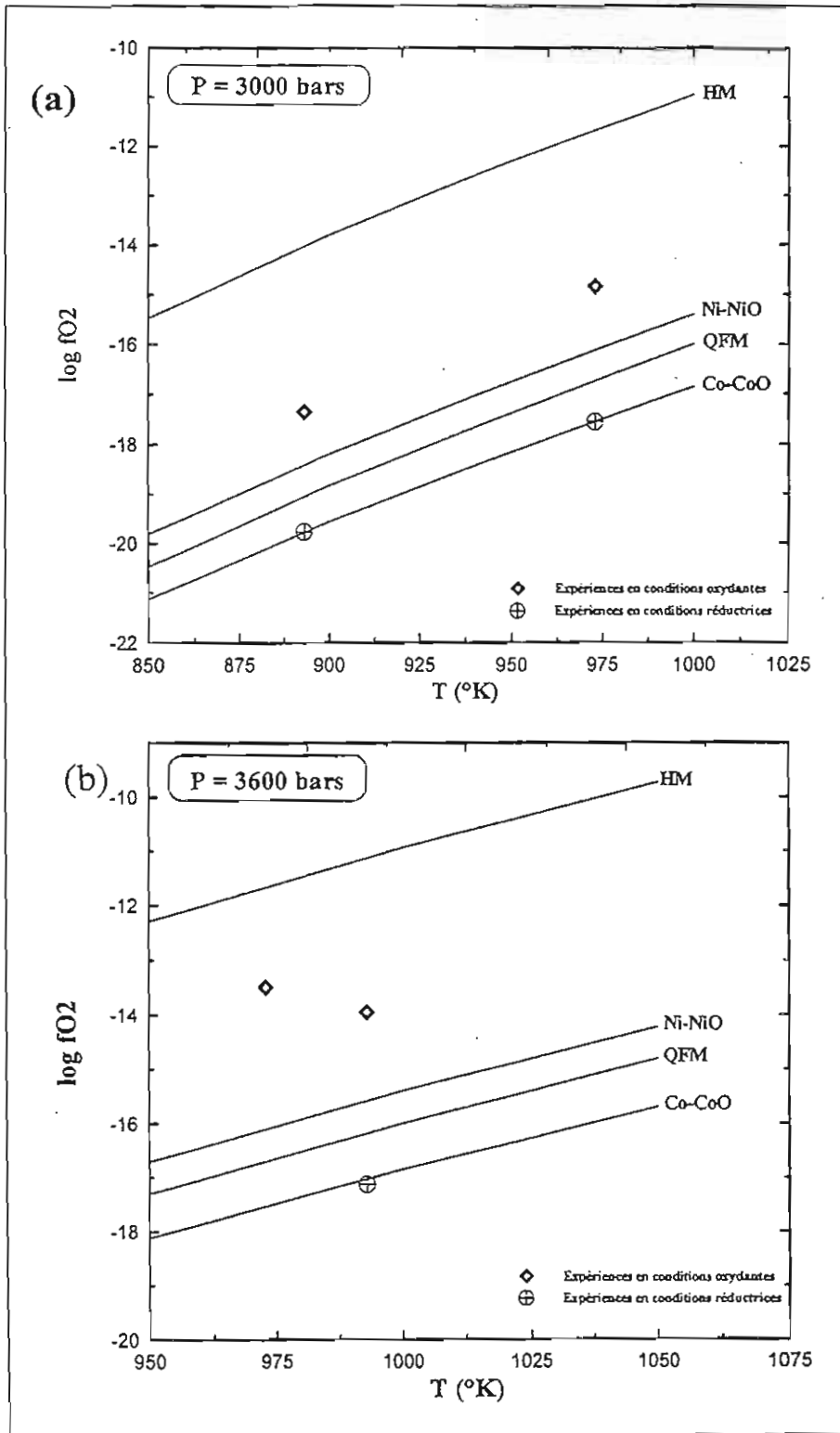


Figure III - 5: Représentation dans un espace T (K) - log fO<sub>2</sub> des conditions de fugacité d'oxygène des expériences réalisées à partir du granite de Beauvoir (a) et du granite de Manaslu (b). Les courbes tampons ont été calculées à 3000 bars pour le granite de Beauvoir et 3600 bars pour celui du Manaslu, en utilisant les données thermodynamiques de Robie & al., (1979). Les équilibres ont été tracés en utilisant les équations de Chou (1987).

pour certains tampons (QFM, MW) et sous certaines conditions, n'est pas atteinte à cause de la lenteur de la cinétique de réaction du tampon. Ainsi, dans le cas des tampons QFM et MW, la fugacité d'oxygène imposée peut être de trois fois inférieure ou supérieure à la valeur d'équilibre (Chou & Cygan, 1989).

### III - 2 - 6 - 2 - LA MEMBRANE DE SHAW

Par rapport à la double capsule, la membrane de Shaw (Shaw, 1963, 1967) présente des avantages considérables dans la mesure où elle permet de contrôler  $fH_2$  de façon continue ainsi que la possibilité de travailler dans des conditions très précises. Par ailleurs, grâce à cette technique, on peut intervenir à n'importe quel moment de l'expérience pour lire ou modifier (dans le cas d'autoclaves à faible volume), **librement**, les conditions rédox régnant dans l'autoclave à température et pression fixées (Schmidt & al., 1995).

Cependant, bien que cette technique présente de réels avantages, son utilisation en pétrologie expérimentale reste relativement peu courante en raison de la complexité de sa mise au point. Pour plus de détail sur le fonctionnement de la membrane, aussi bien dans les autoclaves à joint froid que ceux à chauffage interne, on renvoie le lecteur aux travaux de Hewitt (1977, 1978), Gunter et al., (1979, 1987), Frantz et al., (1977), Scaillet (1990), Scaillet et al., (1992) et Schmidt et al., (1995).

Les schémas détaillés des membranes utilisées sont représentés dans les figures III - 2 b et 3 b.

### III - 2 - 6 - 3 - SENSORS SOLIDES

Le principe d'utilisation des sensors est fondé sur le fait que leur composition dépend de  $fO_2$  et de  $fH_2$ . Grâce à cette technique, la  $fH_2$  intrinsèque des autoclaves à trempe rapide a été déterminée. Le sensor solide utilisé correspond à une solution solide binaire constitué d'un mélange nickel-palladium ( $Ni_xPd_{1-x}$ ) auquel a été rajouté du NiO (Taylor & al., 1992).

Les expériences de détermination de  $fH_2$  intrinsèque ont été conduites à 700 et 620°C sous une pression de 3 kbar (pression expérimentale). Pour chaque température deux compositions de départ ont été utilisées:  $Ni_{0,5}Pd_{0,5}$  et  $Ni_{0,15}Pd_{0,85}$ .



**PROCEDURE**

Deux capsules en Au (10 mm de long et 2,5 mm de diamètre) contenant chacune un sensor ( $\text{Ni}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$  et  $\text{Ni}_{0,15}\text{Pd}_{0,85}$ ) sont introduites dans une capsule en Pt (30 mm de long et 5 mm de diamètre). Dans les capsules en Au, soudées à une extrémité, les sensors ont été enrobés dans la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) de façon à éviter tout contact avec les parois de la capsule (Fig. III - 6). La capsule en Pt contient en plus des capsules en Au, une quantité calculée d'eau déminéralisée. A la fin de l'expérience, les sensors sont montés dans une pastille en résine puis analysés à la microsonde. Les résultats sont donnés dans le tableau 4 et la figure 7.

Au cours des expériences les équilibres qui s'établissent sont:



La réaction (1) libère de l' $\text{H}_2$  qui diffuse à travers les parois de la capsule en Pt jusqu'à ce l'équilibre entre la  $f\text{H}_2$  dans la bombe et celle dans la capsule soit atteint. Dans les capsules en Au, l'équilibre de la réaction (2) peut avoir deux sens en fonction de l'état d'oxydation de la bombe:

1 - si les conditions de  $f\text{H}_2$  de la bombe sont réductrices, l'équilibre va dans le sens de la dissociation de NiO en Ni (métal) +  $\text{O}_2$ .

2 - si en revanche, les conditions de  $f\text{H}_2$  de la bombe sont oxydantes, l'équilibre se déplace, dans ce cas, dans le sens de l'oxydation du Ni (métal) par l'oxygène libéré par la réaction (1).

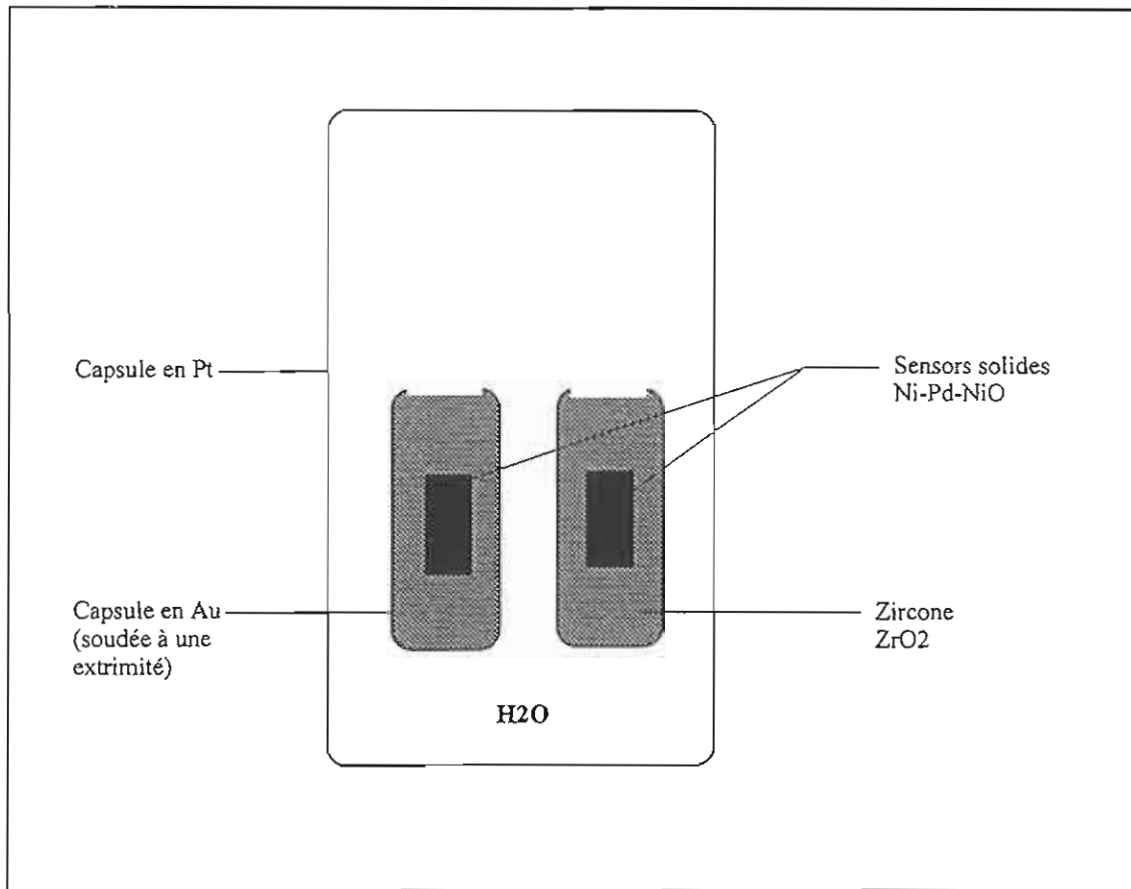
**CALCUL DE  $f\text{O}_2$  DES AUTOCLAVES:**

$$(2) \Rightarrow K_1 = a_{\text{NiO}} / (f\text{O}_2)^{1/2} a_{\text{Ni}}$$

En admettant que NiO est une phase pure et en prenant comme état standard l'activité de la phase pure aux conditions T et P considérées on a alors:

$$a_{\text{NiO}} = 1$$

$$K_1 a_{\text{Ni}} = 1 / (f\text{O}_2)^{1/2}$$



**Figure III - 6:** Schéma simplifié expliquant le principe de la technique des sensors solides.

$$\log K_1 + \log a_{Ni} = -1/2 \log (fO_2)$$

$$\log (fO_2) = -2 \log K_1 - 2 \log a_{Ni}$$

avec:

$$a_{Ni} = X_{Ni} \gamma_{Ni}$$

X, a et  $\gamma$  représentent respectivement la fraction molaire, l'activité et le coefficient d'activité.

D'après Taylor & al., (1992):

$$\log fO_2^{(NiPd)} = -2\log X_{Ni} - [(1/2,3025RT)] [(480104 - 244,7 T + 21,1078 T \log T) + (2(1-X_{Ni})^2 (-8,93T + 7647(4X_{Ni}-1)))]$$

T°C	700	700	620	620
P bars	3000	3000	3000	3000
X <sub>Ni</sub> départ	0,15	0,5	0,15	0,5
X <sub>Ni</sub> arrivée	0,32	0,33	0,33	0,44
log fO <sub>2</sub>	-14,82	-14,87	-17,13	-17,58
ΔNNO	+1,29	+1,24	+1,27	+0,81
Autoclave N°	7	7	6	6

Tableau III - 4: Résultat du calcul des fO<sub>2</sub> intrinsèques des autoclaves utilisés.

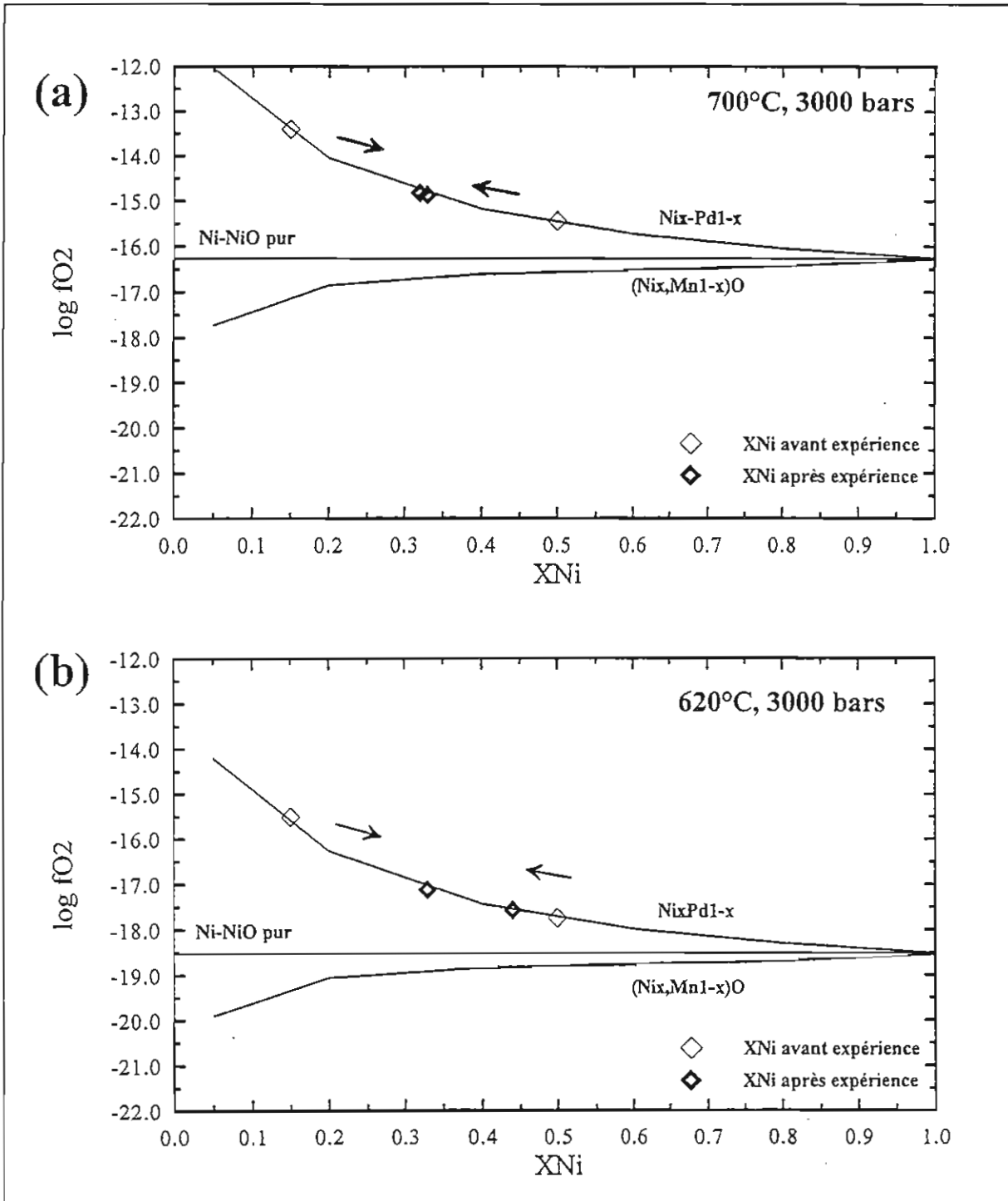


Figure III - 7: Report dans l'espace  $X_{Ni}$  -  $\log f_{O_2}$  des compositions des sensors solides:  
 (a) après l'expérience à  $700^\circ\text{C}$ , 3000 bars,  
 (b) après l'expérience à  $620^\circ\text{C}$ , 3000 bars.  
 Les courbes d'équilibre ont été tracées en utilisant les équations de Taylor & al., (1992).

### **III - 3 - IDENTIFICATION ET TECHNIQUES D'ANALYSE DES PHASES OBTENUES**

#### **III - 3 - 1 - MICROSCOPE PETROGRAPHIQUE ET DIFFRACTION DES RAYONS X**

A la fin de chaque expérience, l'identification des phases a été réalisée systématiquement au microscope pétrographique (en lame mince ou en section polie) et par diffraction des rayons X sur un appareil de type INEL.

Cependant l'une ou l'autre de ces techniques posent parfois quelques problèmes. En effet, pour les premières expériences réalisées, l'étude microscopique ne permettait pas une bonne identification des phases en raison de la faible taille des minéraux, puisque certaines phases (micas) ne dépassaient pas 15  $\mu\text{m}$ . Quant à la diffraction des rayons X, elle est souvent difficile lorsque d'une part les phases sont en faible proportion dans le verre, et d'autre part lorsque les raies caractéristiques mais de faible intensité se superposent (exemple du feldspath potassique et du plagioclase).

#### **III - 3 - 2 - MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)**

Ce travail a été effectué au BRGM sur un MEB de marque JEOL 6100 équipé d'un système d'analyse par dispersion d'énergie. Nous avons fait appel à cette technique pour l'observation des morphologies des phases et surtout pour étudier les zones de contact entre les germes de micas naturels et le verre. Nous l'avons utilisé également pour obtenir des analyses semi-quantitatives des phases accessoires présentant de fortes concentrations en éléments légers, comme par exemple le béryl.

#### **III - 3 - 3 - MICROSONDE ELECTRONIQUE**

La microsonde électronique a été utilisée à la fois comme technique complémentaire d'identification des phases et pour analyser leur composition chimique. L'appareil utilisé est la CAMECA SX50 (service commun BRGM - CNRS) qui permet une bonne estimation des teneurs en F dans les phases. Pour les phases minérales, les conditions d'analyse utilisées sont 15 kV, 12 nA, faisceau focalisé et temps de comptage de 10 secondes pour chaque élément. Au début et la fin de chaque séance un étalon de topaze pour effectuer des corrections sur les teneurs en F dans les micas et le verre a été utilisé.

## ANALYSE DES VERRES

Des fragments des verres de départ ont été enrobés dans des pastilles en résine et polis, afin de contrôler leur composition globale (notamment la composition en alcalins), ainsi que leur homogénéité, par analyse à la microsonde électronique pour les éléments majeurs et le fluor. Les teneurs en éléments légers ont été mesurées par ICP (service commun CNRS - Université d'Orléans) après attaque sulfo-fluorhydrique d'aliquotes des verres concernés. A titre de comparaison d'autres techniques d'analyses ont été utilisées comme la spectrométrie d'absorption atomique (au CRSCM - CNRS) pour Li, et la microsonde nucléaire pour les trois éléments (Li, Be et F) ( au laboratoire Pierre Süe, Saclay).

Le problème majeur qui se pose lors de l'analyse des verres, avant et après expérience, à la microsonde électronique est la détermination précise des teneurs en alcalins (Na et K). En effet ces éléments, sous l'effet du faisceau d'électrons, subissent une migration car ils sont faiblement retenus dans la structure des verres. Pour minimiser ce problème on a travaillé, et ceci pour toute séance d'analyse des verres, avec un faisceau défocalisé (10  $\mu\text{m}$  sur 10  $\mu\text{m}$ ), pour une intensité de 6 nA, une tension d'accélération de 15 kV, et avec un temps de comptage de 10 s par élément. En plus, des corrections des teneurs en alcalins, par rapport à un verre standard (JV1 de Macusani), ont été réalisées. Ainsi, ce verre standard à été analysé au début et à la fin de chaque séance de sonde pour détecter d'éventuelles fluctuations au cours des analyses. Connaissant la composition chimique de ce standard (Pichavant & al., 1987), on peut calculer l'écart par rapport à l'analyse sonde en  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . Cet écart permet le calcul d'un facteur de correction par lequel seront multipliées les teneurs en alcalins de nos verres. Les valeurs obtenues constituent ainsi les teneurs les plus représentatives en ces éléments.

Les moyennes d'analyse des verres de départ sont reportées dans le tableau III - 5. Elles sont en accord avec les analyses présentées par Pichavant & al., (1987) pour les échantillons de Beauvoir, et Scaillet & al., (1995) pour l'échantillon du Manaslu (Chapitre I, Tab. I - 1). Les résultats montrent que le dopage, en éléments légers (Li, Be et F), a bien fonctionné. On doit noter également que ce dopage provoque une diminution des teneurs en  $\text{SiO}_2$ .

Pour les analyses du lithium et béryllium, les résultats obtenus à la microsonde nucléaire sont en bon accord avec ceux obtenus par les autres techniques utilisées (ICP et spectroscopie d'absorption atomique). C'est également le cas pour les teneurs en le fluor obtenues par les deux microsondes (nucléaire et électronique).

Faciès n	B1 6	B1D 7	B2 6	B2D 6	DK89 6	DK89D 6
SiO <sub>2</sub>	69,36	68,03	71,18	69,88	72,17	70,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,48	16,39	15,66	15,63	15,04	14,68
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,01	0,01	0,05	0,08	0,14
FeO	0,33	0,10	0,62	0,44	0,79	0,76
MnO	0,02	0,07	0,09	0,06	0,03	0,02
MgO	0,04	0,03	0,04	0,00	0,19	0,19
K <sub>2</sub> O	2,80	2,90	3,67	3,83	4,86	4,55
Na <sub>2</sub> O	4,78	5,04	4,17	4,54	3,80	3,68
CaO	0,40	0,37	0,32	0,32	0,91	0,88
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,52	1,78	0,85	1,10	0,16	0,15
F	1,70	2,11	1,20	1,74	0,00	1,58
F=O	-0,72	-0,89	-0,51	-0,73	0,00	-0,67
Total	96,74	95,94	97,30	96,86	98,03	96,79
Q	34	31	36	31	32	33
Or	20	20	25	26	32	31
Ab	46	49	39	43	36	36
C	5	4	4	3	2	2
F %	nd	nd	1,17*	1,71*	0*	1,54*
Li ppm	nd 4500** 4808***	nd 4710** 4710***	2320* 2286** 2290***	2661* 2400** 2500***	153* 140** 137***	6937* 6235** 6085***
Be ppm	nd 191**	nd 3860**	63* 50**	3858* 3600**	50* 28**	3858* 3490**

Tableau III - 5: Moyennes des analyses à la microsonde des verres de départ

n: nombre d'analyses, D: dopé

\* : Analyses par microsonde nucléaire (LPS, saclay)

\*\* : Analyses par ICP (CRSCM, UO)

\*\*\* : Analyses par spectroscopie d'absorption atomique (CRSCM)

### III - 3 - 4 - MICROSONDE NUCLEAIRE

La détermination des éléments légers Li, Be et F a été réalisée à la microsonde nucléaire du LPS (laboratoire Pierre Süe à Saclay, CEA - CNRS). Elle permet d'irradier les échantillons avec des particules chargées tels que les protons, les deutérons,  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$  à des énergies de l'ordre de quelques MeV et avec des dimensions de faisceau de l'ordre du micromètre.

Les méthodes d'analyse utilisant la microsonde nucléaire reposent essentiellement sur la mesure du rayonnement produit par l'interaction entre la particule incidente et la matière cible. Ce rayonnement peut résulter des diffusions élastiques ou inélastiquement dans la cible, d'interaction électronique ou de réactions nucléaires. L'analyse du rayonnement se fait généralement pendant l'irradiation.

D'une façon générale, les techniques d'analyse possibles avec une microsonde nucléaire se divisent en deux catégories en fonction des interactions atome-particule légère. Les principales d'entre elles sont représentées de façon schématique dans la figure ci-dessous.

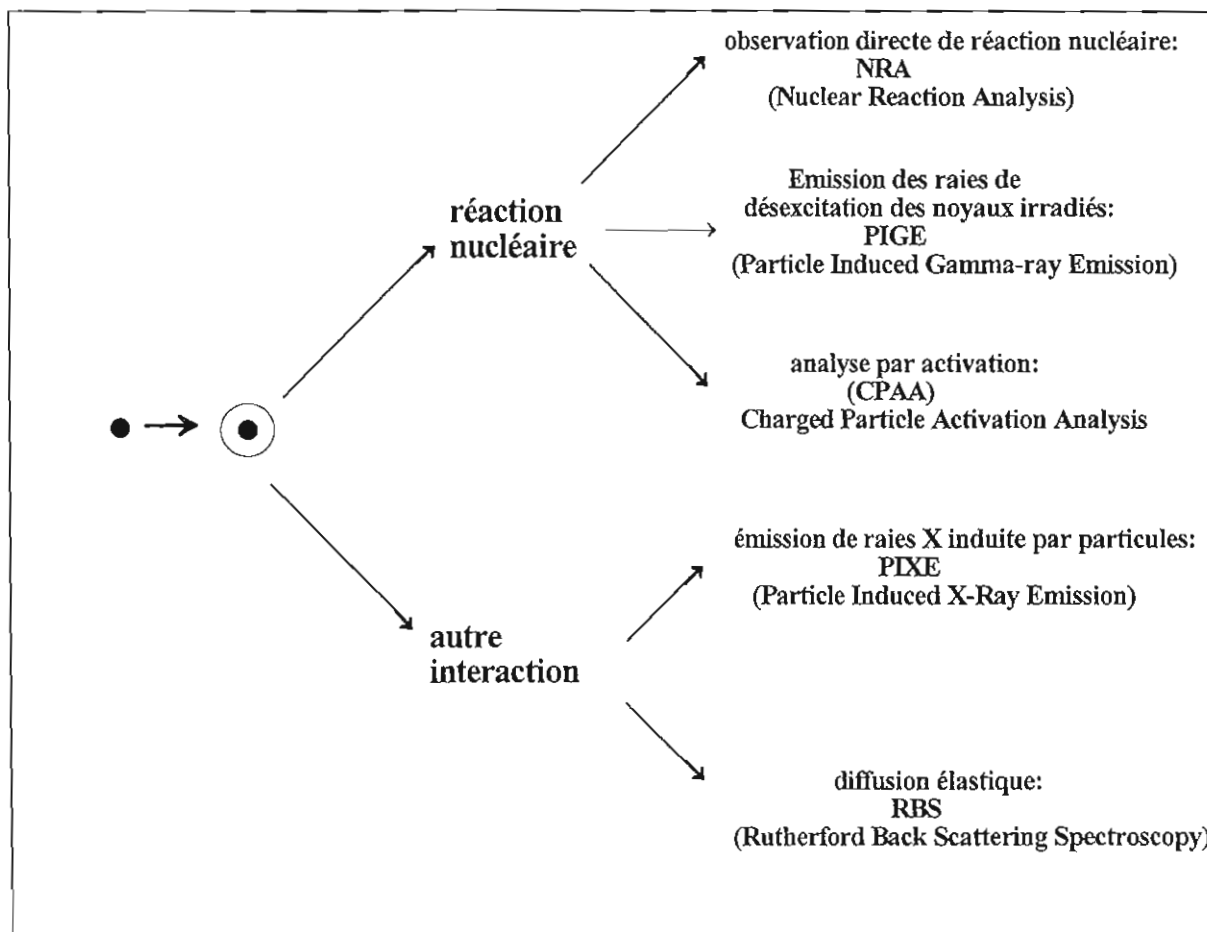


Figure III - 8: Représentation schématique des principales interactions atome-particule légère pouvant être utilisées à des fins analytiques.



Au cours de notre travail, nous avons utilisé deux techniques différentes mais complémentaires.

**1** - La méthode **PIXE** est la spectrométrie des rayons X induits par les particules chargées (*Particle Induced X-Ray Emission*). C'est une méthode à caractère multi-élémentaire. Son principe est fondé sur les interactions électroniques. L'ion incident éjecte des électrons des couches profondes de l'atome cible, ce qui entraîne une réorganisation de ces couches par émission de raies K, L et d'électrons Auger. La spectrométrie des rayons X émis permet l'identification et le dosage des atomes excités. Elle est comparable dans son principe à la microsonde électronique où l'excitation est réalisée par des électrons. Mais l'utilisation des particules chargées comme source excitatrice permet, toutefois, de diminuer fortement les bruits de fond dus seulement ici au rayonnement de freinage des électrons secondaires et aux réactions nucléaires.

**2** - La méthode **PIGE** (*Particle Induced Gamma-ray Emission*) est la spectrométrie du rayonnement  $\gamma$  résultant des réactions nucléaires avec la particule incidente. C'est une méthode quantitative caractérisée par une grande sensibilité pour les éléments légers ( $Z < 17$ ).

Le principe de cette technique est fondé sur les réactions nucléaires que peut provoquer l'interaction du faisceau de particules incidentes avec les noyaux légers Li, Be, B, F et Na principalement. A la suite de cette interaction, le noyau produit se désexcite et le retour au niveau fondamental s'accompagne de la production d'un spectre de raies caractéristique du noyau émetteur.

Au cours de nos expériences nous avons effectué des irradiations par des protons ou par des particules  $\alpha$ . Les réactions utilisées, sur lesquelles reposent nos résultats, sont données dans le tableau ci-dessous.

Elément	Réaction nucléaire	Noyau émetteur	Energie (keV)
Li	${}^7\text{Li}(\alpha, \alpha'){}^7\text{Li}$	${}^7\text{Li}$	478
Be	${}^9\text{Be}(\alpha, n){}^{12}\text{C}$	${}^{12}\text{C}$	4439
F	${}^{19}\text{F}(\alpha, \alpha'){}^{19}\text{F}$	${}^{19}\text{F}$	111 197

**Tableau III - 6:** Les différentes réactions nucléaires utilisées au cours de nos expériences.

### III - 3 - 4 - 1 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La microsonde nucléaire du LPS comporte une source d'ions, un accélérateur de particules, deux lignes de faisceau, un système de focalisation et de balayage, une chambre d'analyse et une informatique de gestion, d'acquisition et de traitement de signaux (Fig. III - 9). Une troisième ligne de faisceau pour les échantillons radioactifs est en cours d'installation.

#### a - PRODUCTION DES FAISCEAUX

La finesse de la variation en énergie et la reproductibilité, des faisceaux de particules, sont assurées par l'utilisation d'un accélérateur électrostatique. La microsonde nucléaire du LPS est équipée d'un accélérateur Van de GRAAFF à simple étage.

L'irradiation des atomes initiaux ( $H_2$ , He) se fait au moyen d'une source HF assurant un faisceau de particules légères, d'intensité variable de quelques microAmpères à 0,15 milliAmpère. La souplesse de réglage de ces sources permet d'adapter l'intensité des faisceaux produits aux différentes demandes. Cependant, la production simultanée, par ces sources, de faisceaux atomiques, moléculaires et d'agrégats, nécessite une analyse magnétique pour les différencier.

La valeur absolue de l'énergie et la résolution en énergie du faisceau accéléré sont définies par un spectromètre magnétique, servant en même temps d'analyseur de masse pour différencier les différents faisceaux produits. Cette méthode assure une bonne définition et reproductibilité des énergies.

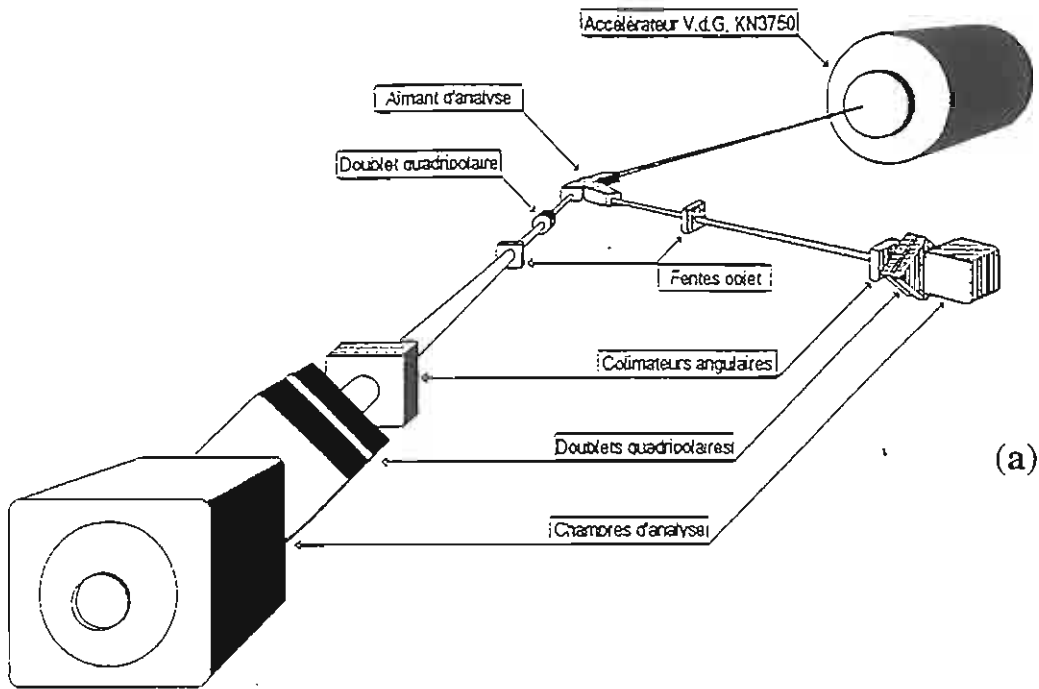
La stabilité en énergie du faisceau est assurée par une mesure différentielle du courant intercepté par deux lèvres verticales placées au point objet de l'aimant d'analyse. Cette mesure permet d'ajuster la tension d'accélération et donc l'énergie par l'intermédiaire de pointes corona.

Les performances des faisceaux produits sont les suivantes:

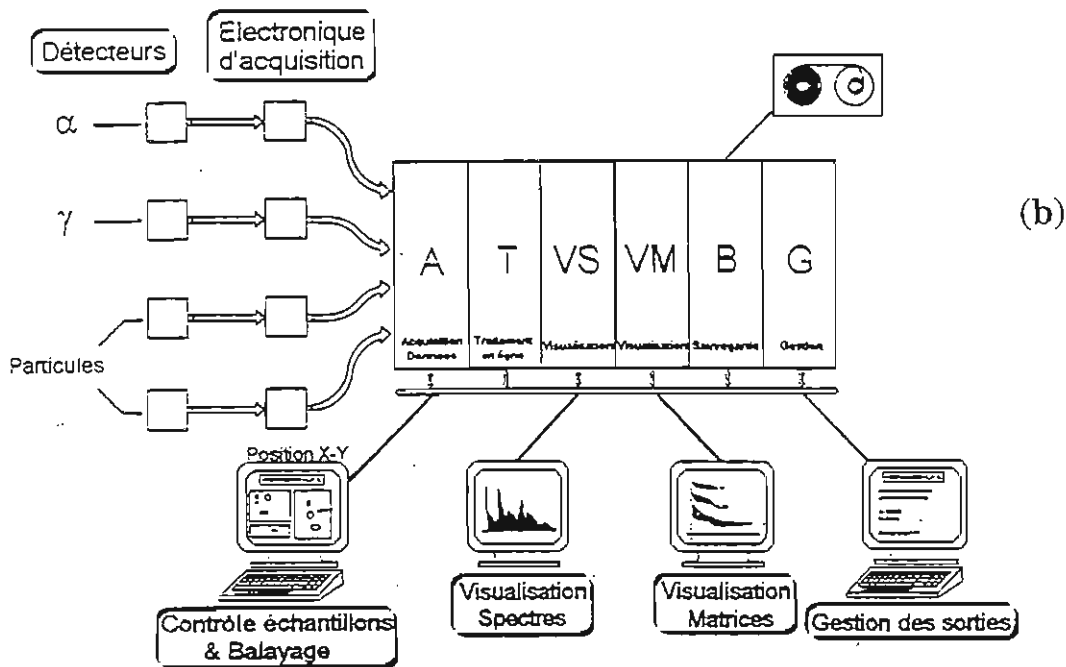
⇒ énergie maximale du faisceau: 3,75 MeV,

⇒ particules utilisées: p, d,  $^3He$ ,  $^4He$  monochargés,

⇒ énergie variable avec un pas d'environ 1 keV sur un domaine variant entre 300 keV et 3,75 MeV,



(a)



(b)

Figure III - 9: (a) Représentation schématique de la microsonde nucléaire.

(b) Schéma de principe du système d'acquisition de données.

⇒ résolution en énergie de quelques  $10^{-4}$  keV,

⇒ pureté moléculaire et ionique.

### **b - LIGNES DE MICROFAISCEAUX**

Les lignes de faisceaux comportent un certain nombre de dispositifs permettant de conduire le faisceau sortant de l'accélérateur jusque sur l'échantillon. Ces dispositifs ont pour fonction de guider la trajectoire des particules (déflecteurs XY et éventuellement doublets quadripolaires), de délimiter la taille du faisceau au point objet du système de focalisation (fentes objets, précédées par un diaphragme), de contrôler la position du faisceau dans la ligne (profilateurs, quartz escamotable), et de mesurer son intensité en différents points de la ligne (cage de Faraday escamotable).

Les lignes de faisceaux comportent très souvent un aimant de déviation qui permet d'envoyer les particules sélectionnées dans les différentes lignes. Une pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-7}$  Pa est maintenue dans les lignes de faisceaux.

Les tailles des faisceaux produits au moyen des accélérateurs de particules de basse énergie sont de l'ordre de plusieurs  $\text{mm}^2$  après le système de l'analyse en énergie et en masse. Ces valeurs sont très loin des dimensions d'environ  $1 \mu\text{m}^2$  nécessaires pour des analyses ponctuelles. On place alors un système de deux fentes objet verticales et horizontales au point image de l'aimant d'analyse afin de limiter la taille du faisceau et son intensité. Le microfaisceau sur l'échantillon est alors obtenu au moyen d'un doublet quadripolaire de focalisation placé à 6 m du point objet défini précédemment. Le point de focalisation se trouve à 25 cm derrière le doublet. Cette ligne de microfocalisation est complétée par un jeu de lèvres placé avant le doublet quadripolaire pour (1) éliminer les trajectoires diffusées par les fentes objet, (2) définir la divergence angulaire du microfaisceau et (3) limiter l'intensité du courant du microfaisceau sur la cible. En effet, des intensités de quelques  $\mu\text{A}$  (micro ampère) provoquent un endommagement de l'échantillon.

### **c - CARACTERISTIQUES DU MICROFAISCEAU**

Le terminal de l'accélérateur est équipé de quatre bouteilles de gaz pour produire, à la demande, des faisceaux de protons, de deutons, hélium-3 et hélium-4. Ces différents faisceaux sont accélérés dans un domaine d'énergies compris entre 300 keV et 3,75 MeV.

La variation fine en énergie est faite par modification du champ magnétique de l'aimant d'analyse avec une précision inférieure au keV. L'asservissement par le système corona compense automatiquement la tension d'accélération.

Les qualités des mesures par microsonde nucléaire sont liées à trois qualités du microfaisceau:

**1 - La résolution en énergie:** la dispersion  $\delta E/E$  mesurée par déplacement de l'image de l'analyseur, est d'environ  $4.10^{-4}$  au point objet de la ligne de microfaisceau. Cette résolution permet l'utilisation de réactions résonnantes d'une largeur de l'ordre du keV dans les profils en profondeur.

**2 - La brillance:** elle est liée à l'intensité du faisceau produit par l'accélérateur et à l'émittance de celui-ci. Les réglages de l'appareil optimisant ces deux paramètres permettent d'obtenir des faisceaux de quelques microns-carrés avec des intensités de l'ordre du nA (nanoAmpères).

Dimensions	Protons	deutons	$^4\text{He}$
	0,7 à 3,75 MeV	1 à 2,5 MeV	1 à 3,75 MeV
$5 \times 5 \mu\text{m}^2$	1 - 10 nA	1 - 10 nA	1 - 10 nA
$1 \mu\text{m}^2$	100 pA - 1 nA	100 pA - 400 pA	100 pA - 500 pA

**Tableau III - 7:** quelques valeurs typiques de l'intensité disponible sur la cible pour un faisceau de quelques microns de diamètre.

**3 - Les dimensions géométriques au point d'impact sur l'échantillon:** les mesures nécessitant des faisceaux d'environ  $1 \mu\text{m}^2$  demandent une mesure géométrique préalable afin de valider la taille du faisceau avant utilisation. La méthode utilisée est basée sur la mesure de la variation de la diffusion élastique sur une grille de lignes d'or espacées de  $0,5 \mu\text{m}$  au cours d'un balayage du faisceau suivant une direction perpendiculaire à ces barreaux.

#### d - CHAMBRE D'ANALYSE

La chambre d'analyse comporte le porte-échantillon et différents dispositifs d'observation et de mesure. On y trouve plusieurs types de détecteurs selon les différentes interactions que l'on veut observer: détecteur X (Si-Li ou Ge HP), détecteur de rayonnement  $\gamma$  (Ge HP), détecteur de particules (barrière de surface) annulaires ou latéraux ...

La mesure du courant est faite soit sur l'échantillon lui-même sur les cibles épaisses, soit au moyen d'une cage de Faraday sur les cibles minces, soit indirectement en utilisant une interaction calibrée comme témoin de flux.

Pour pouvoir analyser les rayonnements, un vide de  $10^{-5}$  à  $10^{-7}$  Pa doit régner dans la chambre d'analyse. Ce vide est obtenu par des pompes à diffusion ou turbo ioniques.

### III - 3 - 4 - 2 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les irradiations ont été réalisées à l'aide de particules monochargées de 3 à 3,5 MeV sur les phases micacées et les verres. Les dimensions du microfaisceau sont réglées en fonction de la nature de la phase à analyser. Ainsi, nous avons travaillé avec des microfaisceaux de 2 à 20  $\mu\text{m}$  de côté pour analyser respectivement les micas et les verres. La durée de l'irradiation est variable dans les limites de 15 à 30 mn. La limite de détection dépend des sections efficaces, du courant de particules chargées et de la durée de l'irradiation.

#### a - CALCUL DES TENEURS

L'analyse spectrométrique du rayonnement  $\gamma$  permet de déterminer les teneurs en éléments légers. Les calculs sont effectués à l'aide de la formule suivante:

$$\frac{C_{\text{éch}}}{C_{\text{étal}}} = \frac{N_{\text{éch}}}{N_{\text{étal}}} * \frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{éch}}}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{étal}}} \quad (\text{Valladon \& al., 1978})$$

C: concentration de l'élément concerné dans l'échantillon ou l'étalon,

N: nombre d'impulsions  $\gamma$  par unité de charges reçues pour une transition du rayonnement concerné,

dE/dx: pouvoir d'arrêt que présente la matrice aux particules incidentes (en MeV / (g / cm<sup>2</sup>)).

Les valeurs des pouvoirs d'arrêt pour chaque élément chimique à différentes énergies des particules incidentes, sont disponibles dans les tables de Ziegler (Ziegler & al., 1987).

Le pouvoir d'arrêt dE/dx est fonction de la composition et de la densité de la matrice. Il représente la perte d'énergie des particules incidentes en fonction de la distance parcourue dans la matière. Il est donc nécessaire de connaître la nature des phases à analyser et celle des

standards. Au début de chaque expérience, nous avons analysé les standards présentés dans le tableau ci-dessous:

Standard	Formule Structurale	Densité	Elément cible	Poids %
Béryl	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{10}$	2,7	Be	3,99
Amblygonite	$\text{LiAlPO}_4(\text{OH},\text{F})$	3,1	Li	4,65
			F	2,24

Tableau III - 8: Standards utilisés pour les analyses des éléments légers.

### b - CALCUL D'ERREURS

Il existe plusieurs types d'erreurs possibles:

- une erreur due au comptage des charges,
- une erreur sur les pouvoirs d'arrêt, elle est réduite par comparaison de l'échantillon à un standard semblable,
- des erreurs dues à la géométrie et/ou à la position de l'échantillon par rapport au faisceau et au compteur. Elles sont limitées par la comparaison des résultats d'analyses des échantillons et des standards au cours de la même séance,
- une erreur sur le nombre d'impulsions détectées:

$$V = G + B$$

avec:

V: variance,

G: nombre total d'impulsions sous un pic du spectre,

B: nombre d'impulsions du bruit de fond correspondant à ce pic.

Le nombre net d'impulsions correspondant au nombre de noyaux cibles excités est exprimé par:

$$N = G - B$$

L'erreur relative sur la mesure de la teneur d'un élément dans l'échantillon est calculée à partir de l'estimation de l'écart-type:

$$\sigma\% = \frac{\Delta C}{C} \approx \frac{100 * \sqrt{G + B}}{N}$$



### III - 4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### III - 4 - 1 - RESULTATS DES EXPERIENCES EN CONDITIONS OXYDANTES

Au terme de chaque expérience, les produits expérimentaux ont été étudiés systématiquement au microscope pétrographique et par diffraction des rayons X. La microsonde électronique a été utilisée à la fois comme moyen d'identification complémentaire et d'analyse des compositions des phases. La texture de certaines phases, et surtout celle des zones de contact entre le liquide et les germes de micas naturels utilisés, a été étudiée au microscope électronique à balayage.

Dans tous les produits expérimentaux, les phases cristallines sont réparties de façon homogène dans le verre. La proportion des phases dans les verres est variable en fonction de la nature de l'échantillon, des conditions expérimentales, et surtout de la teneur en eau initiale dans le verre. Dans les produits des expériences réalisées en conditions de saturation en eau ( $X_{H_2O} = 1$ ), nous avons remarqué la présence systématique d'inclusions fluides, de forme sphérique parfois ellipsoïdale, piégées dans le verre. Parfois, ces conditions ont été remarquées au moment même de l'ouverture des capsules, par la présence de très fines gouttelettes d'eau.

Le premier résultat à souligner est que toutes les phases majeures obtenues sont de même nature que celles présentes dans les granites de départ. De plus, la régularité des compositions chimiques des phases d'une expérience à l'autre, pour un même échantillon, indique que l'équilibre chimique est atteint dans toutes les expériences.

#### III - 4 - 1 - 1 - IDENTIFICATION DES PHASES

##### III - 4 - 1 - 1 - 1 - Granite de Beauvoir

###### a- FACIES B2

Les assemblages de phases obtenus dans les différentes expériences sont reportés dans le tableau III - 9.

Seules les expériences réalisées à 620°C à partir du faciès B2 non dopé (chimiquement) ont permis la cristallisation d'un mica blanc à partir du liquide. Dans ce faciès, la paragenèse principale est formée, par ordre d'abondance, de plagioclase (40 à 45 %), de quartz (20 à 22 %), d'un mica blanc (13 à 15 %) et de rares cristaux de feldspath potassique (environ 1 %).

Expériences		Conditions expérimentales					résultats	
n°	Faciès	T (°C)	P (bars)	logfO <sub>2</sub> (bars)	ΔNNO (bars)	Durée (semaines)	Phases identifiées dans le verre	
1	B1	620	3000	-17,35	+1,2	6	Qz, Pl, Ap	
2	B2	620	3000	-17,35	+1,2	6	Qz, Pl, FK, Lp, Ap, Mt	
3	B2	620	3000	-17,35	+1,2	12	Qz, Pl, FK, Lp, Ap, Mt	
4*	B2	620	3000	-17,35	+1,2	12	Qz, Pl, FK, Lp, Ap, Mt	
5	B2	620	3000	-17,35	+1,2	24	Qz, Pl, FK, Lp, Ap, Mt	
6	B2	700	3000	-15,83	+1,2	1	Ap	
7	B2	700	3000	-15,83	+1,2	6	Ap	
8	B2	750	3000	-	-	1	Ap	
9	B1D	620	3000	-17,35	+1,2	6	Qz, Pl, Ap, Ber, Mt	
10	B2D	620	3000	-17,35	+1,2	6	Qz, Pl, FK, Ap, Ber, Mt	
11	B2D	620	3000	-17,35	+1,2	12	Qz, Pl, FK, Ap, Ber, Mt	
12*	B2D	620	3000	-17,35	+1,2	12	Qz, Pl, FK, Ap, Ber, Mt	
13	B2D	620	3000	-17,35	+1,2	24	Qz, Pl, FK, Ap, Ber, Mt	
14	B1 + G. Mu.	620	3000	-17,35	+1,2	6	Qz, Pl, Ap	
15	B2 + G. Mu.	620	3000	-17,35	+1,2	6	Qz, Pl, FK, Lp, Ap, Mt	
16	B2 + G. Mu.	620	3000	-17,35	+1,2	12	Qz, Pl, FK, Lp, Ap, Mt	
17*	B2 + G. Mu.	620	3000	-17,35	+1,2	12	Qz, Pl, FK, Lp, Ap, Mt	
18	B2 + G. Mu.	620	3000	-17,35	+1,2	24	Qz, Pl, FK, Lp, Ap, Mt	
19	B2D + G. Mu.	620	3000	-17,35	+1,2	12	Qz, Pl, FK, Ap, Ber, Mt	
20*	B2D + G. Mu.	620	3000	-17,35	+1,2	12	Qz, Pl, FK, Ap, Ber, Mt	
21	B2D + G. Mu.	620	3000	-17,35	+1,2	24	Qz, Pl, FK, Ap, Ber, Mt	
22*	B2D + G. Mu.	620	3000	-17,35	+1,2	6	Qz, Pl, FK, Ap, Ber, Mt	
23	B1 + G. Bt - Mu.	620	3000	-17,35	+1,2	6	Qz, Pl, Ap, Mt ?	
24	B2 + G. Bt - Mu.	620	3000	-17,35	+1,2	6	Qz, Pl, FK, Lp, Ap, He	
25	B2 + G. Bt - Mu.	700	3000	-15,83	+1,2	6	Ap, He	
26	B2D + G. Bt - Mu.	620	3000	-17,35	+1,2	6	Qz, Pl, FK, Ap, Ber, Mt	

Expériences		Conditions expérimentales					Phases identifiées autour des germes	
n	Faciès	T (°C)	P (bars)	logfO <sub>2</sub> (bars)	XH <sub>2</sub> O (pds %)	Durée	Biotite	Muscovite
23	B1 + G. Bt - Mu.	620	3000	-17,35	+1,2	6	Lp, Mt	-
24	B2 + G. Bt - Mu.	620	3000	-17,35	+1,2	6	Lp, Mt	-
25	B2 + G. Bt - Mu.	700	3000	-15,83	+1,2	6	Lp, Mt	-
26	B2D + G. Bt - Mu.	620	3000	-17,35	+1,2	6	Mt	-

Tableau III - 9: Résultats des expériences de cristallisations réalisées à partir des faciès B1 et B2 (Beauvoir) en conditions oxydantes (NNO+1,2).

Abréviations: Qz: quartz, Pl, plagioclase, FK, feldspath potassique, Ap: apatite, Mt: magnétite; Lp: mica blanc, Ber: béryl, Bt: biotite, Mu: muscovite, D: dopé, G: germe.

\*: expérience réalisée avec la technique dite de "undercooling".

Toutes ces phases sont réparties de façon homogène dans le verre qui représente environ 20 à 25 % du produit final.

Au microscope pétrographique, le mica a été identifié grâce à sa biréfringence et sa forme en baguettes allongées selon les plans de clivage (voir planche I, photos 1, 2 et 3). Les cristaux de quartz sont de petite taille et de forme bi-pyramidale. Le plagioclase et le feldspath potassique sont sous forme de tablettes automorphes allongées, parfois trapues. La distinction au microscope optique entre ces deux dernières phases est souvent difficile. On note également qu'aucune zonation optique n'a été observée dans les feldspaths.

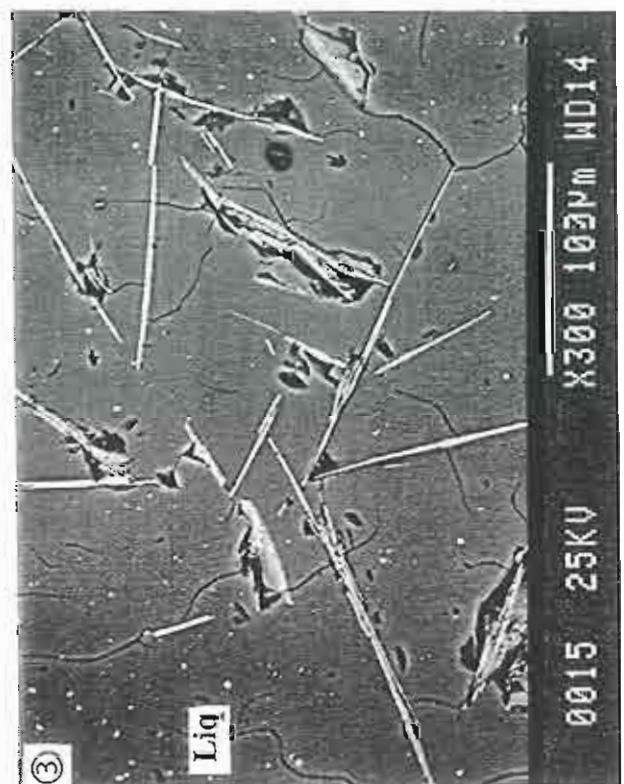
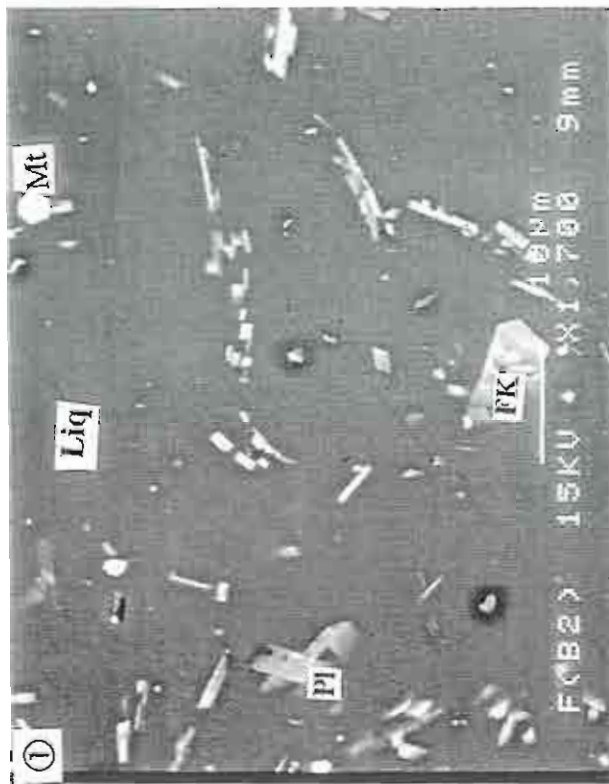
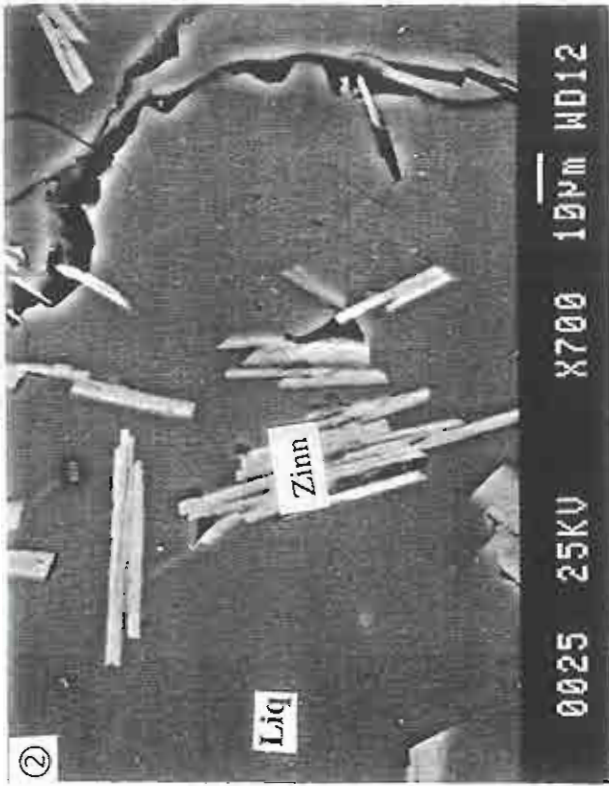
Les phases annexes rencontrées sont représentées par l'apatite sous forme de petites baguettes et par un oxyde de forme sub-hexagonale, légèrement pléochroïque, identifié comme étant de la magnétite. Cette même paragenèse a été identifiée dans les verres des expériences dopées avec les germes de biotite et de muscovite naturels.

La taille des phases, surtout celle des micas, diffère d'une expérience à l'autre en fonction de la durée expérimentale, et selon que l'on a ou non utilisé la technique dite de "undercooling" (voir planche I).

Dans le tableau ci-dessous sont reportés quelques exemples sur la taille des micas obtenus dans nos expériences. Les résultats montrent que la taille de ces phases est fonction de la durée expérimentale: plus cette durée est longue, plus la taille des micas est grande. D'un autre côté, on voit clairement que l'utilisation de la technique dite de "undercooling" permet l'obtention de cristaux de micas de taille beaucoup plus grande que celle des micas obtenus sans l'utilisation de cette technique.

Echantillon	Durée expérimentale	P (bars)	T (°C)	XH <sub>2</sub> O pds %	Undercooling	Taille des micas
B2	6 semaines	3000	620	1	sans	< 15 μm
B2	3 mois	3000	620	1	sans	20 > < 30 μm
B2	3 mois	3000	620	1	avec	≤ 120 μm
B2	6 mois	3000	620	1	sans	≤ 40 μm

**Tableau III - 10:** Quelques exemples de la taille des micas obtenus au cours de nos expériences.



**PLANCHE I**

Expérience B2, 620°C, 3000 bars,

**Photo 1:** micas obtenus après une expérience de 6 semaines.

**Photo 2:** micas obtenus après une expérience de 6 mois.

**Photo 3:** micas obtenus après une expérience de 3 mois avec la technique dite de "undercooling".

La stabilité du mica obtenu par cristallisation directe (à partir du verre) a été confirmée par les résultats obtenus sur les germes de micas naturels. En effet, en conditions oxydantes (NNO+1,2), les germes de biotite se déstabilisent au contact du liquide (voir planche II, photos 1 et 2), avec formation d'une couronne réactionnelle dans laquelle ont été identifiés des oxydes (magnétite) et un mica blanc de même nature que celui obtenu à partir du verre. En revanche, dans les mêmes charges, les germes de muscovite restent stables sans aucune figure de déstabilisation apparente au microscope (voir planche II, photo 3). Néanmoins, les analyses ponctuelles réalisées à la microsonde électronique ont révélé l'existence d'une zonation chimique entre le coeur et les bordures de ces muscovites. De plus, on doit souligner que la composition de ces bordures rappelle celle des micas néoformés autour des biotites et des micas magmatiques. Nous reviendrons sur ces points un peu plus loin dans la partie réservée à la composition des micas.

### **b - Faciès B1**

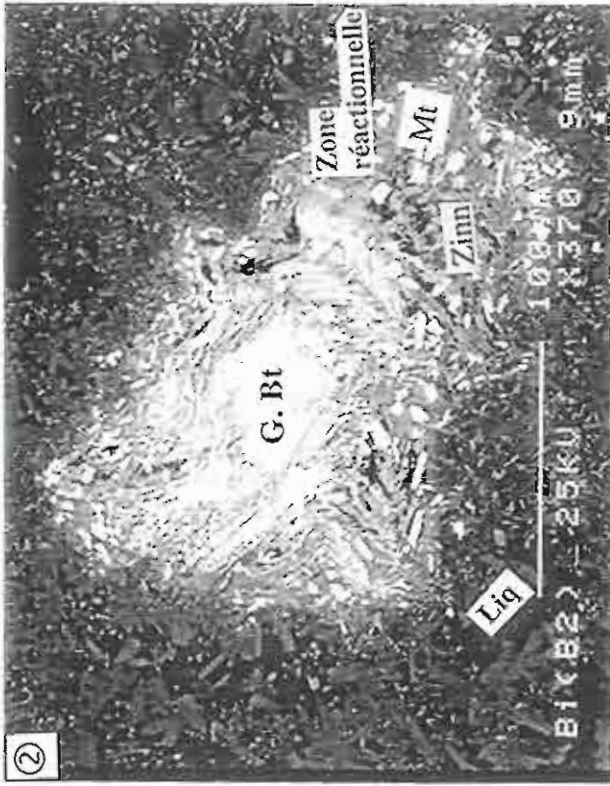
A la différence du faciès B2, dans les expériences réalisées à partir du faciès B1, le mica est absent dans nos conditions expérimentales. L'assemblage de phases (Tab. III - 9) est formé de quartz (6 %), de plagioclase (30 %), de l'apatite et du verre (64 %). Le feldspath potassique et les oxydes sont absents. On note au passage que les phases minérales présentes ont les mêmes caractéristiques texturales et optiques que celles du faciès B2.

Quant aux germes de micas naturels, ils montrent le même comportement que leurs homologues dans le faciès B2 (voir planche III, photos 1 et 3):

- déstabilisation des biotites au contact du liquide, avec néoformation d'un mica blanc et de magnétite dans la couronne réactionnelle,
- zonation chimique des germes de muscovite.

### **c - Faciès B1D et B2D**

Dans les expériences réalisées à partir des faciès B1D et B2D dopés en éléments légers (Li, Be et F), le mica est absent. Les paragenèses principales dans ces échantillons sont identiques à celles identifiées dans les faciès non dopés (Tab. III - 9). Toutefois, quelques différences méritent d'être soulignées:



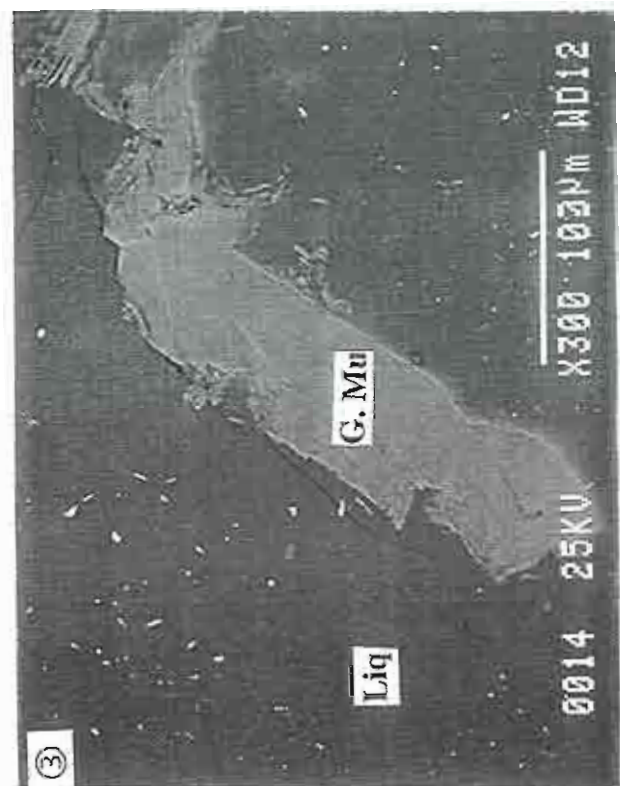
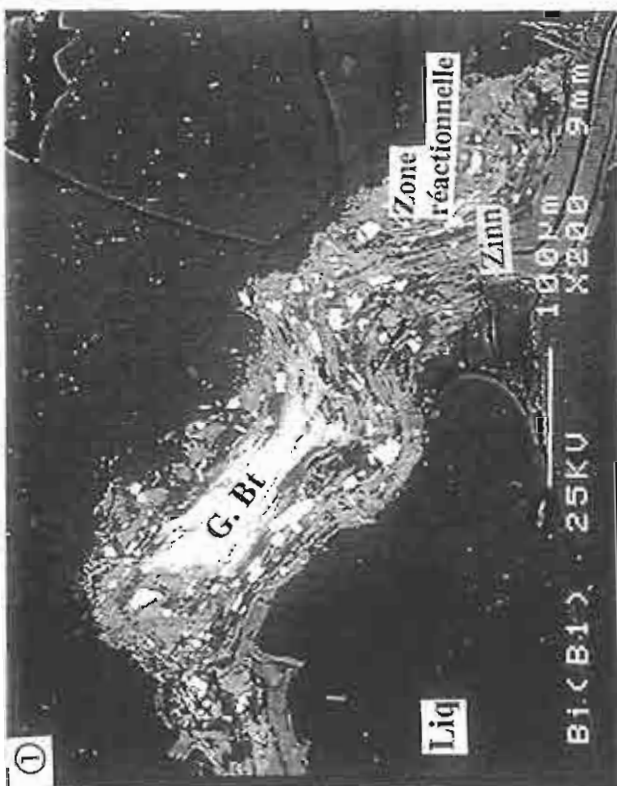
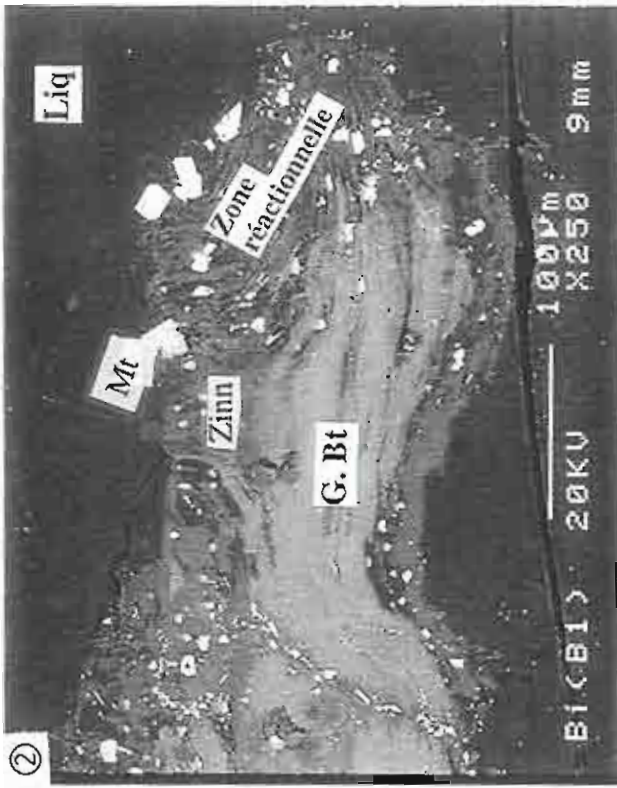
**PLANCHE II**

Expérience B2 + germes, 620°C, 3000 bars,  $XH_2O = 1, NNO + 1,2$ ; 6 semaines.

Photo 1: germes de biotite et de muscovite après expérience.

Photo 2: zone réactionnelle autour du germe de biotite.

Photo 3: détail d'une bordure du germe de muscovite.



**PLANCHE III**

Expérience B1 + germes, 620°C, 3000 bars,  $XH_2O = 1$ ,  $NNO + 1,2$ ; 6 semaines.

Photos 1 et 2: zone réactionnelle autour du germe de biotite.  
Photo 3: germe de muscovite.

1 - dans les faciès dopés, les minéraux sont plus abondants (taux de cristallisation plus important), que dans les faciès non dopés,

2 - les tailles des phases, et surtout celles des feldspaths, dans les faciès dopés sont beaucoup plus grandes que dans les faciès non dopés,

3 - l'apparition, dans les échantillons dopés en éléments légers (B1D et B2D), d'une ou de probablement plusieurs phase(s) nouvelle(s). L'une de ces phases se présente sous forme de cristaux de forme aciculaire parfois hexagonale (selon les sections), de petite taille et légèrement pléochroïque. Cette phase a été identifiée au microscope pétrographique et par diffraction des rayons X comme étant du béryl. Celui-ci a été rencontré également dans le verre des expériences avec les germes de micas naturels (B1 ou B2D + Bt - Mu).

4 - la déstabilisation des germes de biotite en formant au contact du liquide une couronne réactionnelle dans laquelle le mica est absent. La seule phase présente, dans cette couronne, est un oxyde identifié comme étant de la magnétite.

5 - quant aux germes de muscovite, nous avons remarqué une zonation chimique similaire à celle observée dans les germes des faciès non dopés. La seule différence réside dans les concentrations en éléments légers (voir paragraphe: composition chimique des micas).

### III - 4 - 1 - 1 - 2 - LE GRANITE DU MANASLU

Pour l'échantillon DK89, au cours de nos expériences, nous avons été amenés à faire varier la température et les teneurs en eau initiale afin d'obtenir des assemblages à biotite et muscovite, tout en se fondant sur les diagrammes de phases établis par Scaillet & al., (1995). Ainsi, les expériences ont été réalisées à 720°C en condition de saturation en eau ( $X_{H_2O} = 1$ ) pour une  $fO_2 = NNO+1,8$  et également à 700°C avec différentes teneurs en eau initiale ( $X_{H_2O} = 1; 0,9; 0,8$  et  $0,7$ ) pour une  $fO_2 = NNO+2,8$ . Les assemblages de phase des différentes expériences sont reportés dans le tableau III - 11.

A 720°C, le mica stable est une biotite répartie de façon homogène dans le verre. Elle représente environ 5 % du produit final. De teinte légèrement brune, ce mica se présente sous forme de cristaux automorphes de forme hexagonale (perpendiculairement à l'axe c) (voir planche IV, photo 1). Sa taille moyenne est d'environ 60  $\mu m$  avec un rapport axial d'environ 1,5.



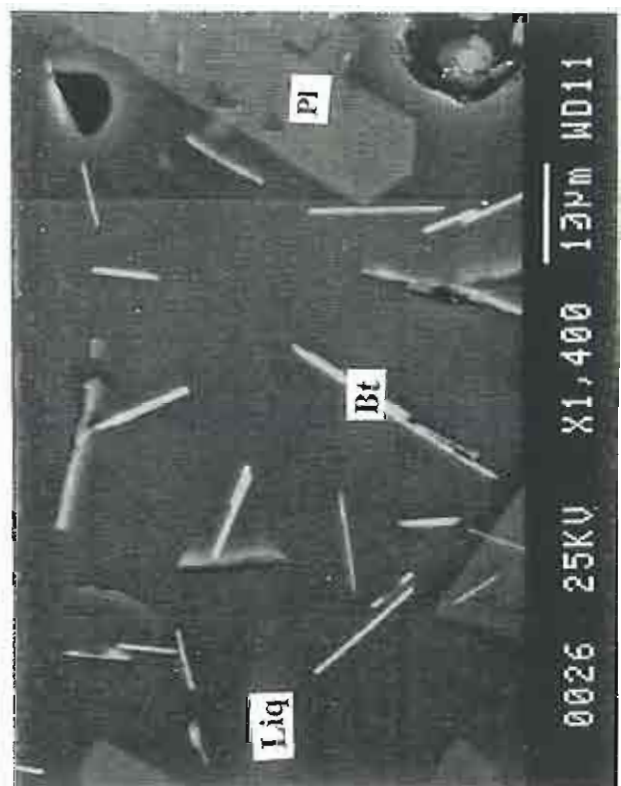
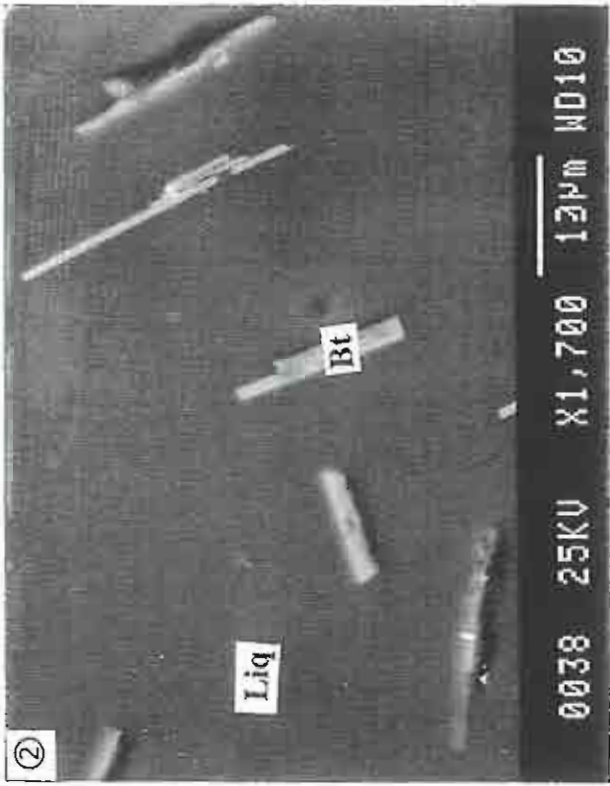
Expériences		Conditions expérimentales					résultats
n°	Faciès	T (°C)	P (bars)	$\Delta$ NNO (bars)	XH <sub>2</sub> O (mole %)	Durée (semaines)	Phases identifiées dans le verre
27*	DK89	720	3600	+1,8	1	2	Bt,
28*	DK89	700	3600	+2,8	1	2	Bt, FK
29*	DK89	700	3600	+2,8	0,9	2	Bt, FK
30*	DK89	700	3600	+2,8	0,8	2	Bt, FK, Pl, Qz
31*	DK89	700	3600	+2,8	0,7	2	Bt, FK, Pl, Qz, Mu
32*	DK89D	720	3600	+1,8	1	2	Ber ?
33*	DK89 + G. Bt-Mu	720	3600	+1,8	1	2	Bt
34*	DK89 + G. Bt-Mu	700	3600	+2,8	0,8	2	Bt, FK, Pl, Qz
35*	DK89 + G. Bt	700	3600	+2,8	0,8	2	Bt, FK, Pl, Qz
36*	DK89 + G. Mu	700	3600	+2,8	0,8	2	Bt, FK, Pl, Qz

Expériences		Conditions expérimentales					Phases identifiées autour des germes	
n°	Faciès	T (°C)	P (bars)	$\Delta$ NNO (bars)	XH <sub>2</sub> O (mole %)	Durée (semaines)	Biotite	Muscovite
33*	DK89 + G. Bt-Mu	720	3600	+1,8	1	2	Bt	Bt, Cd, Mull, Sp
34*	DK89 + G. Bt-Mu	700	3600	+2,8	0,8	2	FK, Pl, Qz	Bt, Pl, FK, Cd, Mull, Sp, Sill?
35*	DK89 + G. Bt	700	3600	+2,8	0,8	2	FK, Pl, Qz	
36*	DK89 + G. Mu	700	3600	+2,8	0,8	2		Bt, Pl, FK, Cd, Mull, Sp, Sill?

**Tableau III - 11:** Résultats des expériences de cristallisations réalisées à partir du faciès DK89 (Manaslu) en conditions oxydantes (NNO+1,8:  $\log f_{O_2} = -14$  et NNO+2,8:  $\log f_{O_2} = -13,5$ ).

Abréviations: Bt: biotite, Mu: muscovite, Cd: corindon, Sp: spinelle, Mull: mullite, Pl: plagioclase, FK: feldspath potassique, Qz: quartz, Sill: sillimanite, Ber: béryl, D: dopé, G: germe.

\* : expérience réalisée avec la technique dite de "undercooling".



**PLANCHE IV**

Echantillon DK89

**Photo 1:** biotites cristallisées à 720°C,  $XH_2O = 1, NNO + 1,8$ .

**Photo 2:** biotites cristallisées à 700°C,  $XH_2O = 1, NNO + 2,8$ .

**Photo 3:** biotites cristallisées à 700°C,  $XH_2O = 0,8, NNO + 2,8$ .

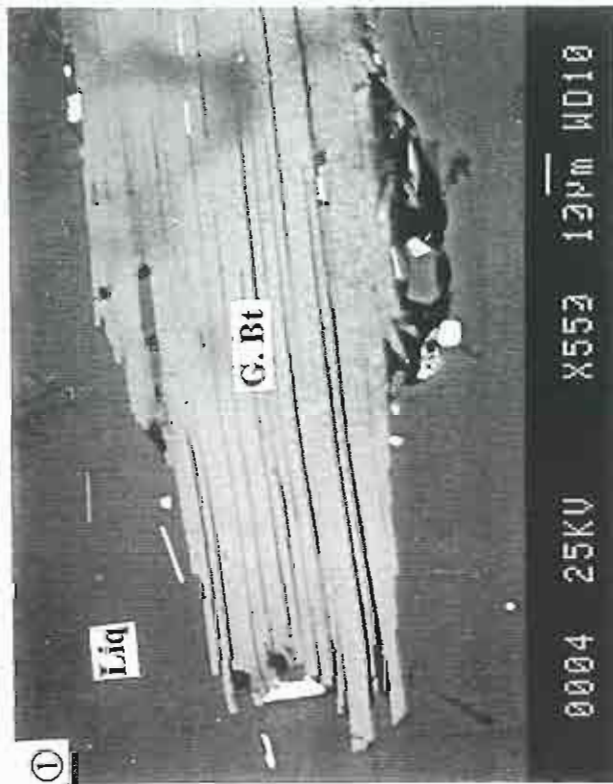
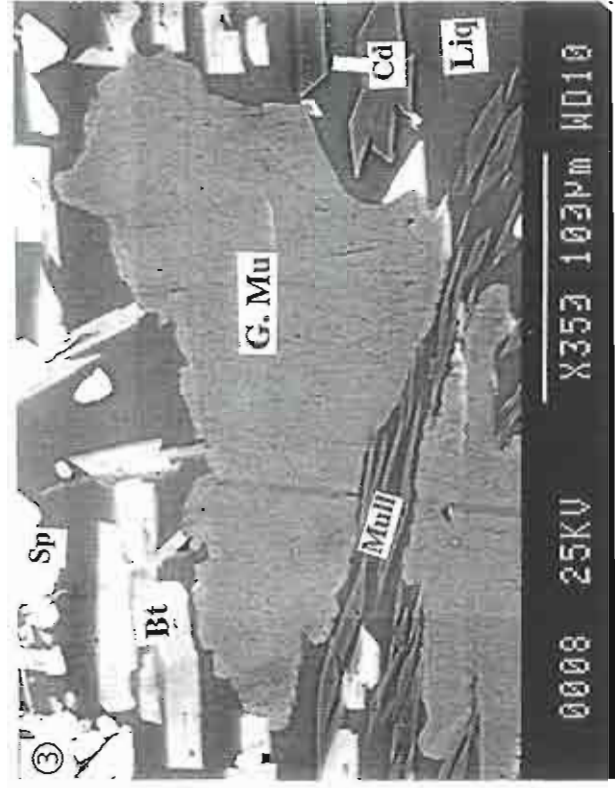
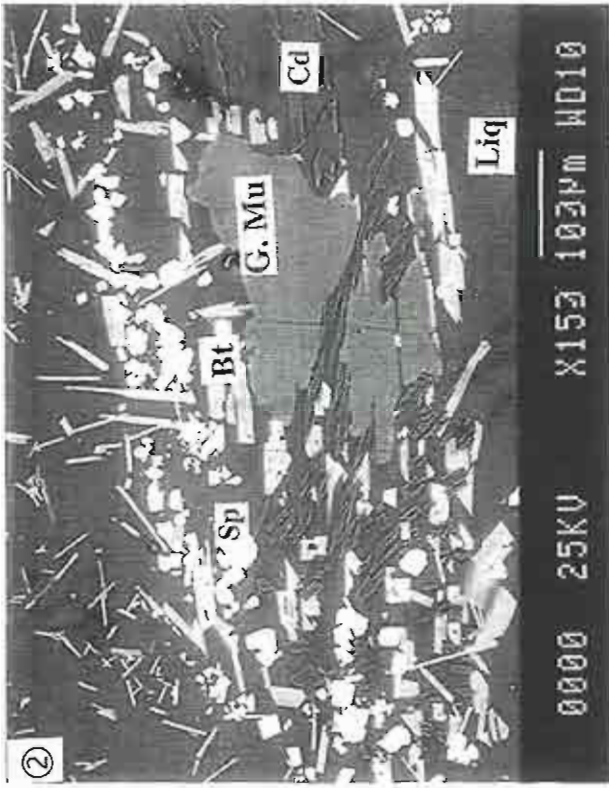
A plus basse température (700°C) et dans des conditions plus oxydantes (NNO+2,8), l'assemblage de phase est représenté par la biotite (2 à 3 %) et le feldspath potassique (2 à 4 %) pour des teneurs en eau initiales équivalentes à  $X_{H_2O} = 1$  et 0,9 en poids %. Au fur et à mesure que la teneur en eau initiale dans la charge expérimentale diminue, on observe l'apparition de nouvelles phases. Il s'agit du plagioclase (9 à 12 %) et du quartz (10 %) qui apparaissent à partir de  $X_{H_2O} = 0,8$  en poids %, et de la muscovite pour  $X_{H_2O} = 0,7$  en poids % (Tab. III - 11). Dans ce dernier cas, ce sont les feldspaths qui sont les plus abondants. Ils représentent environ 50 % du produit final. Ils sont suivis par le quartz (20 %), la biotite (2 à 3 %) et la muscovite (2 %).

Les biotites cristallisées à plus basse température (700°C) se présentent sous forme de baguettes automorphes (voir planche IV, photos 2 et 3) avec une taille maximale d'environ 15  $\mu\text{m}$  et un rapport axial allant de 5 à 7. Leur teinte brune est beaucoup plus foncée que celle des biotites cristallisées à 720°C. Dans les charges où les deux micas coexistent, les muscovites ont été identifiées, et distinguées des biotites, par leur forte biréfringence. Leur taille, souvent plus grande que celle des biotites, peut atteindre dans le meilleur des cas 30 - 40  $\mu\text{m}$  avec un rapport axial d'environ 10.

Les feldspaths et les plagioclases se présentent sous forme de tablettes automorphes, allongées, parfois trapues. Lorsque le feldspath potassique apparaît seul, sa taille dépasse rarement 50  $\mu\text{m}$ . En revanche, lorsqu'il y a coprécipitation des deux feldspaths, leurs tailles peuvent parfois atteindre 150  $\mu\text{m}$ . Leur abondance est fonction de la teneur en eau initiale dans les charges expérimentales. En effet, plus  $X_{H_2O}$  diminue, plus les feldspaths deviennent abondants. Quant au quartz, il a été identifié par sa forme bi-pyramidale. Sa taille est d'environ 20  $\mu\text{m}$ .

Pour les germes de micas naturels, à 720°C les biotites ne montrent aucune figure de déstabilisation (voir planche V, photo 1). En revanche, les germes de muscovite se déstabilisent et forment, au contact du liquide, une couronne réactionnelle (voir planche V, photos 2 et 3). L'examen détaillé de cette couronne a révélé l'existence d'un mica de type biotite, de corindon, de spinelle et d'un silicate d'alumine (mullite) (voir planche VI).

Pour les expériences réalisées à 700°C et en conditions de sous saturation en eau ( $X_{H_2O} = 0,8$ ), on note la déstabilisation des deux types de germes (biotite et muscovite). Autour de la biotite, la couronne réactionnelle est formée de feldspath potassique, de plagioclase et d'un oxyde (voir planche VII). Dans la couronne réactionnelle, autour des germes de muscovite (voir planche VIII), les phases identifiées sont de même nature que celles identifiées dans



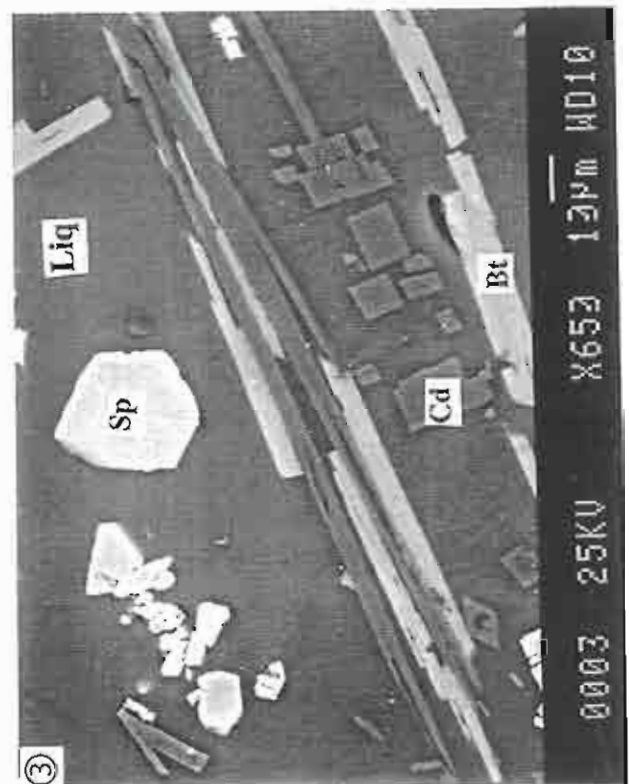
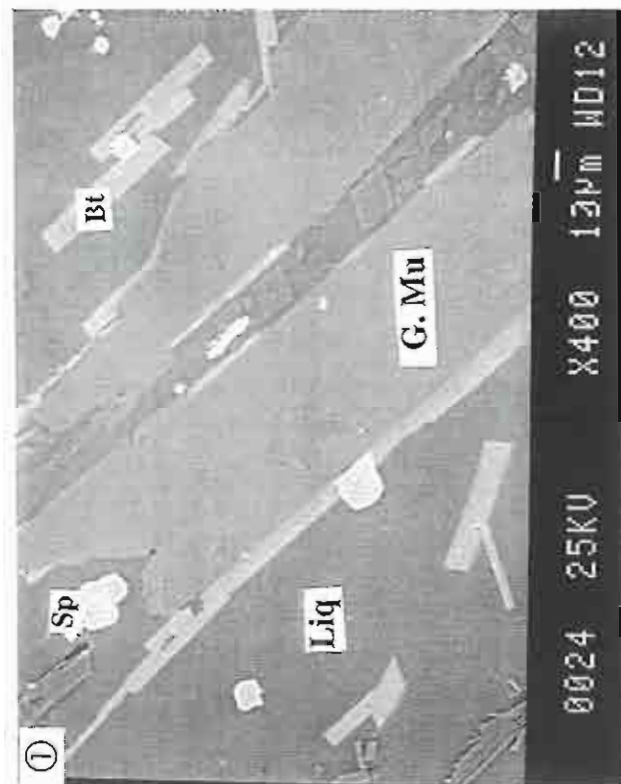
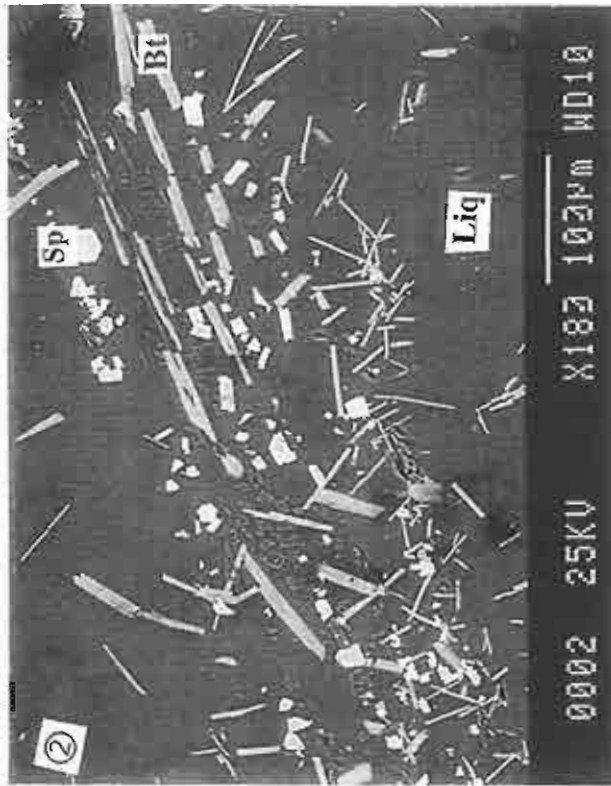
**PLANCHE V**

Expérience DK89 + germes, 720°C, 3600 bars,  
 $\text{XH}_2\text{O} = 1, \text{NNO} + 1,8$ ; 2 semaines.

**Photo 1:** germes de biotite.

**Photo 2:** zone réactionnelle autour du germe de muscovite.

**Photo 3:** détail de la photo 2.



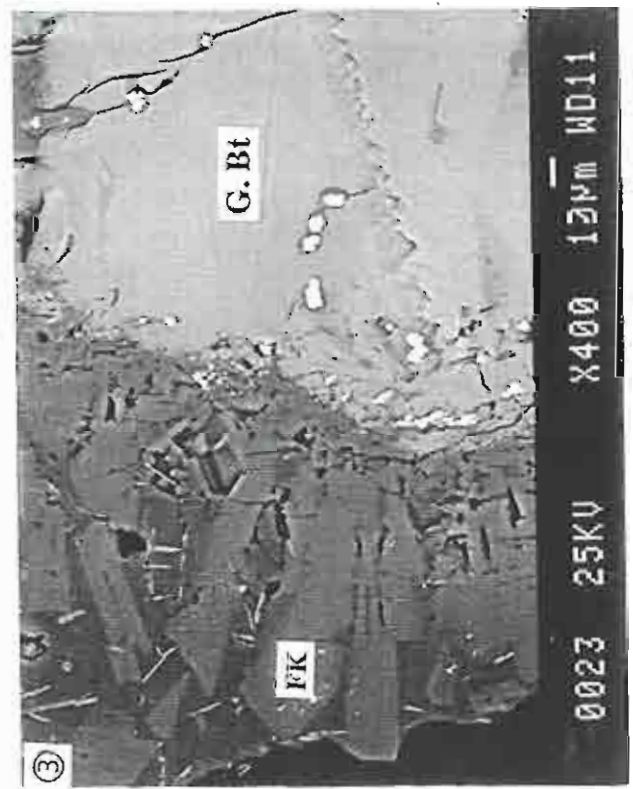
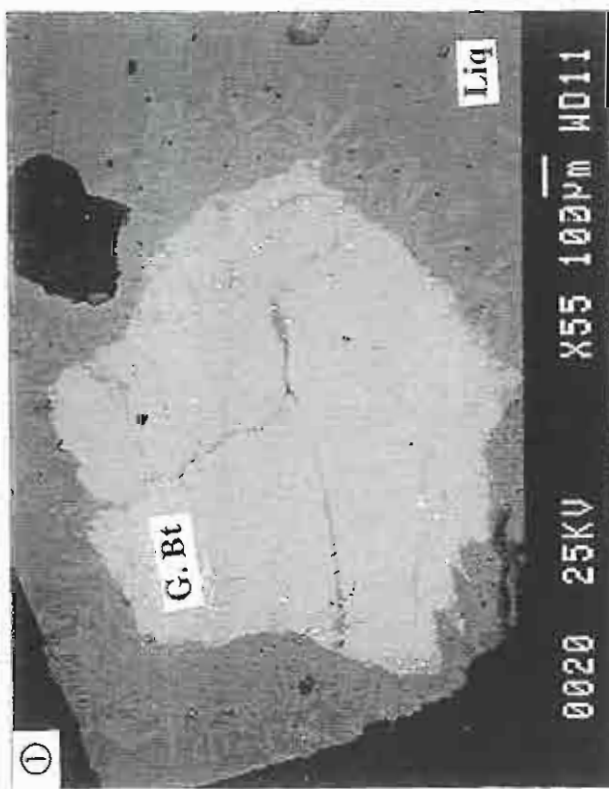
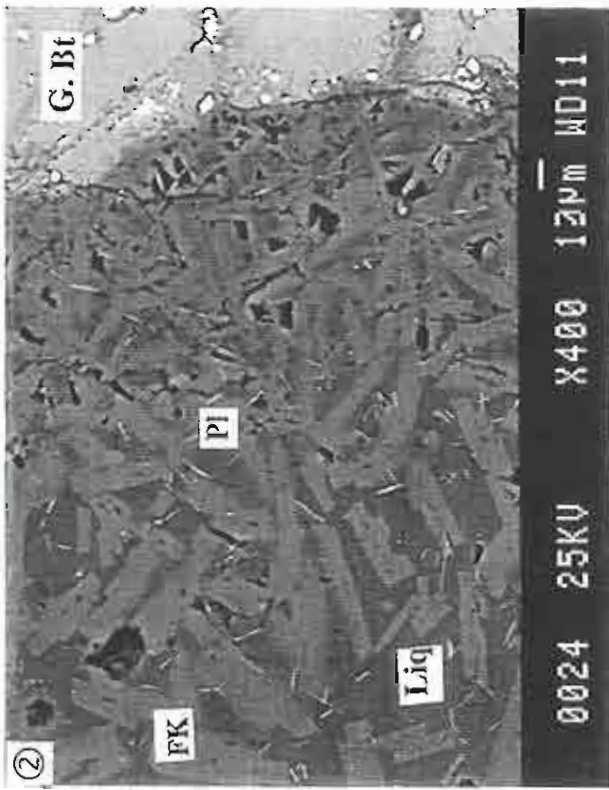
**PLANCHE VI**

Expérience DK89 + germes, 720°C, 3600 bars, XH<sub>2</sub>O = 1, NNO + 1,8; 2 semaines.

**Photo 1:** biotites formées autour d'un fragment du germe de muscovite.

**Photo 2:** zone réactionnelle formée autour d'un germe de muscovite.

**Photo 3:** détail de la photo 2.



**PLANCHE VII**

Expérience DK89 + germes, 700°C, 3600 bars,  
 $XH_2O = 0,8$ ; NNO + 2,8; 2 semaines.

**Photo 1:** zone réactionnelle autour du germe de biotite.  
**Photo 2 et 3:** détail de la zone réactionnelle autour du germe de biotite.

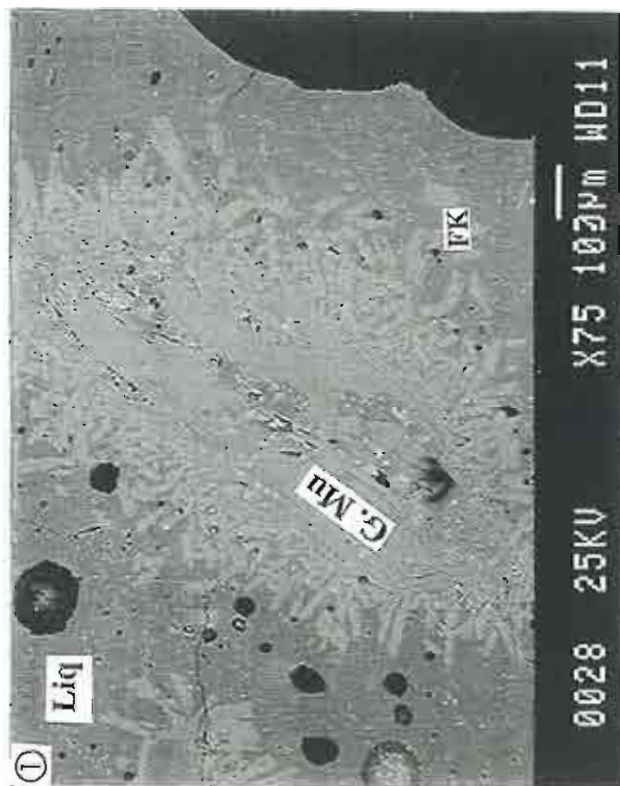
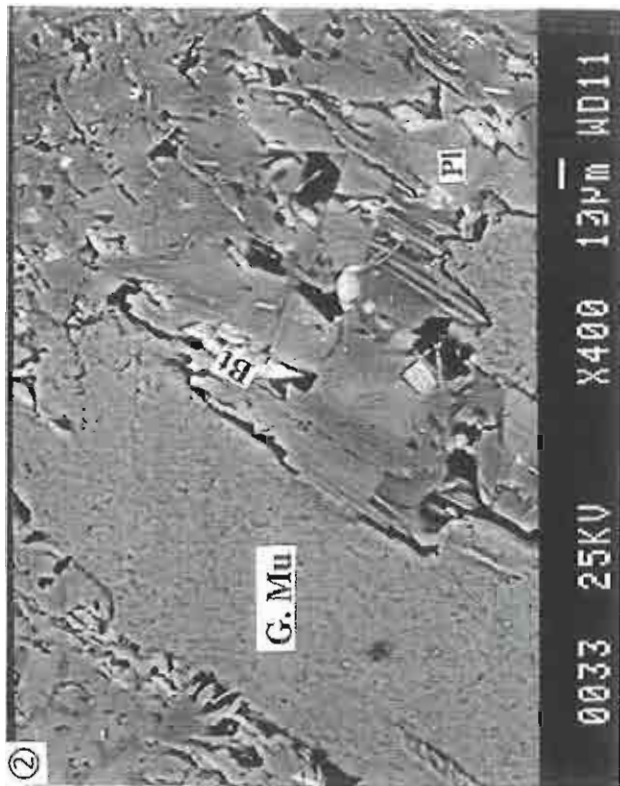


PLANCHE VIII

Expérience DK89 + germes, 700°C, 3600 bars,  $XH_2O = 0,8$ ; NNO + 2,8; 2 semaines.

Photo 1: zone réactionnelle autour du germe de muscovite.  
Photo 2 et 3: détail de la zone réactionnelle.

l'expérience à 720°C, c'est-à-dire, de la biotite, du corindon, du spinelle, de la mullite mais avec, en plus, du feldspath potassique, du plagioclase et peut être de la sillimanite (?).

### III - 4 - 1 - 1 - 2 - COMPOSITION DES PHASES

Les compositions de toutes les phases autres que les feldspaths, les micas et le verre sont reportées dans l'annexe I.

#### III - 4 - 1 - 2 - 1 - LES FELDSPATHS

Les feldspaths ont été analysés dans plusieurs produits expérimentaux. Dans les tableaux III - 12, 13 et 14 sont reportées les moyennes de ces analyses ainsi que les formules structurales calculées sur la base de 16 oxygènes. A titre de comparaison, nous avons représenté également les moyennes des analyses des feldspaths dans les granites de départ.

##### a - Granite de Beauvoir

Dans les faciès B1 et B1D (dopé), le feldspath coexistant avec le liquide est un plagioclase  $Ab_{89-95}$ , caractérisé par une composition faiblement calcique ( $An_{1-2}$ ) et assez riche en composant orthose ( $Or_{5-9}$ ) (Tab. III - 12). En revanche, dans les faciès B2 et B2D (dopé), les feldspaths analysés sont représentés par du plagioclase ( $An_{1-4}$ ) et du feldspath potassique ( $Or_{70-90}$ ) (Tab. III - 13).

Le report de ces résultats dans le diagramme Ab - An - Or (Fig. III - 10) montre:

- dans chaque faciès, chaque population de feldspath possède une composition très homogène. Cette grande homogénéité indique sans aucun doute, d'une part que les conditions de cristallisation sont inchangées, et d'autre part que l'équilibre est atteint à la fin des expériences,

- par rapport au faciès B1, les plagioclases dans le faciès B2 sont nettement moins sodiques ( $Ab_{68}$ ) et légèrement moins calciques ( $An_1$ ),

- dans les faciès B2 et B2D, si les feldspaths potassiques ont pratiquement la même composition ( $Or_{70-75}$ ), il n'en est pas de même pour les plagioclases. En effet, dans le faciès B2D les plagioclases sont plus riches en composant albitique ( $Ab_{92}$ ) et rappellent, par leur



Facès	B1		B1	B1D
	P1*	Fk*	P1**	P1**
n°	4	4	9	8
SiO2	68,62	63,86	65,75	65,24
Al2O3	20,03	19,00	20,04	19,90
CaO	0,06	0,00	0,43	0,29
Na2O	11,66	0,64	10,55	10,28
K2O	0,17	16,58	0,94	1,48
P2O5	0,32	0,77	0,90	1,19
Total	100,86	100,85	98,62	98,37
Si	5,94	5,87	5,84	5,82
Al	2,04	2,06	2,10	2,09
P	0,02	0,06	0,07	0,09
Ca	0,01	0,00	0,04	0,03
Na	1,96	0,11	1,82	1,78
K	0,02	1,94	0,11	0,17
Ca+Na+K	1,98	2,06	1,97	1,97
Si+Al+P	8,01	7,99	8,01	8,00
% Ab	99	6	92	90
% An	0	0	2	1
% Or	1	94	5	9

Tableau III - 12: Moyennes des analyses à la microsonde des feldspaths dans le faciès B1 (Beauvoir)  
 \* : feldspaths dans le granite de départ ; \*\* : plagioclases expérimentaux obtenus en conditions de saturation en eau à 620°C, 3000 bars, NNO+1.2.  
 Abréviations: D, dopé ; Pl, plagioclase ; FK, feldspath potassique  
 n : nombre d'analyses

Facès	B2		B2	B2D		
	P1*	Fk*	P1**	Fk**	P1**	Fk**
n°	5	7	5	5	6	12
SiO2	68,34	63,78	66,28	63,45	65,51	64,20
Al2O3	19,98	19,11	19,91	18,49	19,83	18,89
CaO	0,04	0,00	0,20	0,07	0,92	0,01
Na2O	11,86	0,57	7,52	2,89	10,33	2,90
K2O	0,11	16,64	5,23	11,60	0,59	12,45
P2O5	0,28	0,78	0,90	0,44	0,27	0,64
Total	100,62	100,88	100,03	96,94	97,45	99,08
Si	5,94	5,86	5,88	5,94	5,89	5,91
Al	2,05	2,07	2,08	2,04	2,10	2,05
P	0,02	0,06	0,07	0,04	0,02	0,05
Ca	0,00	0,00	0,02	0,01	0,09	0,00
Na	2,00	0,10	1,29	0,53	1,80	0,52
K	0,01	1,95	0,59	1,39	0,07	1,46
Ca+Na+K	2,01	2,05	1,90	1,92	1,95	1,98
Si+Al+P	8,00	7,99	8,02	8,02	8,01	8,00
% Ab	99	5	68	27	92	26
% An	0	0	1	1	4	0
% Or	1	95	31	72	4	74

Tableau III - 13: Moyennes des analyses à la microsonde des feldspaths dans le faciès B2 (Beauvoir)  
 \* : feldspaths dans le granite de départ ; \*\* : feldspaths expérimentaux obtenus en conditions de saturation en eau à 620°C, 3000 bars, NNO+1.2.  
 Abréviations: D, dopé ; Pl, plagioclase ; FK, feldspath potassique  
 n : nombre d'analyses

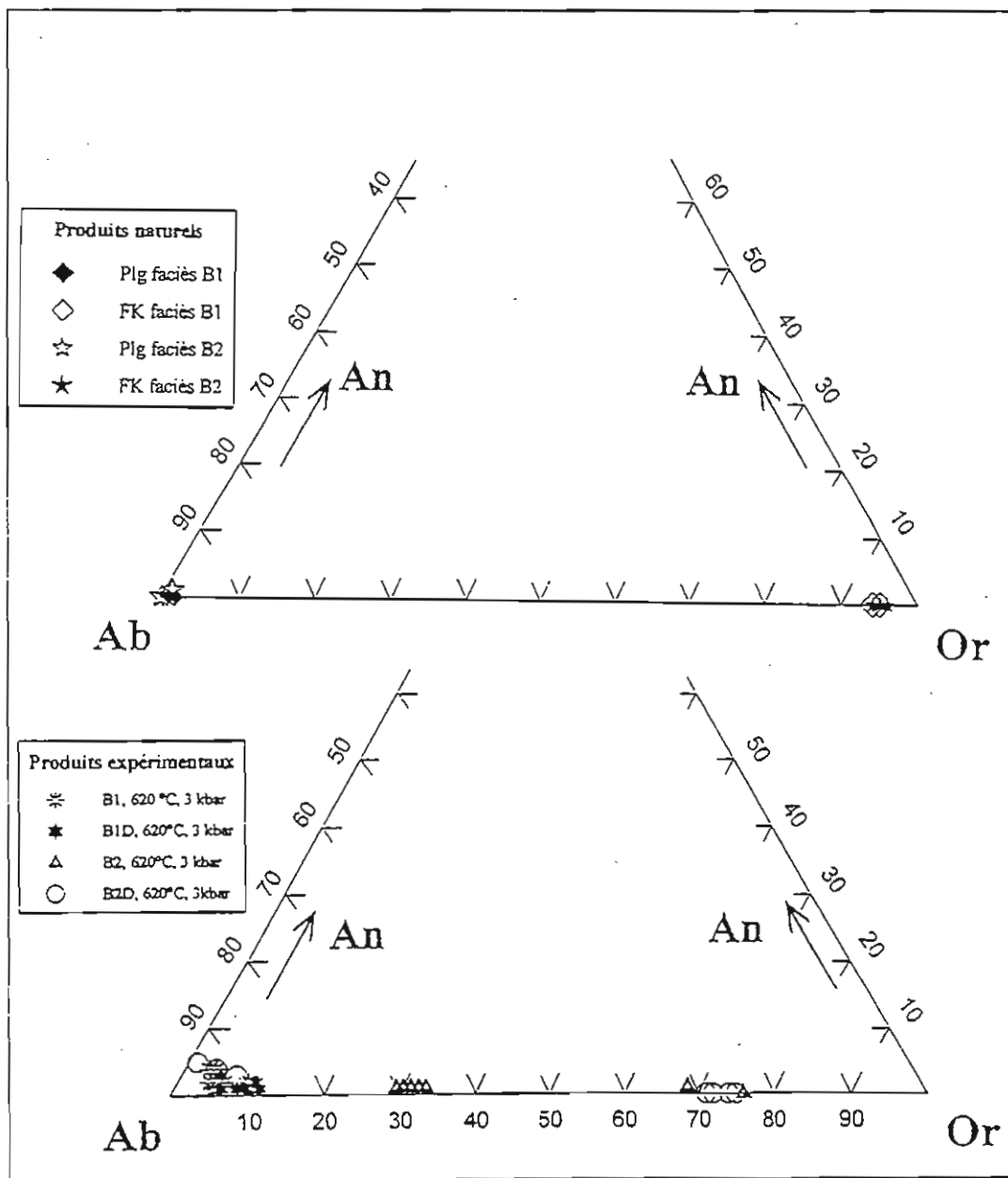


Figure III - 10

Représentation dans les diagrammes An - Ab - Or des compositions des feldspaths naturels et expérimentaux obtenus à partir du granite de Beauvoir (B1, B2, B1D et B2D).

composition, les plagioclases du faciès B1 et B1D. Ceci est probablement dû au changement de la composition du faciès B2 suite au dopage chimique en éléments légers,

- dans le faciès B2, les compositions des plagioclases et des feldspaths potassiques sont plus proches l'une de l'autre par rapport aux compositions des feldspaths naturels. Ceci est dû, sans doute, à la température des expériences (620°C) qui est probablement proche de celle de la fermeture du solvus.

### **b - GRANITE DU MANASLU**

Les moyennes d'analyses, dans chaque expérience, ainsi que les formules structurales, sont reportées dans le tableau III - 14. L'ensemble des résultats est représenté sur la figure III - 11 a.

Dans les expériences où le feldspath coexistant avec le liquide est un feldspath potassique, les analyses montrent que sa composition est homogène (Or<sub>68-75</sub>) (Fig. III - 11 a). En revanche, lorsqu'il y a coprécipitation des deux feldspaths (plagioclase et feldspath potassique), toutes les compositions obtenues sont sous forme de mélange entre les compositions extrêmes (Fig. III - 11 a). Ceci étant lié à la texture entremêlée des deux phases. C'est le cas des expériences réalisées en conditions de  $X_{H_2O} = 0,8$  et  $0,7$  en poids %, pour lesquelles les analyses représentées dans le tableau III - 6 sont les moyennes des compositions au niveau de chacune des extrémités. On remarque aussi que les points représentatifs des compositions intermédiaires, entre les deux pôles, définissent une droite parallèle à celle du solvus calculé (à 4 kbar) par Scaillet & al., (1995) à partir du modèle de Fuhrman & Lindsley (1988) (Fig. III - 11 b).

### **CONCLUSIONS**

Ces résultats montrent clairement que les compositions des feldspaths sont contrôlées, d'une part, par la composition du granite de départ, et d'autre part, par la teneur en eau initiale dans le verre. On doit ajouter également que l'utilisation de la technique dite de "undercooling" n'affecte nullement les compositions de ces phases. En effet, les compositions des feldspaths obtenus avec ou sans l'utilisation de cette technique sont pratiquement identiques. Cependant on notera que les compositions des feldspaths expérimentaux sont différentes de celles des feldspaths des granites de départ. Ceci vient du fait que la composition des feldspaths naturels est largement affectée par les processus de rééquilibration subsolidus (voir également Scaillet & al., 1995).

Echantillon DK89		1		0,9		0,8		0,7	
XH2O	n°	FK*	PI*	FK**	FK**	FK**	FK**	FK**	FK**
		5		4	4	4	4	4	2
SiO2		64,11	63,81	64,97	64,06	64,00	65,16	64,59	
Al2O3		18,43	22,97	18,90	18,21	20,83	17,84	19,88	
CaO		0,00	3,48	0,11	0,24	2,71	0,17	2,27	
Na2O		1,56	9,36	2,71	3,26	8,17	3,56	8,37	
K2O		14,78	0,31	12,82	11,67	2,26	11,58	2,85	
P2O5		-	-	0,10	0,11	0,09	0,10	0,07	
Total		98,88	99,93	99,61	97,54	98,04	98,40	98,03	
Si		5,97	5,63	5,96	5,98	5,78	6,02	5,84	
Al		2,02	2,39	2,04	2,00	2,22	1,94	2,12	
P		-	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	
Ca		0,00	0,33	0,01	0,02	0,26	0,02	0,22	
K		1,76	0,03	1,50	1,39	0,26	1,36	0,33	
Na		0,28	1,60	0,48	0,59	1,43	0,64	1,47	
Ca+Na+K		2,04	1,96	1,99	2,00	1,95	2,02	2,02	
Si+Al+P		7,99	8,02	8,01	7,99	8,00	7,98	7,97	
% Ab		14	81	24	30	73	32	73	
% An		0	17	1	1	13	1	11	
% Or		86	2	75	69	13	68	16	

Tableau III - 14: Moyenne des analyses à la microsonde des feldspaths dans l'échantillon DK89 (Manaslu)

\* : feldspaths dans le granite de départ ; \*\* : feldspaths expérimentaux obtenus en conditions oxydantes (NNO+2,8) à 700°C, 3600 bars, et à différentes XH2O.

Abréviations: FK, feldspath potassique ; PI, plagioclase

n, nombre d'analyses.

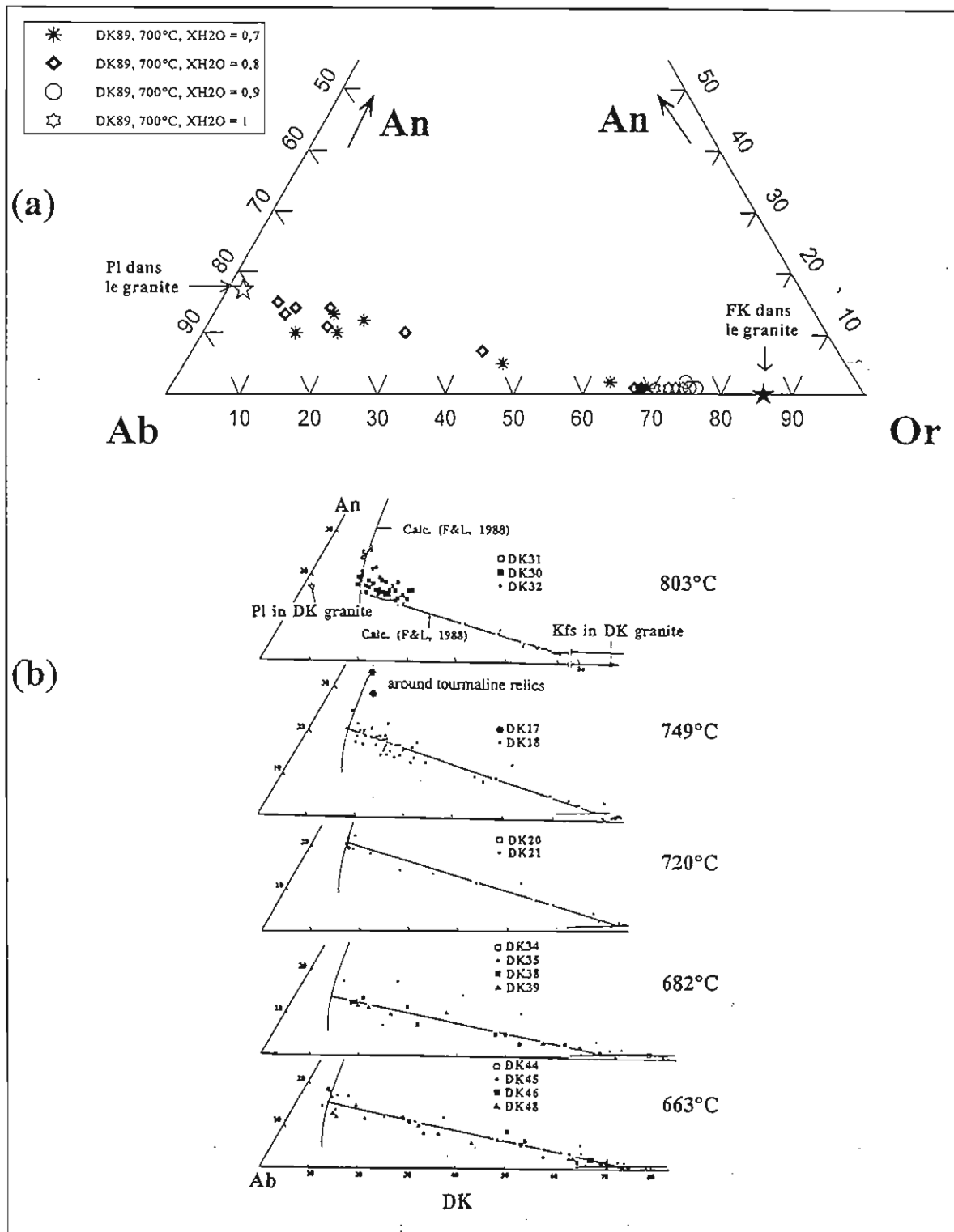


Figure III - 11:

a - Représentation dans le diagramme Ab - An - Or des compositions des feldspaths naturels et des feldspaths expérimentaux de l'échantillon DK89.

b - Représentation dans le diagramme Ab - An - Or des compositions des feldspaths naturels et des feldspaths expérimentaux obtenus à différentes températures à partir du granite de Manaslu (Scaillet et Al., 1995).

### III - 4 - 1 - 2 - 2 - COMPOSITIONS DES MICAS

Plus de 2000 analyses ponctuelles de micas ont été réalisées à la microsonde électronique SX50. L'homogénéité des compositions de chaque type de mica (biotite ou muscovite) traduit des conditions de cristallisation inchangées. Les formules structurales ont été calculées sur la base de 22 oxygènes. L'aluminium tétraédrique  $[^4]Al$  a été calculé par différence à 8 du nombre d'atomes de Si par unité formulaire a.p.u.f. Les teneurs en  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  ont été calculées en se fondant sur les travaux de Redhammer & al., (1995). En effet, d'après ces auteurs, connaissant les conditions rédox des expériences (valeur de  $fO_2$ ) et la teneur en  $FeO_t$  (total), on peut déduire par simple calcul la teneur en  $Fe^{3+}$  des micas. Dans notre cas, la teneur en  $Fe^{3+}$  dans nos micas expérimentaux représente environ 20 % de la teneur en  $FeO_t$ .

Pour les éléments légers, Li et Be, nous n'avons pu réaliser que quelques analyses en raison des difficultés techniques (lenteur de la mise en route de l'appareil, temps nécessaire pour effectuer une analyse, qui est fonction de la concentration en Li, Be et F, ...) et des difficultés d'accès au site de Saclay.

Afin d'étudier la composition des micas magmatiques et de mieux comprendre le comportement et l'évolution de la composition des germes au cours de nos expériences, nous avons choisi, dans ce qui suit, de représenter ces compositions dans les projections  $M^{2+} - F$  (ou Li) -  $Al_t$  et  $M^{2+} - Al_t - Si$  (Fig. III - 12) du tétraèdre de Monier & Robert (1986) (avec  $M^{2+} = Fe^{2+} + Mg + Ti$  ;  $Al_t = Al + Fe^{3+} - 2Ti$  ;  $Si = Si + 2Ti$ ). Cependant, nous ne disposons pas suffisamment d'analyses de Li pour pouvoir utiliser la première projection. Néanmoins, d'après les travaux antérieurs (Foster, 1960; Reider, 1970; Monier, 1980; Monier & Robert, 1986 c; Tindle & Webb, 1990; Charoy & al., 1995), il existe une relation positive entre les teneurs en  $Li_2O - F$ , à la fois pour les biotites et pour les micas de type muscovite. De ce fait, le report, dans nos représentations, des teneurs en F à la place de Li ne devrait pas modifier de manière importante les résultats.

Dans la première projection  $M^{2+} - F$  (ou Li) -  $Al_t$  (Fig. III - 12) on peut distinguer, d'une part la lacune de miscibilité entre les micas trioctaédriques et dioctaédriques sans lithium, et d'autre part quatre joints reliant des micas qui ont tous une composition tétraédrique constante, en  $Si_6Al_2$ . Ces joints sont: muscovite - zinnwaldite, muscovite - phlogopite (ou annite), muscovite - trilithionite et trilithionite - phlogopite (ou annite) par l'intermédiaire de la zinnwaldite.

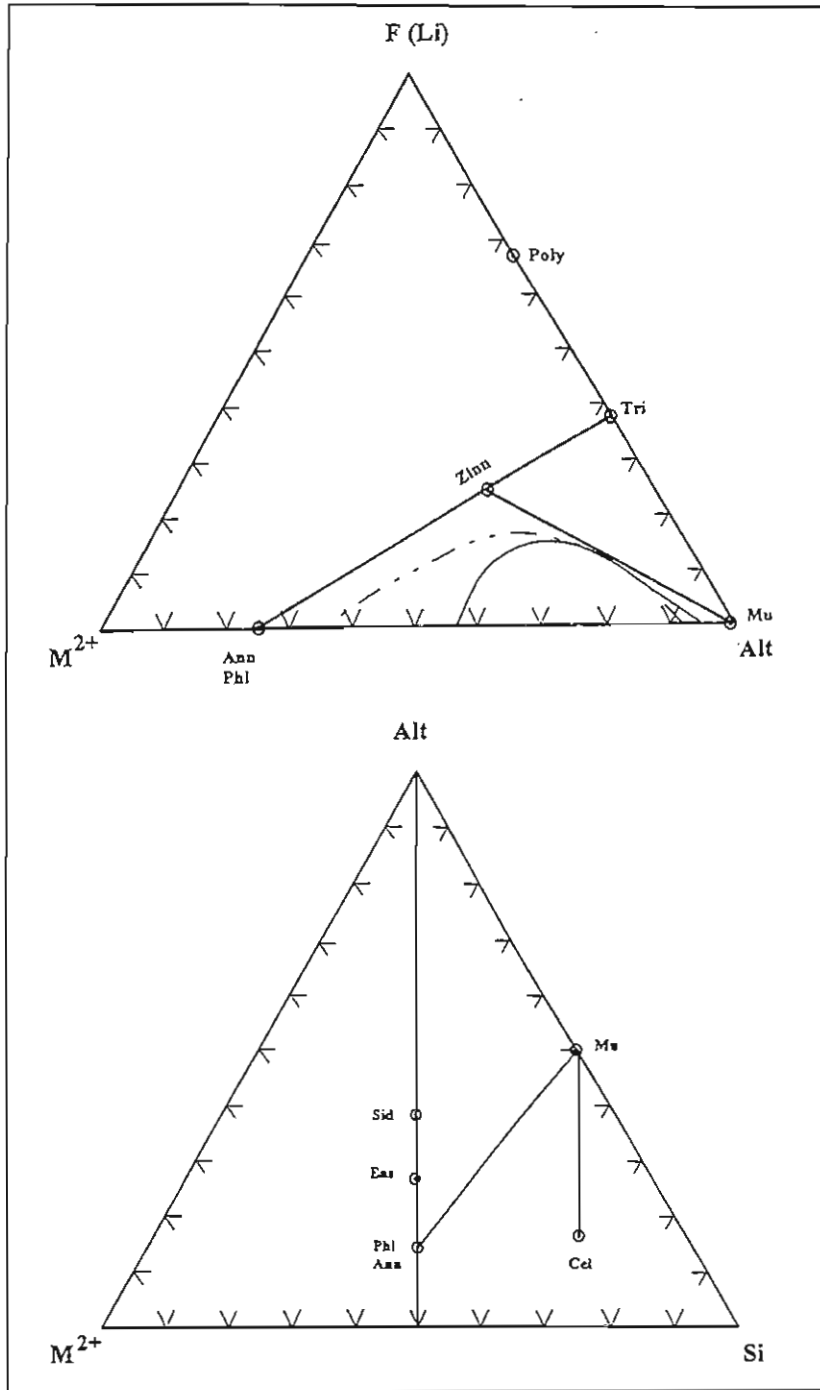


Figure III - 12:

Diagrammes  $M^{2+}$  (Mg + Ti + Fe<sup>2+</sup>) - F(Li) - Al<sub>t</sub> ((Al + Fe<sup>3+</sup>) - 2Ti) et  $M^{2+}$  (Mg + Ti + Fe<sup>2+</sup>) - Al<sub>t</sub> ((Al + Fe<sup>3+</sup>) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti) du tétraèdre de Monier & Robert, (1986).

Abréviations: Ann: annite, Phl: phlogopite, Mu: muscovite, Poly: polyolithionite, Zinn: zinnwaldite, Tri: trilithionite, Sid: sidérophyllite, Eas: eastonite et Cel: céladonite.

**Remarque:**

Dans cette représentation, et tout le long de nos interprétations, nous réserverons le terme zinnwaldite à la composition du pôle exclusivement. Car habituellement, dans la littérature, ce terme est utilisé pour désigner des solutions solides complexes situées autour de ce point (Deer & al., 1962; Bailey, 1984).

**III - 4 - 1 - 2 - 2 - 1 - Granite de Beauvoir****a - FACIES B2***a - 1 - LES MICAS MAGMATIQUES*

Les analyses représentatives des micas cristallisés à partir du verre ainsi que les formules structurales sont reportées dans le tableau III - 15 (annexe I). A titre de comparaison, nous avons reporté les compositions des micas obtenus au cours des expériences avec ou sans la technique dite de "undercooling", et des micas cristallisés en présence des germes de muscovite.

En première analyse, on note une grande homogénéité des compositions des micas au sein d'une même expérience ou de deux expériences différentes (avec ou sans germe). Ceci étant vrai quel que soit le processus de cristallisation utilisé (expérience de cristallisation "normale" ou avec "undercooling"). Cette grande homogénéité indique que l'équilibre est atteint à la fin des expériences.

Ces micas sont caractérisés par des teneurs élevées en  $Al_2O_3$  ( $\approx 33$  à  $34$  %) et des teneurs non négligeables en fluor ( $F \approx 1,4$  %), traduisant le caractère alumineux et fluoré du granite de départ. Leurs teneurs en fer ( $FeO_t$ ) varient de  $2,5$  à  $4$  %, avec un rapport  $X_{Fe} = (Fe^{2+} / Fe^{2+} + Mg^{2+})$  autour de  $0,80$  ; sauf pour les micas cristallisés en présence des germes de muscovite pour lesquels ce rapport est légèrement plus bas ( $X_{Fe} \approx 0,76$ ). En revanche, les concentrations en éléments comme Na, Mg, et Ti sont faibles.

D'une façon générale, la somme des cations octaédriques est inférieure à 4 a.p.u.f. (Tab. III - 15, annexe I). Ceci est la conséquence de la présence, soit de sites octaédriques vacants, soit du lithium dont il n'est pas tenu compte dans le calcul des formules structurales, soit des deux à la fois. En effet, les analyses des éléments légers (Li et Be), montrent que ces micas contiennent des teneurs non négligeables en Li (jusqu'à 983 ppm) (Tab. III - 16, annexe I).



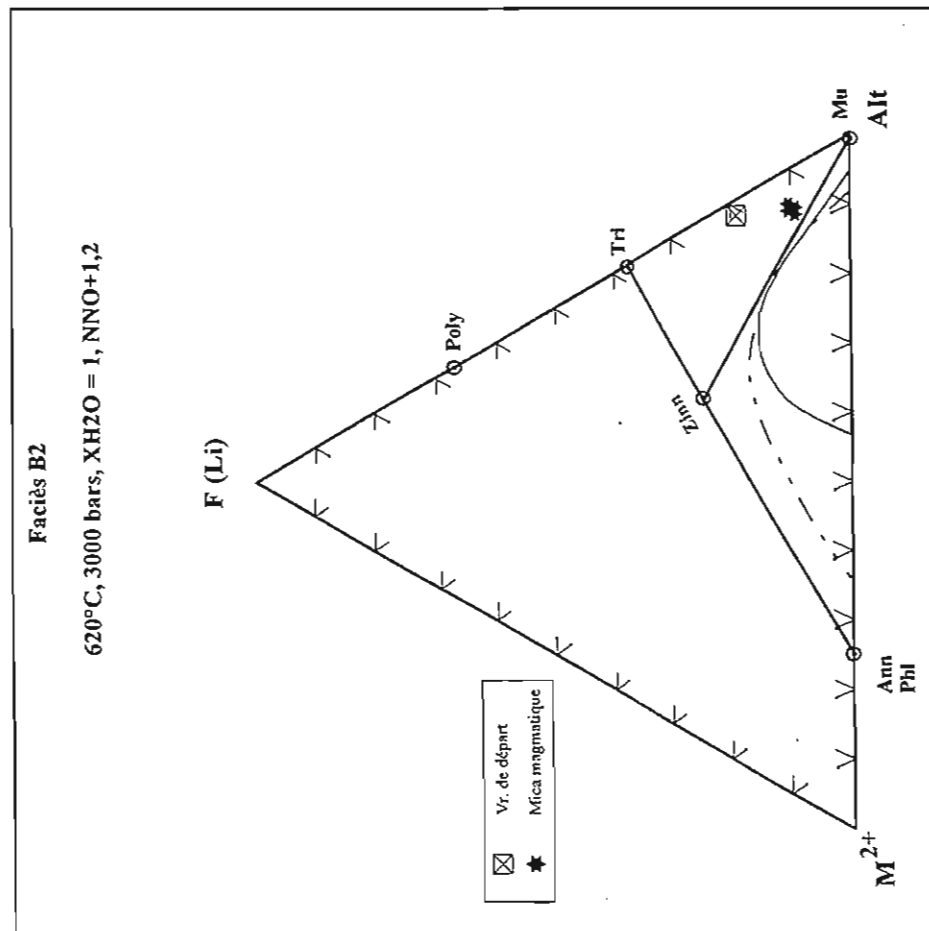


Figure III - 13:

Report dans le diagramme M<sup>2+</sup> (Mg + Ti + Fe<sup>2+</sup>) - F(Li) - Al<sub>t</sub> ((Al + Fe<sup>3+</sup>) - 2Ti) de la composition des micas magmatiques du faciès B2.  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Poly: polyolithionite, Zinn: zinnwaldite, Tri: trillithionite, et Vr: verre.

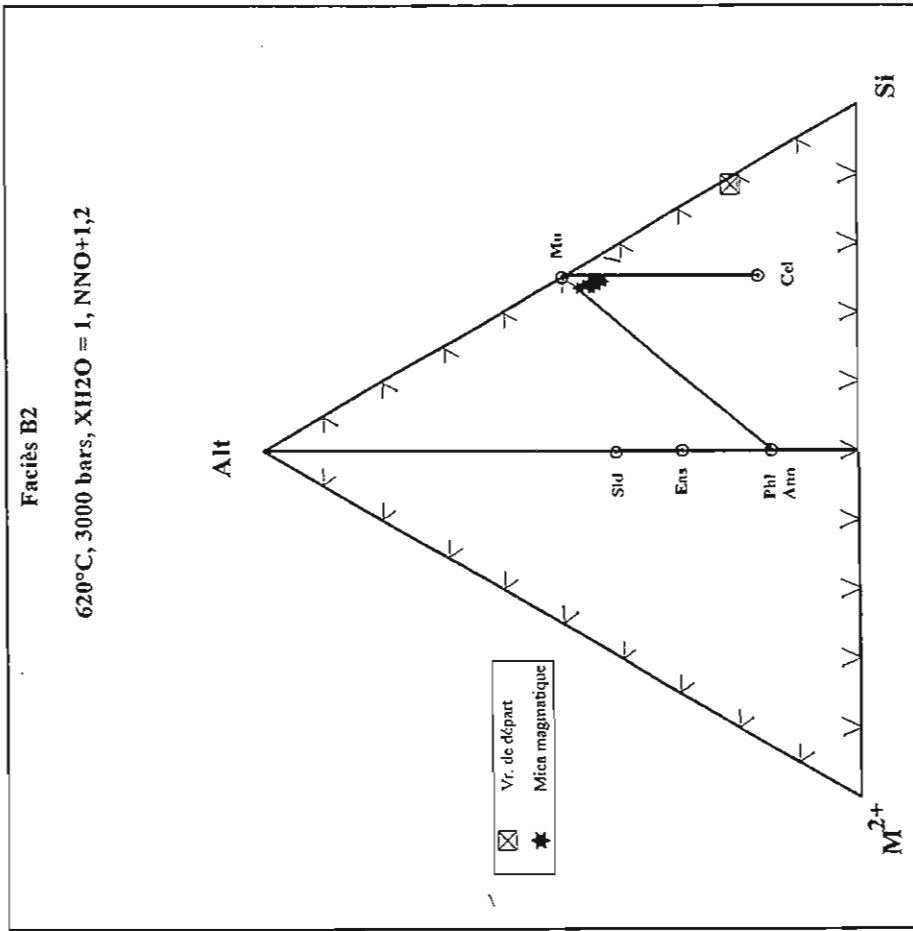


Figure III - 14:

Report dans le diagramme M<sup>2+</sup> (Mg + Ti + Fe<sup>2+</sup>) - Al<sub>t</sub> ((Al + Fe<sup>3+</sup>) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti) de la composition des micas magmatiques du faciès B2.  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Sid: sidérophylite, Eas: eastonite, Cel: céladonite et Vr: verre.

Cependant, ces teneurs sont relativement faibles pour pouvoir atteindre une somme des cations octaédriques égale à 6 a.p.u.f. Ce qui veut dire que ces micas possèdent un caractère dioctaédrique partiel (présence de sites octaédriques vacants). Pour le béryllium, les résultats d'analyses montrent que ces micas peuvent contenir jusqu'à 638 ppm (Tab. III - 16, annexe I).

Dans la projection  $M^{2+}$  - F (ou Li) -  $Al_t$  (Fig. III - 13), ces micas se regroupent dans un domaine situé sur le flanc droit de la lacune de miscibilité entre la muscovite et la phlogopite (ou annite) et à proximité du joint muscovite - zinnwaldite. Ceci est la conséquence directe de la présence de sites octaédriques vacants et de l'incorporation en faible quantité du composant trilithionite. En même temps, le diagramme  $M^{2+}$  -  $Al_t$  - Si (Fig. III - 14) montre que ces micas sont situés dans le domaine muscovite - céladonite - annite (ou phlogopite), à proximité du pôle muscovite. Ceci indique que la composition de ces micas dévie vers un caractère tétrasilicique ( $Si_8$ ). En effet, les formules structurales reportées dans le tableau III - 15 (annexe I), montrent que les teneurs en Si sont généralement supérieures à 6 a.p.u.f. (présence d'un constituant phengitique).

#### ***a - 2 - GERMES DE MUSCOVITE***

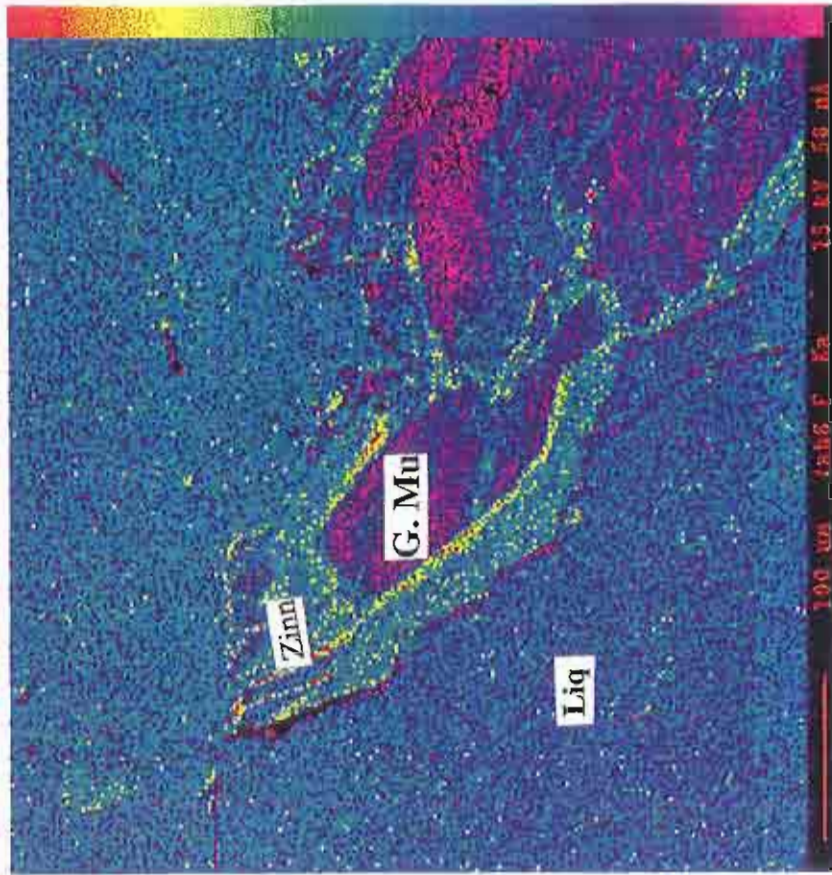
Les analyses des germes de muscovite ont mis en évidence l'existence d'une zonation chimique. Des profils analytiques (Tab. III - 17, annexe I) et cartographiques (voir planche IX), ont été réalisés le long de ces germes, afin de mieux comprendre l'évolution de ces zonages. Les résultats montrent deux parties chimiquement contrastées:

- un coeur caractérisé par une composition très alumineuse ( $Al_2O_3 \approx 34\%$ ) mais pauvre en fluor ( $F < 0,67\%$ ) et en fer ( $FeOt < 2\%$ ) (Tab. III - 17, annexe I).

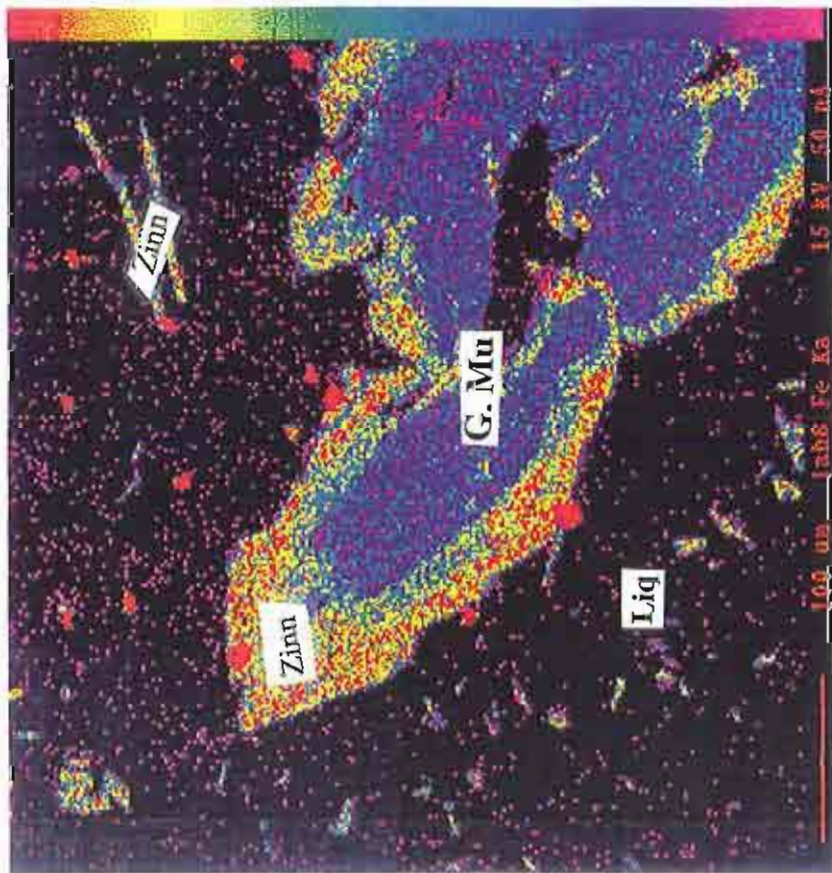
- une bordure qui est, en revanche, moins alumineuse ( $Al_2O_3 \approx 30,4\%$ ) mais plus riche en fluor ( $F > 1,5\%$ ) et en fer ( $FeOt > 2\%$ ) (Tab. III - 17, annexe I). Les teneurs en Li et Be peuvent atteindre respectivement 228 ppm et 74 ppm (Tab. III - 16, annexe I).

Le contraste chimique, entre ces deux parties du germe, est bien visible sur la figure III - 15 qui illustre les variations des teneurs en F, Fe,  $[^4]Al$  et  $[^6]Al$  en fonction de la distance le long du germe. Sur cette figure, il est intéressant de noter que le passage de la composition du coeur à celle des bordures se fait par une forte rupture de pente. Celle-ci peut être interprétée comme étant une rééquilibration des compositions des bordures des germes avec celle du liquide silicaté au cours des expériences. On peut donc en conclure que la composition des

(b)



(a)



**PLANCHE IX**

Cartographie de rayons X réalisée à la microsonde électronique mettant en évidence une zonation en Fe (a) et en F (b) dans un germe de muscovite. Expérience B2 + germes, 620°C, 3000 bars,  $XH_2O = 1$ ,  $NNO+1,2$ ; 3 mois, "undercooling".

bordures est représentative de la composition du germe en équilibre avec le liquide silicaté dans nos conditions expérimentales.

Le report des compositions du germe dans le diagramme  $M^{2+} - F$  (ou Li) -  $Al_t$  (Fig. III - 16) met en évidence deux tendances évolutives le long du flanc droit de la courbe limitant la lacune de miscibilité entre la muscovite et la phlogopite (ou l'annite):

1 - La première tendance (trajectoire ①), correspond à un enrichissement des bordures des germes en Li et F, et à un appauvrissement en Al par rapport à la composition du germe de départ. L'incorporation des éléments légers (Li et F) dans les bordures des muscovites provoque le déplacement de leur composition vers des compositions de type zinnwaldite et par conséquent vers des micas de type trioctaédriques à cause de la fixation du lithium dans les sites octaédriques vacants dont la proportion diminue.

2 - A la différence de la composition des bordures des germes, celle des coeurs migre vers le pôle muscovite (Fig. III - 16, trajectoire ②). Ce déplacement est tout simplement dû à un appauvrissement en Li et F, et un enrichissement en Al par rapport à la composition du germe de départ. L'appauvrissement en Li entraîne une augmentation de la proportion des sites octaédriques vacants.

Dans la projection  $M^{2+} - Al_t - Si$  (Fig. III - 17), la composition des germes de muscovite se situe dans le domaine stable des micas dioctaédriques, à proximité du joint muscovite - céladonite, du côté de la muscovite. De plus, on remarque encore une fois que la composition des bordures des germes se différencie nettement de celle des coeurs. Elle est plus riche en constituant phengitique. Ceci est la conséquence directe d'un enrichissement en Si qui entraîne la déviation de leur composition vers des micas de type tétrasilicique (Fig. III - 17, trajectoire ①).

### *a - 3 - GERMES DE BIOTITE*

Comme dans le cas des germes de muscovite, des profils analytiques (Tab. III - 18, annexe I) et Fig. III - 15, ont été réalisés le long des germes de biotite. Les résultats montrent, dans ce cas aussi, deux parties chimiquement différentes:

- un coeur qui correspond au reste du germe de biotite. Il est caractérisé par une composition homogène montrant des teneurs élevées en éléments ferromagnésiens ( $X_{Fe} \approx 0,70$ ) et pauvres en aluminium ( $Al_2O_3 \approx 19,24 \%$ ) et en fluor ( $F \approx 1,63 \%$ ) (Tab. III - 18, annexe I).

- une partie périphérique qui correspond aux micas néoformés autour des germes. Par rapport aux germes de départ, la composition de ces micas est caractérisée par un très fort enrichissement en aluminium et en fluor, et un appauvrissement en éléments ferromagnésiens (Tab. III - 18, annexe I). Là aussi, on note que le passage de la composition du coeur à celle des micas néoformés se fait avec une forte rupture de pente (Fig. III - 15) que l'on peut attribuer, comme dans le cas des germes de muscovite, à une rééquilibration de la composition du germe avec celle du liquide silicaté.

Dans le digramme  $M^{2+}$  - F (ou Li) -  $Al_t$  (Fig. III - 16), on remarque une évolution de la composition des germes de biotite le long du flanc gauche de la courbe limitant la lacune de miscibilité entre la muscovite et la phlogopite (ou l'annite) (trajectoire ⑤):

- les restes des germes gardent une composition homogène, de type biotite, avec toutefois un enrichissement en F (et Li) par rapport à la composition du germe initial. A la suite de cet enrichissement, la composition de ces résidus évolue vers le joint zinnwaldite - phlogopite (annite).

- en revanche, les micas néoformés autour des biotites possèdent une composition, homogène, totalement différente de celle du minéral hôte. Les points représentatifs de ces micas se regroupent dans un domaine situé à droite du joint muscovite - zinnwaldite et au-dessus de la lacune de miscibilité entre la muscovite et la phlogopite (ou l'annite). Ce changement de la composition des bordures des germes est dû, d'une part, à la déstabilisation de la biotite, au contact du liquide silicaté, qui se traduit par la formation d'une nouvelle phase micacée, et d'autre part, à l'enrichissement de ce mica néoformé en Li dans un premier temps, à cause de la lacune de miscibilité, et dans un deuxième temps, en Al. On retrouve cette tendance de manière beaucoup moins nette dans le diagramme  $M^{2+}$  -  $Al_t$  - Si (Fig. III - 17), où les parties du germe les plus riches en Li sont les plus alumineuses. Dans cette dernière représentation, il est intéressant de noter que la composition des micas néoformés rejoint celle des bordures des germes de muscovite dans le domaine stable des micas dioctaédriques. Ceci est le résultat conjugué d'un enrichissement en Si et Al et par conséquent en constituant phengitique (Fig. III - 17, trajectoire ②).

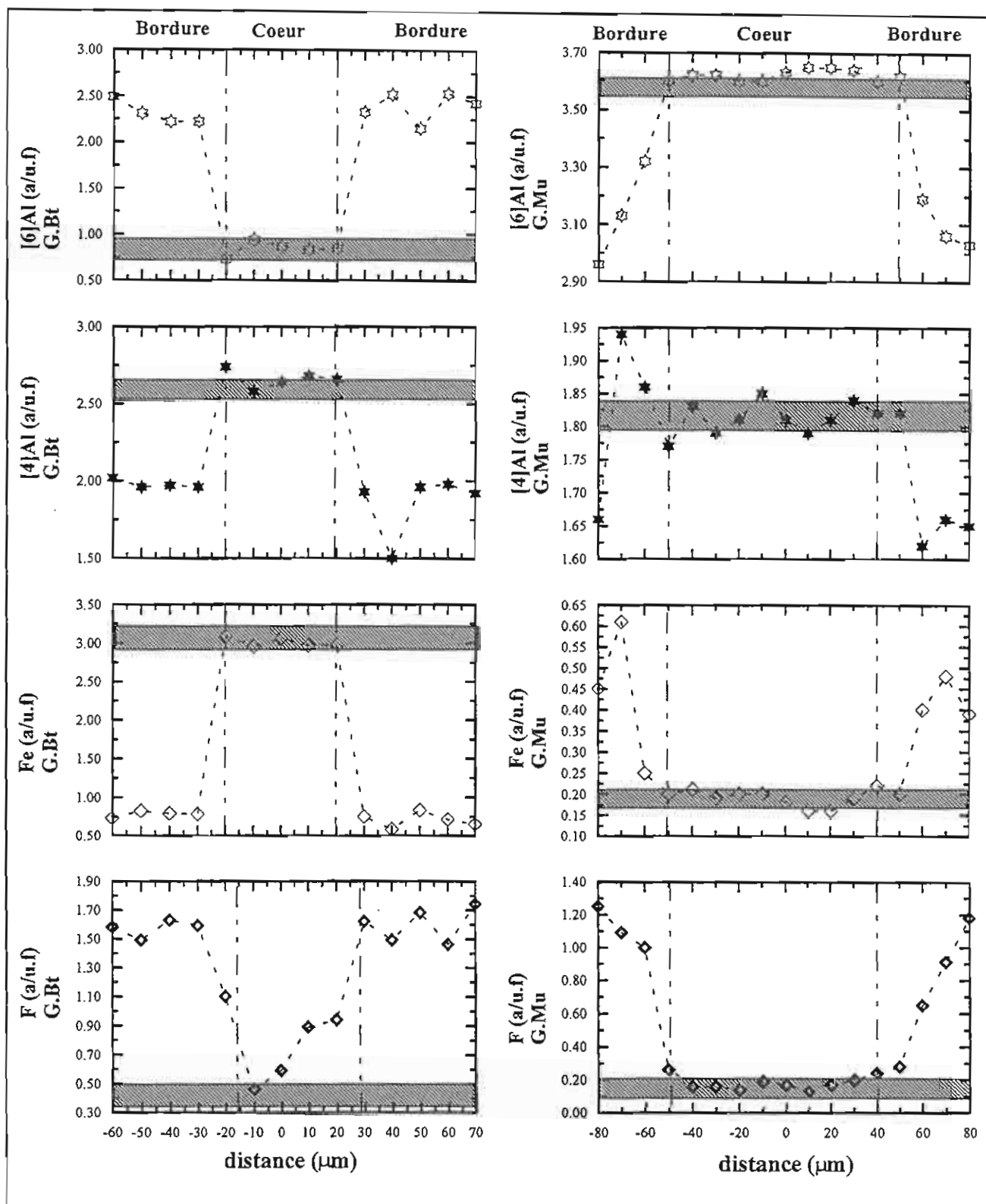


Figure III - 15: Profils analytiques le long des germes de biotite (à gauche) et de muscovite (à droite) de l'expérience B2 + germes 620°C, 3000 bars, NNO+1,2. La zone hachurée correspond à la composition du germe de départ.

Abréviations: G: germe, Bt: biotite, Mu: muscovite.

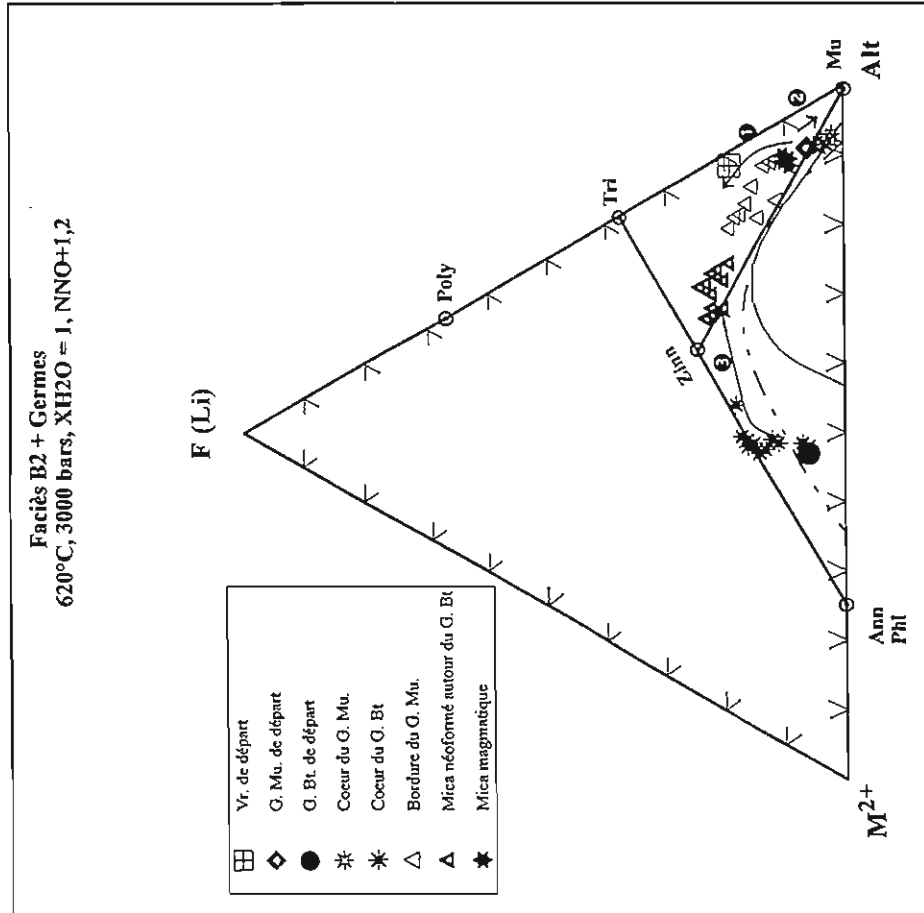


Figure III - 16:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  ( $Mg + Ti + Fe^{2+}$ ) - F(Li) -  $Al_4$  ( $(Al + Fe^{3+}) - 2Ti$ ) des compositions des micas magmatiques ainsi que de celles des germes de biotite et de muscovite, avant et après expérience. Les flèches représentent l'évolution des compositions des germes dans le faciès B2 en conditions oxydantes (NNO+1,2).  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Poly: polyolithionite, Tri: trilitionite, Zinn: zinnwaldite et Vr: verre.

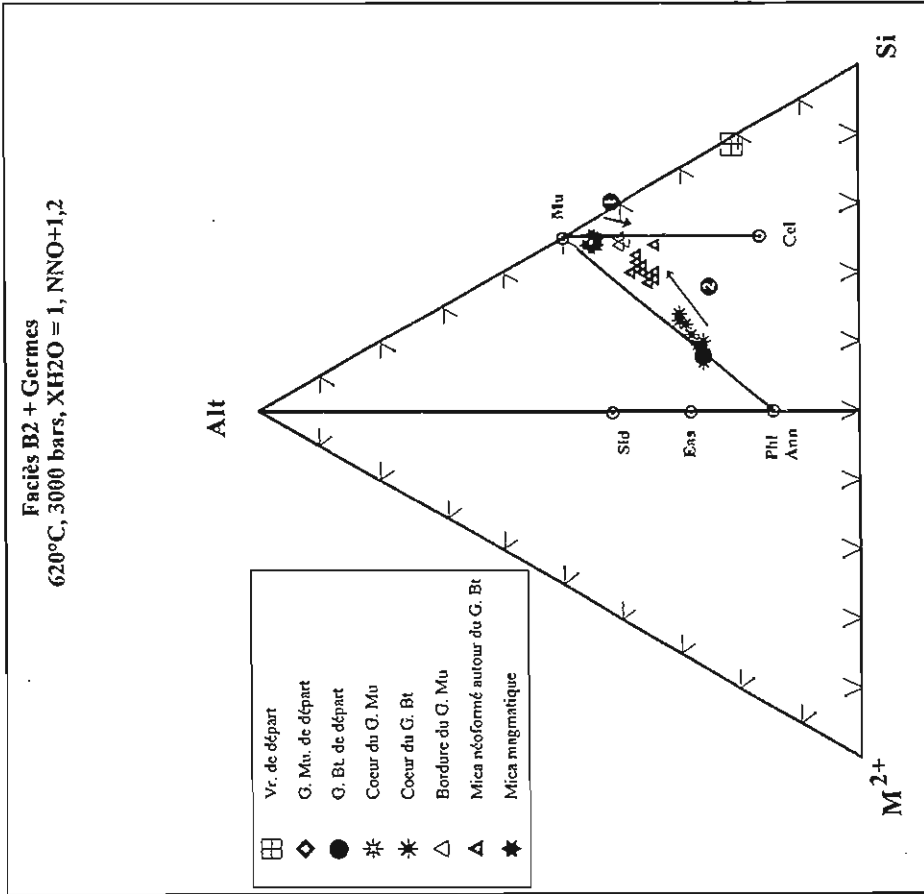


Figure III - 17:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  ( $Mg + Ti + Fe^{2+}$ ) -  $Al_4$  ( $(Al + Fe^{3+}) - 2Ti$ ) - Si ( $(Si + 2Ti)$ ) des compositions des micas cristallisés à partir du verre ainsi que celles des germes de biotite et de muscovite, avant et après expérience. La flèche représente l'évolution de la composition des germes dans le faciès B2 en conditions oxydantes (NNO+1,2).  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Sid: sidérophyllite, Eas: eastonite, Cel: céladonite et Vr: verre.

**b - FACIÈS B1**

Comme dans le faciès B2, des profils analytiques et cartographiques (planche X) ont été réalisés le long des germes utilisés dans les expériences réalisées à partir du faciès B1. Les résultats sont reportés dans les tableaux III - 19 et 20 (annexe I). On remarque des zonations chimiques du même type que celles mises en évidence dans les germes du faciès B2, c'est-à-dire:

- des bordures de muscovites moins alumineuses mais plus riches en F et  $\text{FeO}_t$  que les coeurs (Tab. III - 19, annexe I),
- les micas néoformés autour des biotites sont plus alumineux et plus fluorés mais moins ferreux que les coeurs (Tab. III - 20, annexe I).

Les résultats sont reportés sur la figure III - 18. On remarque, dans ce cas également, que le passage, au sein du même germe, de composition des bordures vers celles des coeurs se fait par une forte rupture de pente, due aux mêmes raisons que celles indiquées pour les germes dans le faciès B2.

Le report des résultats d'analyses dans les diagrammes  $\text{M}^{2+} - \text{F}$  (ou Li) -  $\text{Al}_t$  et  $\text{M}^{2+} - \text{Al}_t - \text{Si}$ , (Fig. III - 19 et 20) montre les mêmes tendances évolutives que celles observées dans le faciès B2:

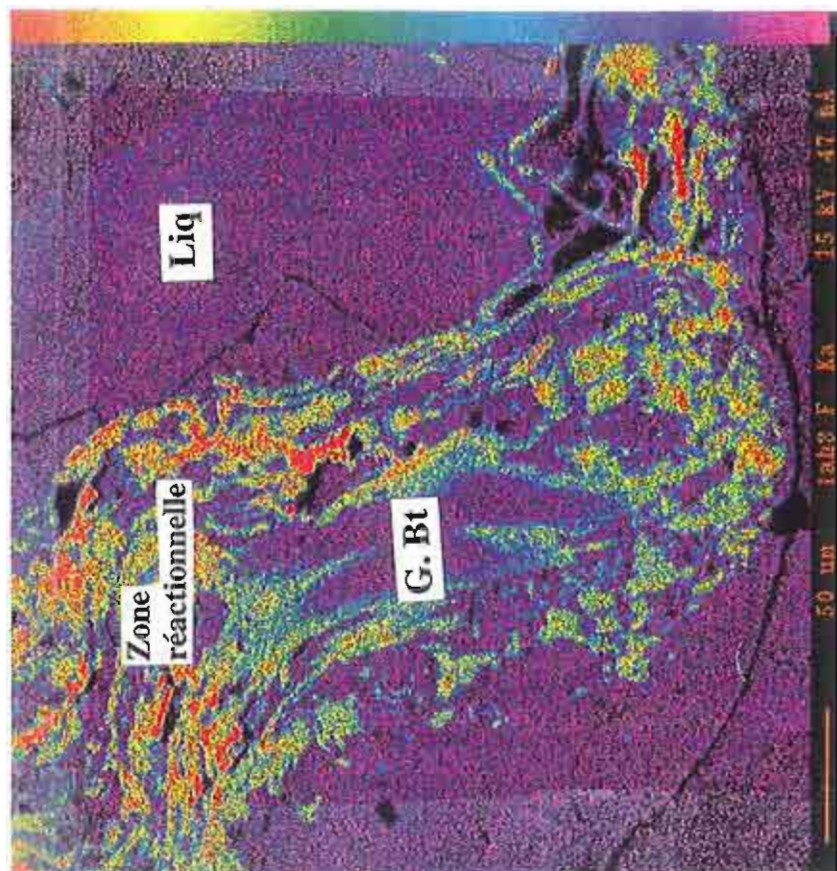
1 - évolution des bordures des germes de muscovite, le long du flanc droit de la courbe limitant la lacune de miscibilité entre la muscovite et la phlogopite (ou l'annite) et à proximité du joint muscovite - zinnwaldite, vers des compositions plus riches en éléments légers Li et F (Fig. III - 19, trajectoire ①). Au cours de cette évolution, ces micas acquièrent un caractère trioctaédrique de plus en plus marqué. On doit souligner également que cette évolution est accompagnée d'une migration de ces micas vers des compositions de type tétrasilicique à la suite d'un enrichissement en Si (Fig. III - 20, trajectoire ①).

2 - évolution des compositions des coeurs des muscovites vers le joint muscovite - phlogopite (annite), suite à un appauvrissement en Li et F, et un enrichissement en Al (Fig. III - 19, trajectoire ②).

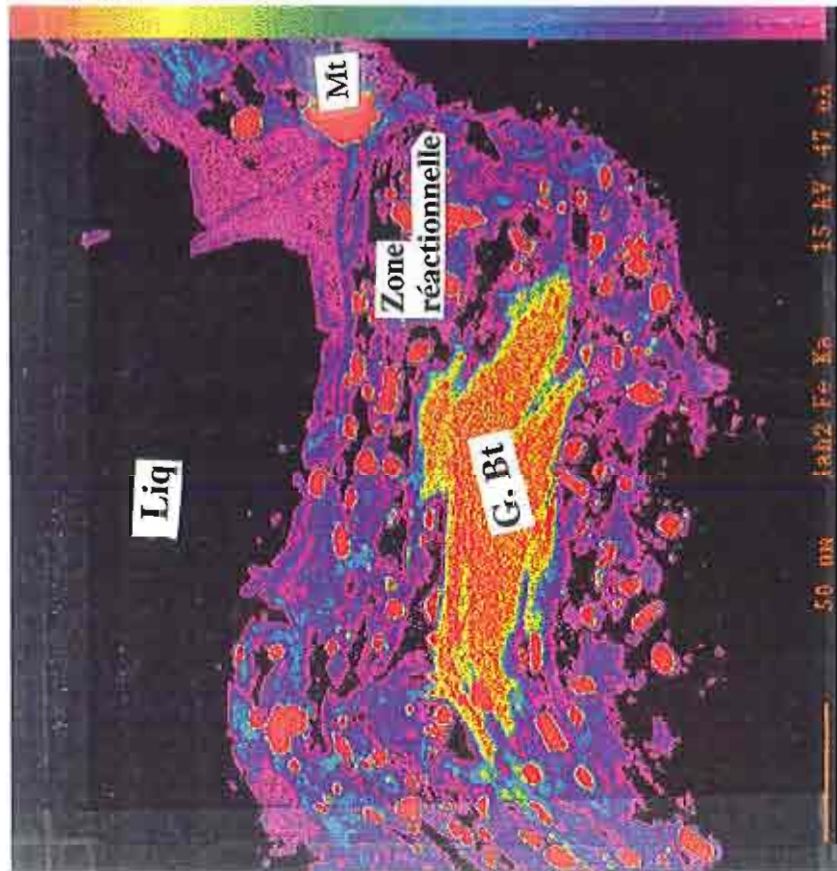
3 - migration de la composition des bordures des biotites (mica néoformé) vers des compositions de type zinnwaldite (Fig. III - 19, trajectoire ③) suite à un très fort enrichissement en Li et F. Notons également que cette migration est accompagnée d'un



(b)



(a)



**PLANCHE X**

Cartographie de rayons X réalisée à la microsonde électronique mettant en évidence une zonation en Fe (a) et en F (b) dans un germe de biotite. Expérience B1 + germes, 620°C, 3000 bars,  $XH_2O = 1$ ,  $NNO+1,2$ ; 6 semaines.

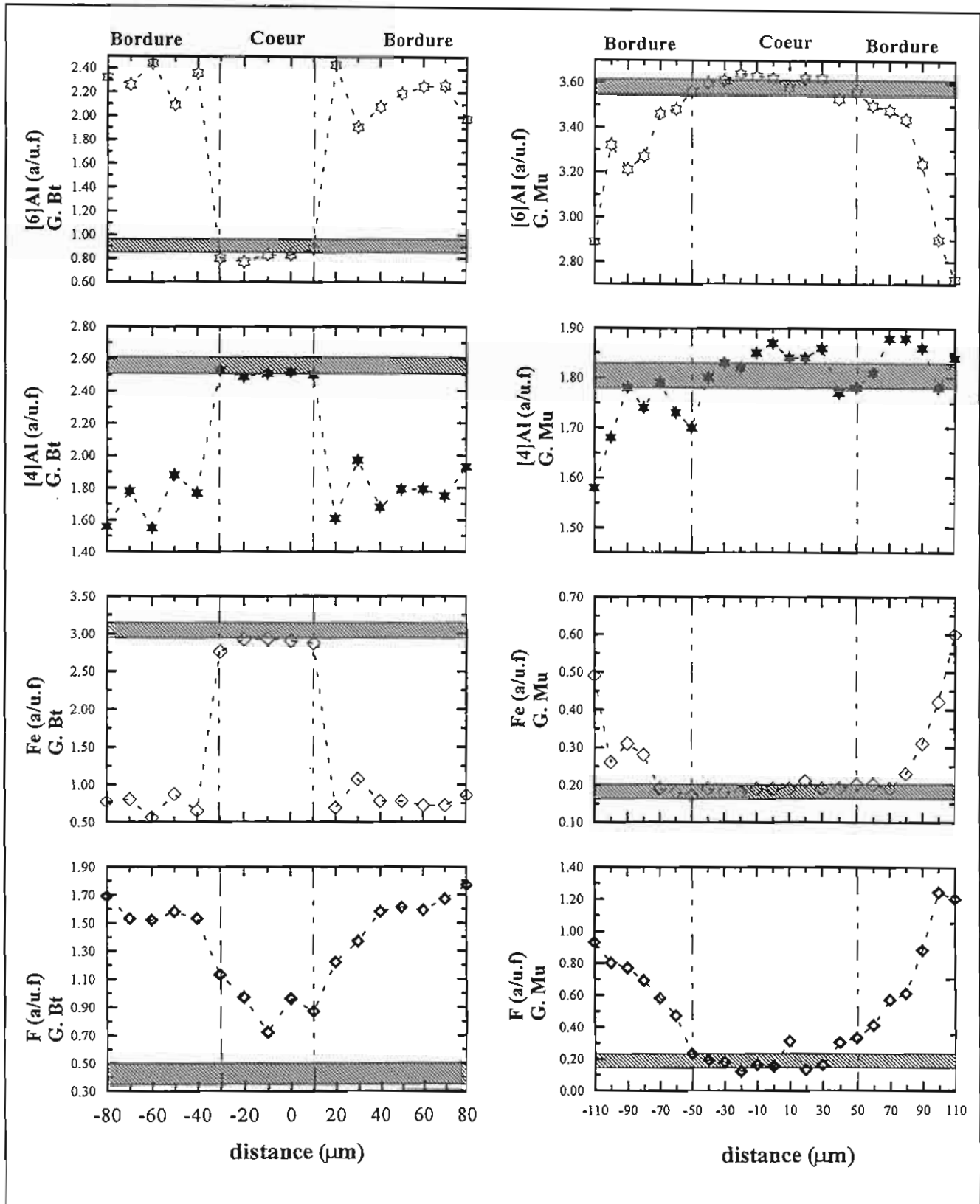


Figure III - 18: Profils analytiques le long des germes de biotite (à gauche) et de muscovite (à droite) de l'expérience B1 + germes, 620°C, 3000 bars, NNO+1,2. La zone hachurée correspond à la composition du germe de départ.

Abréviations: G: germe, Bt: biotite, Mu: muscovite.

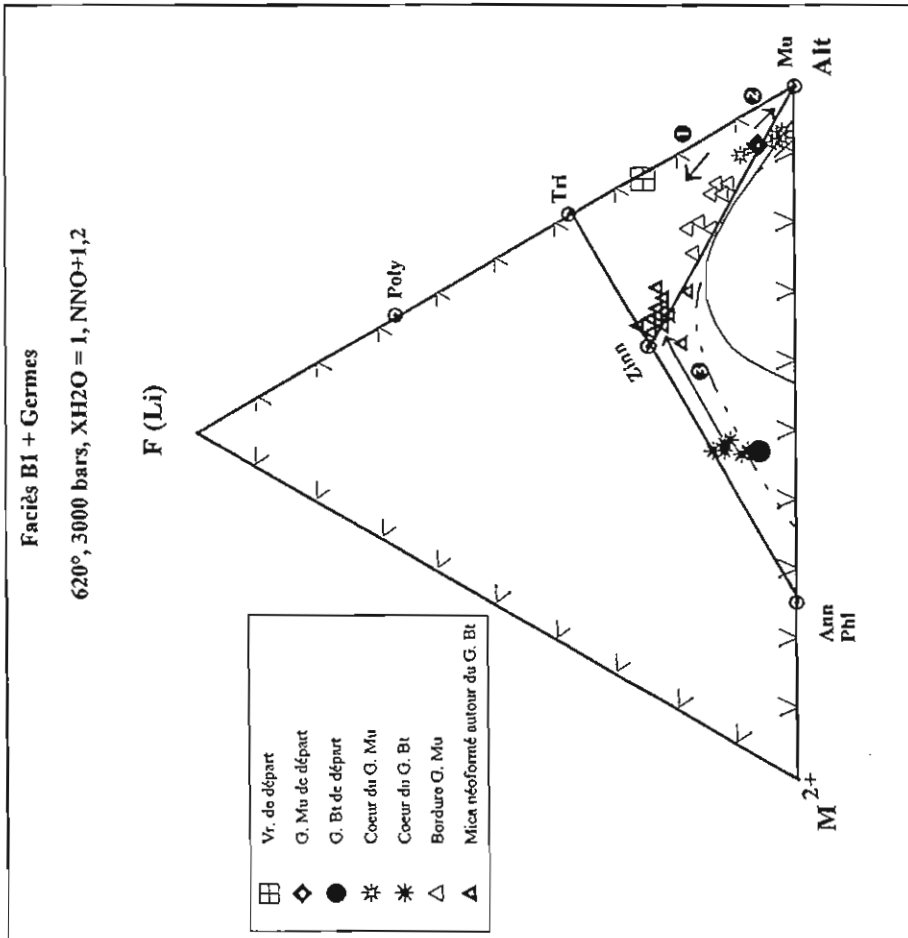
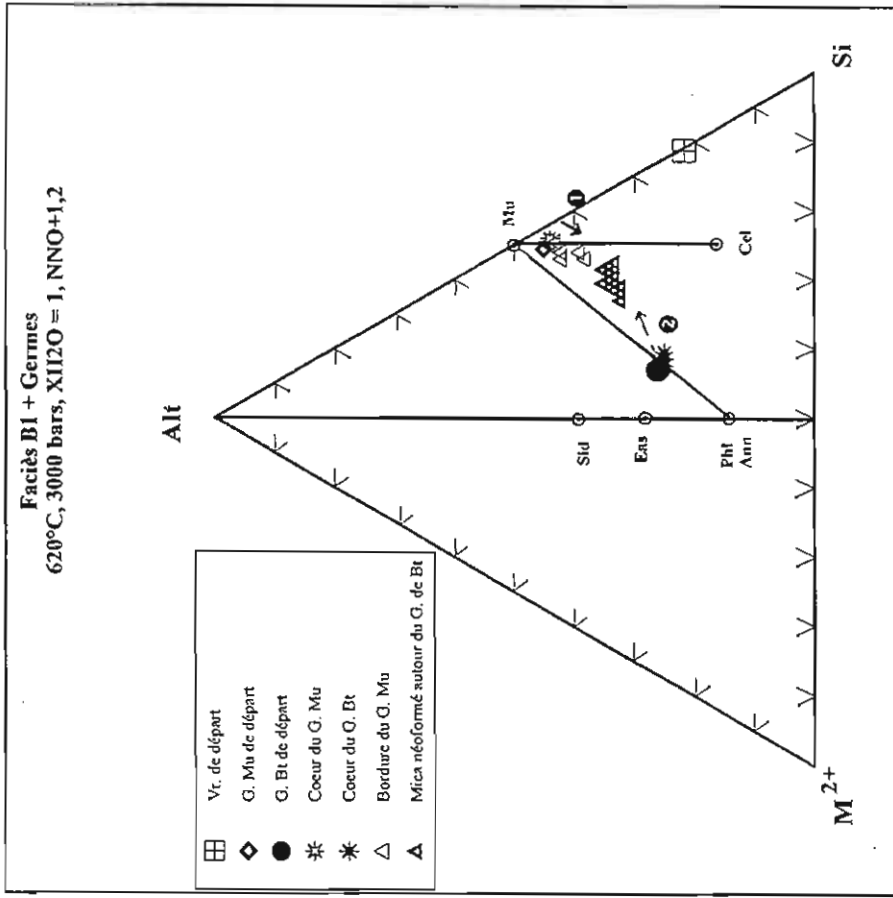


Figure III - 20:

Report dans le diagramme M<sup>2+</sup> (Mg + Ti + Fe<sup>2+</sup>) - Al<sub>t</sub> ((Al + Fe<sup>3+</sup>) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti) des compositions des germes de biotite et de muscovite avant et après expérience.

Les flèches représentent l'évolution, en conditions oxydantes, des compositions des germes dans le facès B1 (NNO+1,2).

Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Sid: sidérophylite, Eas: eastonite, Cel: céladonite et Vr: verre.

Figure III - 19:

Report dans le diagramme M<sup>2+</sup> (Mg + Ti + Fe<sup>2+</sup>) - F(Li) - Al<sub>t</sub> ((Al + Fe<sup>3+</sup>) - 2Ti) des compositions des germes de biotite et de muscovite avant et après expérience.

Les flèches représentent l'évolution des compositions des germes dans le facès B1 en conditions oxydantes (NNO+1,2).

Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Poly: polyolithionite, Tri: trillithionite, Zinn: zinnwaldite et Vr: verre.

enrichissement en constituant phengitique qui place les micas néoformés à partir de la biotite dans le domaine stable des micas dioctaédriques (Fig. III - 20, trajectoire ②). En revanche, les coeurs de ces germes gardent une composition de type biotite, mais toutefois avec un enrichissement en Li et F.

### c - FACIES B2D

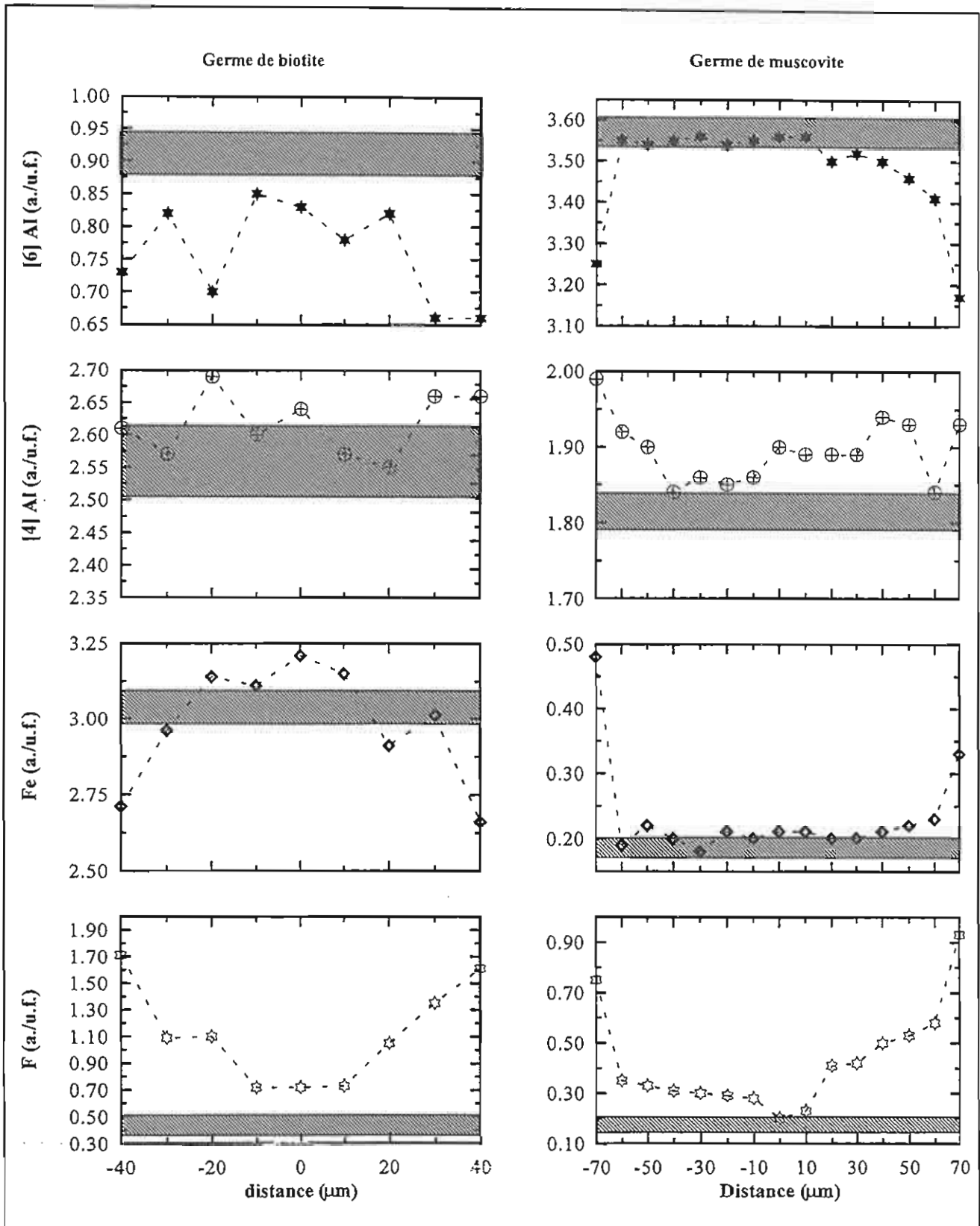
Les résultats d'analyses des germes de biotite et de muscovite sont reportés dans les tableaux III - 21 et 22 (annexe I). Leurs formules structurales sont caractérisées par des sommes des cations octaédriques inférieures à 6 a.p.u.f. indiquant la présence de sites octaédriques vacants et/ou la présence de lithium. On note également que les teneurs en Si supérieures à 6 a.p.u.f. témoignent de la présence d'un constituant phengitique dans les muscovites.

Les profils analytiques réalisés à travers ces germes (Fig. III - 21) montrent des zonations chimiques entre les compositions des coeurs et celles des bordures. Ces zonages concernent aussi les éléments légers (Li et Be) dans le germe de muscovite (Tab. III - 16, annexe I). En effet, les résultats d'analyses montrent que les teneurs en Li et Be peuvent atteindre dans les bordures jusqu'à 4173 ppm de Li et jusqu'à 1354 ppm de Be. Le coeur est en revanche très appauvri en ces éléments (Li  $\approx$  829 ppm et Be  $\approx$  0 ppm).

Le report de ces résultats dans le diagramme  $M^{2+}$  - F (ou Li) -  $Al_t$  (Fig. III - 22), montre que la composition du germe de muscovite suit les mêmes tendances évolutives que celles observées dans le faciès non dopé (trajectoire ① et ②). De plus on remarque, sur cette figure, que les compositions des bordures de ces muscovites tombent exactement dans le domaine de stabilité des micas défini dans le faciès non dopé.

Quant à la composition du germe de biotite, son évolution s'arrête au niveau du joint trillithionite - phlogopite (ou annite) (trajectoire ③) et rappelle l'évolution de la composition des coeurs des germes de biotite dans le faciès non dopé. Elle n'atteint pas le domaine de stabilité des micas dans le faciès B2.

Dans le diagramme  $M^{2+}$  -  $Al_t$  - Si (Fig. III - 23), aucune tendance évolutive des compositions des germes n'a été enregistrée. Les points représentatifs des biotites et des muscovites se regroupent respectivement dans les domaines des micas triocta et dioctaédriques.



**Figure III - 21:** Profils analytiques à travers les germes de biotite et de muscovite de l'expérience B2D + germes, 620°C, 3000 bars, NNO+1,2. La zone hachurée correspond à la composition du germe de départ.

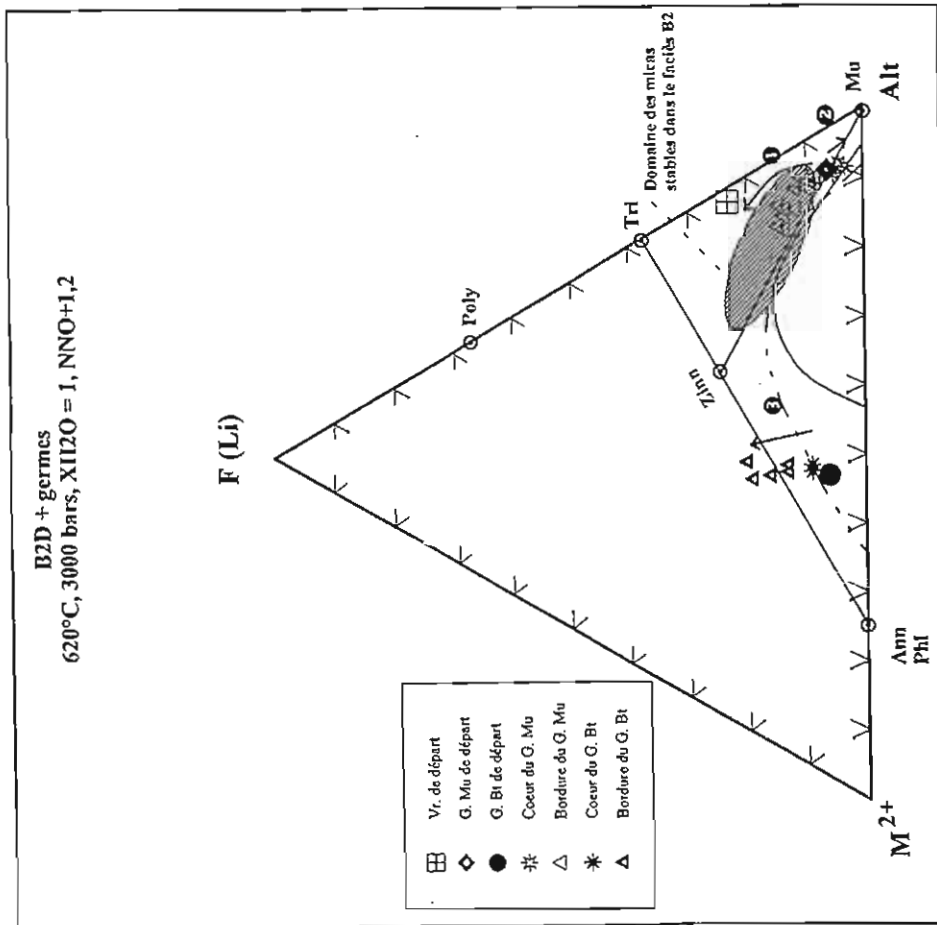


Figure III - 22:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti +  $Fe^{2+}$ ) - F(Li) -  $Al_1$  ((Al +  $Fe^{3+}$ ) - 2Ti) - 2Ti) des compositions des germes de biotite et de muscovite avant et après expérience dans le facies B2D en conditions oxydantes (NNO+1,2). Les flèches représentent l'évolution des compositions des germes dans ce facies.  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Poly: polyolithionite, Tri: trillithionite, Zinn: zinnwaldite et Vr: verre.

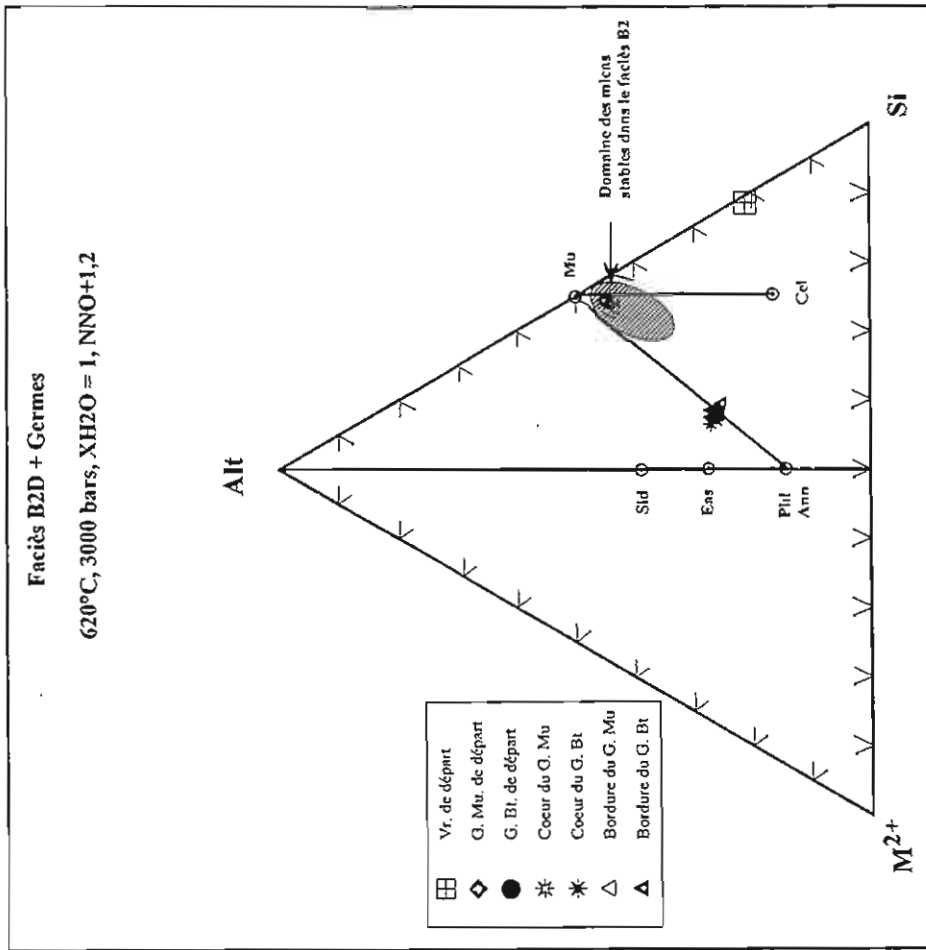


Figure III - 23:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti +  $Fe^{2+}$ ) -  $Al_1$  ((Al +  $Fe^{3+}$ ) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti) des compositions des germes de biotite et de muscovite avant et après expérience dans le facies B2D en conditions oxydantes (NNO+1,2). Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Sid: sidérophyllite, Eas: eastonite, Cel: céladonite et Vr: verre.

## CONCLUSIONS

1 - Les micas magmatiques, les micas néoformés autour des germes de biotite ainsi que les bordures des muscovites dessinent le domaine des micas stables dans le faciès B2 en conditions oxydantes. Tous les micas appartenant à ce domaine ont des compositions proches de celles du joint muscovite - zinnwaldite et possèdent donc un caractère partiellement dioctaédrique. Leurs compositions peuvent être décrites en terme de solution solide dans le système muscovite - zinnwaldite - trillithionite (Fig. III - 16). Elles sont caractérisées également par la présence d'un constituant phengitique puisque dans la projection  $M^{2+}$  -  $Al_t$  - Si (Fig. III - 17) ces compositions montrent un enrichissement en Si, qui les fait sortir du plan de composition des micas trisiliciques représenté sur la figure III - 16. On observe également une étendue modérée de la solution solide en direction des biotites (Fig. III - 17).

2 - L'absence de phases micacées dans le faciès B2D est liée au dopage en éléments légers Li, Be et F. On peut supposer, comme cela a été montré par Manning (1981) pour le quartz et le feldspath potassique, que l'addition du fluor abaisse la température de cristallisation des micas.

3 - La déstabilisation des biotites en micas dont la composition est proche du joint muscovite - zinnwaldite peut être interprétée comme étant le résultat d'une oxydation.

4 - L'évolution de la composition des bordures des germes de muscovite vers une composition zinnwalditique correspond au remplissage progressif des sites octaédriques initialement vacants par le lithium du liquide silicaté.

5 - Signalons que la cristallisation de micas à partir du verre silicaté issu du faciès B1 n'a pas été observée. Par contre, dans des expériences effectuées en présence de germes de biotite et de muscovite, on a observé une tendance évolutive des compositions des micas naturels additionnés, du même type que celle observée dans le faciès B2. Cette évolution peut être interprétée, comme dans le faciès B2, en terme d'oxydation des germes de biotite.

6 - Les analyses réalisées à la microsonde nucléaire montrent que les micas de type zinnwaldite sont susceptibles de piéger les éléments légers (Li, Be et F) au stade magmatique.

7 - Les concentrations en éléments légers dans les micas augmentent avec les concentrations du magma en ces éléments. Ceci se voit de façon très nette à travers les résultats obtenus sur les germes de micas naturels utilisés dans les faciès B1 et B2: le domaine de stabilité des

micas, défini dans le faciès B1, est plus étendu vers le pôle zinnwaldite que celui défini dans le faciès B2 (Fig. III - 16 et III - 19) (B1 est plus enrichi en Li et F que le faciès B2).

### III - 4 - 1 - 2 - 2 - 2 - Granite du Manaslu

#### *a - Les micas magmatiques*

##### *a - 1 - Les biotites*

Les analyses représentatives des biotites ainsi que leurs formules structurales sont reportées dans l'annexe I. Certaines de ces analyses, notamment celles des expériences n° 28 à 31 (voir tableau III - 11), ont été recalculées à cause d'une légère contamination par le verre (environ 10 à 20 %) qui est due à la petite taille des biotites (voir planche IV, photos 2 et 3). La procédure du recalcul des compositions de ces micas à partir des compositions du mélange, biotite + verre, est la même que celle utilisée par Scaillet & al., (1995). Les résultats ne montrent une bonne cohérence entre les analyses recalculées et celles non recalculées.

Le tableau III - 23 (annexe I) montre les moyennes des analyses des biotites dans chacune des expériences. A titre de comparaison nous avons représenté la composition des biotites et des muscovites dans le granite de départ. On remarque que les compositions des biotites obtenues expérimentalement sont très proches de celles des biotites naturelles, à l'exception des teneurs en F et MgO: les biotites naturelles sont plus riches en F et pauvres en MgO par rapport aux biotites issues des expériences oxydantes (NNO+1,8, NNO+2,8). D'autre part, on note que ces dernières sont légèrement moins alumineuses, exception faite de la biotite coexistant avec la muscovite (expérience n° 31, Tab. III - 11), dont la composition est très proche de celle des biotites naturelles (Tab. III - 23, annexe I).

D'une manière générale, les biotites obtenues expérimentalement possèdent une composition homogène traduisant un caractère alumineux ( $Al_2O_3 = 17$  à  $20$  %). Elles sont également riches en titane ( $TiO_2 = 2,5$  à  $3,2$  %) et possèdent un rapport  $X_{Fe} \geq 0,5$ . Les concentrations en  $Na_2O$  sont faibles ( $< 0,5$  %). Les formules structurales sont caractérisées par des sommes de cations octaédriques inférieures à 6 a.p.u.f.. Ceci est probablement dû à l'existence de sites octaédriques vacants et/ou à la présence du lithium dont les teneurs ne sont pas prises en compte dans les calculs. En effet, les analyses ponctuelles réalisées à la microsonde nucléaire (Tab. III - 24, annexe I) montrent des concentrations en Li ne dépassant pas 223 ppm ( $< 0,1$  a.p.u.f.). Ces teneurs ne sont pas suffisantes pour rendre compte du déficit de teneur en cations octaédriques. Ceci indique clairement la présence d'un constituant



dioctaédrique en solution solide dans les biotites. Pour les autres éléments légers (Be et F), les concentrations sont faibles. Elles varient de 0 à 0,35 % pour le fluor et peuvent atteindre jusqu'à 30 ppm de Be (Tab. III - 24, annexe I). Ces faibles teneurs en Li, Be et F reflètent les faibles teneurs de ces éléments dans le granite de départ.

Dans les projections  $M^{2+}$  - F (ou Li) -  $Al_t$  et  $M^{2+}$  -  $Al_t$  - Si (Fig. III - 24 et 25), les compositions des biotites expérimentales sont regroupées dans un domaine situé entre les micas trioctaédriques et dioctaédriques, le long du joint phlogopite (ou annite) - muscovite, du côté des biotites. Ceci est la conséquence, d'une part des compositions alumineuses et pauvres en lithium et fluor, et d'autre part de la présence de sites octaédriques vacants. Le caractère dioctaédrique est plus marqué dans les biotites cristallisées en condition de  $X_{H_2O} = 0,7$ .

Le report de ces compositions dans le diagramme  $Mg' - [^6]Al$  (avec  $Mg' = 100 * Mg / (Mg + Mn + Fe)$ ) (Fig. III - 26), montre que les biotites sont caractérisées par une substitution de type Al-Tschermak. On remarque aussi que les biotites coexistantes avec les muscovites dévient vers un caractère dioctaédrique.

#### a - 2 - Les muscovites

Les analyses des muscovites obtenues expérimentalement sont reportées dans l'annexe I. La moyenne de ces analyses ainsi que celle des analyses des muscovites dans le granite de départ sont représentées dans le tableau III - 23 (annexe I). Les résultats ne montrent aucune différence entre les deux types de micas, mises à part les teneurs en F, en  $Na_2O$  et en  $FeO_t$ . En effet, les muscovites expérimentales sont assez riches en Na et Fe mais pauvres en F. De plus, on remarque que la somme des cations octaédriques est inférieure à 6 a.p.u.f. à cause de la présence de sites octaédriques vacants et probablement de la présence du lithium. Pour ce dernier élément ainsi que pour le béryllium, les analyses n'ont pas été réalisées en raison de difficultés techniques.

Dans le diagramme  $M^{2+}$  - F (ou Li) -  $Al_t$  (Fig. III - 27), les points représentatifs des muscovites expérimentales se regroupent dans le domaine des micas dioctaédriques, le long du joint muscovite - phlogopite (ou annite). Leur composition chimique est contrôlée par les substitutions de type biotite - muscovite. Elle est également caractérisée par la présence d'un constituant phengitique (Fig. III - 28).

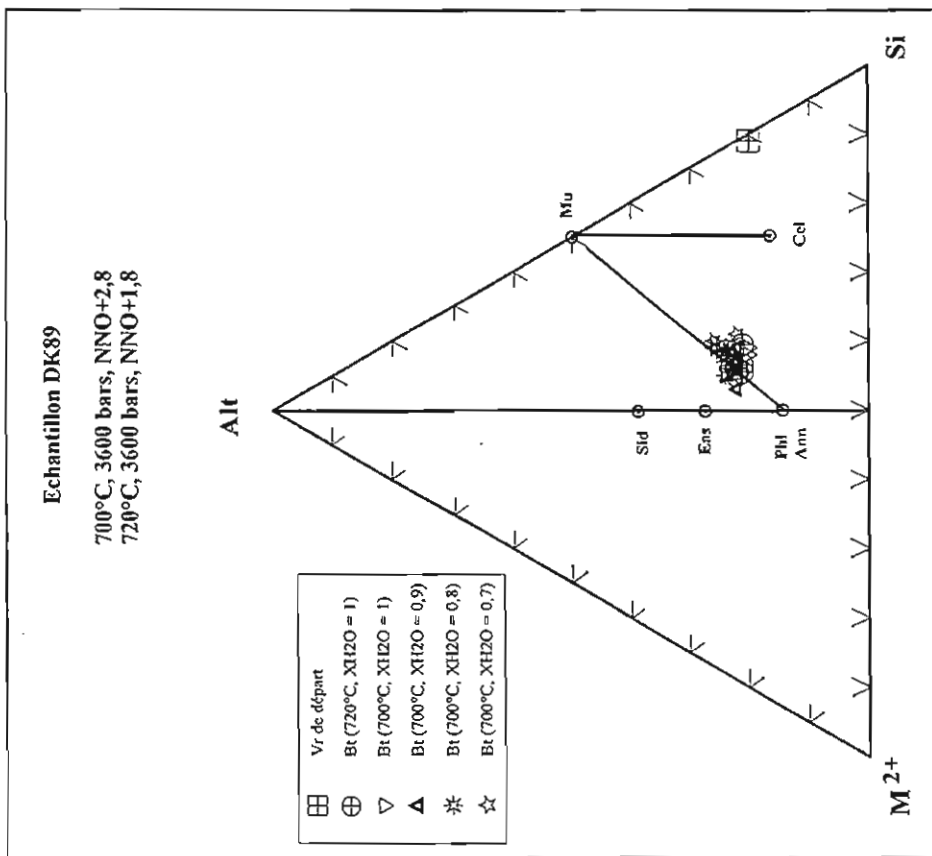


Figure III - 25:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti +  $Fe^{2+}$ ) -  $Al_2$  ((Al +  $Fe^{3+}$ ) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti) des compositions des biotites cristallisées à partir de l'échantillon DK89 à différentes teneurs en  $H_2O$ .  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phi: phlogopite, Sid: sidérophylite, Eas: eastonite, Cel: céladonite et Vr: verre.

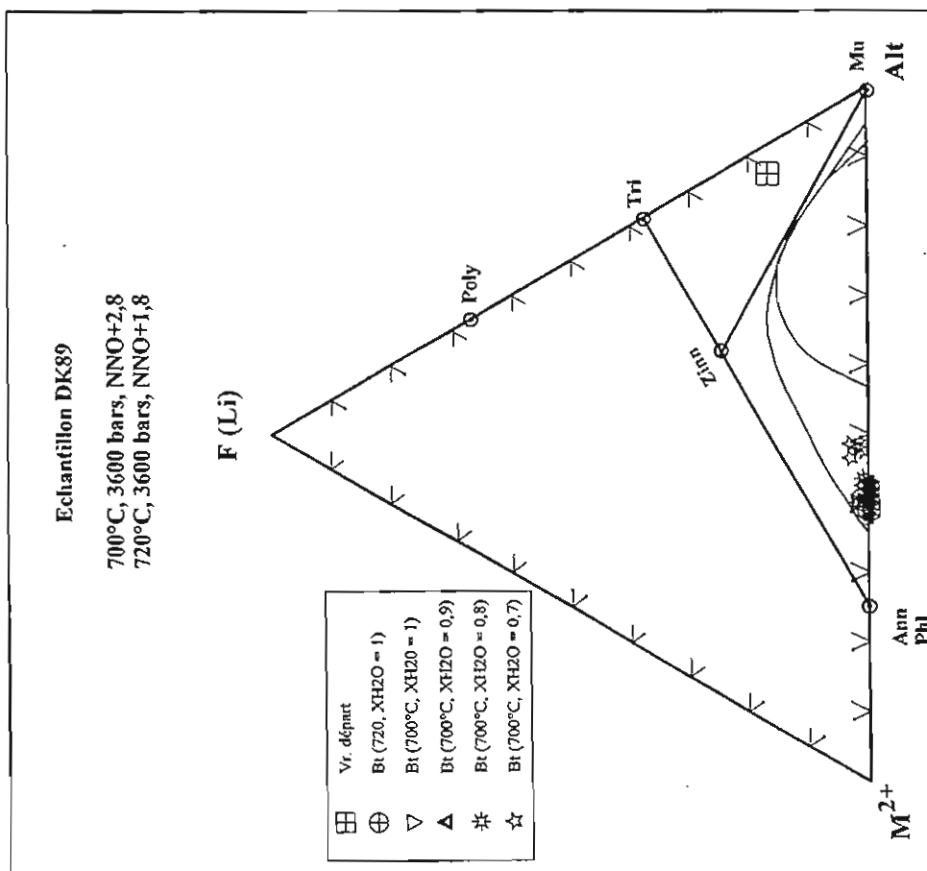


Figure III - 24:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti +  $Fe^{2+}$ ) - F(Li) -  $Al_2$  ((Al +  $Fe^{3+}$ ) - 2Ti) des compositions des biotites cristallisées à partir de l'échantillon DK89 à différentes teneurs en  $H_2O$ .  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phi: phlogopite, Poly: polyolithionite, Tri: trilithionite, Zinn: zinnwaldite et Vr: verre.

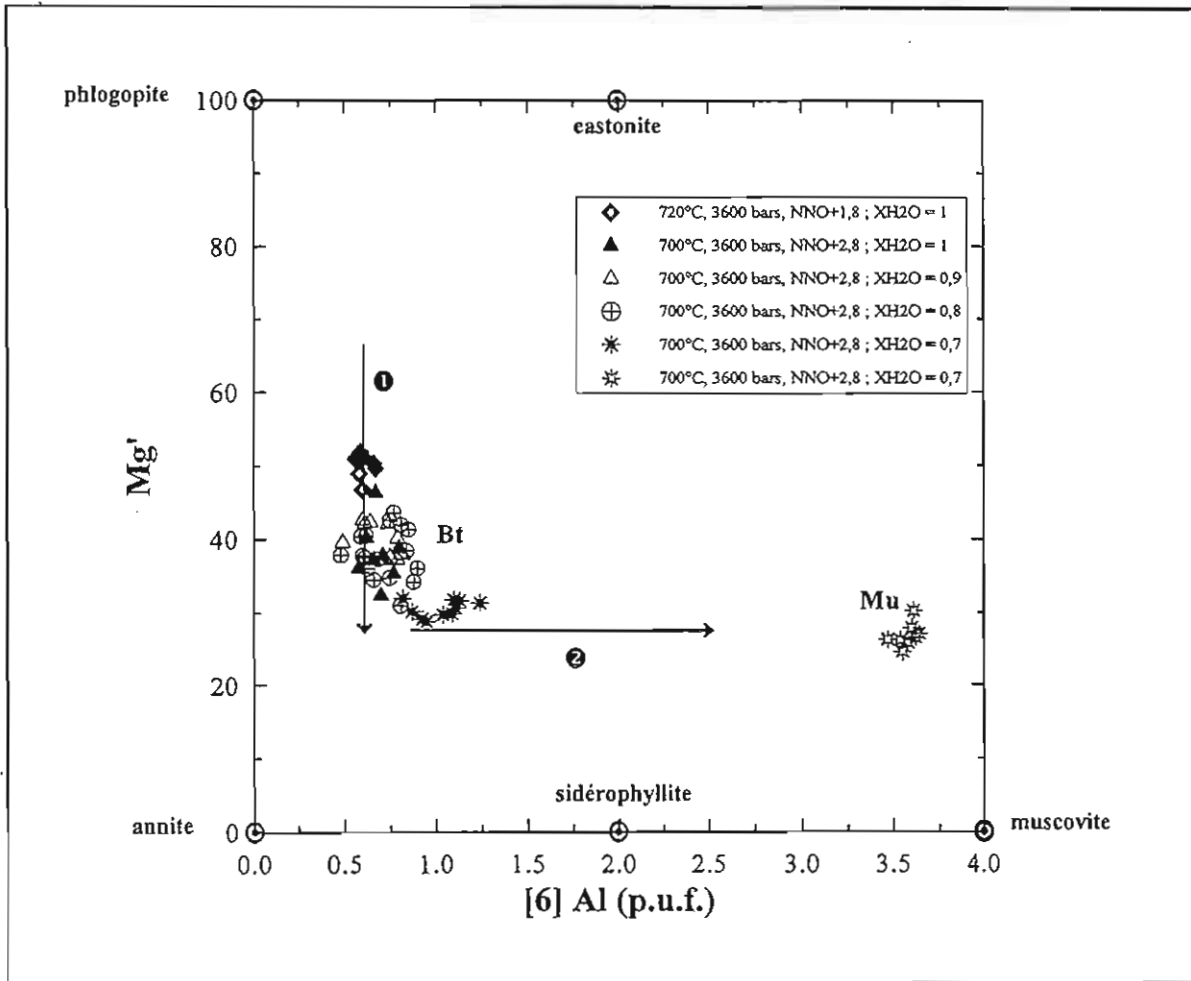


Fig. III - 26: Projection des compositions des biotites et muscovites obtenues expérimentalement à partir de l'échantillon DK89, dans le diagramme phlogopite - annite - eastonite - sidérophyllite.

Bt: biotite ; Mu: muscovite.

$$Mg' = [100 * Mg / (Mg + Mn + Fe)]$$

① = Al-Tschermak

② = déviation vers le caractère dioctaédrique

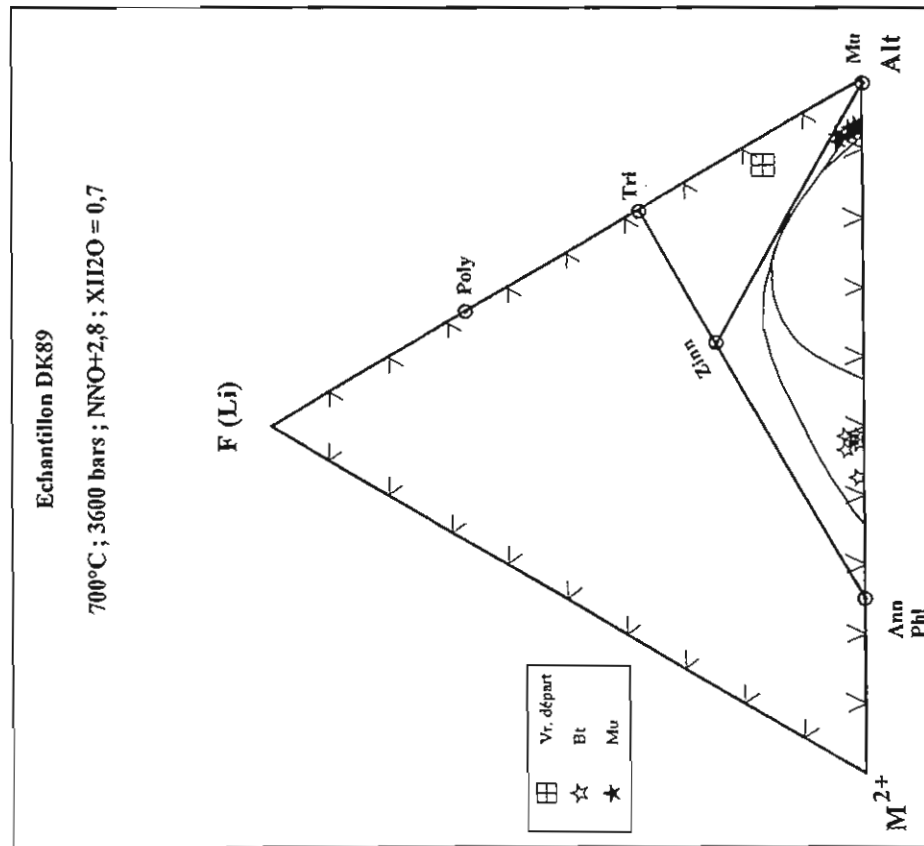


Figure III - 27:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti + Fe<sup>2+</sup>) - F(Li) - Al<sub>t</sub> ((Al + Fe<sup>3+</sup>) - 2Ti) des compositions des biotites et des muscovites cristallisées à partir de l'échantillon DK89 en conditions de sous-saturation en eau (XH<sub>2</sub>O = 0,7).  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Poly: polyolithionite, Tri: trillithionite, Zinn: zinnwaldite et Vr: verre.

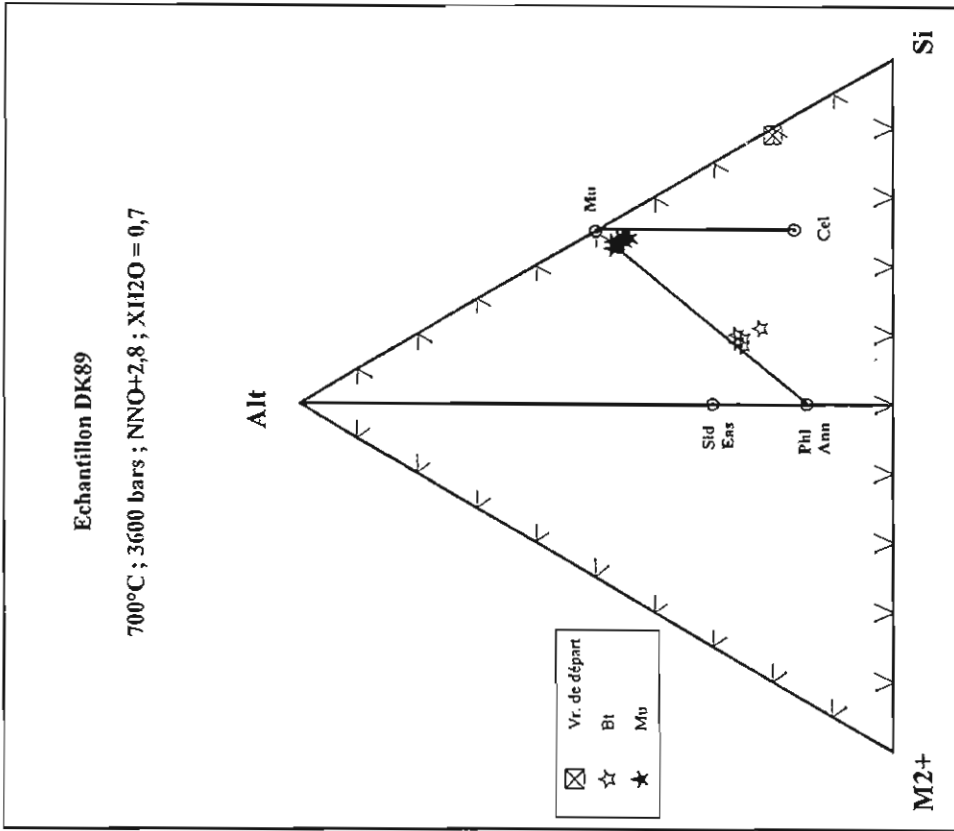


Figure III - 28:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti + Fe<sup>2+</sup>) - Al<sub>t</sub> ((Al + Fe<sup>3+</sup>) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti) des compositions des biotites et des muscovites cristallisées à partir de l'échantillon DK89 en conditions de sous-saturation en eau (XH<sub>2</sub>O = 0,7).  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Sid: sidérophyllite, Eas: eastonite, Cel: céladonite et Vr: verre.

**b - Germes de biotite et de muscovite****b - 1 - Expérience en conditions moyennement oxydantes (NNO+1,8)**

Comme indiqué dans la partie d'identification des phases, les germes de muscovite se déstabilisent au contact du liquide et forment une couronne réactionnelle dans laquelle nous avons identifié la biotite, le corindon, le spinelle et la mullite. Les résultats d'analyses de ces germes ainsi que celles des biotites de néoformation sont présentées dans le tableau III - 25 (annexe I). Le profil analytique le long du résidu du germe de muscovite (Fig. III - 29) montre une différence de composition entre le coeur et les bordures. D'une manière générale, on note que les bordures sont moins alumineuses ( $^{[6]}Al$ ), moins fluorées, mais plus riches en Fe que le coeur.

Quand aux biotites néoformées, leur composition est homogène. Elles sont caractérisées par des teneurs élevées en Al, en Fe et des teneurs non négligeables en Ti. Leur rapport  $X_{Fe}$  est autour de 0,55. Les teneurs en F sont faibles (< 0,3 %). Pour les autres éléments légers Li et Be, les résultats d'analyses montrent que ces biotites peuvent contenir jusqu'à 513 ppm de Li et 251 ppm de Be (Tab. III - 24, annexe I).

Par leur composition en éléments majeurs, ces biotites rappellent la composition des biotites magmatiques cristallisées en l'absence des germes. Toutefois, on note que les biotites de néoformation sont plus alumineuses et moins magnésiennes. Ceci est sans doute lié à un changement de la composition du verre au niveau de la zone réactionnelle, à la suite de la déstabilisation des muscovites. On peut donc penser à un déséquilibre local au niveau de la composition du verre. Cependant, les résultats des analyses des biotites cristallisées à partir du liquide, et loin des germes de muscovite, montrent des compositions identiques à celles des biotites de la zone réactionnelle (Tab. III - 26, annexe I). L'hypothèse d'un déséquilibre local est donc à exclure.

Le report des compositions de ces micas dans le diagramme  $M^{2+} - F$  (ou Li) -  $Al_t$  (Fig. III - 30) illustre les deux évolutions du germe de muscovite au cours de nos expériences. La première évolution correspond à la cristallisation des biotites à partir de la muscovite (Trajectoire ①). Ces biotites néoformées se regroupent, avec les biotites magmatiques, dans un domaine le long du joint muscovite - phlogopite (ou annite) du côté des micas trioctaédriques. La deuxième évolution correspond à l'enrichissement en Al et l'appauvrissement en F (et probablement en Li) des compositions des restes du germe de muscovite. Ceci a pour conséquence la migration de ces compositions vers le joint muscovite - phlogopite (ou annite), du côté de la muscovite (Trajectoire ②).

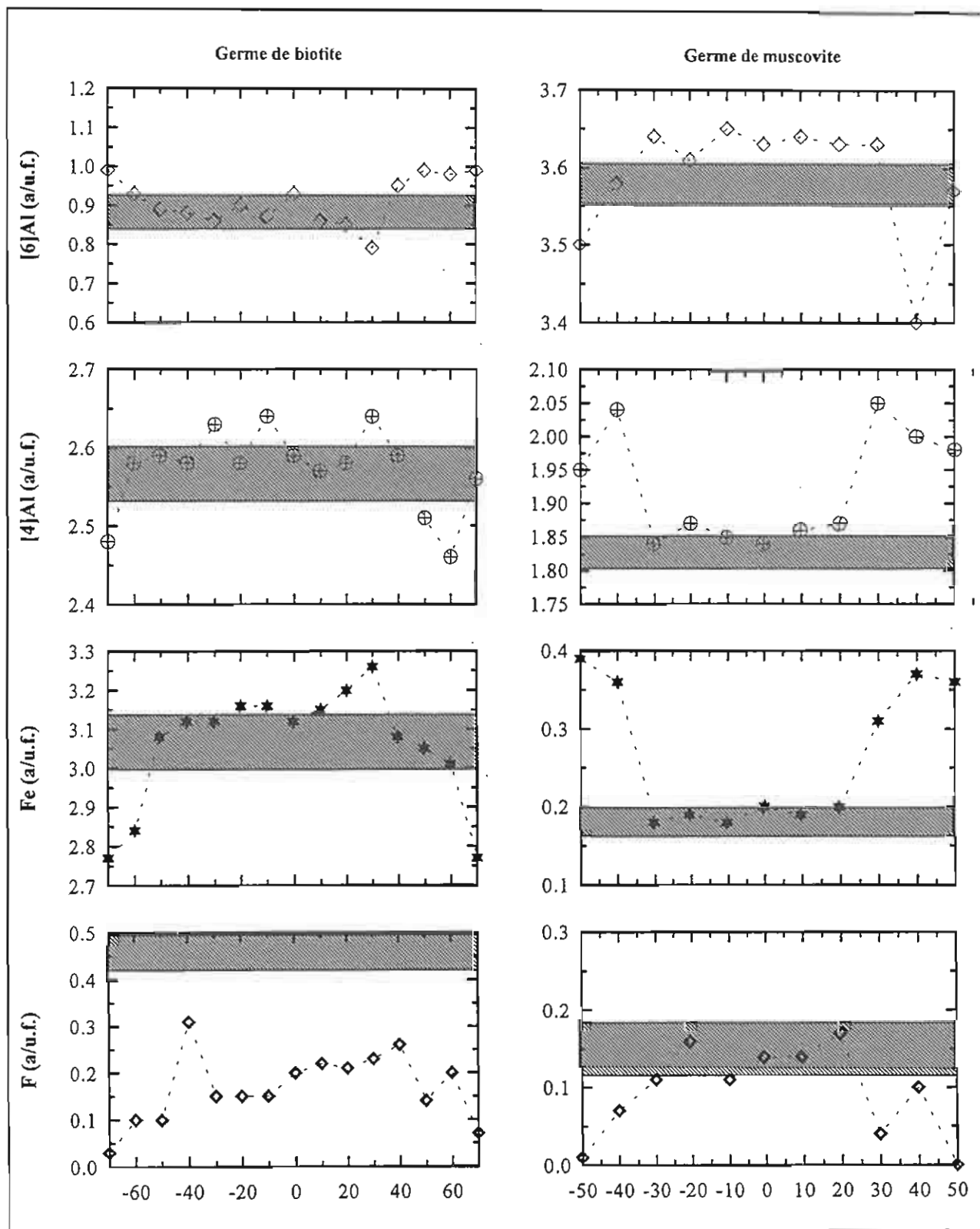


Figure III - 29: Profils analytiques le long des germes de biotite et muscovite de l'expérience DK89 + germes, 720°C, 3600 bars, NNO+1,8. La zone hachurée correspond à la compositions du germe de départ.

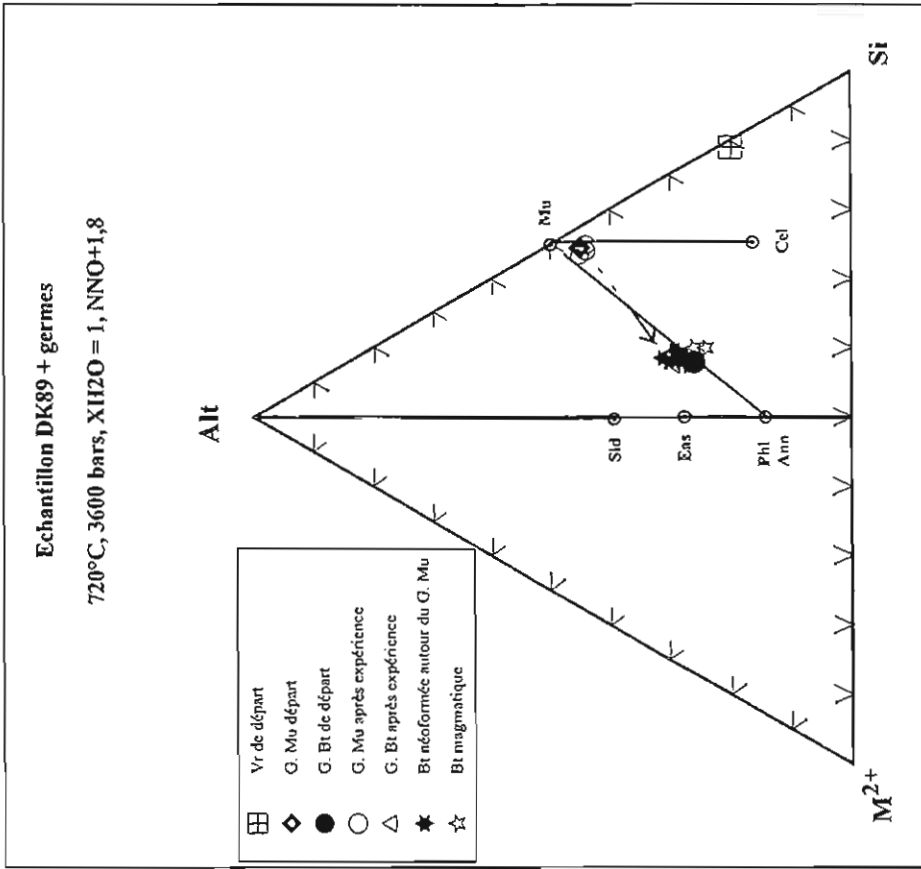


Figure III - 31:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti + Fe<sup>2+</sup>) - Al<sub>1</sub> ((Al + Fe<sup>3+</sup>) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti) des compositions des biotites cristallisées à partir du verre ainsi que celles des germes de biotite et de muscovite, avant et après expérience.

Les flèches représentent l'évolution des compositions des germes, dans l'échantillon DK89, en conditions moyennement oxydantes (NNO+1,8).  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phi: phlogopite, Sid: sidérophylite, Eas: eastonite, Cel: céladonite et Vr: verre.

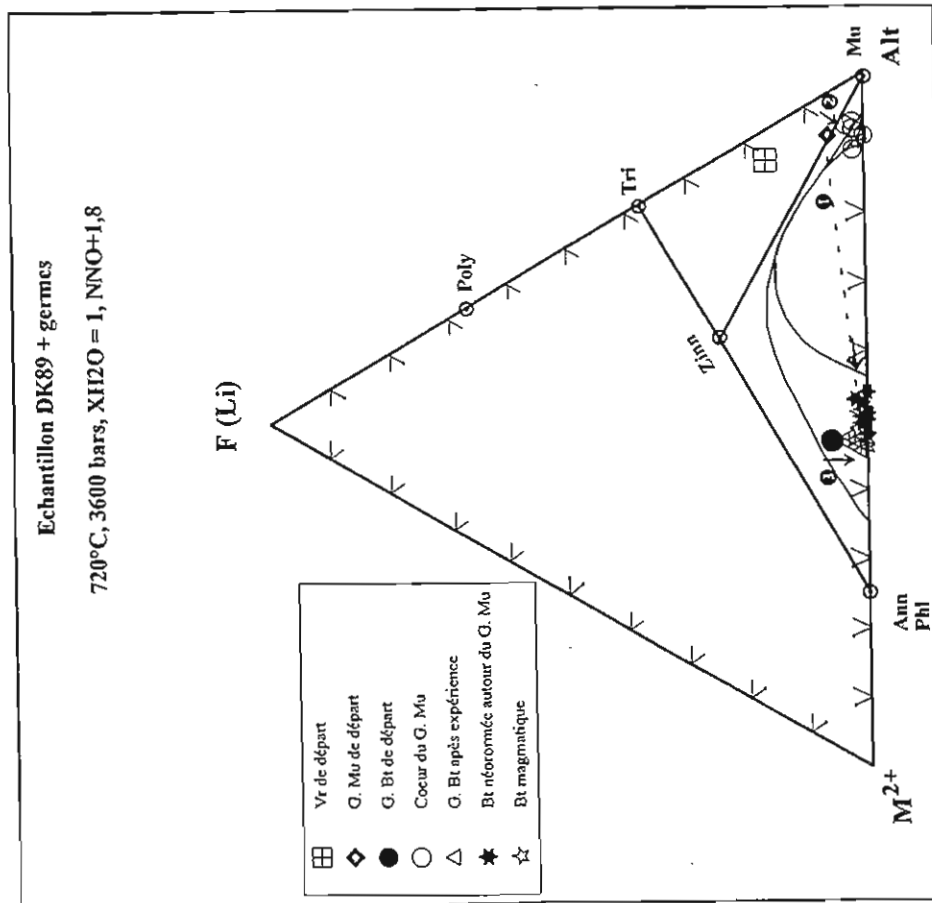


Figure III - 30:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti + Fe<sup>2+</sup>) - F(Li) - Al<sub>1</sub> ((Al + Fe<sup>3+</sup>) - 2Ti) des compositions des biotites cristallisées à partir du verre ainsi que celles des germes de biotite et de muscovite, avant et après expérience.

Les flèches représentent l'évolution des compositions des germes, dans l'échantillon DK89, en conditions moyennement oxydantes (NNO+1,8).  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phi: phlogopite, Poly: polyolithionite, Tri: trillithionite, Zinn: zinnwaldite et Vr: verre.

Dans le diagramme  $M^{2+} - Al_t - Si$  (Fig. III - 31), ces compositions se regroupent dans le domaine des micas dioctaédriques, le long du joint muscovite - céladonite, du côté de la muscovite. Ceci est donc la conséquence de la présence, d'une part d'un constituant phengitique, et d'autre part de sites octaédriques vacants dans ces micas. Sur cette même figure, on remarque que les compositions des biotites néoformées se regroupent dans un domaine situé le long du joint muscovite - phlogopite (ou annite) indiquant la présence, dans leur structure, d'un caractère dioctaédrique partiel.

Quant aux germes de biotites, les observations optiques ne montrent aucune figure de déstabilisation. Cependant, les analyses réalisées à la microsonde électronique (Tab. III - 27, annexe I) ont mis en évidence l'existence d'une zonation chimique entre le coeur et les bordures de ces germes. Le report du profil analytique en fonction de la distance dans le germe, montre que les bordures sont moins fluorées, moins ferreuses mais légèrement plus alumineuses ( $^{6}Al$ ) que le coeur (Fig. III - 29). Leur teneurs en Li et Be peuvent atteindre respectivement jusqu'à 3606 et 1457 ppm (Tab. III - 24, annexe I).

La projection de ces résultats dans le diagramme  $M^{2+} - F$  (ou Li) -  $Al_t$  (Fig. III - 30), montre une migration de la composition des germes (Trajectoire ③) vers le joint muscovite - phlogopite (ou annite), pour rejoindre le domaine de stabilité des biotites magmatiques. On peut donc expliquer la zonation des germes de biotite en terme de rééquilibration au cours des expériences.

### **b - 2 - Expérience en conditions oxydantes (NNO+2,8)**

Les compositions du germe de muscovite et des biotites néoformées ainsi que celles du germes de biotite sont reportées dans les tableaux III - 28 et III - 29 (annexe I). Le report de ces résultats dans les diagrammes  $M^{2+} - F$  (ou Li) -  $Al_t$  et  $Al_t - M^{2+} - Si$  (Fig. III - 32 et 33) montre, comme dans le cas précédant, un enrichissement en Al et un appauvrissement en F des deux germes.

Quant aux biotites néoformées, leurs compositions sont homogènes. Elles présentent les mêmes caractéristiques chimiques que les biotites magmatiques. Cependant, quelques différences méritent d'être mentionnées. En effet, les biotites de néoformation sont plus riches en  $Al_2O_3$  (20 %), en  $TiO_2$  (4 %) et pauvres en  $FeO_t$  (16 à 17 %). Cette différence de composition vient du fait que les biotites néoformées se trouvent dans des zones situées à l'intérieur même du germe de muscovite, et se trouvent par conséquent isolées du liquide magmatique (voir planche VIII, photo 1). De plus, on doit souligner que ces zones sont



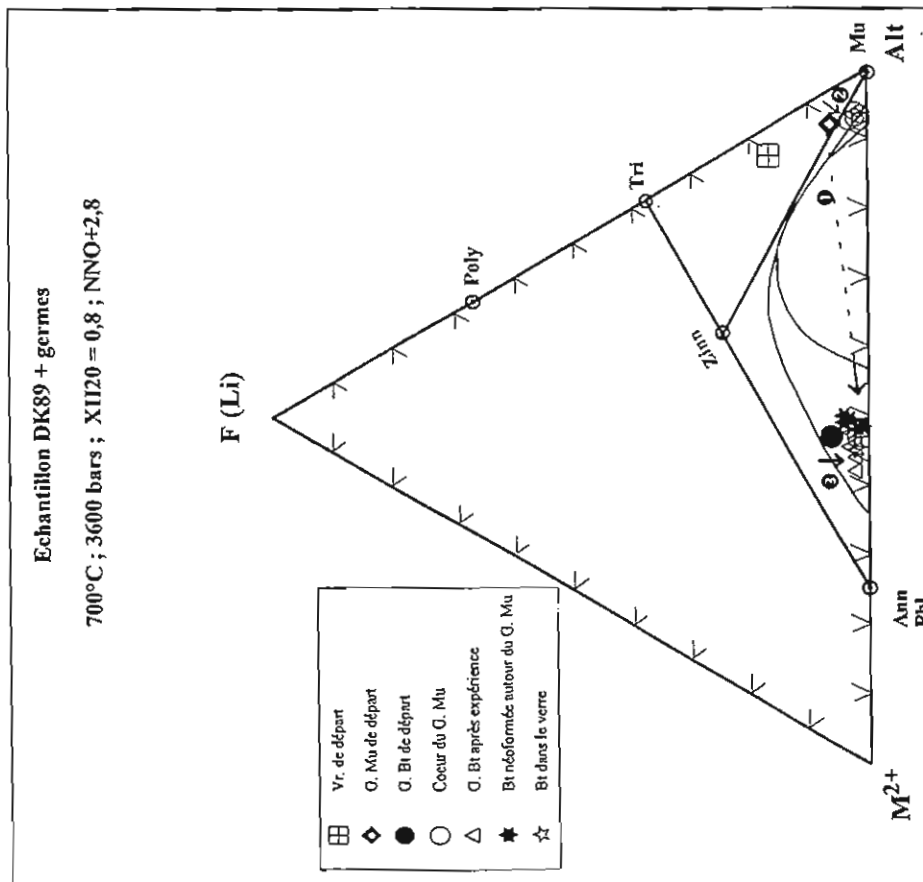


Figure III - 32:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti +  $Fe^{2+}$ ) - F(Li) -  $Al_I$  ((Al +  $Fe^{3+}$ ) - 2Ti) des compositions des biotites cristallisées à partir du verre ainsi que celles des germes de biotite et muscovite, avant et après expérience, en conditions de sous-saturation en eau ( $X_{H_2O} = 0,8$ ). Les flèches représentent l'évolution des compositions des germes dans l'échantillon DK89, en conditions oxydantes (NNO+2,8).  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Poly: polyolithionite, Tri: trilitionite, Zinn: zinnwaldite et Vr: verre.

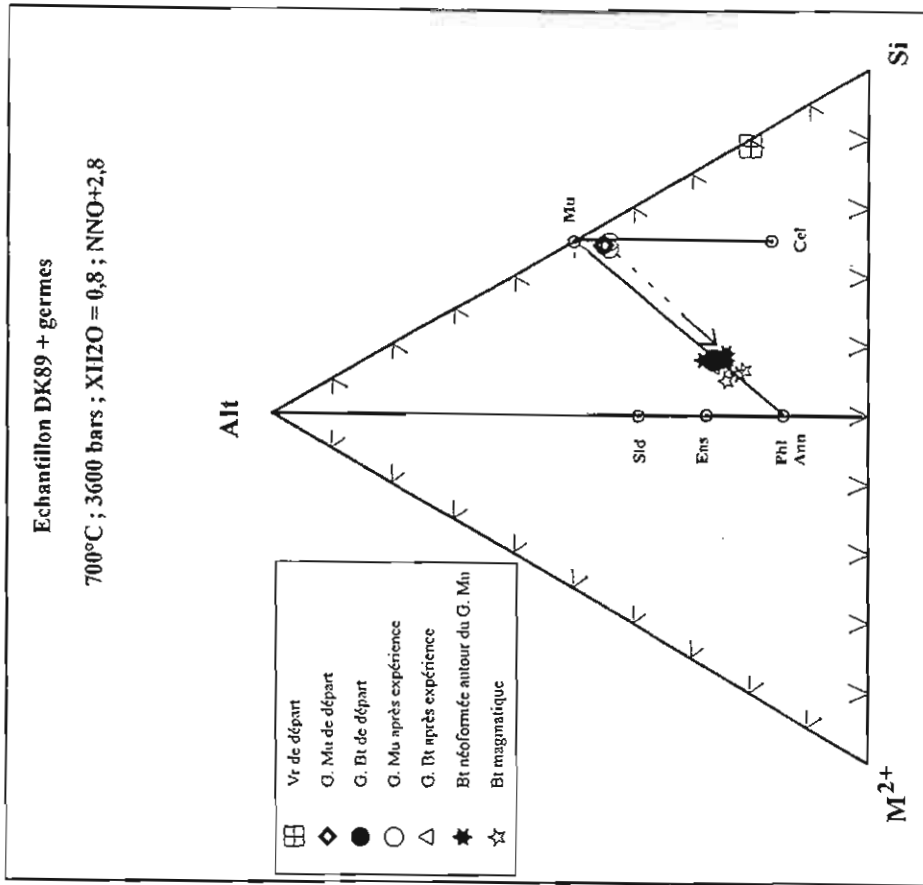


Figure III - 33:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti +  $Fe^{2+}$ ) -  $Al_I$  ((Al +  $Fe^{3+}$ ) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti) des compositions des biotites cristallisées à partir du verre ainsi que celles des germes de biotite et de muscovite avant et après expérience, en conditions de sous-saturation en eau ( $X_{H_2O} = 0,8$ ). La flèche représente l'évolution de la composition du germe de muscovite dans l'échantillon DK89, en conditions oxydantes (NNO+2,8).  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Sid: sidérophylite, Eas: eastonite, Cel: céladonite et Vr: verre.

extrêmement riches en Al comme en témoigne la cristallisation du corindon et des silicates d'alumine (mullite, sillimanite).

## Conclusions

1 - Les résultats montrent que la composition des biotites est essentiellement contrôlée par la température, la fugacité d'oxygène et la présence ou l'absence de la muscovite. La teneur en eau initiale dans le verre ne semble pas avoir un effet déterminant.

2 - La cristallisation de la muscovite paraît principalement dépendante de la teneur en eau initiale dans le système. Dans nos conditions expérimentales (700°C, 3600 bars, NNO+2,8), la muscovite apparaît à partir de  $X_{H_2O} = 0,7$  mole %.

3 - Les faibles teneurs en éléments légers dans les micas (biotites) sont liées aux faibles teneurs de ces éléments dans le magma de départ.

4 - La position des points représentatifs des compositions des biotites en équilibre avec les muscovites, le long du joint phlogopite (ou annite) - muscovite, dans le diagramme  $M^{2+}$  - Al - Si, est en accord avec les données expérimentales obtenues par Scaillet & al., (1995), sur le même échantillon, et les résultats obtenus par synthèses hydrothermales sur les assemblages à deux micas (biotite, muscovite) dans le système  $K_2O$  -  $MgO$  -  $FeO$  -  $Al_2O_3$  -  $SiO_2$  -  $H_2O$  (Nachit, 1986).

5 - la déstabilisation des germes de muscovite est due au fait que les expériences ont été réalisées dans des conditions hors du domaine de stabilité de ce minéral. Dans les expériences réalisées à 720 et 700°C les teneurs en eau étaient trop fortes (voir diagramme de phases dans Scaillet & al., 1995).

6 - Les compositions des biotites magmatiques, des biotites néoformées autour des muscovites ainsi que celles des germes de biotites s'inscrivent dans un domaine appartenant au joint phlogopite (ou annite) - muscovite, et montre un caractère partiellement dioctaédrique.

### III - 4 - 1 - 2 - 3 - COMPOSITIONS DES VERRES

Les tableaux III - 30 et III - 31 (annexe I) montrent les moyennes d'analyses corrigées des verres des expériences réalisées à partir du faciès B1, B2 et l'échantillon DK89. Certaines de ces analyses comportent les teneurs en Li et Be.

**a - GRANITES DE BEAUVOIR**

Les résultats d'analyses (Tab.III - 30, annexe I) montrent que tous ces verres sont caractérisés par des teneurs élevées en  $\text{SiO}_2$  et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On remarque également que les verres des expériences réalisées en présence des germes sont légèrement plus alumineux et plus ferreux que les verres des expériences sans germes. Ceci est sans doute dû à une contamination du verre par les germes. Pour les éléments légers (Li et Be), on remarque que les verres issus des expériences à partir du faciès B2 montrent des teneurs très proches et ceci quelque soit le type d'expérience utilisée (avec ou sans la présence des germes). On note en revanche dans le verre de l'expérience réalisée à partir du faciès B2D additionné des germes de micas, que les teneurs en Li sont très élevées.

**GRANITE DU MANASLU**

Comme dans les granites de Beauvoir, les résultats d'analyses des verres des expériences réalisées à partir de l'échantillon DK89 montrent des teneurs élevées en  $\text{SiO}_2$  et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tab. III - 31, annexe I). Dans ce cas aussi, l'utilisation des germes dans les charges expérimentales entraîne une contamination des verres en aluminium, fer et potassium. On observe également un enrichissement en aluminium et un appauvrissement en calcium dans le verre où la biotite et la muscovite coexistent. Cependant, pour une même température, la variation de la teneur en eau initiale dans la charge expérimentale ne semble pas avoir un effet majeur sur la composition des verres (expérience de 28 à 31).

### III - 4 - 2 - RESULTATS DES EXPERIENCES EN CONDITIONS REDUCTRICES

#### III - 4 - 2 - 1 - RAPPEL DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Dans cette partie du travail, les trois compositions utilisées sont représentées par le faciès B2 et les échantillons DK89 et DK89D (dopé). Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées avec ou sans la présence de germes de micas naturels (biotite + muscovite).

Pour le faciès B2, toutes les expériences ont été réalisées en conditions de saturation en eau ( $X_{H_2O} = 1$ ) pour une pression de 3000 bars. Les températures expérimentées sont 620, 700 et 750°C. La technique de contrôle de  $fO_2$  utilisée est celle des tampons solides (CCO). Les conditions moyennes de  $fO_2$  imposées, au cours de nos expériences, sont équivalentes à celles imposées par le tampon solide NNO-1,5. Afin d'obtenir des phases micacées de taille suffisamment grande, certaines de nos expériences ont été réalisées avec la technique dite de "undercooling", avec des durées moyennes d'expériences de deux semaines.

Pour les échantillons du granite du Manaslu, toutes les expériences ont été réalisées en conditions de saturation en eau, à 720°C, 3600 bars, pendant deux semaines, en utilisant la technique dite de "undercooling". Le contrôle de  $fO_2$  a été réalisé au moyen de la membrane de Shaw. La pression partielle d'hydrogène au cours des expériences était de 67 bars.

#### III - 4 - 2 - 2 - IDENTIFICATION DES PHASES

##### a - GRANITE DE BEAUVOIR

Seules les expériences réalisées à 620°C, ont permis la cristallisation d'un mica stable de type biotite. La paragenèse obtenue à cette température est formée de biotite et d'apatite qui sont réparties de façon homogène dans le verre (Tab. III - 32). La phase mica représente environ 5 % du produit final. En revanche à plus haute température (700 et 750°C), l'apatite est la seule phase identifiée dans le verre (Tab. III - 32).

De teinte brune légèrement pléochroïque, la biotite se présente généralement sous forme de cristaux hexagonaux (selon une coupe parallèle au plan de clivage), mais parfois sous forme de baguettes allongées (planche XI, photo 1 et 2). Sa taille moyenne peut atteindre environ 30 à 40  $\mu\text{m}$  pour les expériences réalisées avec la technique de "undercooling". On notera également qu'aucune zonation optique n'a été observée dans cette phase.

Quant aux apatites, elles se présentent, sous forme de très fines baguettes dépassant rarement 10  $\mu\text{m}$ . Leur proportion par rapport aux autres phases a été difficile à estimer.

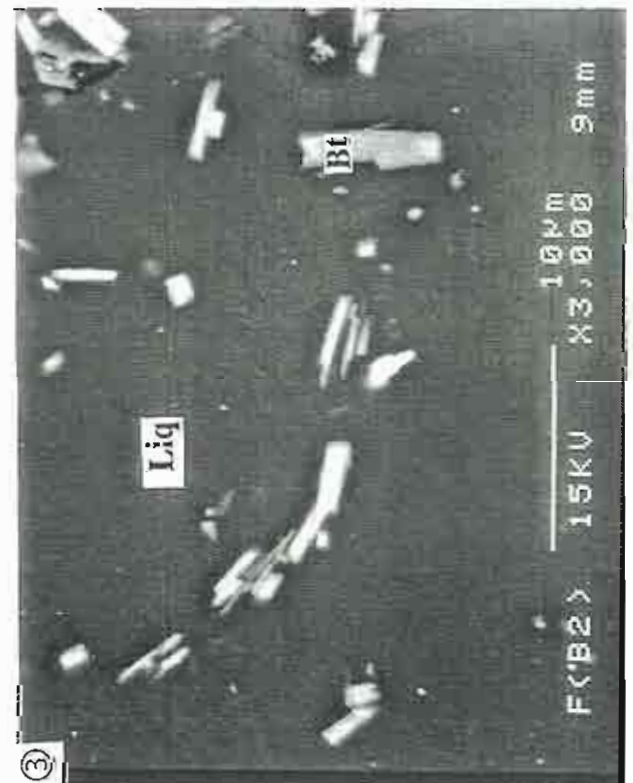
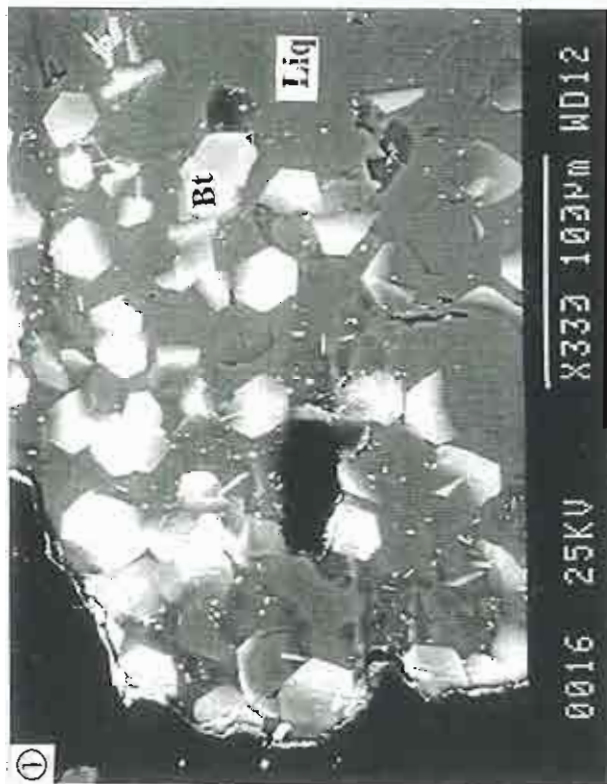
Expériences		Conditions expérimentales					résultats	
n°	Faciès	T (°C)	P (bars)	logfO <sub>2</sub> (bars)	ΔNNO (bars)	Durée (jours)	Phases identifiées dans le verre	
38	B2	620	3000	-19,75	-1,5	15	Bt, Ap	
39*	B2	620	3000	-19,75	-1,5	10	Bt, Ap	
40*	B2	620	3000	-19,75	-1,5	15	Bt, Ap	
41	B2	700	3000	-17,55	-1,5	7	Ap	
42	B2	750	3000		-1,5	3	Ap	
44	B2 + G. Bt - Mu.	620	3000	-19,75	-1,5	15	Bt, Ap	
45	B2 + G. Bt - Mu.	700	3000	-17,55	-1,5	7	Bt, Ap	

Expériences		Conditions expérimentales					Phases identifiées autour des germes	
n°	Faciès	T°C	P (bars)	logfO <sub>2</sub>	ΔNNO (bars)	Durée (jours)	Biotite	Muscovite
44	B2 + G. Bt - Mu.	620	3000	-19,75	-1,5	15	Bt,	-
45	B2 + G. Bt - Mu.	700	3000	-17,55	-1,5	7	Bt,	Bt,

**Tableau III - 32:** Résultats des expériences de cristallisations réalisées à partir du faciès B2 (Beauvoir) en conditions réductrices (NNO-1,5)

Abréviations: Ap: apatite, Bt: biotite, Mu: muscovite, D: dopé, G: germe  
 (\*): expérience réalisée avec la technique dite de "undercooling" ..



---

## PLANCHE XI

Expérience B2, 620°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO + 1,5.

Expérience DK89, 720°C, 3600 bars,  $P_{H_2O} = 67$  bars,  $X_{H_2O} = 1$ .

**Photo 1 et 2:** biotites cristallisées à partir de l'échantillon B2 en utilisant la technique dite de "undercooling", (durée expérimentale de 10 jours).

**Photo 3:** biotites cristallisées à partir de l'échantillon B2 sans l'utilisation de la technique dite de "undercooling", (durée expérimentale de 2 semaines).

**Photo 4:** biotites cristallisées à partir de l'échantillon DK8, (durée expérimentale de 2 semaines).

En ce qui concerne les germes de micas naturels, dans les expériences réalisées à 620°C, aucune couronne réactionnelle n'a été observée autour de ces micas (planche XII, photo 1). Les phases présentes dans le verre sont identiques à celles observées dans les expériences réalisées en présence des germes (Tab. III - 32). En revanche, dans l'expérience réalisée à plus haute température (700°C), nous avons remarqué, par endroits, la cristallisation de petits cristaux de biotite autour des deux types de germes (biotite et muscovite) (planche XII, photos 2, 3 et 4). Cependant, dans le verre et à distance des germes, aucune phase micacée n'a été identifiée. D'après ces observations plusieurs questions se posent:

1 - la persistance des deux germes (biotite et muscovite) à 620°C indique-t-elle que le domaine dans lequel nous avons travaillé, est un domaine à deux micas stables ?

2 - La cristallisation à 700°C de la biotite à partir des deux germes indique-t-elle que la biotite est stable à cette température dans le faciès B2 ?

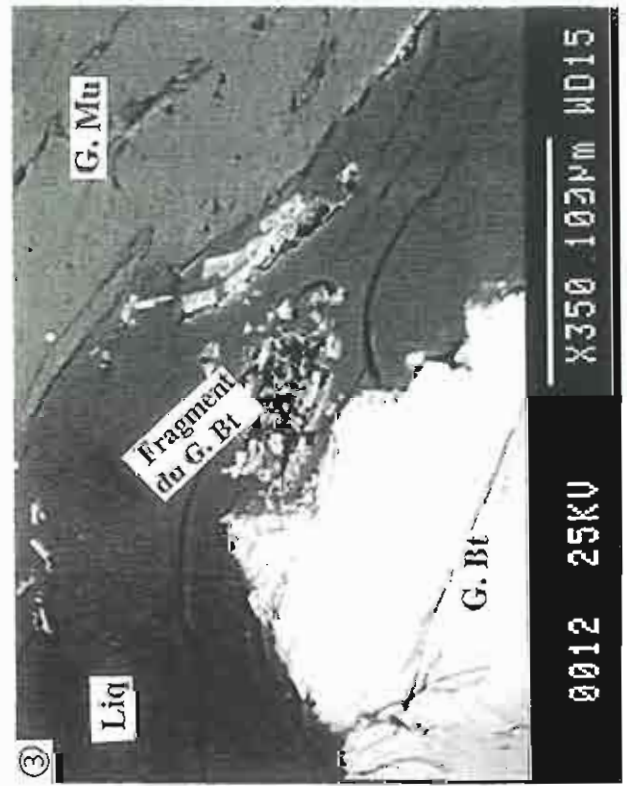
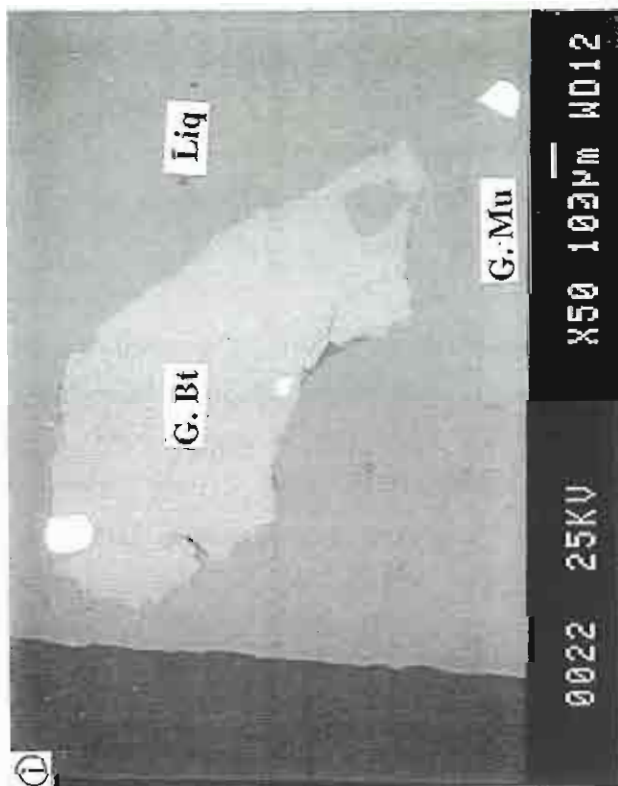
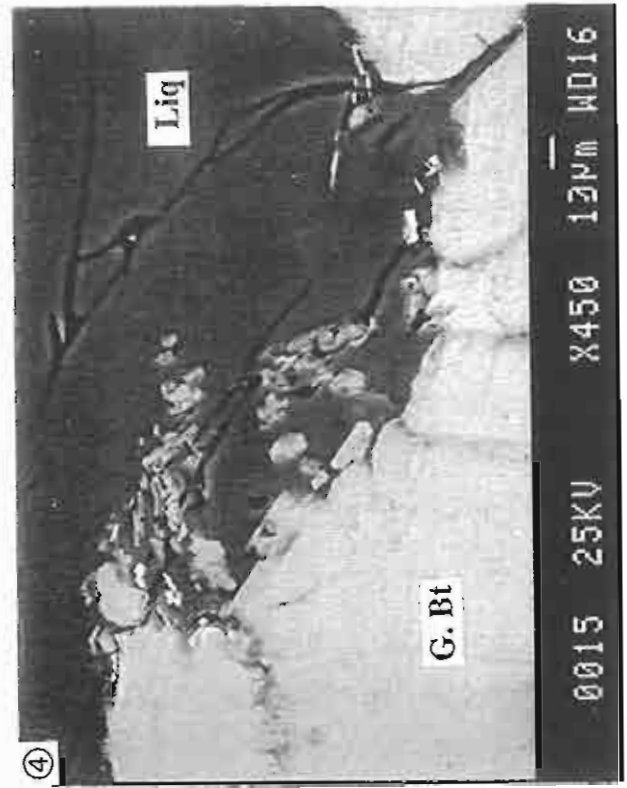
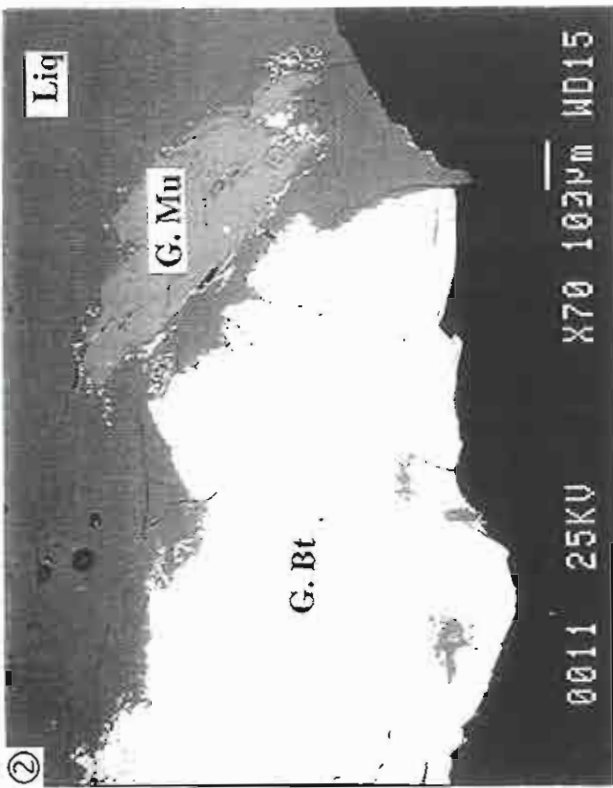
La réponse à la première question est fournie par les résultats de l'expérience réalisée à partir du faciès B2 sans germes, dans laquelle la biotite est **le seul mica stable**. Ceci veut dire que la non-déstabilisation du germe de muscovite peut être due: (1) soit à la température et/ou à la durée expérimentales (620°C, 2 semaines) qui n'ont pas permis aux germes de muscovite de réagir avec le liquide, (2) soit au fait que ce minéral est réfractaire et peut persister en dehors de son champ de stabilité (Scaillet & al., 1995).

Quant à la deuxième question on peut envisager deux hypothèses:

- la première hypothèse supposerait que la biotite soit effectivement stable à 700°C, mais à cause de la courte durée expérimentale (1 semaine), la taille des cristaux formés à partir du verre est trop faible et ne permet pas leur identification;

- la deuxième hypothèse supposerait que la cristallisation de la biotite est le résultat d'un déséquilibre chimique local autour des germes. En effet, le choc thermique que subissent ces micas en début d'expérience (passage de 25 à 700°C), provoque le détachement et la dissolution de fragments périphériques des germes (planche XII, photo 3), entraînant un enrichissement local du liquide en composants micacés. Cette deuxième hypothèse est la plus probable, car les biotites néoformées ne constituent pas une véritable couronne réactionnelle autour des germes.





**PLANCHE XII**

Echantillon B2

**Photo 1:** germes de biotite et de muscovite après l'expérience réalisée à 620°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO-1,5.

**Photo 2:** germes de biotite et de muscovite après l'expérience réalisée à 700°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO-1,5.

**Photo 3:** photo montrant un fragment détaché du germe de biotite.

**Photo 4:** biotites néoformées en bordure du germe de biotite.

**b - GRANITE DU MANASLU**

Les assemblages de phases obtenus au cours des expériences sont reportés dans le tableau III - 33.

Pour l'échantillon DK89 (non dopé), la seule phase stable, dans nos conditions expérimentales, est un mica de type biotite réparti de façon homogène dans le verre. Elle représente environ 3 à 5 % du produit final. De teinte brune très foncée, cette biotite se présente sous forme de cristaux hexagonaux parfaitement automorphes, dont la taille peut, parfois, dépasser 60  $\mu\text{m}$  (planche XI, photo 4). Cette même paragenèse a été identifiée dans le verre des expériences réalisées en présence des germes de biotite et de muscovite.

A la différence du faciès non dopé, dans l'échantillon DK89D (dopé en éléments légers) le mica est absent. L'assemblage minéralogique est formé au moins de deux phases, réparties de façon homogène dans le verre. Leur identification n'a pu être réalisée, ni par diffraction des rayons X, à cause de la forte proportion du verre, ni par analyse à la microsonde électronique, car le total des oxydes à la fin de chaque analyse était toujours inférieur à 80 %. Néanmoins, d'après les analyses partielles obtenues, on pense que ces phases sont porteuses d'éléments légers.

Quant aux germes de micas naturels, leur comportement est différent en fonction, d'une part, de la nature du germe (biotite ou muscovite), et d'autre part, de la nature de l'échantillon (dopé ou naturel):

- dans le faciès non dopé, les germes de biotite restent stables dans nos conditions expérimentales (planche XIII, photos 1 et 2). En revanche, les germes de muscovite se déstabilisent et disparaissent complètement pour donner naissance à une couronne réactionnelle dans laquelle nous avons identifié la biotite, le corindon et le spinelle (planche XIII, photos 3 et 4). Les biotites néoformées se présentent sous forme de baguettes allongées dont la taille peut parfois atteindre 150 à 200  $\mu\text{m}$ ;

- dans l'échantillon DK89D (dopé) additionné de germes, on note la déstabilisation des muscovites, mais contrairement au faciès non dopé, aucune couronne réactionnelle à biotite, spinelle et corindon n'a été observée. En revanche, les germes de biotite sont restés stables, malgré leur fragmentation provoquée par le choc thermique en début d'expérience (passage de 25 à 800°C) (planche XIV, photo 1). Cependant, dans cette même charge, nous signalons la présence de cristaux de biotite zonés (planche XIV, photo 2), cristallisés à partir du verre. Ceci est en désaccord avec les résultats obtenus à partir du même échantillon sans germes,

Expériences		Conditions expérimentales					résultats	
n°	Faciès	T°C	P bars	logfO <sub>2</sub>	ΔNNO (bars)	Durée (jours)	Phases identifiées dans le verre	
46*	DK89	720	3600	-17,30	-1,5	15	Bt,	
47*	DK89D	720	3600	-17,30	-1,5	15	?	
48*	DK89 + G. Bt - Mu.	720	3600	-17,30	-1,5	15	Bt	
49*	DK89D + G. Bt - Mu.	720	3600	-17,30	-1,5	15	Bt,	

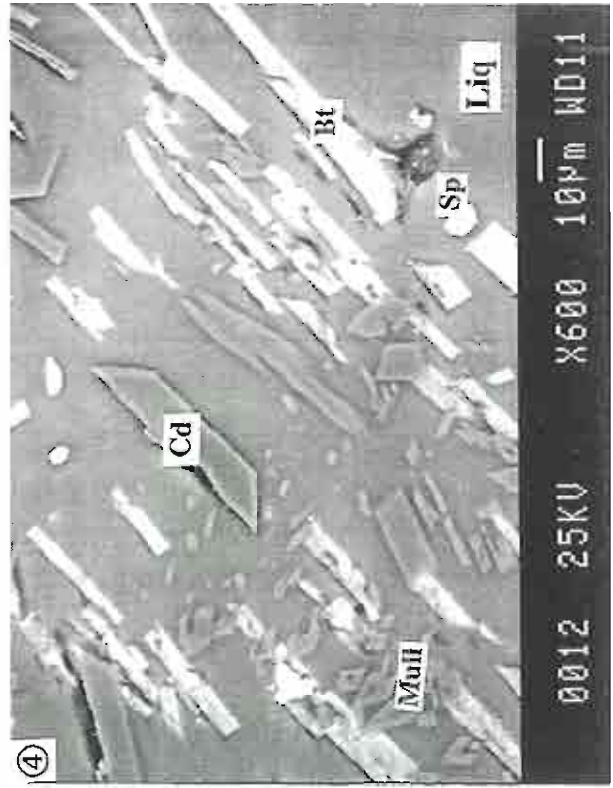
  

Expériences		Conditions expérimentales					Phases identifiées autour des germes	
n°	Faciès	T°C	P (bars)	logfO <sub>2</sub>	ΔNNO (bars)	Durée (jours)	Biotite	Muscovite
48*	DK89 + G. Bt - Mu.	720	3600	-17,30	-1,5	15	Bt,	Bt, Cd, Sp
49*	DK89D + G. Bt - Mu.	720	3600	-17,30	-1,5	15	Bt,	-

**Tableau III - 33:** Résultats des expériences de cristallisations réalisées à partir du faciès DK89 (Manaslu) en conditions réductrices (NNO-1,5).

Abréviations: Bt: biotite, Mu: muscovite, Cd: corindon, Sp: spinelle, D: dopé, G: germe,

(\*): expérience réalisée avec la technique dite de "undercooling".



### PLANCHE XIII

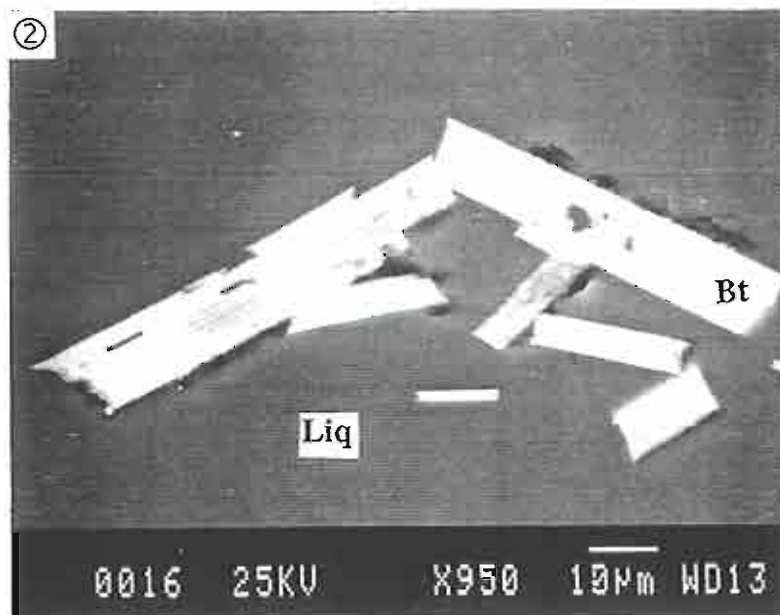
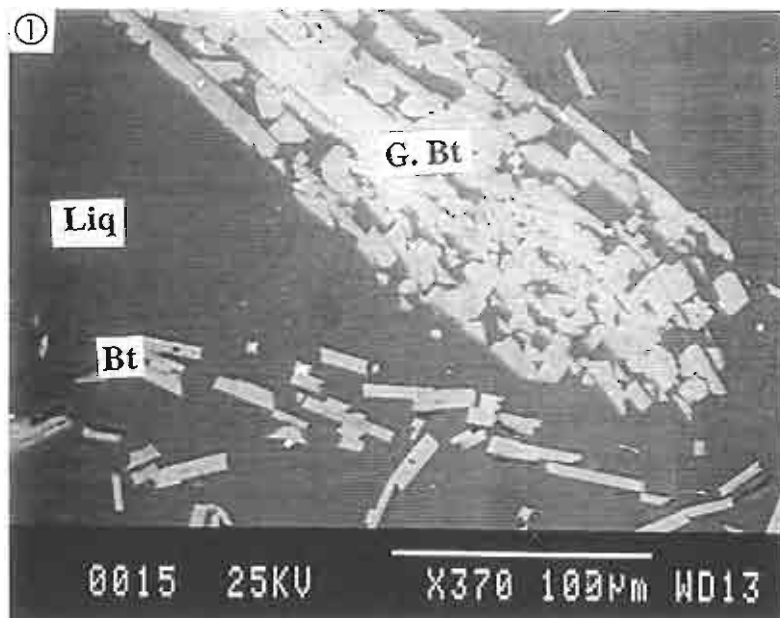
Expérience DK89, 720°C, 3600 bars,  $P_{H_2O} = 67$  bars,  $X_{H_2O} = 1$ ; 2 semaines.

**Photo 1:** photo montrant un germe de biotite et la zone réactionnelle de la muscovite.

**Photo 2:** détail de la bordure du germe de biotite.

**Photo 3:** photo montrant l'emplacement des anciens germes de muscovite.

**Photo 4:** détail de la photo 3.



#### PLANCHE XIV

Expérience DK89D, 720°C, 3600 bars,  $P_{H_2O} = 67$  bars,  $X_{H_2O} = 1$ ; 2 semaines.

**Photo 1:** photo montrant un germe de biotite fragmenté.

**Photo 2:** biotite de néoformation dans le verre.

dans lequel aucun mica n'a été identifié. Ces biotites néoformées sont réparties de façon hétérogène dans le verre. Elles sont concentrées par endroits et parfois à proximité des germes de biotite. On peut donc en conclure que les biotites néoformées résultent soit de la dissolution de la muscovite entraînant un enrichissement local du verre en composants micacés, soit d'une rééquilibration des petits fragments du germe de biotite.

### III - 4 - 2 - 3 - COMPOSITION DES MICAS

Les formules structurales des biotites ont été calculées sur la base de 22 oxygènes. L'aluminium tétraédrique  $[^4]Al$ , et les teneurs en  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  ont été calculés de la même manière que pour les micas cristallisés en milieu oxydant (voir paragraphe III - 4 - 1 - 2 - 2).

#### III - 4 - 2 - 3 - 1 - Granite de Beauvoir

##### a - Les biotites magmatiques

Les analyses représentatives des biotites obtenues à 620°C sont reportées dans le tableau III - 34 (annexe I). Ces analyses comprennent les compositions des biotites cristallisées avec ou sans la technique de "undercooling". Le premier résultat à signaler est la grande homogénéité de composition des biotites obtenues par les deux méthodes. Ces compositions traduisent un caractère alumineux ( $Al_2O_3 \approx 19$  à 22 %), très riche en fer ( $FeO_t \approx 20$  à 22%), avec un rapport  $X_{Fe}$  constant ( $X_{Fe} \approx 80$ ) et des teneurs non négligeables en fluor ( $F > 2$  %). Leur formule structurale est caractérisée par une somme des cations octaédriques inférieure à 5 a.p.u.f.. Ceci est sans doute le résultat de la présence du lithium et/ou de la présence de sites octaédriques vacants. En effet, les résultats des analyses effectuées à la microsonde nucléaire montrent que ces biotites peuvent contenir jusqu'à 1508 ppm de Li (Tab. III - 35, annexe I). Les fortes teneurs en éléments légers (Li et F) se distinguent nettement sur le diagramme  $M^{2+} - F(Li) - Al_t$  (Fig. III - 34), dans lequel les biotites se regroupent dans un domaine situé presque au sommet de la lacune de miscibilité entre la muscovite et la phlogopite (ou l'annite). D'autre part, dans la projection  $M^{2+} - Al_t - Si$  (Fig. III - 35), la composition de ces biotites définit un domaine de stabilité situé à mi-chemin entre les domaines des micas triocta- et dioctaédriques, le long du joint phlogopite (ou annite) - muscovite. Ceci est la conséquence de la présence de sites octaédriques vacants dans la structure de ces micas.



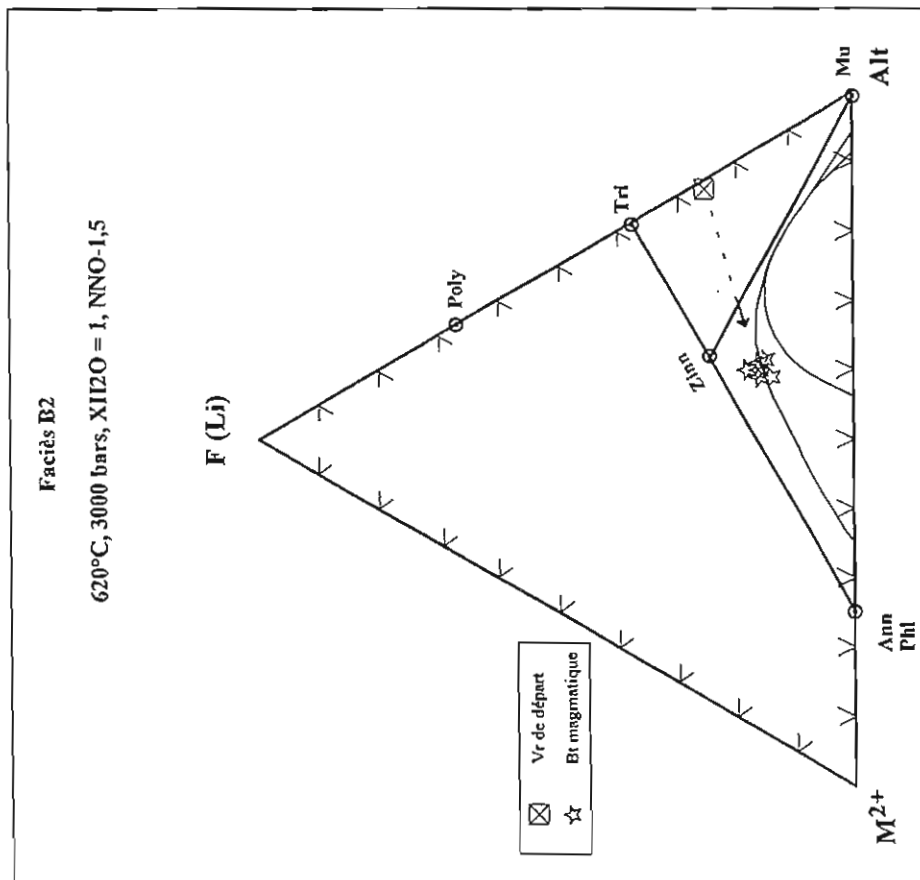


Figure III - 34:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti +  $Fe^{2+}$ ) - F(Li) -  $Al_1$  ( $Al + Fe^{3+}$ ) - 2Ti) des compositions des biotites cristallisées à partir du verre B2 en conditions réductrices (NNO-1,5).  
 Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phi: phlogopite, Poly: polyolithionite, Tri: trillithionite, Zinn: zinnwaldite et Vr: verre.

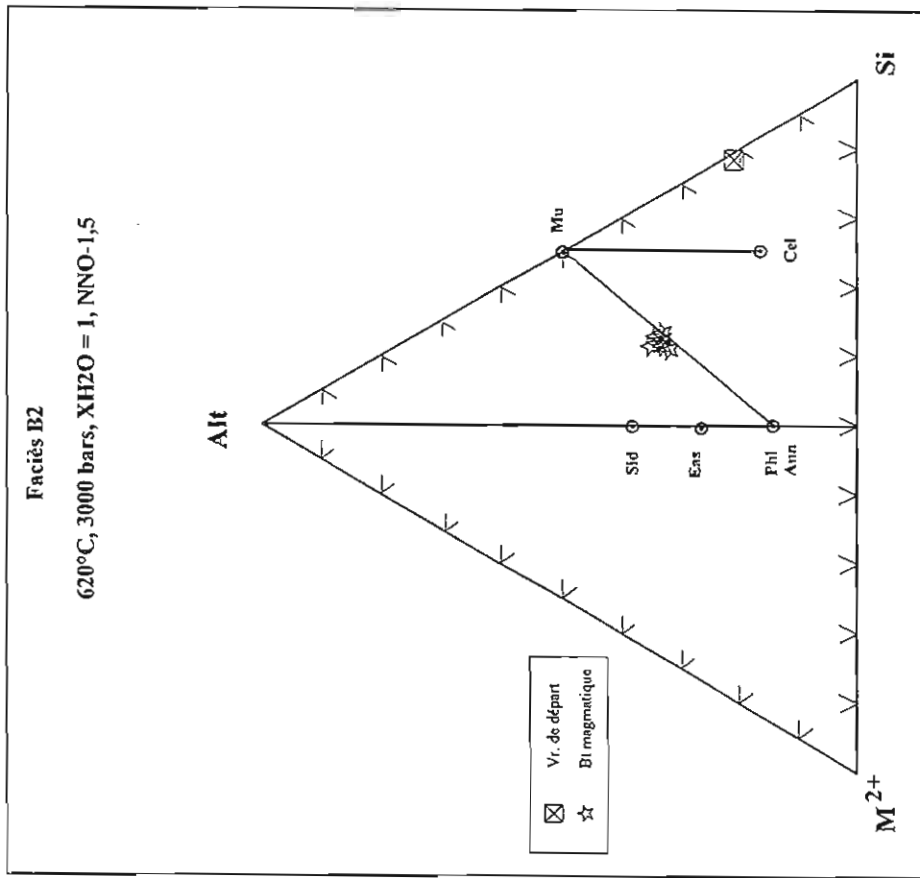


Figure III - 35:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti +  $Fe^{2+}$ ) -  $Al_1$  ( $Al + Fe^{3+}$ ) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti) des compositions des biotites magmatiques cristallisées à partir du facès B2 en conditions réductrices (NNO-1,5).  
 Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phi: phlogopite, Sid: sidérophylite, Eas: eastonite, Cel: céladonite et Vr: verre.

## b - Les germes de micas naturels

### b - 1 - Expérience à 620°C

Les résultats des analyses des germes de biotite et de muscovite sont reportés dans les tableaux III - 36 et III - 37 (annexe I). Les profils analytiques et cartographiques réalisés le long de ces germes (Fig. III - 36, planche XV) ne montrent pas de zonation chimique, mis à part l'enrichissement des bordures des biotites et l'appauvrissement de celles des muscovites en F. La conséquence de ceci est un léger déplacement de la composition des germes de muscovite vers le joint muscovite - phlogopite (ou annite), et celle des biotites vers le joint phlogopite (ou annite) - trillithionite (Fig. III - 37, trajectoire ❶ et ❷). En revanche, sur le diagramme  $M^{2+}$  -  $Al_t$  - Si (Fig. III - 38) aucune évolution des compositions des germes n'a été enregistrée.

On peut donc interpréter l'enrichissement en F des bordures des germes de biotite comme étant une rééquilibration de leur composition avec celle du liquide silicaté. En effet, Le déplacement de la composition des bordures de ces biotites naturelles se fait en direction du domaine de stabilité des biotites magmatiques cristallisées dans les mêmes conditions (Fig. III - 37 trajectoire ❷). Quant aux germes de muscovite, leur stabilité n'est qu'apparente. En effet, dans leur condition de stabilité, les muscovites piègeraient le fluor (et lithium). Or au cours de nos expériences, c'est le contraire qui se passe. On peut donc interpréter l'appauvrissement de la composition des germes de muscovite en fluor comme étant un début de déstabilisation.

### b - 2 - Expérience à 700°C

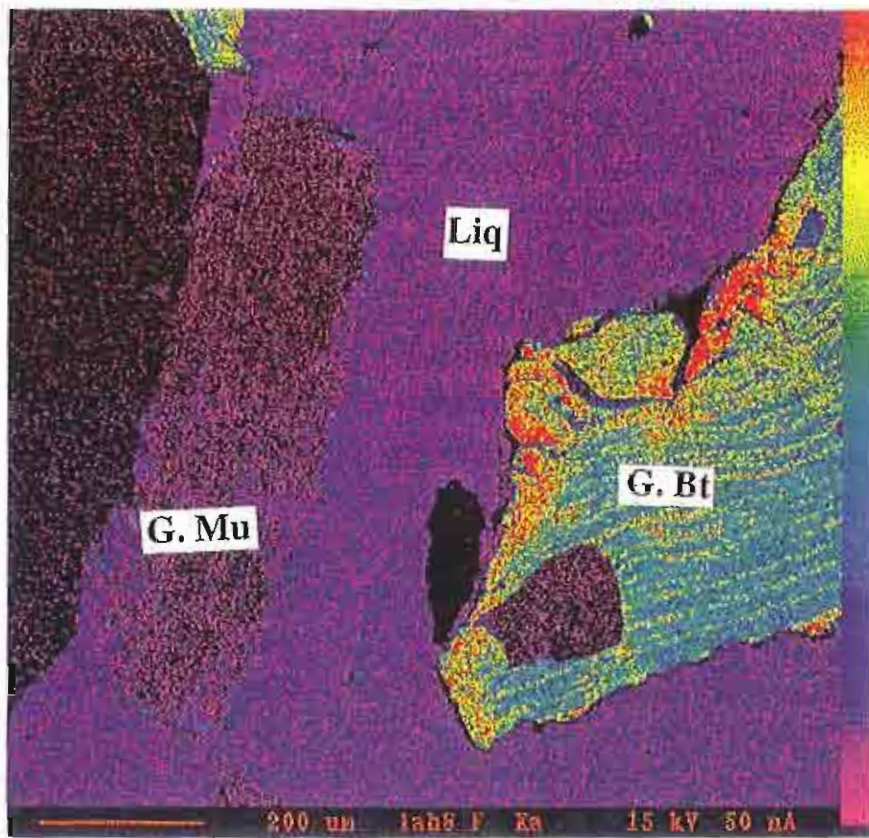
Les analyses des germes de micas naturels et des biotites néoformées sont représentées dans les tableaux III - 38 et III - 39 (annexe I). Les profils analytiques et cartographiques le long des germes (Fig. III - 39, planche XVI) ne montrent aucune zonation à l'exception des teneurs en fluor dans les biotites. Ceci étant bien visible dans les diagrammes  $M^{2+}$  - F(Li) -  $Al_t$  et  $M^{2+}$  -  $Al_t$  - Si (Fig. III - 40 et III 41).

Quant aux biotites néoformées, à partir des biotites et muscovites naturelles (Fig. III - 40 trajectoire ❶ et ❷ respectivement), leur composition est caractérisée par des teneurs non négligeables, mais variables, en F. Elles sont moins ferreuses, plus magnésiennes et plus titanifères que les biotites magmatiques obtenues à 620°C. Leur rapport  $X_{Fe}$  est autour 0,69. Dans le diagramme  $M^{2+}$  - F(Li) -  $Al_t$  (Fig. III - 40), ces biotites néoformées se regroupent dans un même domaine à gauche de la lacune de miscibilité entre la muscovite et la phlogopite (ou l'annite) montrant ainsi la présence de sites octaédriques vacants dans leurs structures. Ce domaine est légèrement en dessous du domaine de stabilité défini à 620°C (voir

Fig

III

37).



### PLANCHE XV

Cartographie de rayons X réalisée à la microsonde électronique mettant en évidence une zonation en F dans un germe de biotite.

Expérience B2 + germes, 620°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO-1,5; 2 semaines.

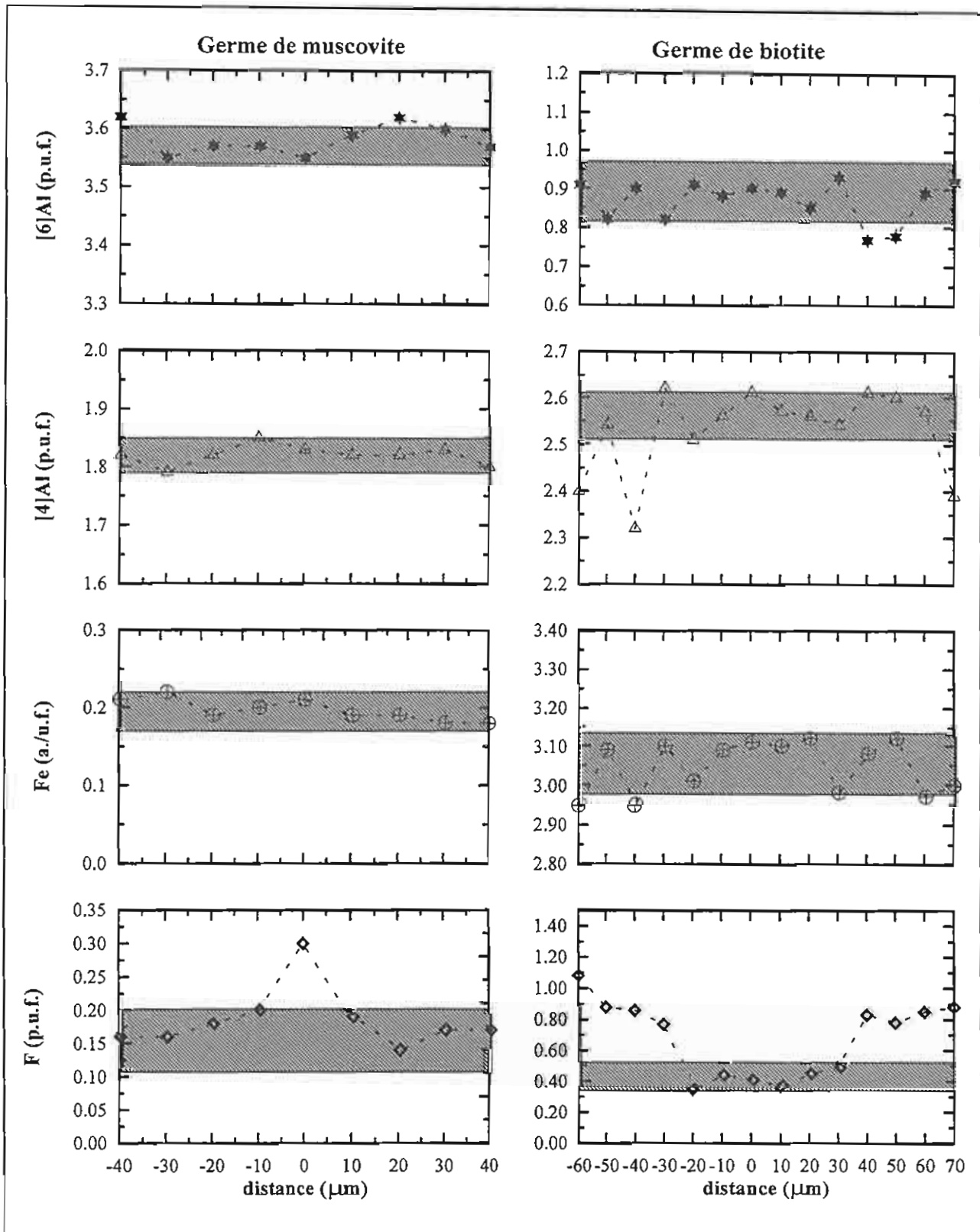


Figure III - 36: Profils analytiques le long des germes de muscovite (à droite) et de biotite (à gauche) de l'expérience réalisée à 620°C, 3000 bars, XH<sub>2</sub>O = 1, NNO-1,5. La zone hachurée correspond à la composition de départ du germe.

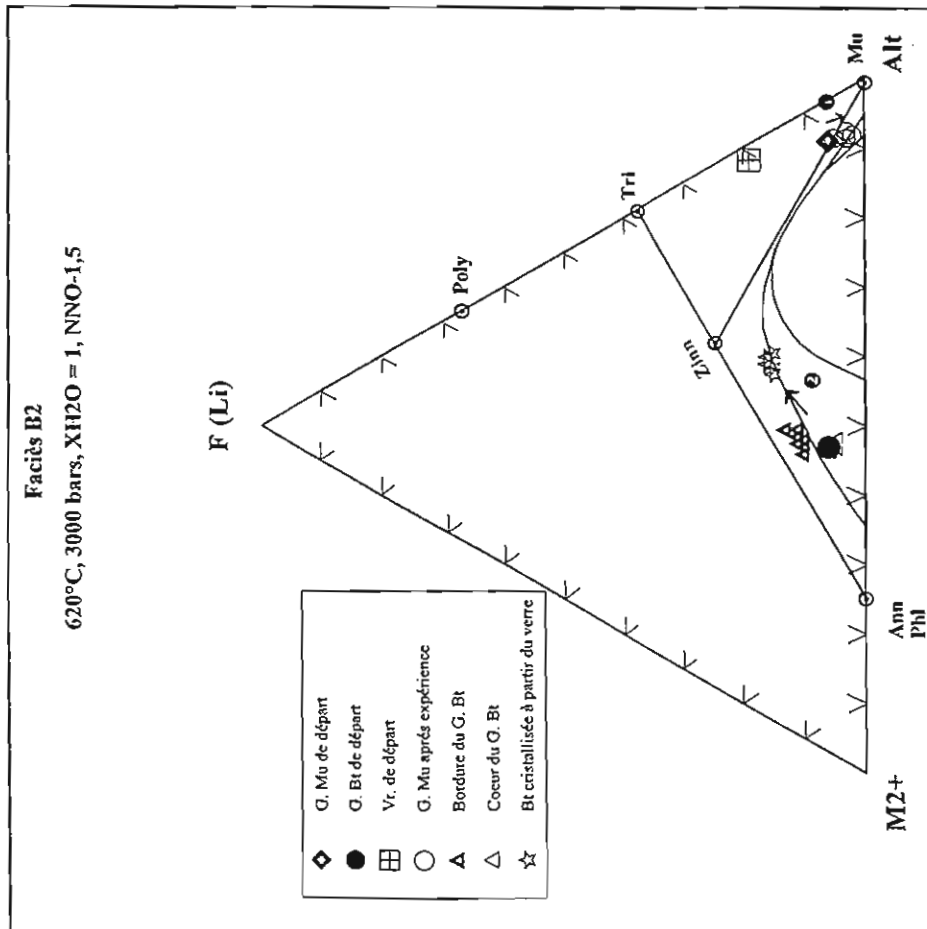


Figure III - 37:

Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_1 ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - 2Ti$  des compositions des germes de biotite et de muscovite ainsi que de celles des biotites magmatiques de l'expérience à 620°C en conditions réductrices (NNO-1,5).  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phi: phlogopite, Poly: polyolithionite, Tri: trillithionite, Zinn: zinnwaldite et Vr: verre.

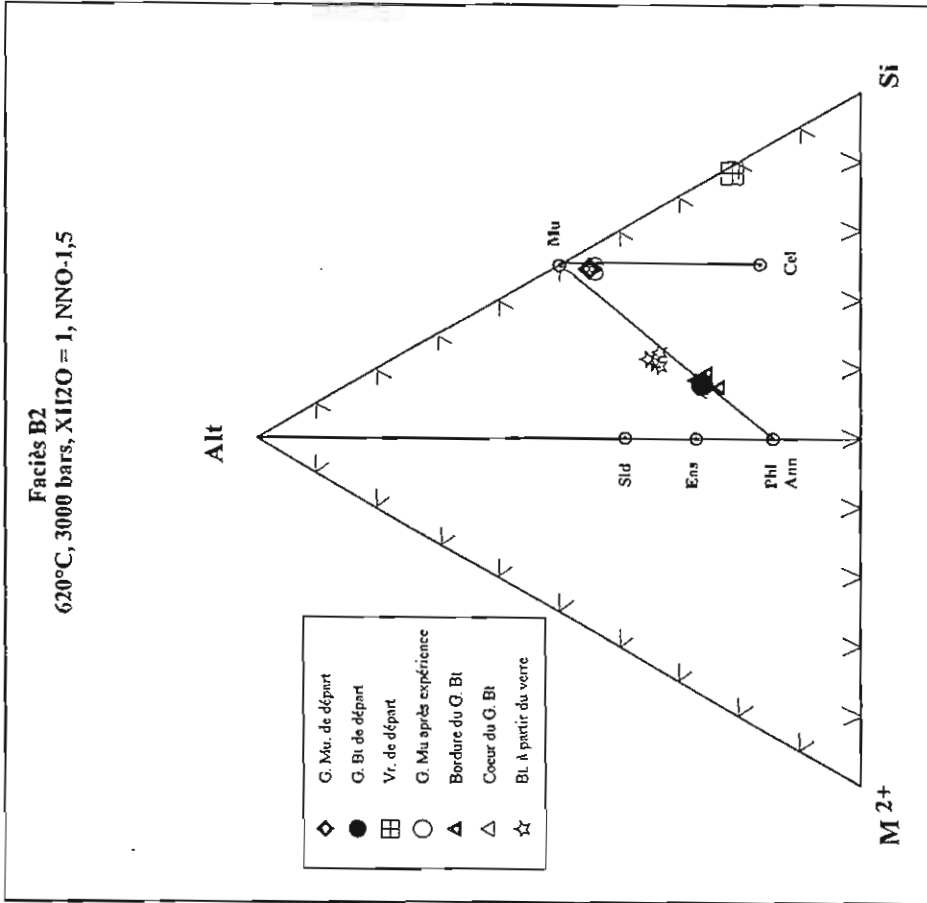
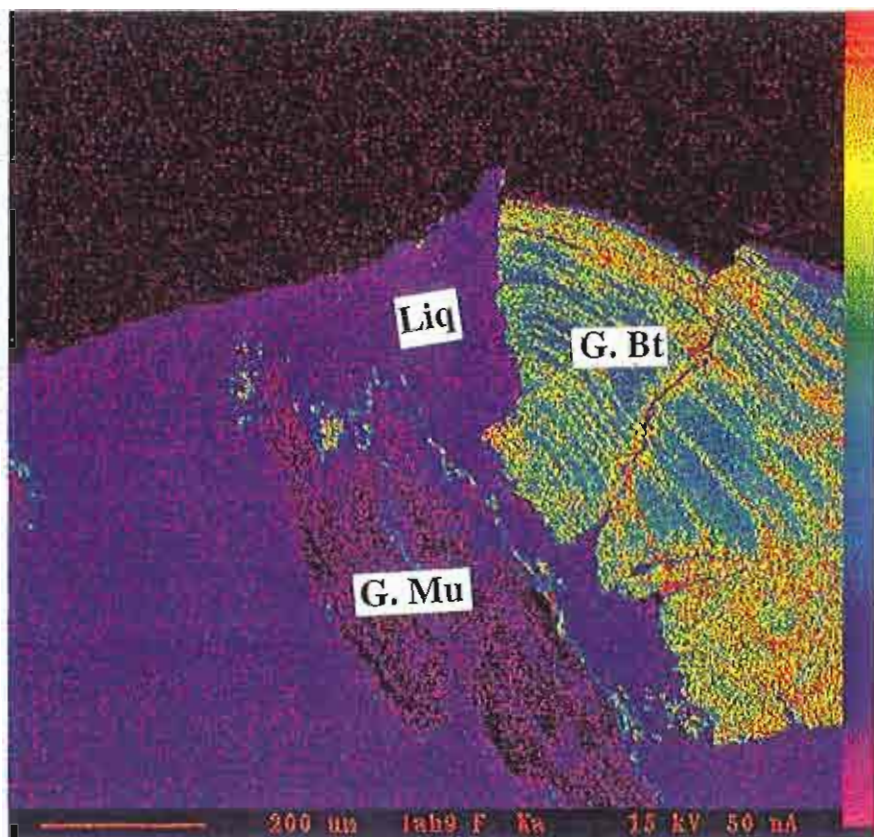


Figure III - 38:

Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_1 ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  des compositions des germes de biotite et de muscovite ainsi que de celles des biotites magmatiques de l'expérience à 620°C en conditions réductrices (NNO-1,5).  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phi: phlogopite, Sid: sidérophylite, Eas: eastonite, Cel: céladonite et Vr: verre.



### PLANCHE XVI

Cartographie de rayons X réalisée à la microsonde électronique mettant en évidence une zonation en F dans un germe de biotite.

Expérience B2 + germes, 700°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO-1,5; 2 semaines.

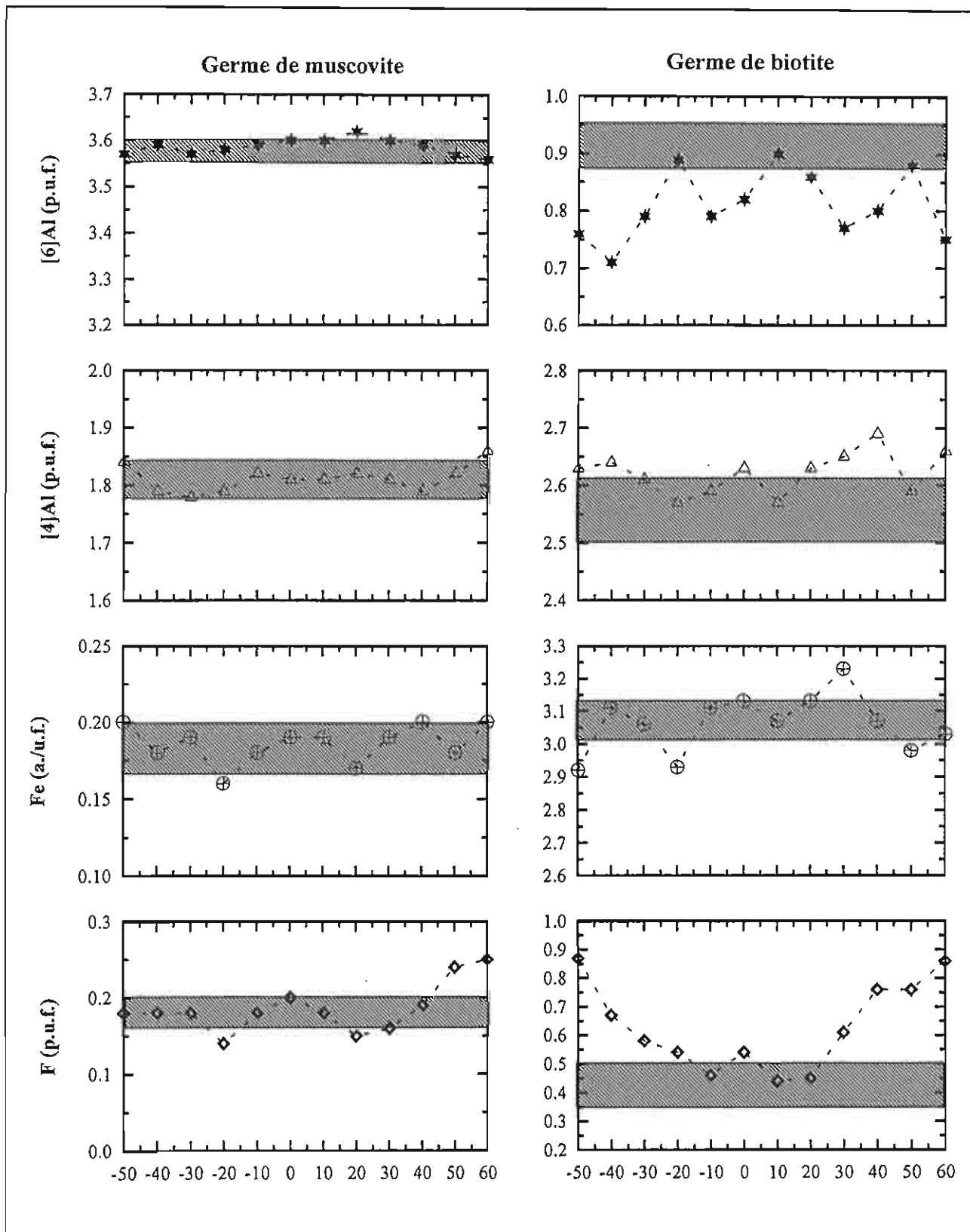


Figure III - 39: Profils analytiques le long des germes de muscovite (à gauche) et de biotite (à droite) de l'expérience réalisée à 700°C, 3000 bars, XH<sub>2</sub>O = 1, NNO-1,5. La zone hachurée correspond à la composition de départ du germe.

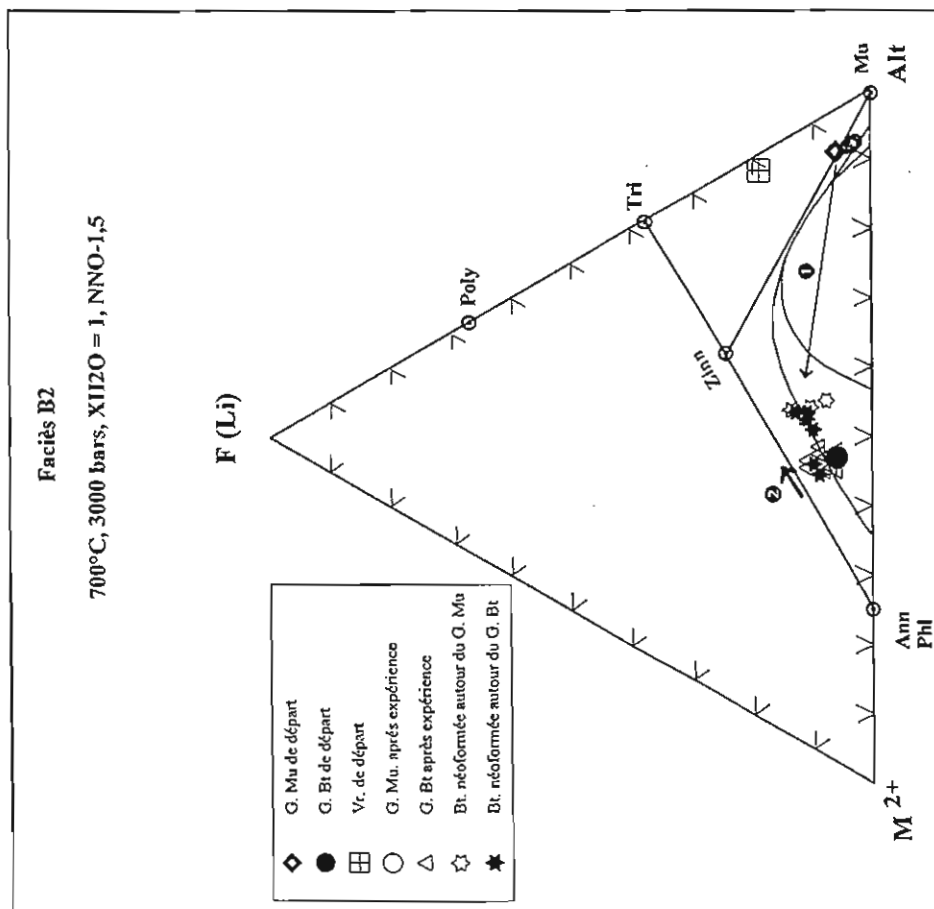


Figure III - 40:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti + Fe<sup>2+</sup>) - F(Li) - Al<sub>1</sub> ((Al + Fe<sup>3+</sup>) - 2Ti) des compositions biotites néoformées autour des germes ainsi que les compositions de ces germes, avant et après expérience. Les flèches représentent l'évolution des compositions des germes dans le faciès B2 à 700°C en conditions réductrices (NNO-1,5).  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phi: phlogopite, Poly: polyolithionite, Tri: trillithionite, Zinn: zinnwaldite et Vr: verre.

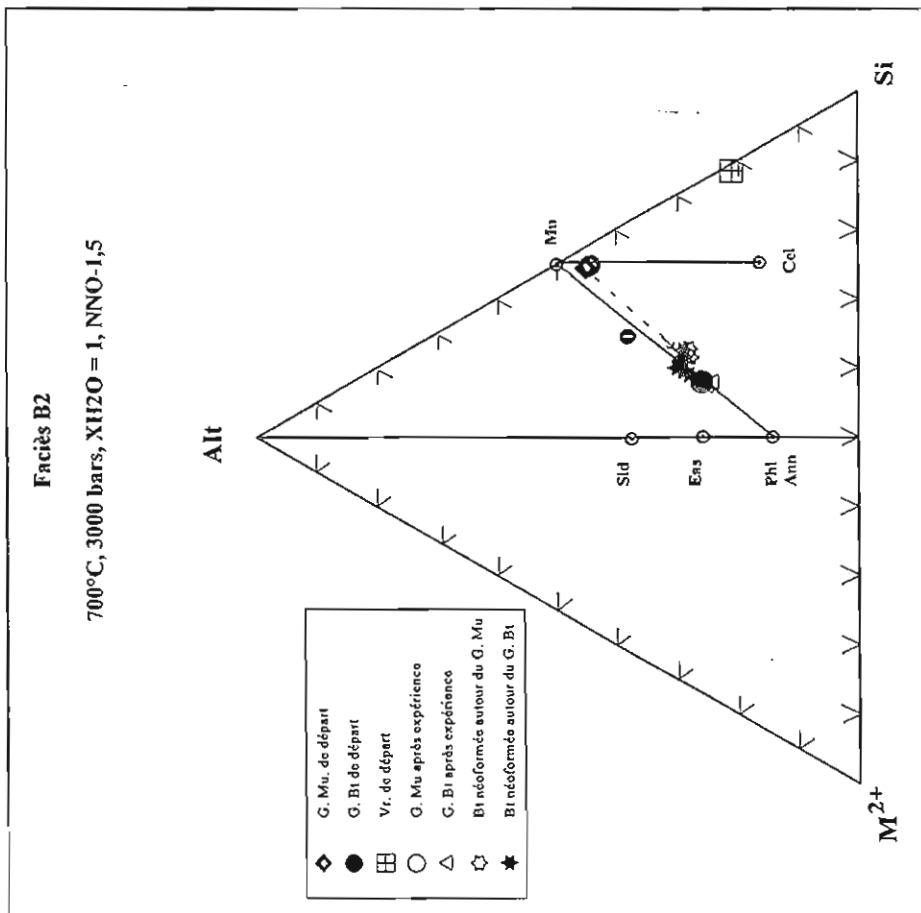


Figure III - 41:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti + Fe<sup>2+</sup>) - Al<sub>1</sub> ((Al + Fe<sup>3+</sup>) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti) des compositions des biotites néoformées autour des germes ainsi que les compositions des germes avant et après expérience à 700°C. Les flèches représentent l'évolution des compositions des germes dans le faciès B2 à 700°C en conditions réductrices (NNO-1,5).  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phi: phlogopite, Sid: sidérophyllite, Eas: eastonite, Cel: céladonite et Vr: verre.



## Conclusions:

- La cristallisation de la biotite à partir du granite de Beauvoir (faciès B2) est le résultat des conditions de fugacité d'oxygène imposées au cours des expériences. Ces biotites sont caractérisées par la présence, dans leur structure, d'un constituant dioctaédrique partiel. Ces biotites sont fortement ferreuses ( $X_{Fe} > 0,8$ ) et alumineuses, ce dernier caractère étant marqué par une concentration élevée de l'aluminium en site octaédrique ( $> 1,5 [^6]Al$  p.u.f.). En revanche leurs teneurs en Ti sont très faibles ( $< 0,5 \% TiO_2$ ).

- La cristallisation des biotites autour des germes de micas naturels dans les expériences réalisées à  $700^\circ C$  est due à un déséquilibre chimique local au niveau des zones de contact entre les germes et le liquide silicaté.

### III - 4 - 2 - 3 - 2 - Granite du Manaslu

#### a - Echantillon DK89 non dopé

##### a - 1 - Les biotites magmatiques

Les biotites magmatiques cristallisées à partir de cet échantillon possèdent une composition homogène. Les analyses sont reportées dans le tableau III - 40 (annexe I). Ces micas sont caractérisés par des teneurs élevées en aluminium ( $Al_2O_3 \approx 18 \%$ ), en fer ( $FeO_t \approx 18 \%$ ), en magnésium ( $MgO \approx 11 \%$ ) et des teneurs non négligeables en titane ( $TiO_2 \approx 3,27 \%$ ). Les rapports  $X_{Fe}$  sont autour de 0,4. Leurs concentrations en fluor sont faibles ( $F < 0,3 \%$ ). Pour les autres éléments légers (Li et Be), les résultats montrent que les teneurs peuvent atteindre jusqu'à 204 ppm de Li et 181 ppm de Be (Tab. III - 41, annexe I). Ces faibles teneurs en éléments légers reflètent les faibles concentrations du granite de départ en ces éléments. Notons également que les formules structurales de ces micas sont caractérisées par des sommes des cations octaédriques inférieures à 6 a.p.u.f., ainsi que par des teneurs en  $[^4]Al$  supérieures à 2 a.p.u.f. Nous pouvons donc en déduire que ces phases sont partiellement dioctaédriques à cause des faibles teneurs en Li. En effet, dans les diagrammes  $M^{2+} - F(Li) - Al_t$  et  $M^{2+} - Al_t - Si$  (Fig. III - 42 et III - 43) on remarque que les points représentatifs des biotites se regroupent dans un domaine entre les micas trioctaédriques et les micas dioctaédriques, le long du joint phlogopite (ou annite) - muscovite, du côté de la phlogopite (ou de l'annite).

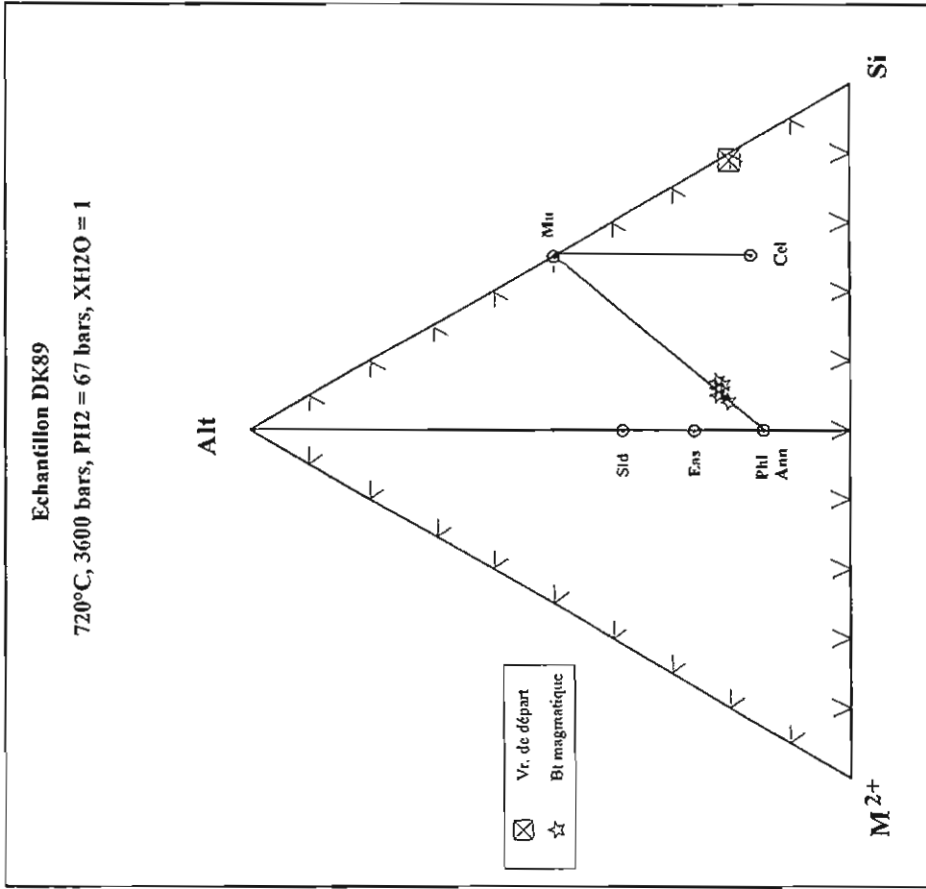


Figure III - 43:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti + Fe<sup>2+</sup>) - Al<sub>1</sub> ((Al + Fe<sup>3+</sup>) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti) des compositions des biotites magmatiques cristallisées à partir de l'échantillon DK89 en conditions réductrices (NNO-1,5).  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phi: phlogopite, Sid: sidérophyllite, Eas: eastonite, Cel: céladonite et Vr: verre.

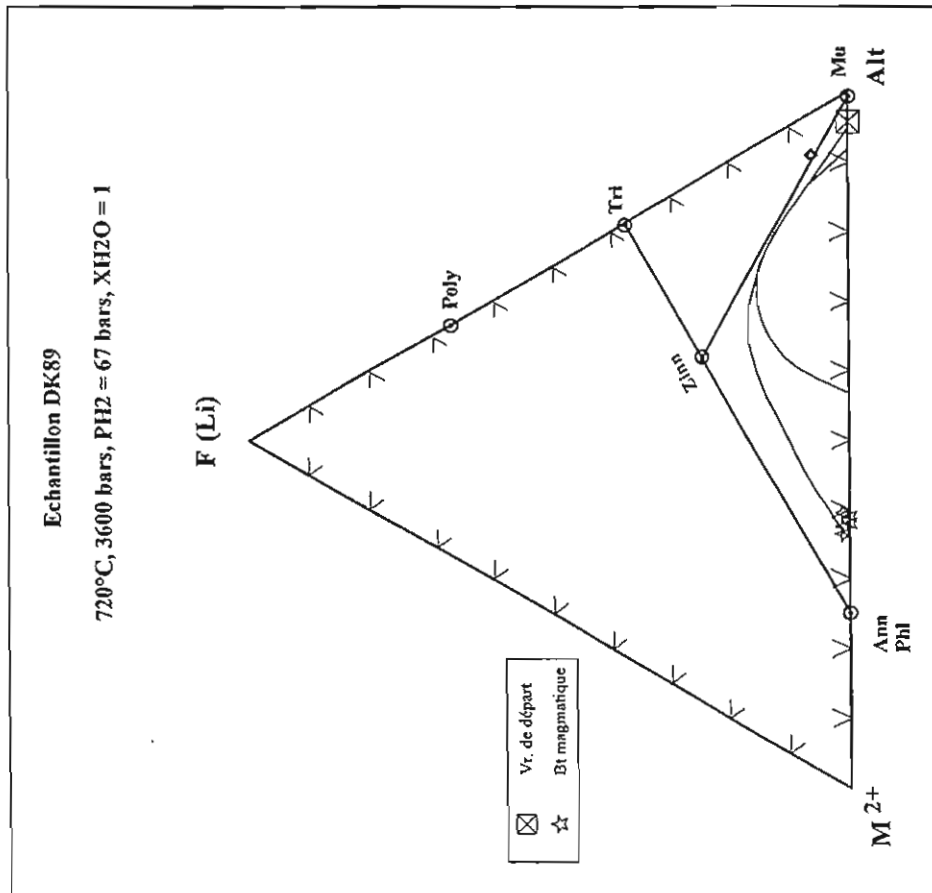


Figure III - 42:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti + Fe<sup>2+</sup>) - F(Li) - Al<sub>1</sub> ((Al + Fe<sup>3+</sup>) - 2Ti) des compositions des biotites magmatiques cristallisées à partir de l'échantillon DK89 en conditions réductrices (NNO-1,5).  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phi: phlogopite, Poly: polyolithionite, Tri: trillithionite, Zinn: zinnwaldite et Vr: verre.

## a - 2 - Germes de micas naturels

### *Muscovite*

Comme indiqué auparavant, les germes de muscovite se sont complètement déstabilisés pour donner naissance à des biotites dont la taille peut parfois dépasser 150  $\mu\text{m}$ . Ces biotites de néoformation sont caractérisées par des compositions homogènes (Tab. III - 42, annexe I) qui rappellent celles des biotites magmatiques. Toutefois, quelques différences doivent être signalées. En effet, par rapport aux biotites magmatiques, les biotites néoformées sont nettement plus alumineuses ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 21,91\%$ ), et moins titanifères ( $\text{TiO}_2 \approx 2,2\%$ ). Elles sont également légèrement plus ferreuses ( $\text{FeO}_t \approx 18,25\%$ ) et moins magnésiennes ( $\text{MgO} \approx 7,28\%$ ) avec un rapport  $X_{\text{Fe}}$  supérieur à 0,5. Leurs teneurs en F sont en général supérieures à 0,2 %.

Le caractère très alumineux de ces biotites est lié à la déstabilisation totale des muscovites qui libèrent tout leur aluminium dans la zone réactionnelle. L'excès d'aluminium, dans cette zone, est mis également en évidence par la cristallisation du corindon.

### *Biotite*

Le profil analytique réalisé le long du germe de biotite est représenté dans le tableau III - 43 (annexe I) et la figure III - 44. On distingue deux zones chimiquement contrastées: les bordures sont plus riches en fer et fluor mais moins alumineuses que le coeur. Cette zonation ne met nullement en cause la stabilité des biotites, car le domaine de T, P,  $f\text{O}_2$  et  $X\text{H}_2\text{O}$ , dans lequel nous avons travaillé est un domaine à biotites stables comme le montrent les expériences sans addition de germes. Elle est due, sans aucun doute à une rééquilibration de la composition du germe avec celle du liquide au cours de l'expérience.

Le report de ces résultats dans les diagrammes  $\text{M}^{2+} - \text{F}(\text{Li}) - \text{Al}_t$  et  $\text{M}^{2+} - \text{Al}_t - \text{Si}$  (Fig. III - 45 et III - 46) met en évidence les évolutions chimiques des compositions des deux germes (trajectoires ① et ②). Soulignons le regroupement des points représentatifs des biotites néoformées et ceux des bordures des germes de biotites dans le domaine de stabilité des biotites magmatiques. Toutefois, on remarque une légère extension de ce domaine vers le pôle alumineux. Ceci est dû au caractère alumineux des biotites de néoformation.

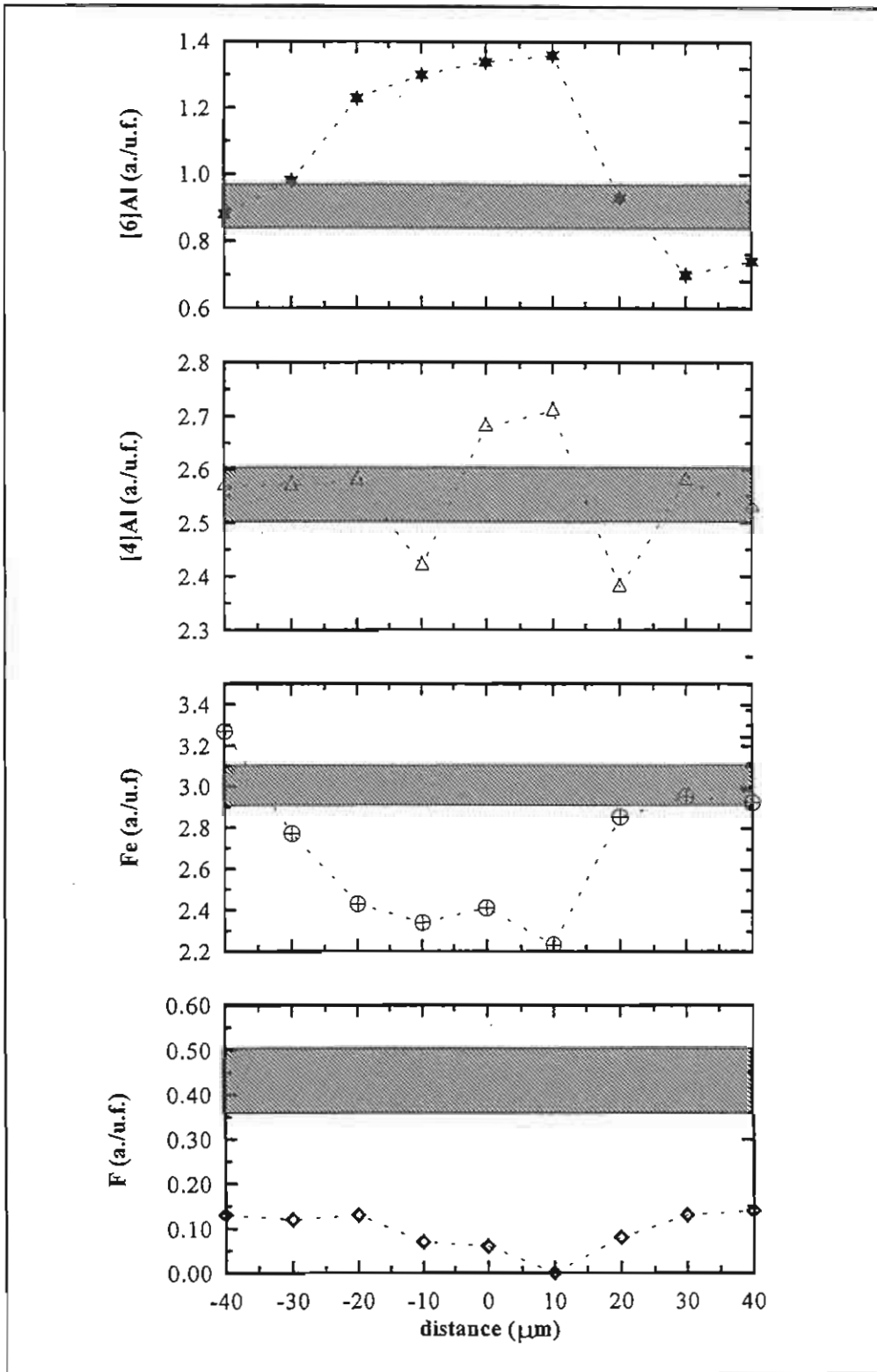


Figure III - 44: Profil analytique le long du germe de biotite de l'expérience DK89 + germes, 720°C, 3600 bars, PH2 = 67 bars, XH2O = 1. La zone hachurée correspond à la composition du germe de biotite de départ.

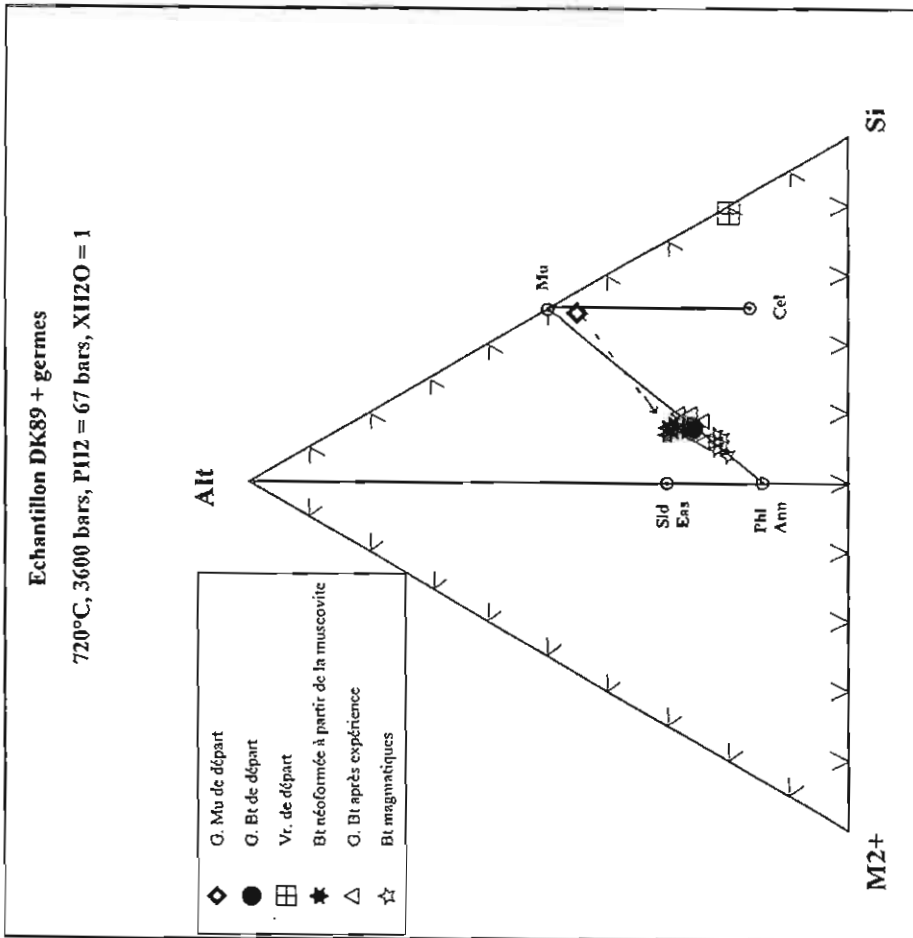


Figure III - 46:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  ( $Mg + Ti + Fe^{2+}$ ) -  $F(Li)$  -  $Al_t$  ( $(Al + Fe^{3+}) - 2Ti$ ) des compositions des biotites magmatiques ainsi que de celles des germes de biotite naturelle et de celles des biotites néoformées à partir de la muscovite.

Les flèches représentent l'évolution des compositions des germes dans l'échantillon DK89 en conditions réductrices.  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Poly: polyolithionite, Zinn: zinnwaldite, Tri: trillithionite, et Vr: verre.

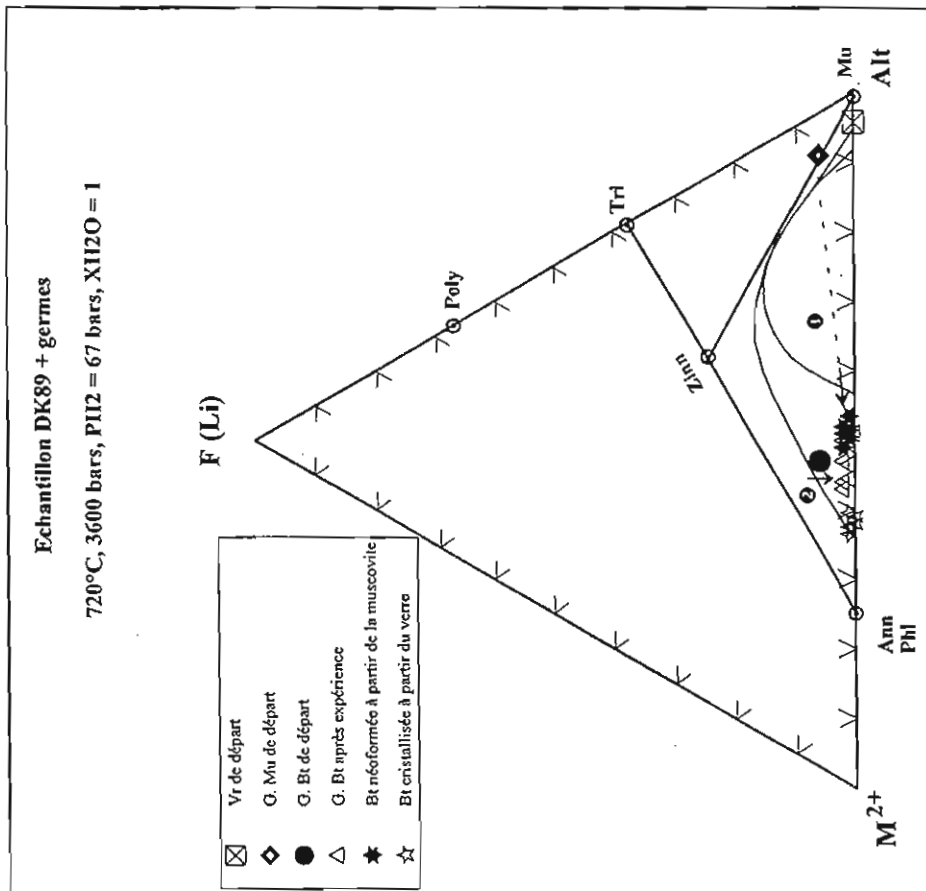


Figure III - 45:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  ( $Mg + Ti + Fe^{2+}$ ) -  $Al_t$  ( $(Al + Fe^{3+}) - 2Ti$ ) -  $Si$  ( $Si + 2Ti$ ) des compositions des biotites magmatiques ainsi que de celles des germes de biotite et de celles des biotites néoformées autour du germe de muscovite.

La flèche représente l'évolution de la composition du germe de muscovite dans l'échantillon DK89 en conditions réductrices.  
Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Sid: sidérophylite, Eas: eastonite, Cel: céladonite, et Vr: verre.

**b - Echantillon DK89D (dopé)**

Les compositions du germe de biotite ainsi que celles des biotites de néoformation sont reportées dans le tableau III - 44 (annexe I). Les résultats montrent que ces compositions sont très proches. Toutefois, on doit souligner l'existence d'une zonation chimique au niveau des biotites néoformées (Fig. III - 47). Ceci est probablement dû à un déséquilibre local de la composition du verre.

D'une manière générale, les compositions des biotites (germe et micas néoformés) sont caractérisées par des teneurs élevées en aluminium ( $Al_2O_3 \approx 14$  à  $16$  %) et en fer ( $FeO_t \approx 19$  à  $22$  %) ainsi que des teneurs non négligeables en magnésium ( $MgO \approx 5$  à  $9$  %) et en titane ( $TiO_2 \approx 2$  à  $5$  %). Leurs formules structurales sont caractérisées par des sommes des cations octaédriques inférieures à 5 a.p.u.f. Pour les éléments légers, les résultats montrent que ces biotites sont fortement concentrées en fluor ( $F \approx 2$  à  $3,5$  %), en lithium ( $Li \approx 4000$  à  $5500$  ppm) et en béryllium ( $Be \approx 670$  à  $1290$  ppm) (Tab. III - 41, annexe I). Ces fortes teneurs en éléments légers sont dues au dopage chimique du verre de départ.

Dans les diagrammes  $M^{2+} - F(Li) - Al_t$  et  $M^{2+} - Al_t - Si$  (Fig. III - 48 et III - 49), ces biotites se regroupent, d'une part dans un domaine situé légèrement au-dessus du joint trilithionite - phlogopite (ou annite) (Fig. III - 48) traduisant des teneurs non négligeables en Li et F, et d'autre part, dans le domaine muscovite - céladonite - phlogopite (ou annite) (Fig. III - 49), à proximité de ce dernier pôle, indiquant l'incorporation d'un constituant phengitique.

On souligne également que l'évolution de la composition du germe de biotite de départ, dans ce faciès (DK89D), est différente de celle de la composition de ce même type de germe dans le faciès non dopé (DK89) (Fig. III - 45). On doit en conclure que cette différence de comportement des germes est due, sans aucun doute, à la différence de composition des verres de départ.

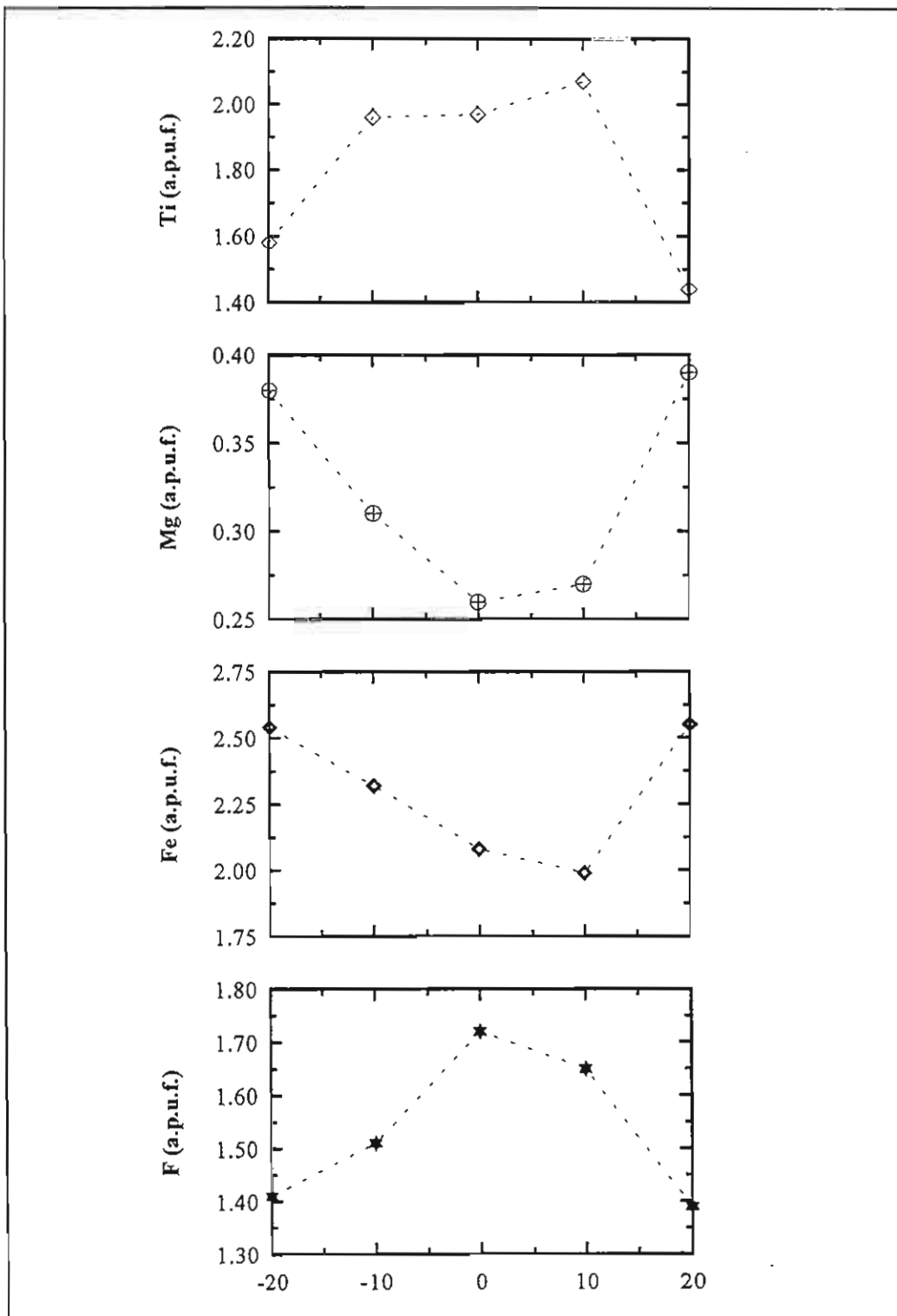


Figure III - 47: Profil analytique le long d'une biotite néoformée expérience DK89D + germes.

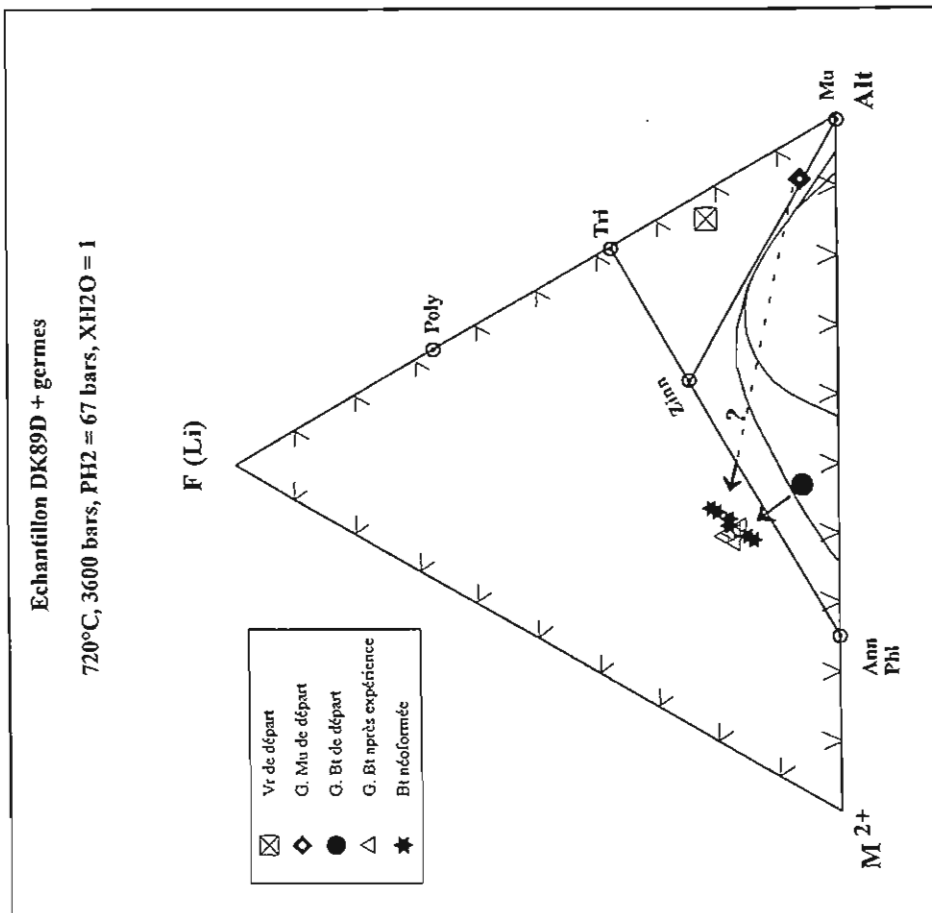


Figure III - 48:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti +  $Fe^{2+}$ ) - F(Li) - Al<sub>1</sub> ((Al +  $Fe^{3+}$ ) - 2Ti) des compositions des germes de biotite après expérience ainsi que de celles des biotites de néoformation.

Les flèches représentent l'évolution de la composition du germe de biotite et probablement celle du germe de muscovite au cours de l'expérience.

Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Poly: polyolithionite, Tri: trillithionite, Zinn: zinnwaldite et Vr: verre.

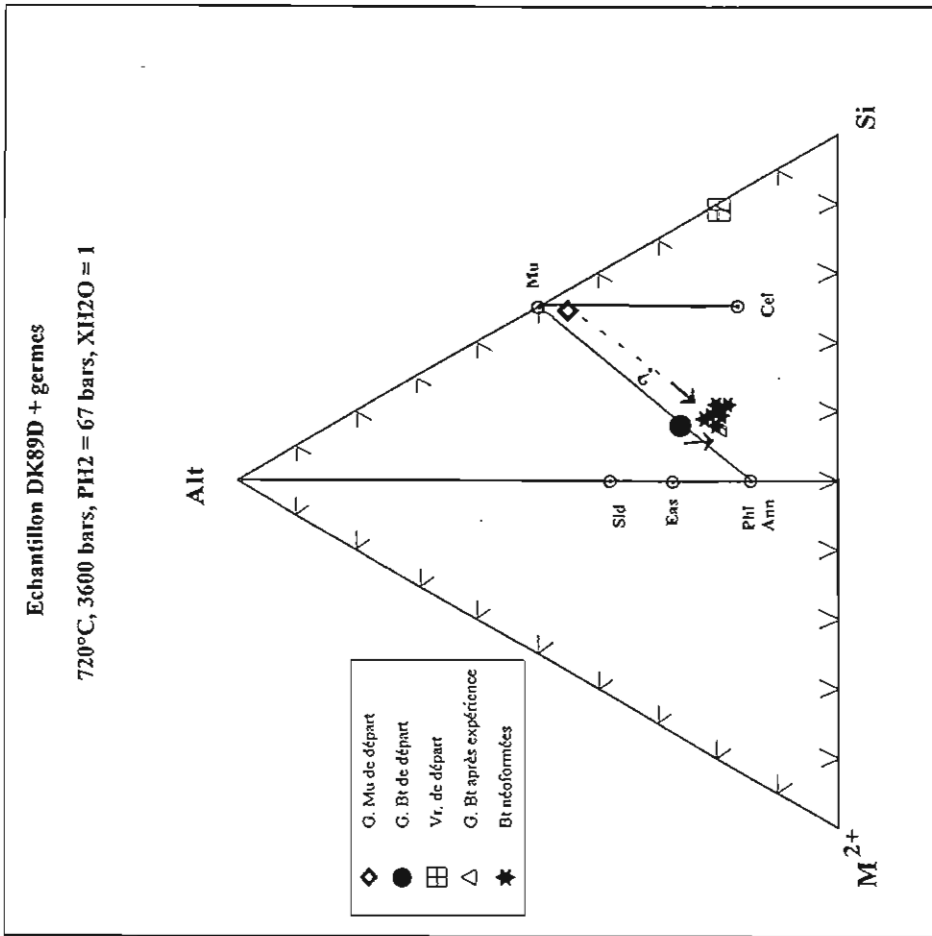


Figure III - 49:

Report dans le diagramme  $M^{2+}$  (Mg + Ti +  $Fe^{2+}$ ) - Al<sub>1</sub> ((Al +  $Fe^{3+}$ ) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti) des compositions des germes de biotite après expérience ainsi que de celles des biotites de néoformation.

Les flèches représentent l'évolution de la composition du germe de biotite et probablement celle du germe de muscovite au cours de l'expérience.

Abréviations: Ann: annite, Bt: biotite, G: germe, Mu: muscovite, Phl: phlogopite, Sid: sidérophyllite, Eas: eastonite, Cel: céladonite et Vr: verre.



## CONCLUSIONS

1 - Dans nos conditions expérimentales, le mica stable est un mica de type biotite. Son domaine de stabilité se situe, du côté du pôle phlogopite (ou annite), le long du joint entre le long du joint reliant les micas triocta- et dioctaédriques, d'où la présence dans leur structure de sites octaédriques vacants. Ces biotites sont fortement alumineuses ( $[6]Al = 0,6$  a.p.u.f.), avec des teneurs assez élevées en  $TiO_2$  ( $>3\%$ ). Leur faible teneur en éléments légers reflète les faibles concentrations du magma en ces éléments.

2 - La stabilité du germe de biotite naturelle confirme la stabilité des biotites magmatiques.

3 - La déstabilisation des germes de muscovite est due au fait que les expériences ont été réalisées dans des conditions hors du domaine de stabilité de cette phase. Les biotites néoformées dans les zones réactionnelles des muscovites peuvent être considérées comme étant des biotites magmatiques de deuxième espèce en raison de leur caractère très alumineux. Ce dernier est le résultat d'un excès d'aluminium, dans les zones réactionnelles, suite à la disparition des germes de muscovite.

4 - Dans les expériences réalisées à partir de l'échantillon DK89D (dopé) la biotite est absente. Ceci est sans doute lié, comme dans le cas du faciès B2D en conditions oxydantes, au dopage chimique.

5 - La présence des biotites dans le verre des expériences réalisées en présence des germes est le résultat soit d'un changement de la composition du verre à la suite de la dissolution des germes de muscovite, soit à une rééquilibration de petits fragments du germe de biotite.

### III - 4 - 2 - 4 - COMPOSITIONS DES VERRES

Les analyses représentatives des verres expérimentaux sont reportées dans le tableau III - 45 (annexe I). Les résultats traduisent des teneurs élevées en  $SiO_2$  et en  $Al_2O_3$ . On remarque, une fois de plus, que l'utilisation des germes dans les charges expérimentales entraîne une légère augmentation des teneurs en aluminium dans les verres. On note également, pour une même température, que les verres obtenus dans les expériences en conditions réductrices (expériences 39 et 46, Tab. III - 32 et 33) sont légèrement plus riches en fer mais plus pauvres en lithium et béryllium que les verres issus des expériences en conditions oxydantes (expériences 4 et 27, Tab. III - 9 et 11).

### III - 4 - 3 - EXPERIENCE A $fO_2$ VARIABLE

Le but de cette expérience est de déterminer l'effet d'un changement des conditions de  $fO_2$ , **au cours de la même expérience**, sur la nature et la composition des micas en cour de cristallisation.

Le produit de départ utilisé est représenté par le faciès B2 de Beauvoir. L'expérience a été réalisée en utilisant la technique dite de "undercooling" dans un autoclave à trempe rapide. Le contrôle de  $fO_2$  a été effectué au moyen de la membrane de Shaw. Les conditions expérimentales sont reportées dans le tableau ci-dessous:

1 - Etape de "undercooling"				2 - Cristallisation en conditions réductrices				3 - Cristallisation en conditions oxydantes			
P (bars)	T (°C)	$PH_2$ (bars)	Durée (jours)	P (bars)	T (°C)	$PH_2$ (bars)	Durée (jours)	P (bars)	T (°C)	$PH_2$ (bars)	Durée (jours)
3000	700	55	7	3000	620	55	7	3000	620	0,4	7

**Tableau III - 46:** Conditions expérimentales de l'expérience à  $fO_2$  variable.

Comme le montre le tableau ci-dessus, cette expérience a été réalisée en 3 étapes et à deux  $fO_2$  différentes (voir Fig. III - 50 et III - 51):

1 - cette première étape s'est déroulée dans des conditions réductrices. Au début de l'expérience, nous avons augmenté la température jusqu'à 700°C (domaine où la biotite est absente) afin de réaliser la technique dite de "undercooling".

2 - pendant la deuxième étape, nous avons fait chuter la température à 620°C (température expérimentale proprement dite) tout en gardant des conditions réductrices.

3 - lors de la dernière étape, nous avons changé volontairement, les conditions de  $fO_2$  régnant dans l'autoclave tout en gardant la température constante (620°C). Le changement de  $fO_2$  a été réalisé par évacuation de l'hydrogène se trouvant dans l'autoclave. Cette opération a été effectuée au moyen d'une pompe reliée à la membrane. La durée du pompage était de 24 heures.

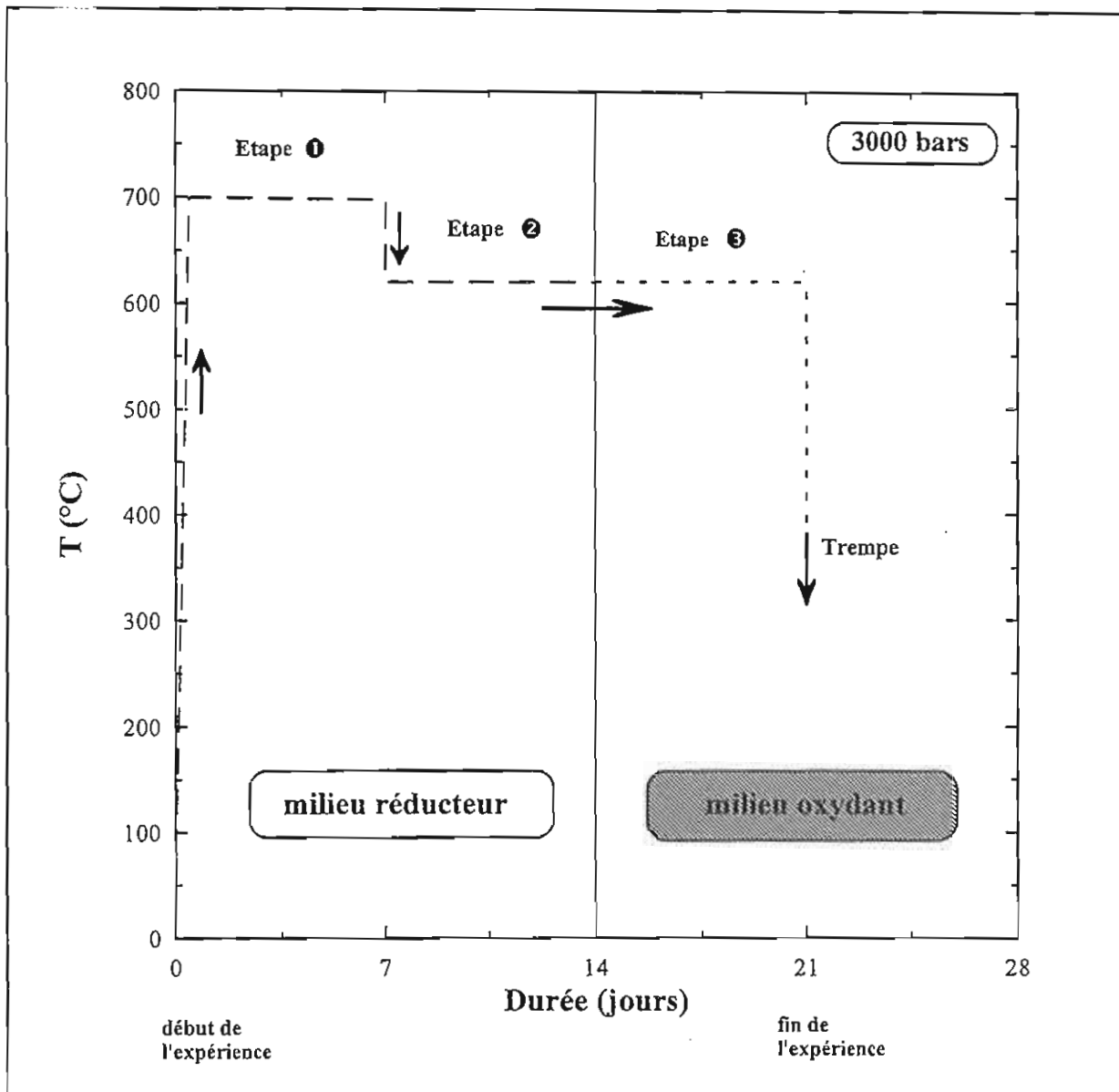
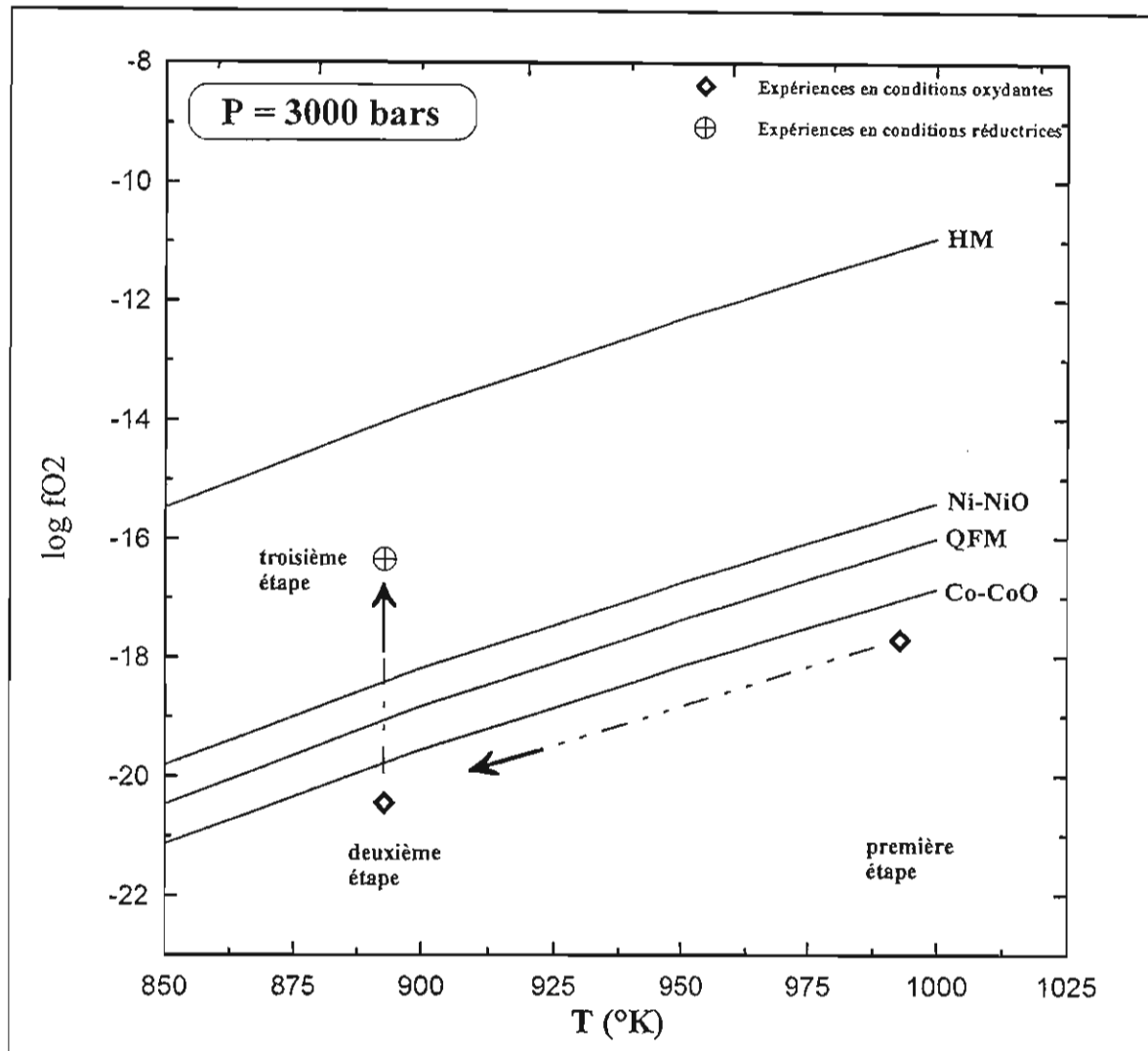


Figure III - 50: Représentation schématique du déroulement de l'expérience à  $fO_2$  variable.



**Figure III - 51:** Représentation dans un espace  $T$  (K) -  $\log f_{O_2}$  des conditions de fugacité d'oxygène des différents stades de l'expérience réalisée en trois étapes à partir du granite de Beauvoir (faciès B2). Les courbes tampons ont été calculées à 3000 bars en utilisant les données thermodynamiques de Robie & al., (1979). Les équilibres ont été tracés en utilisant les équations de Chou (1987).

### III - 4 - 3 - 1 - IDENTIFICATION DES PHASES:

L'assemblage de phases obtenu au cours de cette expérience est représenté par un mica zoné, l'apatite et de la magnétite répartis de façon homogène dans le verre.

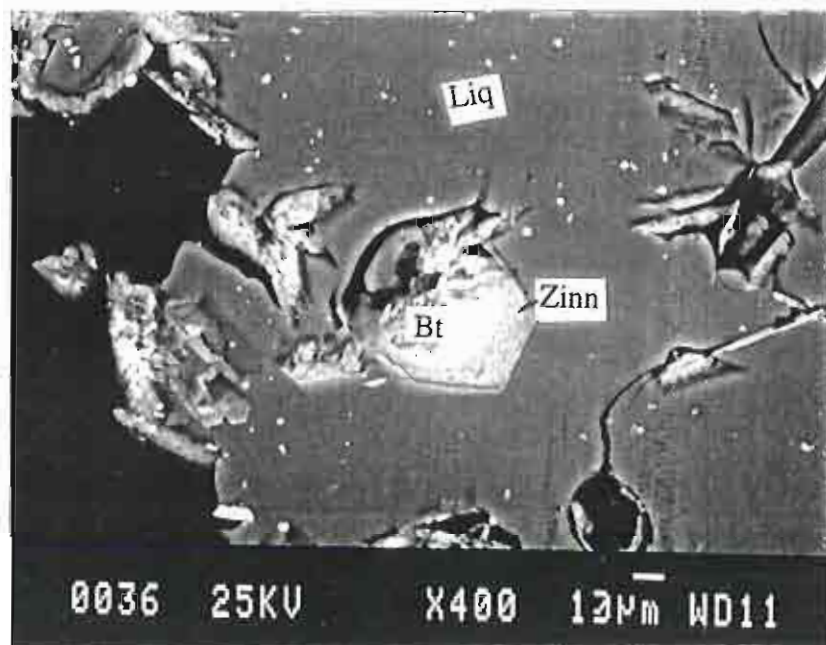
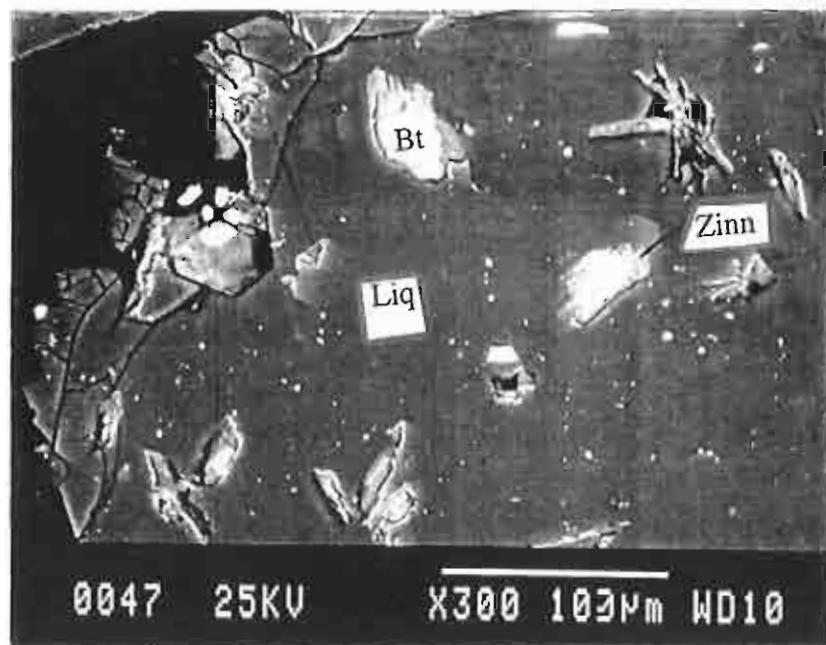
Au microscope pétrographique, le mica se présente sous forme de cristaux automorphes de forme hexagonale (planche XVII). On distingue un coeur de teinte brun foncé légèrement péochroïque identifié comme étant de la biotite, et une bordure qui est au contraire limpide et qui rappelle, par ses caractères optiques, les micas cristallisés en conditions oxydantes.

### III - 4 - 3 - 2 - COMPOSITION DU MICA:

Les profils analytiques et cartographiques réalisés le long de ce mica zoné sont reportés dans le tableau III - 47 (annexe I) et la planche XVIII. Les résultats des analyses confirment les observations optiques, c'est-à-dire l'existence de deux micas de compositions différentes. En effet, le coeur possède une composition de type biotite, ayant cristallisé en conditions réductrices (NNO-2), et les bordures correspondent à un mica possédant une composition intermédiaire entre la muscovite et la zinnwaldite. Ces bordures ont cristallisé en conditions oxydantes (NNO+2).

Les résultats des analyses des biotites traduisent des teneurs élevées en aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 21$  à  $22\%$ ), en fer ( $\text{FeO}_t \approx 20$  à  $22\%$ ) avec un rapport  $X_{\text{Fe}}$  ( $\text{Fe} / \text{Fe} + \text{Mg}$ ) autour de  $0,82$  et des teneurs non négligeables en fluor (jusqu'à  $2,20\%$ ) (Tab. III - 47, annexe I). Leurs formules structurales sont caractérisées par des sommes des cations octaédriques inférieures à  $5$  a.p.u.f. Ceci est une indication de la présence du lithium et/ou de sites octaédriques vacants. En effet, les résultats des analyses des éléments légers (Li et Be) (Tab. III - 48, annexe I) montrent que ces biotites peuvent contenir jusqu'à  $5605$  ppm de Li et  $104$  ppm de Be. Cependant ces teneurs en Li ne peuvent rendre compte du déficit de teneur en cations octaédriques. Ceci indique clairement la présence d'un constituant dioctaédrique en solution solide dans ces biotites. Signalons au passage que la composition de ces biotites rappelle celle des biotites cristallisées en conditions réductrices à partir du même échantillon (voir paragraphe III - 4 - 2 - 3 - 1).

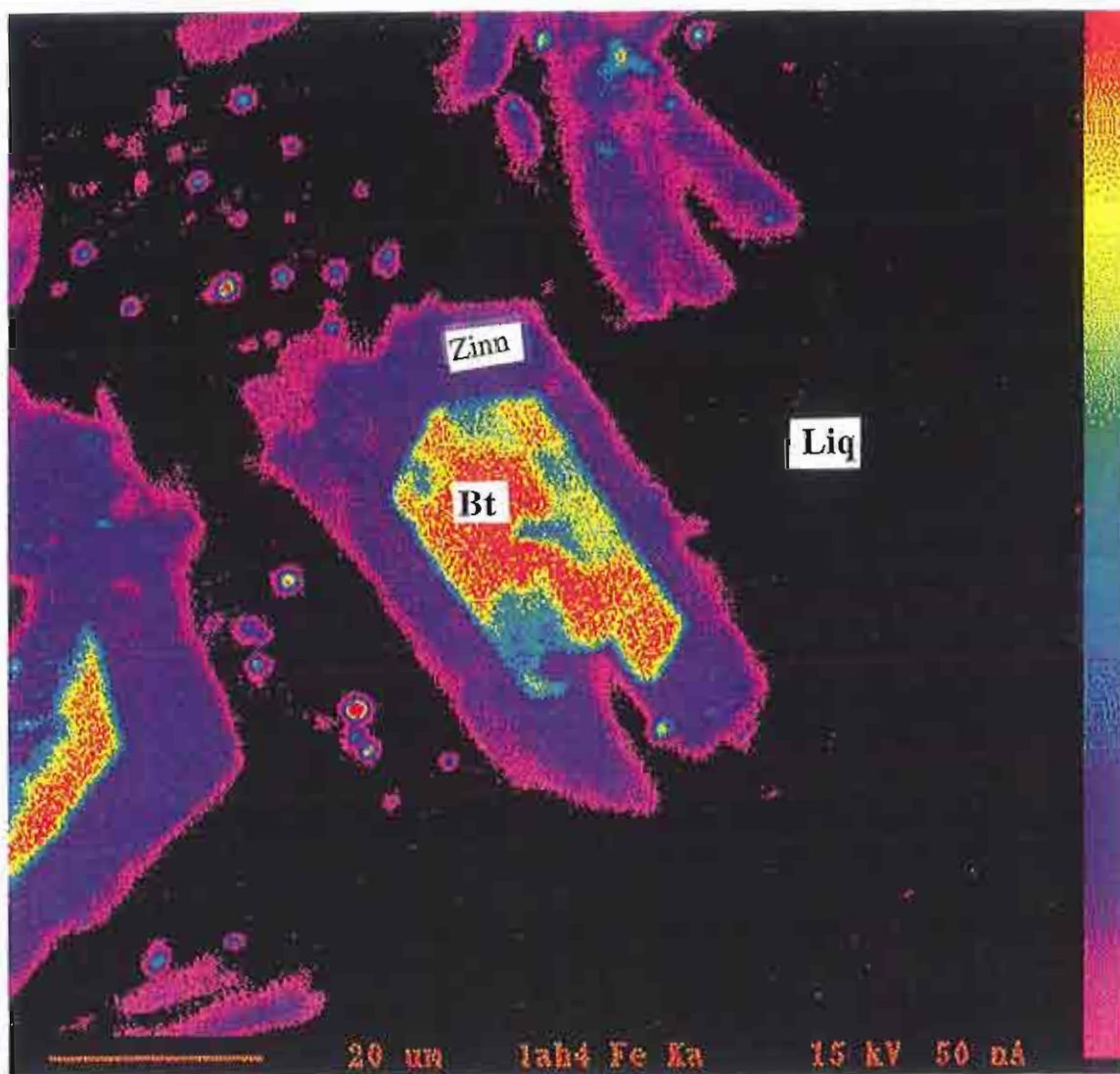
A la différence des biotites (coeur), les bordures possèdent des compositions plus alumineuses ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 29$  à  $31\%$ ), mais moins ferreuses ( $\text{FeO}_t \approx 4,5$  à  $6,6\%$ ) et moins fluorées ( $\text{F} \approx 1,05$  à  $1,5\%$ ). On remarque aussi que ces bordures sont moins lithinifères ( $\text{Li} \approx 555$  à  $2908$  ppm) mais légèrement plus riches en béryllium (jusqu'à  $120$  ppm de Be) que



### PLANCHE XVII

Photos MEB du mica zoné (biotite entourée de la zinnwaldite) obtenu dans l'expérience à  $fO_2$  variable.

620°C, 3000 bars, NNO-2 → NN+2.



### PLANCHE XVIII

Cartographie de rayons X réalisée à la microsonde électronique mettant en évidence une zonation en Fe dans le mica obtenu au cours de l'expérience réalisée en trois étapes à partir du faciès B2 de Beauvoir.

Expérience B2, 620°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO-2 et NNO+2; 3 semaines, "undercooling".

les biotites (Tab. III - 48, annexe I). On notera également, comme dans le cas des biotites, la présence de sites octaédriques vacants dans ce mica de bordure (somme des cations octaédriques inférieure à 6 a.p.u.f.). De plus, on remarque que ces compositions des bordures ressemblent à celles des micas cristallisés à partir du même échantillon en conditions oxydantes (NNO+1,2) mais, toutefois, avec moins d'aluminium et plus de fer.

Ces différences de compositions se voient de façon très nette sur la figure III - 52, qui illustre les variations des teneurs en F, Fe,  $[^4]Al$  et  $[^6]Al$  en fonction de la distance à travers le mica. On remarque, sur cette figure, que le passage d'une composition à l'autre se fait par une forte rupture de pente qu'on attribue au changement brutal des conditions de  $fO_2$ .

Le report de ces résultats dans le diagramme  $M^{2+} - F (Li) - Al_t$  (Fig. III - 53), montre que les deux compositions sont situées de part et d'autre de la lacune de miscibilité entre la muscovite et la phlogopite (ou l'annite), dessinant ainsi deux domaines de stabilité des micas en fonction des conditions de  $fO_2$ . Le premier correspond au domaine de stabilité des biotites en conditions réductrices (NNO-2) et le second correspond à celui des micas stables en conditions oxydantes (NNO+2). Signalons au passage que ces deux domaines sont identiques à ceux qui ont été déterminés précédemment à  $fO_2$  constante (NNO+1,2 et NNO-1,5) (voir Fig. III - 13 et III - 34). Ceci se voit également sur le diagramme  $M^{2+} - Al_t - Si$  (Fig. III - 54), dans lequel ces deux domaines de stabilité sont situés le long du joint entre les micas dioctaédriques (muscovite) et les micas trioctaédriques (phlogopite ou annite). Ceci est la conséquence de la présence de sites octaédriques vacants dans les structures des micas cristallisés au cours de cette expérience. On remarque également que la composition des bordures est caractérisée par la présence d'un constituant phengitique qui est lié à un enrichissement en Si. La conséquence de ceci est la déviation de la composition des bordures vers des micas de type tétrasilicique.

### III - 4 - 3 - 3 - COMPOSITIONS DU VERRE

Les analyses représentatives du verre expérimental sont représentées dans le tableau III - 49 (annexe I). Les résultats traduisent des teneurs élevées en  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$  et des teneurs non négligeables en F, Li et Be. De plus, les deux analyses disponibles montrent une hétérogénéité de répartition du lithium et du béryllium. La répartition du fluor ainsi que celle des éléments majeurs est, au contraire, homogène. On note également que ce verre est légèrement plus alumineux que le verre obtenu en conditions oxydantes (NNO+1,2) ou réductrices (NNO-1,5).



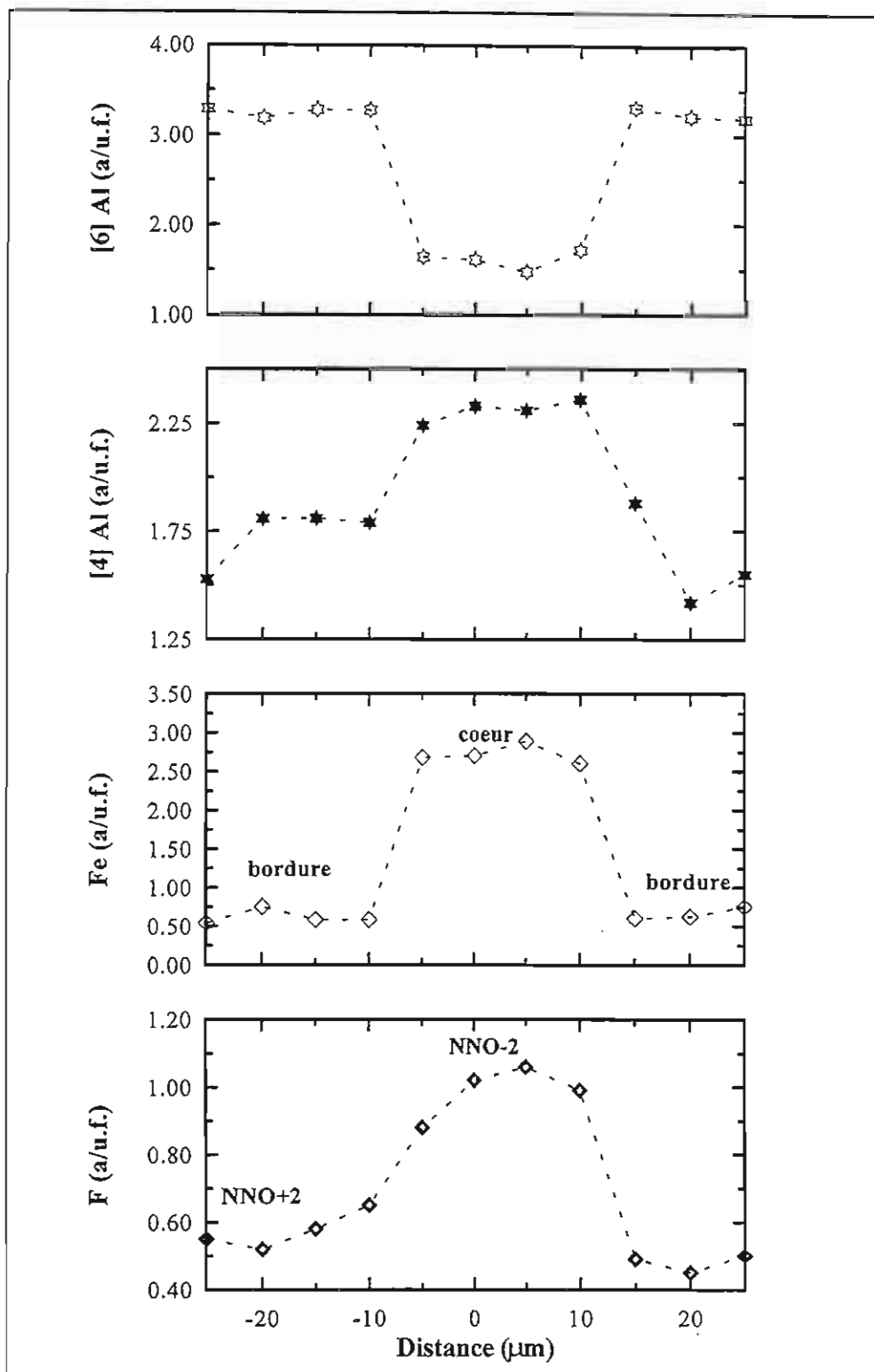


Figure III - 52: Profil analytique le long du mica cristallisé dans l'expérience à fO2 variable (NNO-2) et (NNO+2).

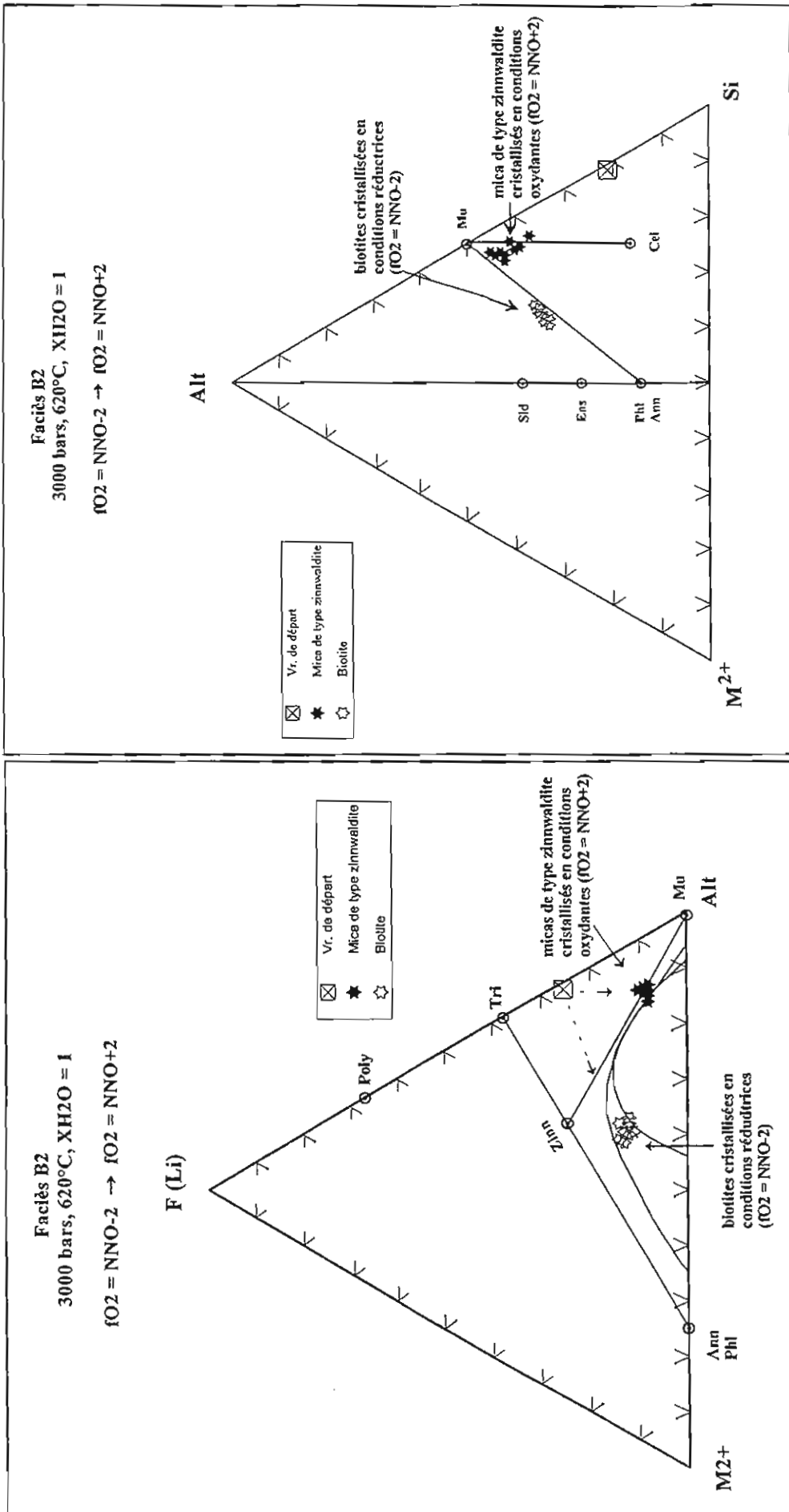


Figure III - 53:

Report dans le diagramme M2+ (Mg + Ti + Fe2+) - F(Li) - Alt ((Al + Fe3+) - 2Ti)) des compositions des biotites et des micas de type zinnwaldite cristallisés dans l'expérience à fO<sub>2</sub> variable.

Abréviations: Ann: annite, Phl: phlogopite, Mu: muscovite, Tri: trillithionite, Poly: polyolithionite, Zinn: zinnwaldite, Vr: verre.

Figure III - 54:

Report dans le diagramme Al (Al + Fe3+ (-2Ti)) - M2+ (Mg + Ti + Fe2+) - Si (Si + 2Ti)) des compositions des biotites et des micas de type zinnwaldite cristallisés dans l'expérience à fO<sub>2</sub> variable.

Abréviations: Ann: annite, Phl: phlogopite, Sid: sidérophylite, Eas: eastonite, Mu: muscovite, Cel: céladonite, G: germe, et Vr: Verre.

## CONCLUSION

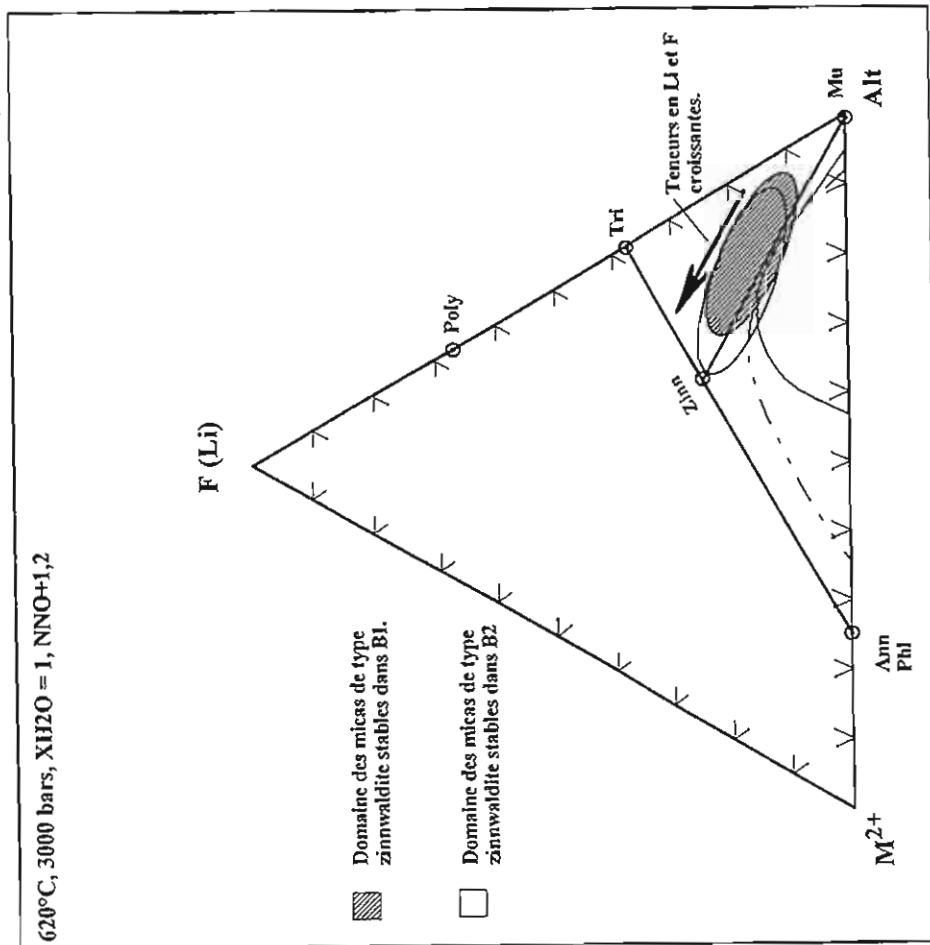
Les résultats obtenus dans cette expérience viennent couronner ceux obtenus précédemment qui démontrent le contrôle de la fugacité d'oxygène sur la nature et la composition des micas. En effet, l'expérience à  $fO_2$  variable démontre de façon très nette que le changement des conditions de  $fO_2$  modifie fortement la nature des phases micacées en cours de cristallisation. Ces résultats démontrent également que la cristallisation d'un mica de type zinnwaldite dans les magmas granitiques différenciés exige des conditions oxydantes.

### III - 4 - 4 - EFFET DES ELEMENTS LEGERS (Li, Be et F) SUR LA COMPOSITION DES MICAS

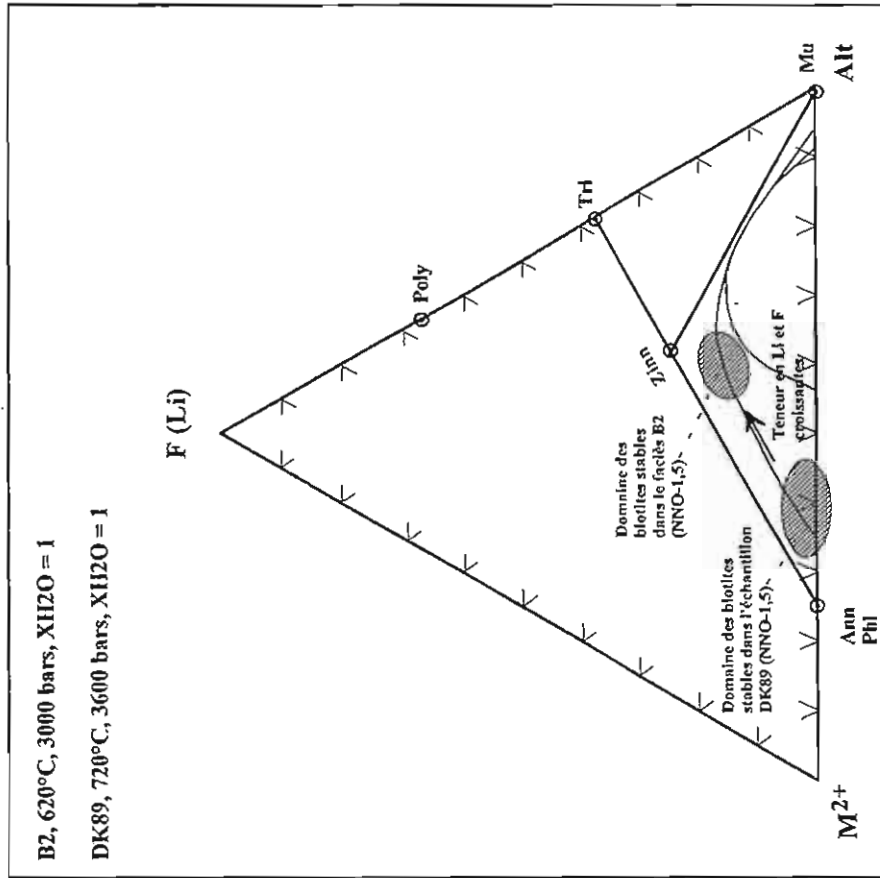
Les résultats acquis dans cette étude montrent de façon claire que les teneurs en éléments légers dans les micas dépendent fortement des concentrations du magma en ces éléments. Pour mieux comprendre ceci, nous allons reprendre les résultats obtenus dans les expériences réalisées en conditions oxydantes (NNO+1,2), à partir du faciès B1 et B2 additionnés des germes de micas naturels, et ceux obtenus dans les expériences réalisées à partir du faciès B2 et l'échantillon DK89 en milieu réducteur (NNO-1,5). Il est nécessaire de rappeler également que le faciès B1 est plus enrichi en éléments légers que le faciès B2, lui même plus riche en éléments légers (Li, Be et F) que l'échantillon DK89 (chapitre I).

- Dans le premier cas, les micas obtenus à partir des faciès B1 et B2, en conditions oxydantes (NNO+1,2), s'inscrivent dans deux domaines de composition le long du joint reliant les micas dioctaédriques (muscovite) et les micas trioctaédriques (zinnwaldite). Dans le diagramme  $M^{2+} - F(Li) - Al_t$  (Fig. 55), on remarque que le domaine défini dans le faciès B1 est plus étendu vers le pôle zinnwaldite que celui défini dans le faciès B2. Ceci est dû au fait que les compositions des micas dans le faciès B1 (bordures des germes de muscovite et micas néoformés autour des germes de biotite) sont plus enrichies en Li et F que ceux du faciès B2.

- Dans le second cas, le domaine des biotites cristallisées à partir de l'échantillon DK89 en conditions réductrices (NNO-1,5) s'inscrit le long du joint phlogopite (ou annite) - muscovite, à proximité du pôle phlogopite (ou annite), alors que celui des biotites obtenues à partir du faciès B2, dans les mêmes conditions de  $fO_2$ , se trouve sur le flanc gauche de la courbe limitant la lacune de miscibilité entre les deux pôles du même joint (fig. III - 56). La position de ce dernier domaine à proximité du pôle zinnwaldite est liée aux teneurs en Li et F dans les biotites du faciès B2. On note également que ces biotites sont plus riches en Be que celles de l'échantillon DK89.



**Figure III - 55:**  
 Représentation dans le diagramme  $M2+(Mg + Ti + Fe2+) - F(Li) - Alt ((Al + Fe3+) - 2Ti)$  des domaines de micas stables dans le faciès B1 et B2 en conditions oxydantes (NNO+1,2).  
 Abréviations: Ann: annite, Phi: phlogopite, Mu: muscovite, Tri: trilitionite, Zinn: zinnwaldite, G: germe, et Vr: Verre.



**Figure III - 56:**  
 Représentation dans le diagramme  $M2+(Mg + Ti + Fe2+) - F(Li) - Alt ((Al + Fe3+) - 2Ti)$  des domaines de stabilité des biotites, en conditions réductrices (NNO-1,5), dans le faciès B2 et l'échantillon DK89.  
 Abréviations: Ann: annite, Phi: phlogopite, Mu: muscovite, Bt: biotite, Tri: trilitionite, Poly: polyolithionite, Zinn: zinnwaldite.

On peut donc en conclure que les teneurs en éléments légers (Li, Be et F) dans les micas dépendent fortement des concentrations du magma en ces éléments. C'est-à-dire que plus le magma est riche en éléments légers, plus les teneurs en ces éléments dans les micas seront élevées.

### III - 4 - 5 - EFFET DE LA FUGACITE D'OXYGENE SUR LA STABILITE DES MICAS

Les résultats de nos expériences montrent de façon claire l'effet de la fugacité d'oxygène sur la stabilité des micas dans les granites. En effet, dans le faciès B2 à 620°C, le mica stable en conditions oxydantes (NNO+1,2) est un mica type zinnwaldite dont la composition se situe le long du joint muscovite zinnwaldite, la biotite n'étant pas stable. En revanche, dans les mêmes conditions (T, P, XH<sub>2</sub>O), en diminuant fO<sub>2</sub>, c'est la biotite qui est stable et non la zinnwaldite. Son domaine de stabilité se situe, dans un domaine totalement différent du premier, à gauche de la lacune de miscibilité entre la muscovite et la phlogopite (ou annite) (Fig. III - 57). Ces résultats ont été confirmés par le comportement des germes de micas naturels aux cours des expériences. Les germes de biotite se déstabilisent en conditions oxydantes (NN+1,2) et forment au contact du liquide une couronne réactionnelle dans laquelle un mica de type zinnwaldite a été identifié. En revanche le germe de muscovite est resté stable. La composition des micas néoformés à partir de la biotite et celle des bordures des germes de muscovite se situent dans le même domaine de composition que celui des micas issus de la cristallisation directe en conditions oxydantes (NNO+1,2). En revanche, en conditions réductrices (NNO-1,2), le contraire est observé, c'est la biotite qui est stable et non la muscovite. D'après ces résultats, on peut donc dire que les conditions de fugacité d'oxygène jouent un rôle déterminant sur la nature et la stabilité des micas, les magmas réduits cristallisant préférentiellement des micas de type biotite. Ceci est confirmé par les résultats obtenus dans l'expérience à fO<sub>2</sub> variable. En conditions réductrices (NNO-2), c'est la biotite qui cristallise, alors qu'en conditions oxydantes (NNO+2), c'est le mica de type zinnwaldite qui est stable, cristallisant en couronne réactionnelle autour des cristaux de biotite. Les compositions respectives tombent exactement dans les domaines définis par les compositions des micas qui ont cristallisés à fO<sub>2</sub> constante. Signalons finalement qu'au cours de l'oxydation dynamique, nous avons reproduit des textures de roches plutoniques (muscovites à coeur de biotite des leucogranites himalayens ou hercyniens du Massif Central Français). Ces textures peuvent donc signifier que le magma précurseur a subi une oxydation en cours de cristallisation.

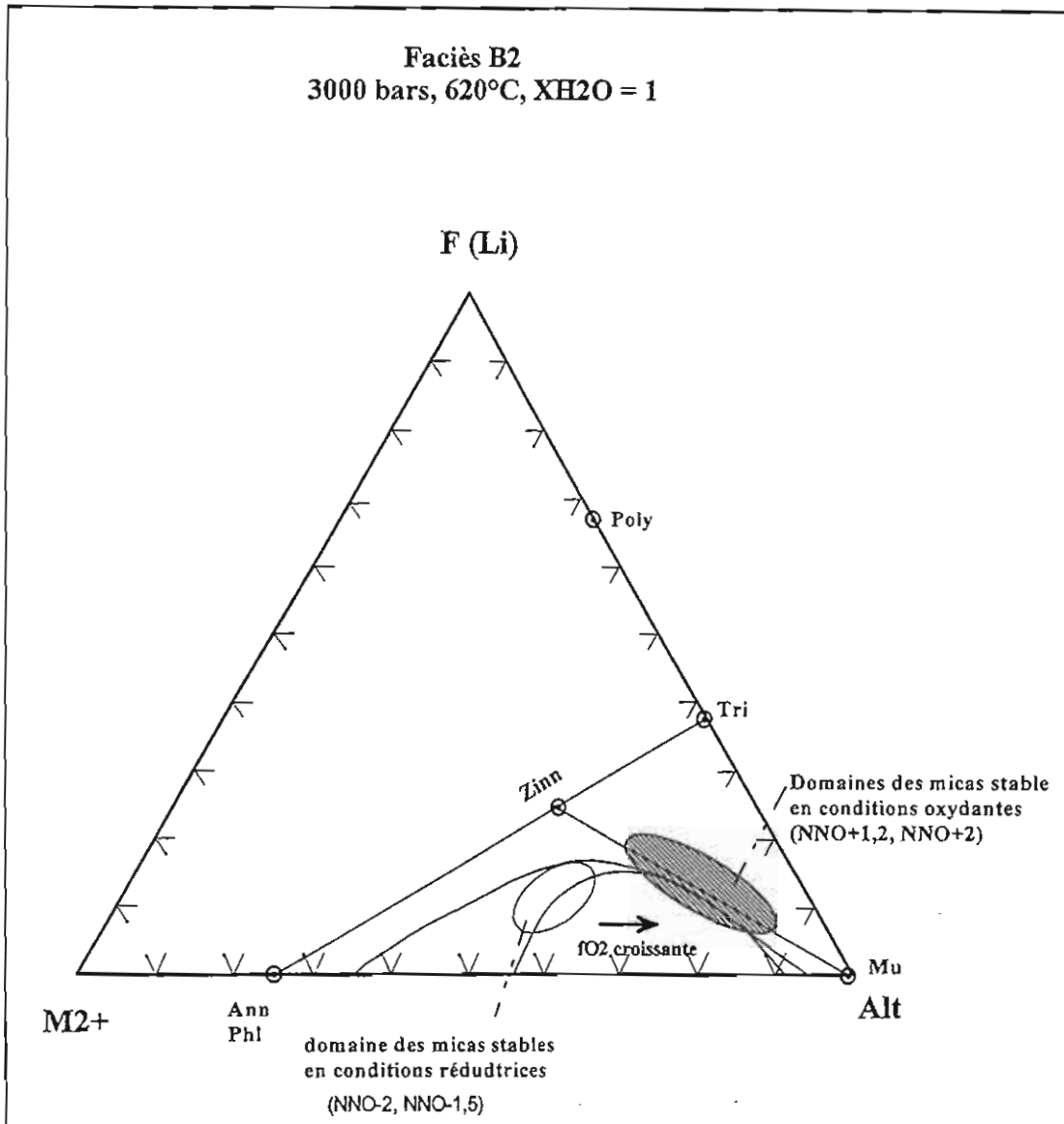


Figure III - 57:

Représentation dans le diagramme M2+ (Mg + Ti + Fe<sup>2+</sup>) - F(Li) - Alt ((Al + Fe<sup>3+</sup>) - 2Ti)) des domaines de stabilité des micas du faciès B2 en conditions oxydantes et en conditions réductrices.

Abréviations: Ann: annite, Phl: phlogopite, Mu: muscovite, Tri: trilithionite, Poly: polyolithionite, Zinn: zinnwaldite, Vr: verre.

### III - 4 - 6 - DISTRIBUTION DES ELEMENTS LEGERS (Li, Be ET F) ENTRE LES MICAS ET LE LIQUIDE SILICATE ET ENTRE LA BIOTITE ET LE MICA DE TYPE ZINNWALDITE

Il existe relativement peu de travaux concernant les coefficients de partage des éléments entre les micas et les magmas peralumineux. Parmi les plus récents, Nash & Crecraft (1985) ont déterminé le partage des éléments en traces entre biotite, coexistant avec un plagioclase, un feldspath potassique, un grenat, et des liquides rhyolitiques ou rhyodacitiques (Twin Peaks complex, Utah). Pichavant & al., (1988) ont déterminé les distributions des éléments en traces entre biotite, muscovite et un liquide peralumineux (Macusani, Pérou). Icénhower & London (1995, 1997) ont effectué une étude expérimentale concernant le partage des éléments entre biotite, muscovite et un liquide peralumineux dans la gamme de températures 650 - 750°C pour 200 MPa de pression d'eau.

#### III - 4 - 6 - 1- PARTAGE DE Li, Be ET F ENTRE LE MICA ET LIQUIDE

Pour calculer les coefficients de partage de ces trois éléments, nous avons choisi de représenter leurs teneurs dans les micas en fonction de celles du verre et de tracer les droites de corrélation. Le calcul des coefficients de partage a été réalisé ainsi en déterminant les pentes de ces droites.

Les compositions des micas qui ont été choisis correspondent à celles des micas obtenus par cristallisation directe ainsi qu'à celles des bordures des germes de micas naturels qui sont représentatives des compositions des germes rééquilibrés avec le liquide magmatique. Nous avons utilisé également les compositions des bordures des germes de muscovite dans les faciès dopés.

#### Remarque

1 - dans certains échantillons, les analyses du béryllium dans les micas, notamment les micas de type zinnwaldite du faciès B2 et les biotites de l'échantillon DK89 obtenues en conditions oxydantes (NNO+1,8), ont donné des valeurs inférieures à la limite de détection (30 ppm). Dans ce cas, nous avons pris comme teneur en Be la valeur de la limite de détection. Le coefficient de partage ainsi calculé (mica/liquide) est donc une valeur maximum. Ces analyses seront désignées sur les diagrammes par le symbole (<).

2 - Dans les diagrammes où nous avons tracé deux droites de corrélation, le coefficient de partage qui sera donné dans le texte correspondra à la moyenne des deux coefficients calculés à partir de la pente des deux droites.

#### a - LE LITHIUM

La figure III - 58 montre les corrélations des teneurs en lithium dans le mica et le verre coexistants, obtenus à partir des échantillons B2 et DK89.

Dans le faciès B2 à 620°C, en milieu oxydant (NNO+1,2), le partage du lithium entre le mica de type zinnwaldite et le liquide se fait en faveur du liquide (Fig. III - 58 a). En revanche, dans des conditions plus réductrices (NNO-1,5), le partage de Li entre la biotite et le liquide se fait en faveur de la biotite (Fig. III - 58 b). Les valeurs des coefficients de partage (zinnwaldite / liquide) et (biotite / liquide) correspondent respectivement à 0,16 et 2,66 (Tab. III - 50).

Les résultats acquis à partir de l'échantillon DK89 à 720°C montrent que le partage de Li entre la biotite et le liquide se fait toujours en faveur du liquide (Fig. III - 58 c et d). Ceci étant vrai quelques soient les conditions de  $fO_2$ . Les valeurs du coefficient de partage de Li obtenues en conditions oxydantes (NNO+1,8) sont légèrement supérieures à celles obtenues en conditions réductrices (NNO-1,5). Ces valeurs correspondent respectivement à 0,87 et 0,63 (Tab. III - 50).

La comparaison des résultats obtenus en conditions réductrices (NNO-1,5), à partir des échantillons B2 et DK89 (Fig. III - 58 b et d), montre une diminution du coefficient de partage de Li (biotite/liquide) avec la température. En effet, les valeurs obtenues à 620°C sont supérieures à celles obtenues à 720°C. Ces valeurs correspondent respectivement à 2,66 et 0,63.

On peut donc en conclure que, pour une température donnée, le coefficient de partage de Li entre la biotite et le liquide augmente très légèrement avec l'augmentation de  $fO_2$ . Une augmentation de la  $fO_2$  de 3 ordres de grandeur entraîne une augmentation d'au moins 20% du coefficient de partage. En revanche, à  $fO_2$  constante, les résultats obtenus suggèrent une forte diminution du coefficient de partage lorsque la température augmente. Une hausse de température de l'ordre de 100°C diminue d'un facteur d'environ 4 le coefficient de partage. Ce dernier point est en accord avec les résultats d'Icenhower & London (1995), comme le montre la figure III - 59.

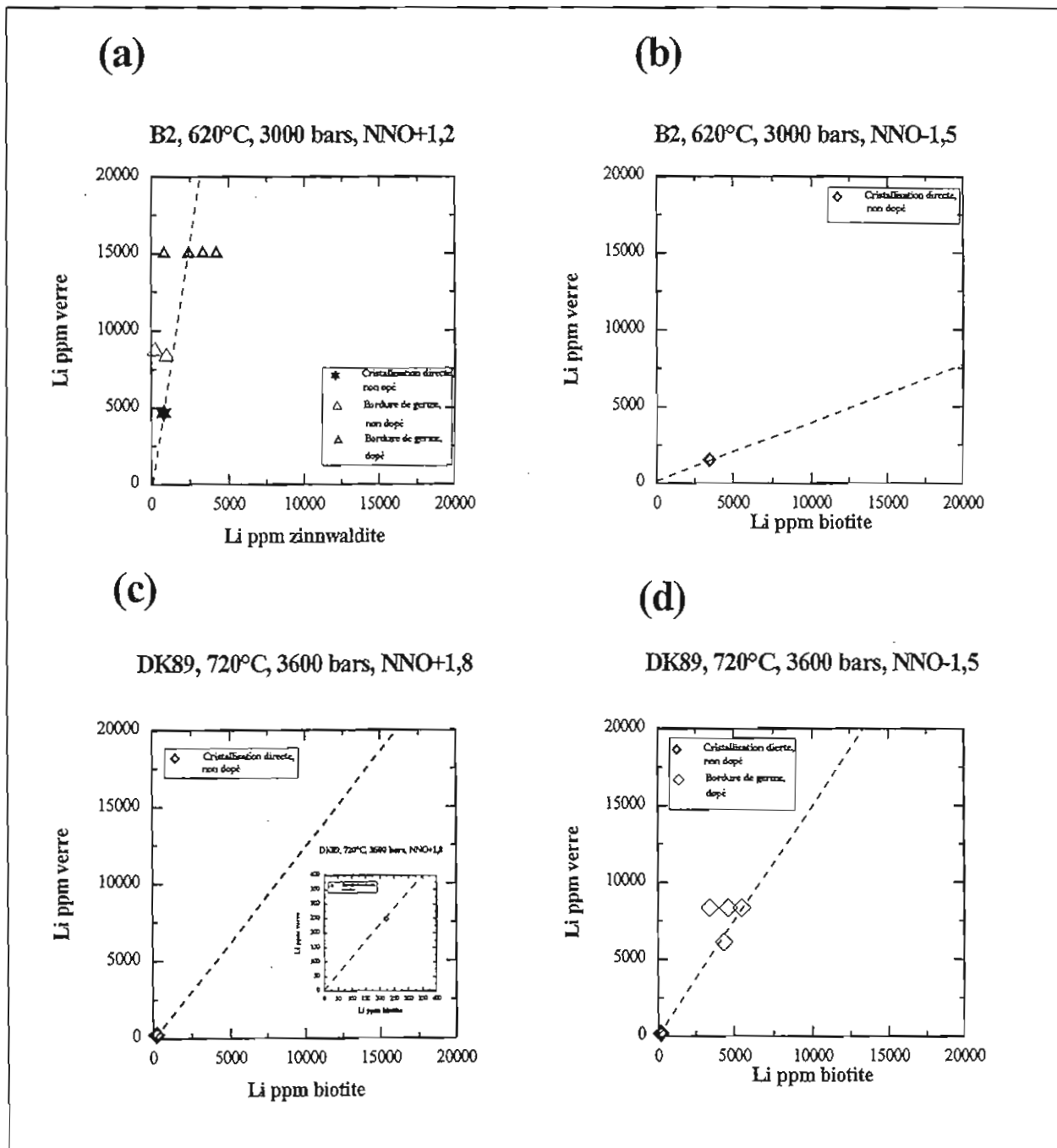


	B2		B1		DK89	
	NNO+1,2 620	NNO-1,5 620	NNO+1,2 620	NNO+1,8 720	NNO-1,5 720	NNO-1,5 720
T°C	D(Zinn/liq)	D(Be/liq)	D(Zinn/liq)	D(Be/liq)	D(Be/liq)	D(Be/liq)
Li	0,16	2,66	-	0,87		0,63
Be	1,78 - 6,25 4 ± 2,5*	0,36	-	0,33		0,54
F	1,07 - 1,56 1,32 ± 0,25**	2	1,12 - 1,72 1,42 ± 0,3**	2,38		2,5

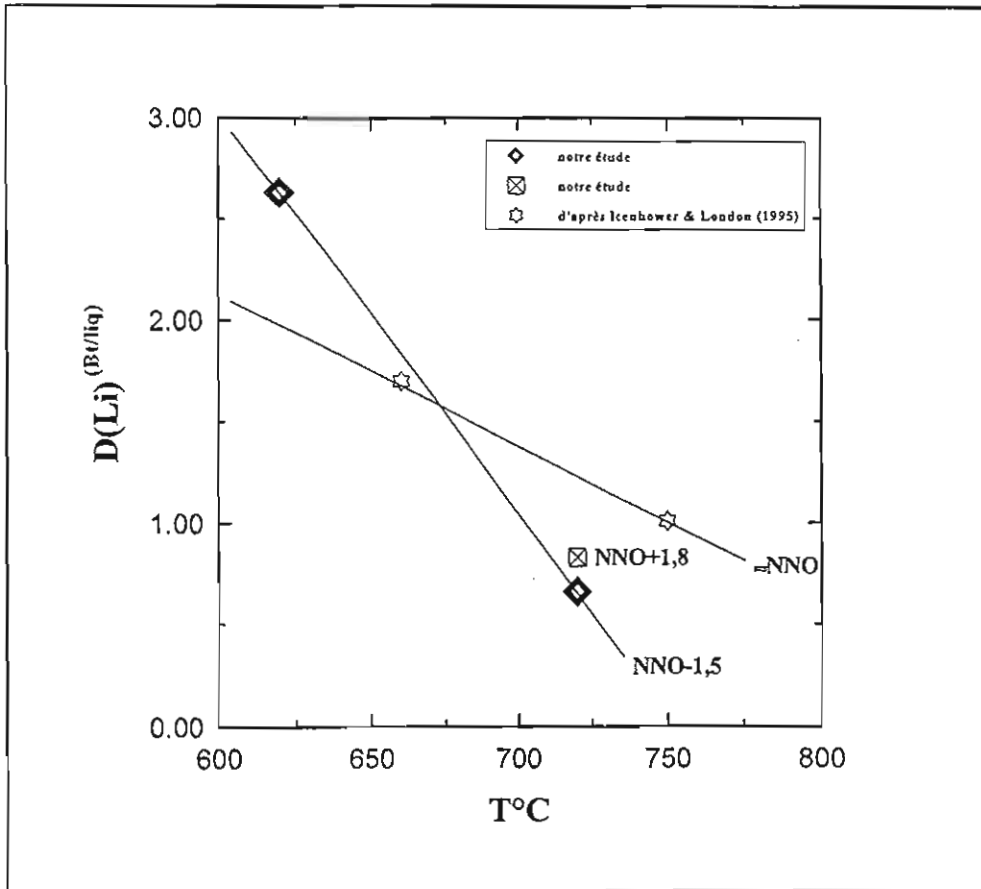
Tableau III - 50: Coefficient de partage des éléments légers (Li, Be et F) entre le mica et le liquide silicaté coexistant.

(\*) moyenne du coefficient de partage de Be.

(\*\*) moyenne du coefficient de partage de F.



**Figure III - 58:** Corrélation des teneurs en Li entre le verre et :  
 a - les micas de type zinnwaldite dans le faciès B2,  
 b - les biotites dans le faciès B2,  
 c et d - les biotites dans l'échantillon DK89.



**b - LE BERYLLIUM**

La figure III - 60, montre les corrélations des teneurs en Be dans le mica et le liquide coexistants, obtenus à partir des échantillons B2 et DK89. Les résultats du calcul des coefficients de partage de Be sont reportés dans le tableau III - 50.

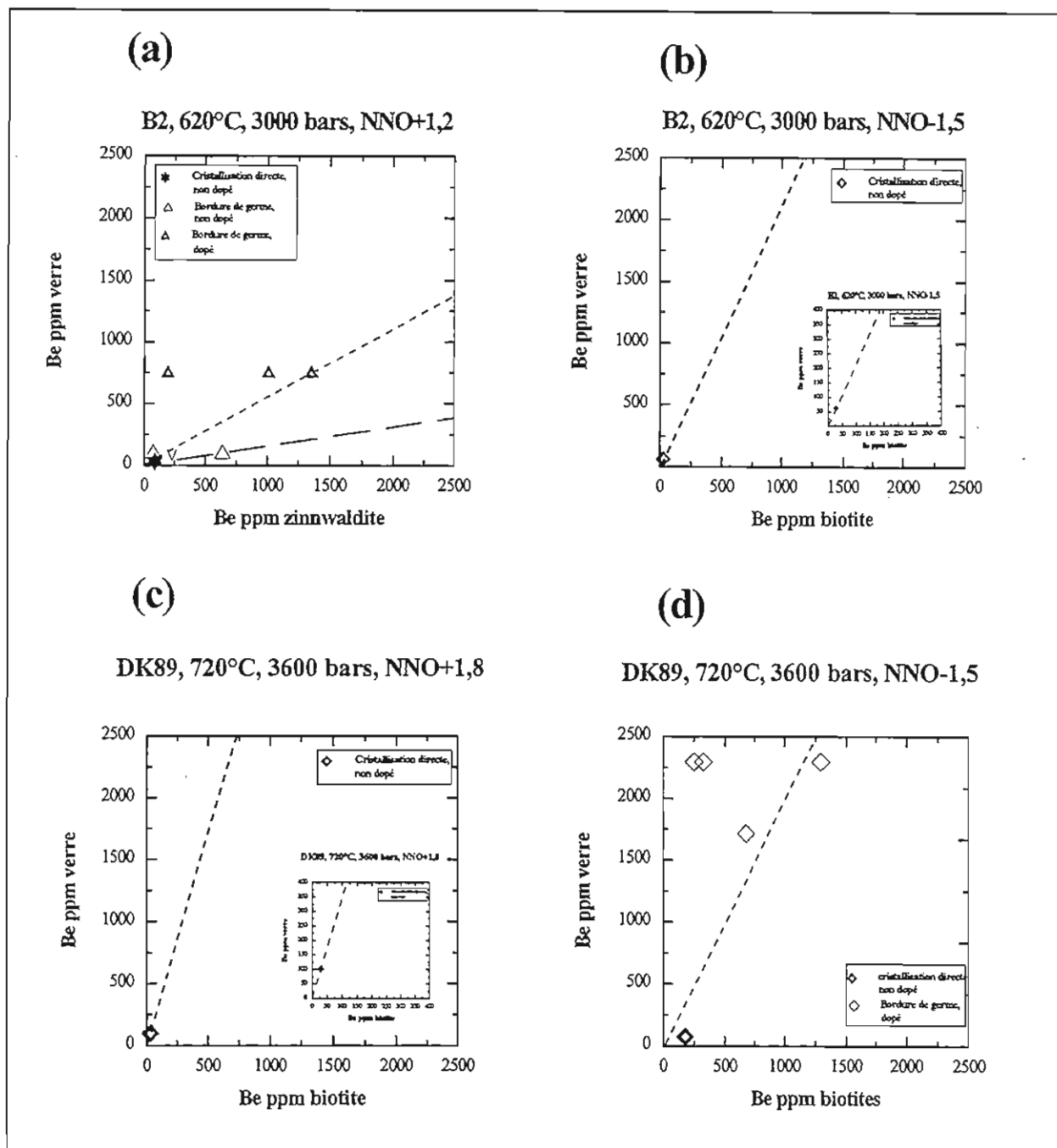
Dans le faciès B2 à 620°C, en conditions oxydantes (NNO+1,2), le partage de Be entre le mica de type zinnwaldite et le liquide se fait en faveur de la zinnwaldite (Fig. III - 60 a). La valeur du coefficient de partage obtenu est de  $4,01 \pm 2,24$ . Cette valeur correspond à la moyenne entre, d'une part, la valeur maximale obtenue à partir des compositions des bordures du germe de muscovite naturel du faciès dopé [ $D(\text{Be})^{(\text{Zinn}/\text{liq})} = 6,25$ ], et d'autre part, celles obtenues à partir des micas du faciès non dopé [ $D(\text{Be})^{(\text{Zinn}/\text{liq})} = 1,78$ ]. En conditions réductrices (NNO-1,2), on remarque au contraire que le partage de Be entre la biotite et le liquide se fait en faveur du liquide (Fig. III - 60 b). La valeur du coefficient de partage obtenu dans ce dernier cas est de 0,36.

Les résultats obtenus à partir de l'échantillon DK89 à 720°C, montrent que le partage de Be entre la biotite et le liquide se fait en faveur du liquide. Ceci étant vrai quelles que soient les conditions de  $f\text{O}_2$  (Fig. III - 60 c et d). On note également que les valeurs obtenues en conditions oxydantes (NNO+1,8) sont légèrement inférieures à celles obtenues en conditions réductrices (NNO-1,5). Ces valeurs correspondent respectivement à 0,3 et 0,54 (Tab. III - 50). Ceci indique qu'à température constante, le coefficient de partage de Be entre la biotite et le liquide diminue avec l'augmentation des conditions de  $f\text{O}_2$ , cette augmentation étant toutefois modérée au vu de la variation de  $f\text{O}_2$  ( $\approx 3$  ordres de grandeur).

D'autre part, à  $f\text{O}_2$  constante (NNO-1,5), les résultats acquis à partir du faciès B2 et de l'échantillon DK89, montrent que la valeur du coefficient de partage de Be entre la biotite et le liquide augmente légèrement avec la température, les valeurs restant cependant du même ordre de grandeur, contrairement à ce qui est observé pour Li.

**c - LE FLUOR**

Dans le tableau III - 51, sont reportés les résultats d'analyses du fluor obtenus à la microsonde électronique et à la microsonde nucléaire. On remarque que les teneurs en F obtenues par cette dernière technique sont légèrement plus élevées que celles obtenues par microsonde nucléaire.



**Figure III - 60:** Corrélations des teneurs en béryllium entre le verre et :  
 a - les micas de type zinnwaldite dans le faciès B2,  
 b - les biotites dans le faciès B2,  
 c et d - les biotites dans l'échantillon DK89.

	Vr.	Zinn		Mu			
		Facès non dopé	Facès dopé	Facès non dopé	Facès dopé		
microsonde électronique	1,2	1,44	1,46	1,45	1,42	1,87	1,72
microsonde nucléaire	1,61	1,52	1,6	1,6	1,48	1,98	1,98
différence relative	0,41 34%	0,08 6%	0,14 10%	0,15 10%	0,15 10%	0,11 5%	0,26 15

Tableau III - 51: Comparaison des teneurs en fluor des zinnwaldites (zinn) et des germes de muscovites (Mu) analysées à la microsonde électronique et nucléaire.

Pour le calcul du coefficient de partage de F entre le mica et le liquide, nous avons utilisé les teneurs obtenues à la microsonde électronique. Ceci dans le but de pouvoir faire des comparaisons entre les résultats obtenus par la même technique d'analyse. En effet, certaines phases, notamment les biotites issues de la cristallisation directe de l'échantillon DK89 n'ont pu être analysées par microsonde nucléaire, pour des raisons techniques.

Les corrélations des teneurs en fluor entre liquide et mica coexistants sont reportées dans les figures III - 61 et 62.

Dans le faciès B2 à 620°C, en conditions oxydantes (NNO+1,2), le partage du fluor entre le mica type zinnwaldite et le liquide se fait en faveur du mica (Fig. III - 61 a). La valeur du coefficient de partage calculée est de  $1,32 \pm 0,25$  (Tab. 50). Comme dans le cas du béryllium, cette valeur est une moyenne entre, d'une part la valeur maximale du coefficient de partage obtenue à partir des micas néoformés autour des germes de biotite naturels [ $D(F)^{Zinn/liq} = 1,56$ ], et d'autre part, la valeur de celui obtenu à partir des micas du faciès non dopé (avec et sans germes) [ $D(F)^{Zinn/liq} = 1,07$ ]. En conditions réductrices (Fig. III - 61 b), on remarque que le partage du fluor entre la biotite et le liquide se fait également en faveur de la phase micacée. La valeur du coefficient de partage obtenue est égale à 2.

Dans l'échantillon DK89 à 720°C, les résultats montrent que le partage de F entre la biotite et le liquide se fait en faveur de la biotite, et ce quelles que soient les conditions de  $fO_2$  (Fig. III - 61 c et d). La valeur du coefficient de partage obtenue en conditions oxydantes (NNO+1,8) est semblable à celle obtenue en conditions réductrices (NNO-1,5). Ces valeurs sont respectivement 2,38 et 2,5.

Si on compare les résultats obtenus en conditions réductrices NNO-1,5, à partir du faciès B2 et de l'échantillon DK89 (Fig. III - 61 b et d), on remarque que la valeur du coefficient de partage de F entre la biotite et le liquide est peu affectée par les variations de température. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux d'Icenhower et London (1997). Par exemple, pour le faciès B2, les biotites cristallisées ont des rapports  $X_{Fe}$  de 0,82 et montrent un coefficient de partage  $D(F)^{B/liq} = 2$ . Pour des biotites avec un  $X_{Fe}$  de 0,72, Icenhower & London (1997) obtiennent des valeurs aux alentours de 2.

Par ailleurs, dans les mêmes conditions expérimentales (T, P,  $fO_2$ ), les résultats obtenus à partir du faciès B1 et B2 (Fig. III 62) montrent que le partage du fluor entre le mica type zinnwaldite et le liquide ne dépend pas de la concentration en fluor dans le magma. En effet, la valeur de  $D(F)^{zinn/liq} = 1,42$  obtenue dans le faciès B1 est équivalente à celle obtenue dans le faciès B2 [ $D(F)^{zinn/liq} = 1,32$ ].

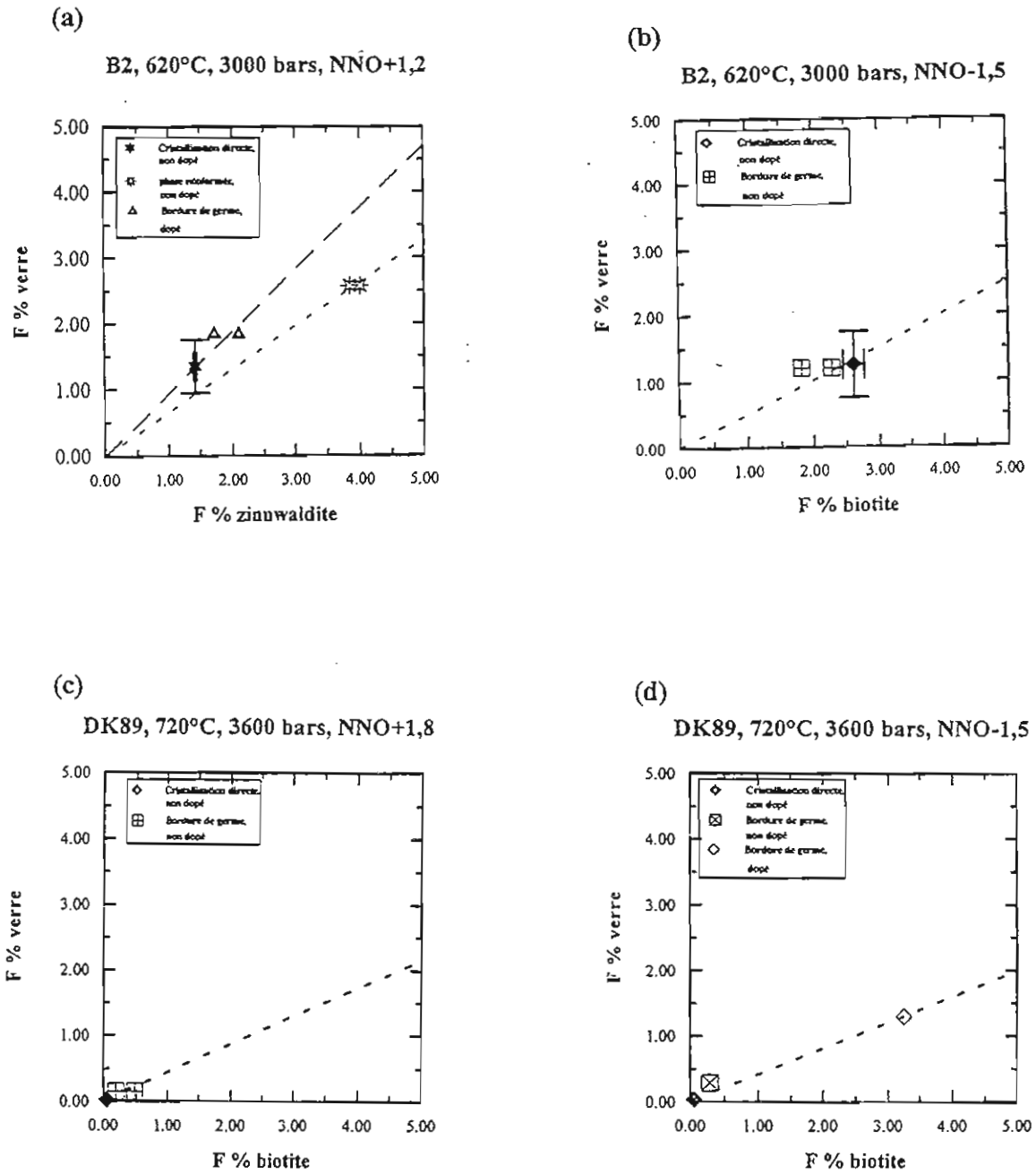
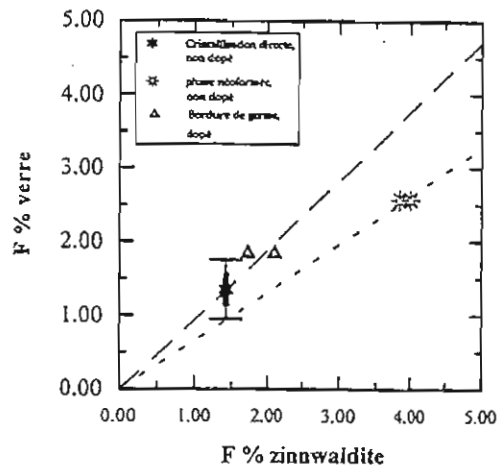


Figure III - 61: Corrélations des teneurs en fluor entre le verre et:  
 a - les micas de type zinnwaldite dans le faciès B2,  
 b - les biotites dans le faciès B2,  
 c et d - les biotites dans l'échantillon DK89.



(a) B2, 620°C, 3000 bars, NNO+1,2



(b) B1, 620°C, 3000 bars, NNO+1,2

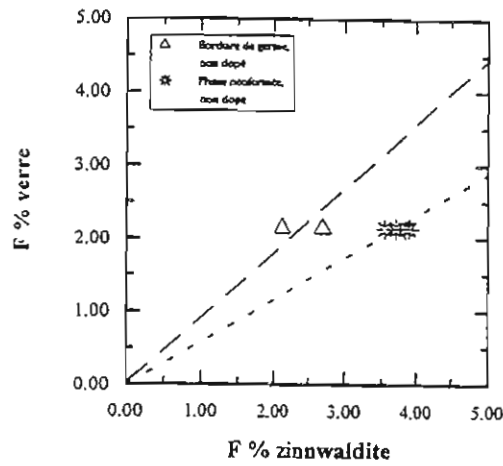


Figure III - 62: Corrélations des teneurs en fluor entre le verre et les micas de type zinnwaldite:  
 a - dans le faciès B2,  
 b - dans le faciès B1.

D'après ces résultats, on peut conclure que le partage du fluor entre le mica et le liquide se fait toujours en faveur du mica, quelque soient les conditions de  $fO_2$ .

## CONCLUSIONS

Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure de façon générale sur le comportement des éléments légers dans les micas à l'équilibre avec un bain silicaté. Nos données permettent cependant de prédire le devenir de ces éléments pour des liquides saturés en biotite. Pour ce mica, les résultats montrent que des variations de  $fO_2$  affectent peu ou pas le partage des éléments Li, Be et F. Les variations de température influencent essentiellement le comportement de Li, tandis que Be et surtout F restent insensibles à cette variable. Dans tous les cas de figure, la biotite incorpore préférentiellement le lithium et le fluor par rapport au béryllium. Quant à la zinnwaldite, on observe le comportement inverse à savoir une incorporation préférentielle du béryllium par rapport au fluor et surtout au lithium. Ces résultats montrent que le lithium privilégie les micas de type trioctaédrique alors que le béryllium se met dans les micas dioctaédriques. Ceci suggère l'existence d'un ordre structural local au sein des micas

### III - 4 - 6 - 2 - CALCUL DU PARTAGE DE Li, Be ET F ENTRE LA BIOTITE ET LE MICA DE TYPE ZINNWALDITE DE L'EXPERIENCE A $fO_2$ VARIABLE.

Le but de ce calcul est d'estimer le partage de ces trois éléments entre la biotite et le mica de type zinnwaldite. Nous rappelons qu'au cours de cette expérience les conditions de  $fO_2$  ont été modifiées (voir paragraphe III - 4). Par conséquent les valeurs des coefficients de partage qui seront données par la suite correspondent à des approximations car nous ne sommes pas certains d'avoir atteint un état d'équilibre à la fin de l'expérience.

Le calcul des coefficients de partage a été réalisé en utilisant des analyses effectuées de part et d'autre de la limite séparant la biotite et la zinnwaldite (planche XVIII). Ces analyses sont au nombre de deux pour le lithium et le béryllium et quatre pour le fluor. Par conséquent la valeur du  $D(F)^{(Bt/Zinn)}$  représentera une moyenne.

La corrélation des teneurs en Li, Be, et F entre la biotite et le mica de type zinnwaldite est représentée sur la figure III - 63. Les résultats montrent que le partage de Li et F se fait en faveur de la biotite [ $D(Li)^{(Bt/Zinn)} = 1,75$ ], [ $D(F)^{(Bt/Zinn)} = 1,44$ ] alors que celui de Be est en faveur du mica de type zinnwaldite [ $D(Be)^{(Bt/Zinn)} = 0,86$ ]. Ces calculs illustrent, à nouveau, que le béryllium privilégie les micas dioctaédriques alors que le lithium et le fluor sont préférentiellement incorporés dans les micas trioctaédriques.

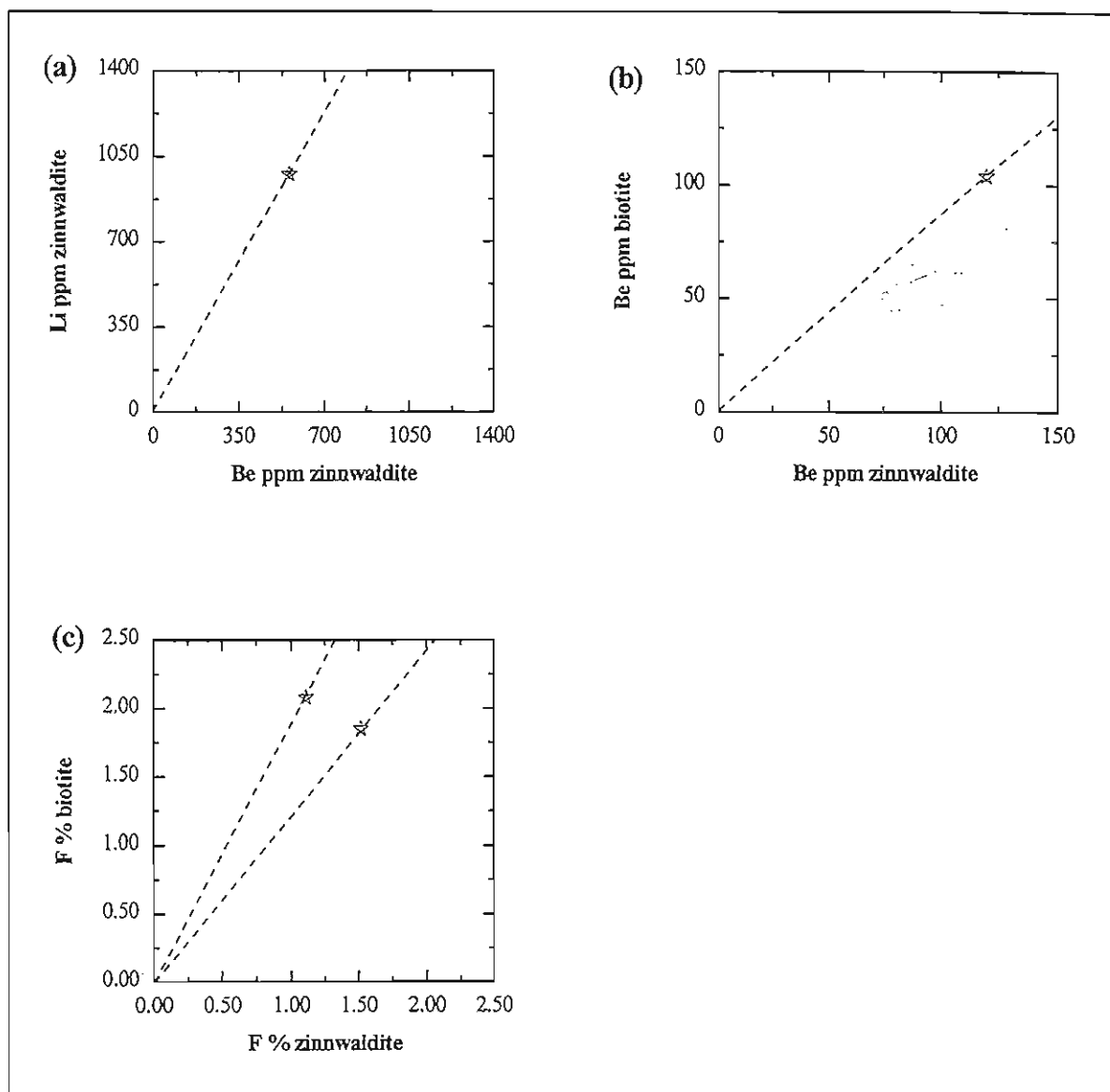


Figure III - 63:

Corrélation des teneurs en Li, Be et F entre la biotite et le mica de type zinnwaldite de l'expérience à  $fO_2$  variable.

## CONCLUSION GENERALE

Dans cette partie du travail, nous venons de démontrer le rôle déterminant des effets de la fugacité d'oxygène sur la stabilité des micas dans les leucogranites. En milieu réducteur, le mica stable est un mica trioctaédrique de type biotite. En revanche, dans un magma oxydé, c'est un mica dont la composition se situe sur le joint zinnwaldite - muscovite qui cristallise. Ceci indique que la cristallisation d'un mica de type zinnwaldite à partir des magmas granitiques différenciés demande des conditions oxydantes ( $fO_2 > NNO+1,2$  à  $620^\circ C$ ).

Les résultats des analyses des éléments légers dans les micas (biotite ou muscovite) montrent que ceux-ci sont susceptibles de piéger les éléments légers (Li, Be et F) dès le stade magmatique. Les concentrations de ces éléments dans les micas dépendent surtout de leur concentrations dans les magmas initiaux. Les résultats dont nous disposons sur les distributions de Li, Be et F, entre les phases micacées (biotite ou muscovite) et le liquide, ne nous ont pas permis d'établir des relations générales concernant les effets des variations de la fugacité d'oxygène et de la température sur les coefficients de partage de ces éléments, à l'exception de la température pour le lithium. Néanmoins, nos données permettent de prédire le devenir de ces éléments pour les liquides saturés en biotite. Dans tous les cas de figure, nos résultats montrent que la biotite incorpore facilement le lithium et le fluor par rapport au béryllium. C'est-à-dire que le lithium et le fluor privilégient les micas de type trioctaédrique. Quant au mica de type zinnwaldite, on observe le contraire: l'incorporation du béryllium se fait plus facilement dans les micas dioctaédriques que celle du lithium et du fluor. Ceci suggère l'existence d'un ordre local à l'échelle du cristal. Pour mieux comprendre ce phénomène nous allons faire appel à l'approche cristalochimique et étudier les mécanismes de substitutions entre ces trois éléments dans les micas de synthèse.



## **CHAPITRE IV**

**ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DE L'INCORPORATION DE  
Li, Be, ET F DANS LA STRUCTURE DU MICA**



## IV- SYNTHÈSES HYDROTHERMALES

L'étendue du domaine de composition stable des micas à pression et température déterminées a été étudié expérimentalement par synthèse hydrothermale. Les constituants de départ se présentent sous forme de gels qui sont des mélanges d'oxydes amorphes nécessaires à la fabrication de la phase minérale désirée.

### IV - 1 - PRINCIPE

Une capsule en or renferme le mélange correspondant à la composition que l'on veut étudier, mis en présence d'une quantité d'eau bien définie. Dans notre cas, les gels représentant les joints étudiés ont été mélangés en proportions molaires déterminées. L'eau déminéralisée est ajoutée à raison de 15 % de la masse du gel contenue dans les capsules. Ces capsules ont subi, après soudure à l'arc, un test d'étanchéité par passage à l'huile de silicone à 120°C. Elles ont été introduites ensuite dans un autoclave où elles ont été soumises à des conditions de température et de pression d'eau déterminées. Elles y ont été maintenues durant le temps considéré comme suffisant pour que soit atteint un équilibre reproductible.

### IV - 2 - CHOIX DES COMPOSITIONS DES MICAS DE DEPART

L'objectif de cette approche est de dégager, sur des phases modèles obtenues par synthèse hydrothermale, les règles générales régissant le comportement des éléments légers (Li, Be et F), dans les micas susceptibles de les accueillir. Ainsi, nous allons tenter de déterminer les contraintes cristallographiques qui contrôlent l'incorporation du fluor, les corrélations Li - F, et les modalités de fixation du béryllium dans les lépidolites.

Deux compositions extrêmes du point de vue de la charge tétraédrique ont été étudiées dans ce volet: la famille des tétrasiliciques, caractérisée par une composition tétraédrique proche de  $Si_4$ , dans la formule structurale calculée sur la base de 11 oxygènes, et la famille des trisiliciques dont la composition du feuillet tétraédrique s'écrit  $(Si_3X)$ . Dans cette écriture X représente des cations moins chargés que  $Si^{4+}$ , par exemple  $Al^{3+}$  et  $Be^{2+}$ .

Les pôles lépidolitiques, non béryllifères, de départ ont été choisis de manière à représenter des compositions proches de celles des micas du granite de Beauvoir. Il s'agit de la polyolithionite et de la zinnwaldite. Nous avons aussi choisi le pôle taeniolite qui représente un



mica lithinifère dépourvu d'aluminium. Les pôles béryllifères sélectionnés sont représentés par les compositions suivantes:

- dans la famille des tétrasiliciques, nous avons choisi le pôle théorique  $\text{KMg}_3(\text{Si}_{3,5}\text{Be}_{0,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  qui peut posséder un caractère partiellement dioctaédrique,

- dans la famille des trisiliciques nous avons expérimenté deux compositions dans les systèmes potassique et sodique. Ces compositions sont représentées par les pôles théoriques suivants:

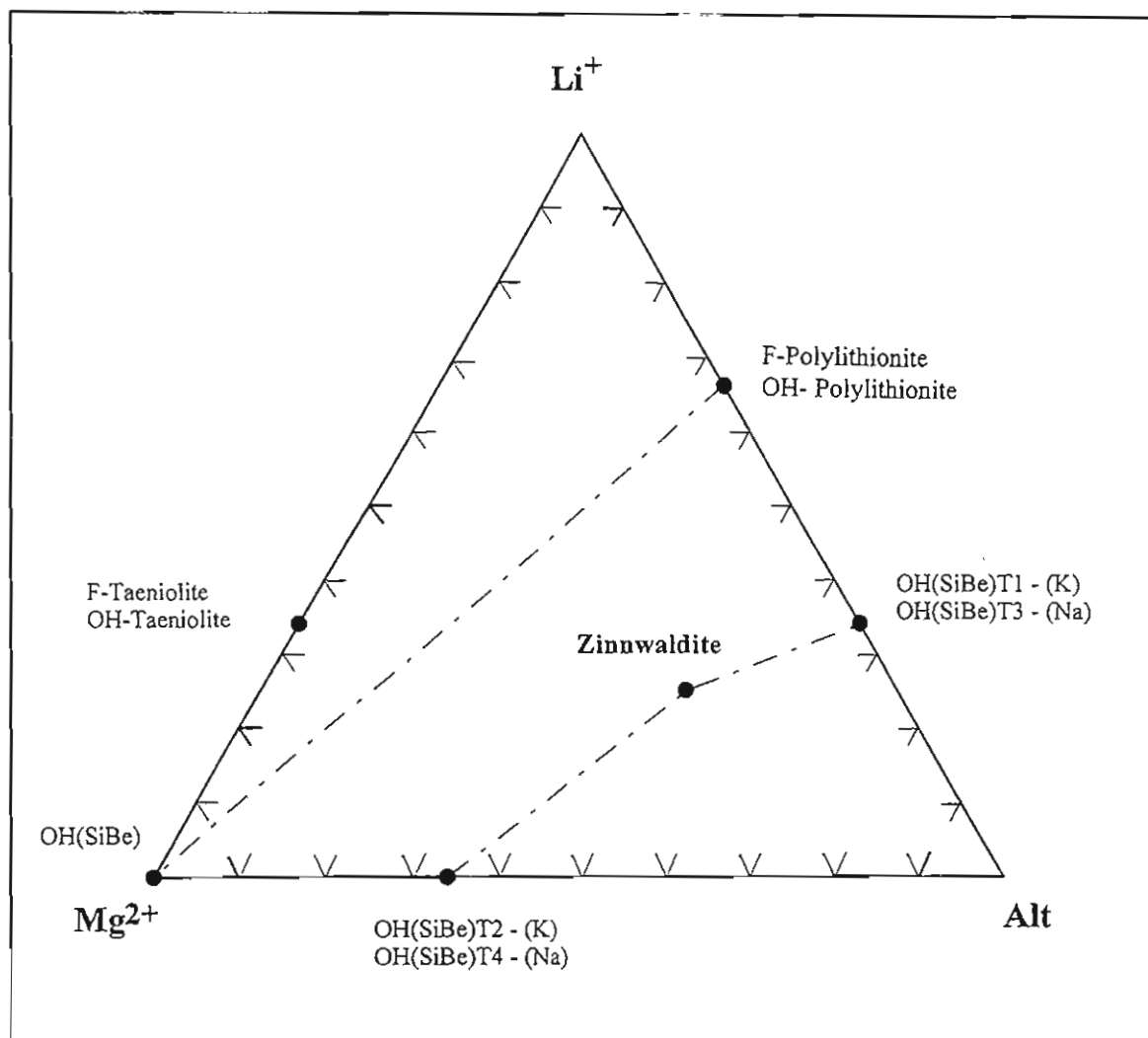
$\text{K}(\text{Mg}_2\text{Al})(\text{Si}_3\text{Be})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ,  $\text{K}(\text{Al}_2\text{Li})(\text{Si}_3\text{Be})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ,  
 $\text{Na}(\text{Mg}_2\text{Al})(\text{Si}_3\text{Be})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}(\text{Al}_2\text{Li})(\text{Si}_3\text{Be})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

Dans chaque famille, plusieurs séries de synthèses ont été réalisées afin d'étudier, d'une part la solubilité du béryllium dans les micas lithiques avec ou sans aluminium, et d'autre part de chercher l'existence ou non de solution solide entre les micas cités ci-dessus et les pôles à béryllium. Ainsi nous avons réalisé, dans la famille des micas tétrasiliciques, des synthèses entre le pôle théorique à béryllium et chacun des pôles polyolithionite et taeniolite sous leur forme fluorée et hydroxylée. Dans la famille des micas trisiliciques, les synthèses ont été réalisées le long des joints entre le pôle zinnwaldite fluorée et chacun des pôles à béryllium (indiqués ci-dessus). Les compositions de départ ainsi que les joints expérimentés, dans cette partie de travail, sont représentés sur la figure IV - 1.

### IV - 3 - PREPARATION DES GELS

Les produits de départ sont des gels préparés selon la méthode de Hamilton et Henderson (1968). C'est la méthode la plus utilisée pour la synthèse des micas (Hazen et Wones, 1972; Levillain, 1979; Monier et Robert, 1986; Nachit, 1986; Boukili, 1995). Ces gels sont constitués d'un mélange d'oxydes qui correspondent à la composition stoechiométrique anhydre des micas que l'on souhaite obtenir. L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de travailler à partir de solutions de nitrates et d'un composé organique, et d'obtenir des phases pures, à condition de se placer dans les conditions de stabilité, en température, pression, fugacité d'oxygène, activité de  $\text{H}_2\text{O}$  et composition du mica visé. En plus, l'avantage de leur utilisation comme précurseurs des synthèses, est leur grande réactivité qui permet d'atteindre assez rapidement les conditions d'équilibre.

Les cations sont en général introduits sous forme de solutions titrées de nitrates (Be, Mg, Al). Ces nitrates en solution titrées sont inutilisables pour les alcalins (Li, Na, K) et certains alcalino-terreux (Ca). Les éléments comme Li, Na et K sont introduits sous forme de



**Figure IV - 1:** Représentation des compositions de départ et de l'ensemble des joints étudiés dans le diagramme  $\text{Li}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}_t$ .

carbonates anhydres transformés en nitrates par attaque à l'acide nitrique. Quant au silicium, qui n'a pas de nitrate, il est introduit sous forme d'un composé organique: le tétraéthylorthosilicate TEOS  $(C_2H_5O)_4Si$  (1g de TEOS apporte 284 mg de  $SiO_2$ ). Le gel est obtenu par hydrolyse (précipitation à pH élevé), par l'ammoniaque ( $NH_4OH$ ). Quand les carbonates et les nitrates sont dissous, on ajoute de l'éthanol en quantité au moins égale à celle de nitrates, qui sert de solvant commun à la solution aqueuse de nitrates et au TEOS. Le gel est ensuite couvert d'une pellicule de paraffine pendant 24 heures à température ambiante car la réaction d'hydrolyse n'est pas instantanément complète. Ensuite il est séché dans un premier temps jusqu'à 200-250°C environ pour décomposer les nitrates. On augmente ensuite la température progressivement jusqu'aux environs de 600°C pour compléter la décomposition des nitrates et calciner complètement le gel. Le gel est ensuite broyé puis pesé pour comparer son poids avec le poids visé au départ.

### **LA PERTE AU FEU**

Pour chaque gel préparé, on a mesuré la perte au feu. En effet, le gel obtenu ne reste pas souvent sec; il absorbe l'eau et le gaz carbonique atmosphériques. On fait donc chauffer environ 100 mg de gel dans un creuset de platine et, sous l'effet de la température,  $CO_2$  et  $H_2O$  contenus dans le gel se dégagent. La différence de masse entre le creuset contenant le gel avant et après la calcination donne la perte au feu du gel. Cette opération est nécessaire avant chaque expérience afin de connaître la quantité exacte d'oxydes secs utilisés.

## **IV - 4 - MATERIEL ET CONDITIONS EXPERIMENTALES**

### **IV - 4 - 1- TYPE D'AUTOCLAVE UTILISE**

Le type d'autoclave utilisé dépend du domaine de pression et de température dans lequel on veut réaliser les synthèses. Nos expériences ont été réalisées dans des autoclaves du type "cold-seal", défini par Tuttle (1949) fonctionnant verticalement, sous pression d'eau (Fig. IV - 2). Le corps de ce type d'autoclaves est constitué d'un alliage réfractaire nickel-chrome. L'autoclave est introduit partiellement dans un four électrique, et l'extrémité servant à la connexion avec l'arrivée de pression reste à l'air libre. Dans le four, et par conséquent dans l'autoclave, règne un gradient de température. La partie inférieure du four est portée à une température fixée par un régulateur. On place approximativement la chambre de réaction de l'autoclave, où se trouvent les capsules, au niveau du maximum de température. La lecture de la température se fait grâce à un thermocouple placé dans une petite cavité ménagée dans la paroi de l'autoclave, à la hauteur des capsules.

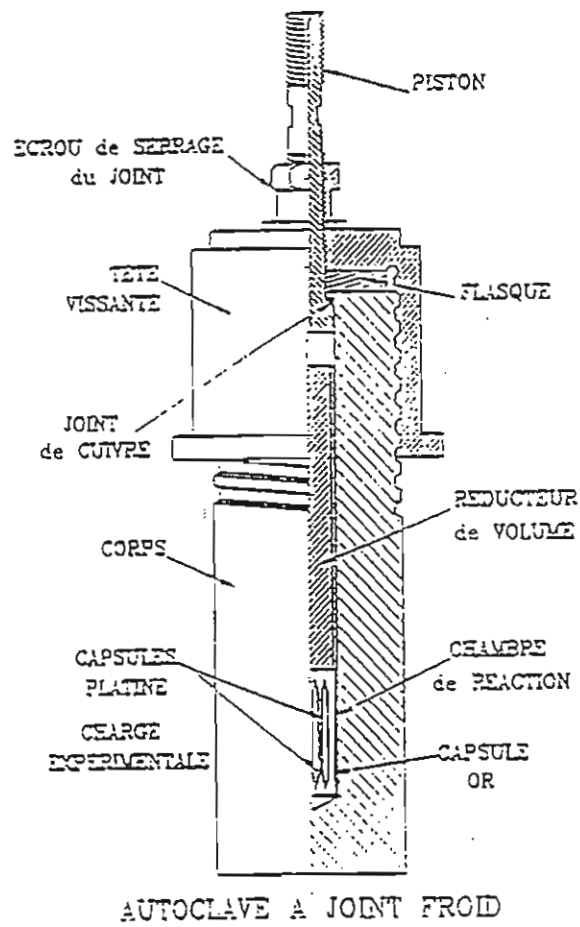


Figure IV - 2: Représentation schématique d'un autoclave à joint froid.

Dans ce genre d'autoclave, on utilise des réducteurs de volume qui servent, d'une part, à limiter les convections importantes d'eau dues au gradient de température sur la hauteur de l'autoclave et, d'autre part, à diminuer la quantité de vapeur d'eau sous pression et donc l'énergie libérée en cas d'explosion.

#### **IV - 4 - 2 - LES VARIABLES PHYSIQUES**

Les variables physiques à considérer dans cette partie du travail sont au nombre de deux: la pression et la température appliquées aux capsules. L'une ou l'autre sont exercées et contrôlées de façon extérieure à l'autoclave. La fugacité d'oxygène ne sera pas prise en compte car on travaille dans des systèmes dépourvus d'éléments à valence variable.

##### **IV - 4 - 2 - a - LA PRESSION**

Le vecteur de pression utilisé pour ces autoclaves est l'eau. Celle-ci est introduite dans la cavité axiale de l'autoclave par l'intermédiaire d'un capillaire qui assure la liaison avec une pompe alimentée en continu par un réservoir d'eau, et actionnée à l'air comprimé. La mesure de la pression se fait grâce à un manomètre de type Bourdon, dont le principe repose sur la déformation d'un tube métallique courbé selon la pression qu'il reçoit. La lecture se fait avec une précision de  $\pm 20$  bars.

##### **IV - 4 - 2 - b - LA TEMPERATURE**

Le four est équipé d'un régulateur de température "tout ou rien". On fixe la température d'expérience au moyen d'un index qui correspond à une tension que l'on compare à la tension transmise par le thermocouple de régulation. Tant que la tension lue n'atteint pas la tension de référence, toute l'intensité du courant est délivrée dans le four qui continue à chauffer. Une fois que les deux tensions sont égales, le régulateur interrompt l'alimentation du four, dont la température baisse lentement. Dès que la température n'est plus suffisante, le four est de nouveau alimenté, grâce au régulateur.

Comme indiqué ci-dessus, le contrôle de la température dans les autoclaves se fait grâce à des thermocouples (de type Chromel-Alumel) qui permettent de mesurer des températures allant de 300 à 1100°C. Ces thermocouples sont gainés par des perles de silice ou d'alumine. Les thermocouples ont fait l'objet d'une calibration en température, par rapport au point de fusion de NaCl ( $P_f = 800,5^\circ\text{C}$ ) et celui de CsCl ( $P_f = 446^\circ\text{C}$ ). La lecture de la température se fait avec une précision de  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

## IV - 5 - CARACTERISATION DES PRODUITS DE SYNTHÈSE

A la fin de chaque expérience, l'identification et la caractérisation des produits de synthèse ont été réalisées par différentes techniques: microscope polarisant, microscope électronique à balayage, diffraction des rayons X et spectrométrie d'absorption infrarouge.

### IV - 5 - 1 - MICROSCOPE PETROGRAPHIQUE

Les observations au microscope optique ont été utilisées systématiquement au terme de chaque expérience. Les produits expérimentaux sont montés, sous forme broyée, sur une lame mince, dans une goutte d'huile d'indice de réfraction proche de celui du mica. Le but est de chercher l'existence d'éventuelles phases annexes, et d'estimer leur proportion, quand elles existent, par rapport à celle des micas.

### IV - 5 - 2- MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Ce travail a été effectué sur le même appareil que celui utilisé dans la partie équilibre de phases. Le but était surtout d'avoir une idée sur la morphologie des cristallites de micas, et de réaliser des analyses semi-quantitatives des phases annexes quand elles existent.

### IV - 5 - 3 - DIFFRACTION DES RAYONS X

Cette technique a permis l'identification et la caractérisation des micas ainsi que l'identification des phases annexes. Elle nous a permis aussi d'avoir une idée sur la cristallinité des produits synthétisés, à partir des observations de l'intensité, et de la largeur des raies. Les enregistrements ont été réalisés sur deux types d'appareils en utilisant la radiation  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda = 1,79021 \text{ \AA}$ ). Le premier est un diffractomètre SIEMENS informatisé, utilisé surtout pour l'identification des phases, sur une étendue angulaire de  $2\theta = 6^\circ$  à  $80^\circ$ . Le deuxième appareil de marque INEL, à détecteur courbe fonctionnant sous flux gazeux, a été utilisé pour des mesures précises des distances inter-réticulaires en utilisant le silicium comme étalon interne. Les quatre paramètres de la maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\beta$ ) ont été calculés au moyen du programme de Appleman et Evans (1973). Leur calcul a été fondé sur les mesures des positions angulaires de plusieurs raies indexées du diffractogramme. Pour chaque calcul de paramètres, un minimum de douze raies a été utilisé.

---

**IV - 5 - 4 - SPECTROMETRIE D'ABSORPTION INFRAROUGE**

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformé de Fourier de type Nicolet 710. Toutes les acquisitions ont été réalisées avec un détecteur de type DTGS (triglycerine deuterate sulfate) en mode absorption et avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

En ce qui nous concerne, nous avons surtout étudié le domaine 3400 - 3800  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspondant au domaine des vibrations de valence des groupements hydroxyles. La préparation des échantillons a été réalisée selon la méthode classique des pastilles de KBr pressées. Les concentrations pondérales utilisées ont été de 5 %.

## IV - 6 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

### IV - 6 - 1 - OBSERVATIONS OPTIQUES

A l'oeil nu, tous nos produits de synthèse sont sous forme d'une poudre blanche très fine. L'étude microscopique de ces produits, montés dans des pastilles en résine, montre que les cristaux de mica sont sous deux formes: en minéraux hexagonaux parfaitement automorphes (taille  $< 10 \mu$ ) (planche XIX) ou en forme de baguettes allongées (taille  $< 5 \mu$ ) avec un rapport axial d'environ 2 (exemple: taeniolite fluorée). Ces micas sont facilement identifiables et se distinguent des phases annexes, lorsque celles-ci existent, par une forte biréfringence. Ils polarisent (selon les cas) dans les teintes jaune ou bleue très vives. Les phases annexes rencontrées ont été identifiées selon les joints étudiés, comme du quartz, la sanidine, l'albite, la sellaitite, un métasilicate de lithium ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ), l'eucryptite ( $\text{LiAlSiO}_4$ ), ainsi que des phases porteuses de béryllium comme la béryllite ( $\text{Be}_3\text{SiO}_4(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ ), la musgravite ( $\text{BeMgAl}_4\text{O}_8$ ) et un silicate de lithium et de béryllium ( $\text{Li}_2\text{BeSiO}_4$ ). La sanidine est souvent sous forme de tablettes automorphes à faible biréfringence (gris). Sa taille peut atteindre parfois  $30 \mu$ . Le quartz se présente sous forme de petits cristaux automorphes (taille  $\approx 5 \mu$ ), à fort relief, et souvent en section hexagonale. Quant à la sellaitite et les phases porteuses de Li et/ou Be, elles ont été identifiées aux rayons X.

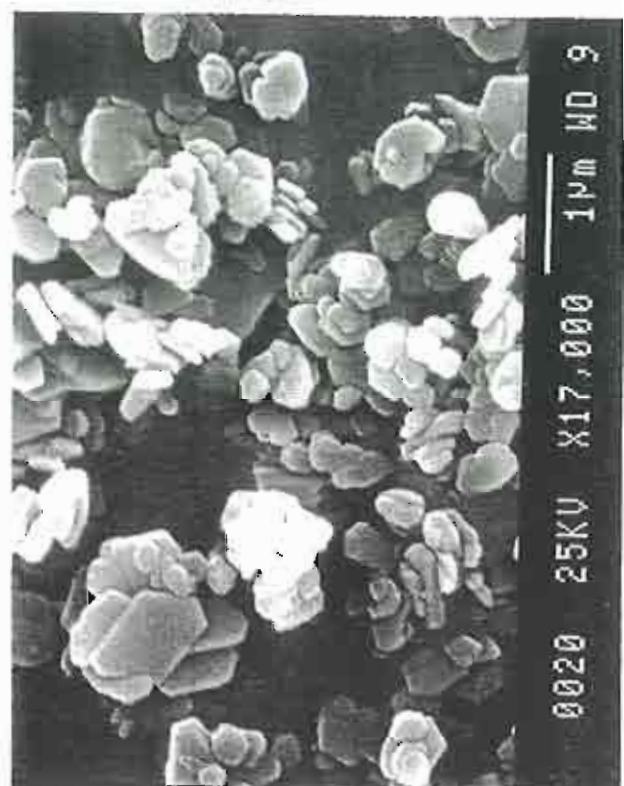
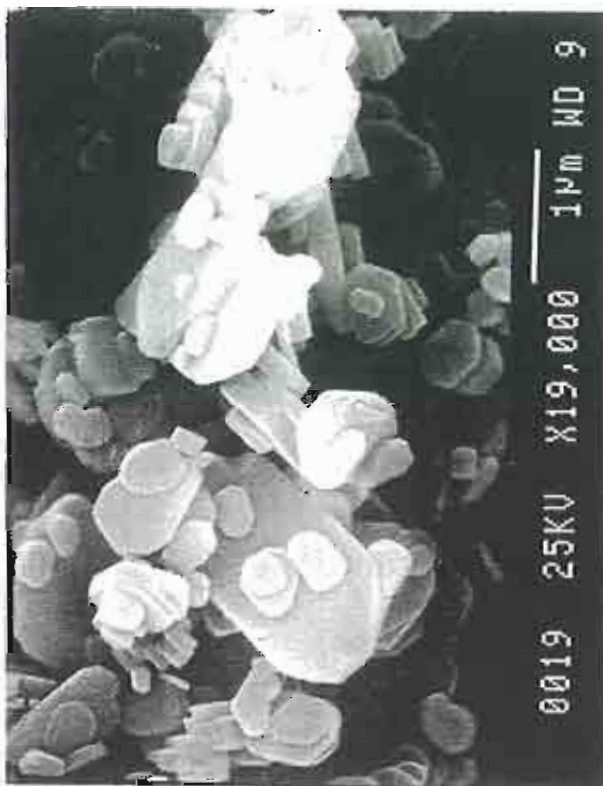
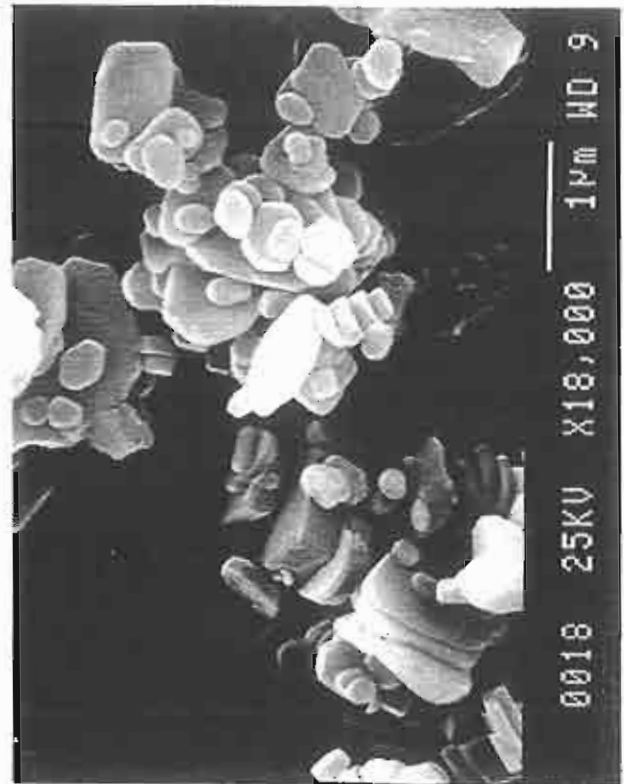
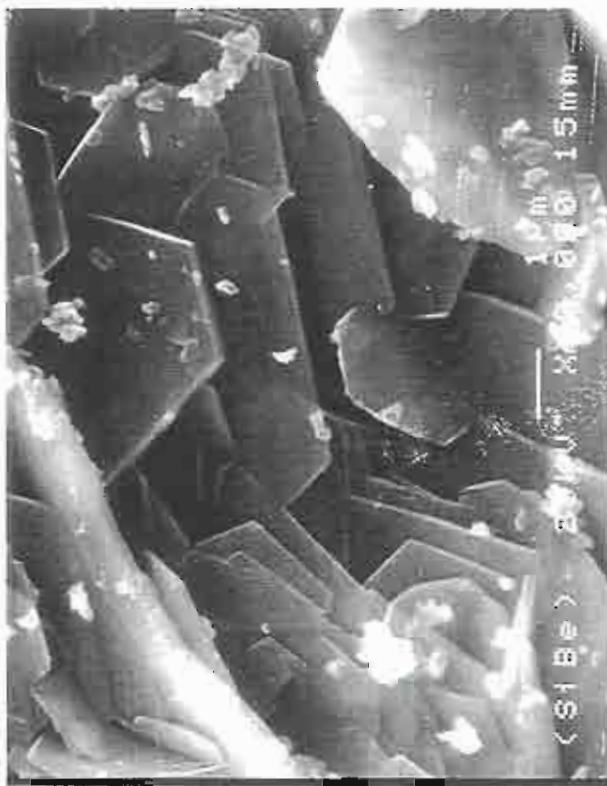
Dans certains produits, nous avons remarqué la présence d'une phase transparente à très faible relief. Elle a été identifiée, à l'aide d'une lame teinte sensible, comme étant du verre résiduel qui n'aurait pas réagi.

### IV - 6 - 2 - DIFFRACTION DES RAYONS X

Comme indiqué ci-dessus, cette technique a permis, en plus de l'identification des phases, la mesure des paramètres de maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ , l'angle  $\beta$  et le volume  $V$ ) et surtout du paramètre  $b$  qui est utilisé classiquement pour la caractérisation des micas. De plus, la mesure de ce paramètre  $b$ , qui est fonction de la distance réticulaire  $d_{060}$  ( $b = 6 * d_{060}$ ), permet de calculer l'angle de rotation tétraédrique dans les micas trioctaédriques désordonnés (Donnay & al., 1964). Cette déformation joue un rôle important sur le contrôle de l'étendue des solutions solides.

Les paramètres de maille ont été calculés pour chaque composition, en se référant pour la taeniolite fluorée aux travaux de Toraya & al., (1977), pour la polyolithionite aux travaux de Takeda & Burnham (1969), et pour la zinnwaldite aux travaux de Guggenheim & Bailey





## PLANCHE XIX

Photos MEB de quelques micas obtenus par synthèse hydrothermale,  
à 500°C, 1 kbar, 3 semaines.

**Photo 1:** taeniolite fluorée,

**Photo 2:** pôle (SiBe),

**Photo 3:** pôle (SiBe)T1,

**Photo 4:** pôle (SiBe)T2.

(1977). Les deux paramètres de distorsion (rotation tétraédrique  $\alpha$  et aplatissement octaédrique  $\psi$ ) ont été calculés selon les équations de Donnay & al., (1964) (voir chapitre II, paragraphe II - 5).

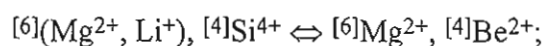
#### IV - 6 - 2 - 1 - FAMILLE DES MICAS TETRASILICIQUES

##### IV - 6 - 2 - 1 - 1 - SYSTEME $K_2O$ - $MgO$ - $Li_2O$ - $BeO$ - $SiO_2$ - $H_2O$ - $HF$

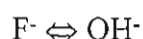
###### a - JOINT TAENIOLITE-FLUOREE - POLE OH-(SiBe)



Toutes les compositions étudiées dans cette série donnent une phase mica unique. Aucune phase accessoire n'a été détectée (Tab. IV - 1, annexe II). Ceci permet de conclure que le mica est stable le long de ce joint. Le mécanisme de substitution permettant le passage du pôle taeniolite fluorée au pôle béryllifère peut s'écrire de la façon suivante:



couplé à



Les résultats des calculs des paramètres (a, b, c,  $\beta$  et V) ainsi que les valeurs des angles de déformation des feuillets tétraédriques et octaédriques ( $\alpha$  et  $\psi$ ) sont reportés dans le tableau IV - 2 (annexe II). On remarquera sur ce tableau que les valeurs des paramètres a, b, et c du pôle taeniolite sont légèrement différentes de celles obtenues par Toraya & al. (1977). De plus, l'angle de rotation tétraédrique calculé pour ce pôle est d'environ  $7^\circ$ , valeur supérieure à celle publiée par ces mêmes auteurs sur une taeniolite fluorée ( $\alpha = 1,08^\circ$ ), synthétisée en conditions atmosphériques, c'est-à-dire sans pression d'eau. On sait que le remplacement  $OH^-$  -  $F^-$  dans les micas trioctaédriques provoque une augmentation de la rotation tétraédrique (Robert & al., 1993) requise par la diminution du volume des octaèdres, et la nécessaire adaptation entre la couche tétraédrique et la couche octaédrique du mica.

Sur la figure IV - 3, nous avons représenté l'évolution des paramètres de maille des micas de cette série en fonction de leur composition dans la solution solide. On remarque que tous ces paramètres présentent pratiquement la même tendance évolutive avec une rupture de pente très nette au voisinage de la composition F-Taen<sub>80</sub> - OH-(SiBe)<sub>20</sub>. Nous distinguons ainsi deux domaines: un premier domaine, situé entre le pôle taeniolite fluorée et la composition F-Taen<sub>80</sub> - OH-(SiBe)<sub>20</sub>, qui est caractérisé par une diminution des valeurs des paramètres, et un deuxième domaine, qui s'étend depuis la composition F-Taen<sub>70</sub> - OH-(SiBe)<sub>30</sub> jusqu'au pôle béryllifère, et qui est, en revanche, caractérisé par un accroissement progressif de ces paramètres.

En l'absence de phases accessoires, cette rupture de pente peut être attribuée à un changement de la structure du mica, impliquant une mise en ordre cationique, comme le montre l'évolution des angles  $\alpha$  et  $\psi$  (Fig. IV - 4). Ce changement de structure se produit de façon brutale, comme en témoigne l'évolution des paramètres  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$  et  $\psi$ .

D'après les travaux de Toraya & al., (1977), la taeniolite fluorée possède une couche octaédrique désordonnée: Li<sup>+</sup> est plus concentré dans le site M(2) que dans le site M(1), avec une différence d'environ 5 %. En raison des similitudes de nos résultats avec ceux publiés par ces auteurs, on peut en déduire que les micas du premier domaine possèdent des couches octaédriques désordonnées. La mise en ordre des cations octaédriques dans les micas du deuxième domaine est due, d'une part au remplacement de Li<sup>+</sup> (0,74 Å) par Mg<sup>2+</sup> (0,72 Å) et d'autre part à l'incorporation de Be dans la couche tétraédrique qui entraîne l'apparition de sites octaédriques vacants (sites M(1)).

Entre les deux domaines définis ci-dessus, il existe une zone de transition, située entre les compositions F-Taen<sub>70</sub> - OH-(SiBe)<sub>30</sub> et F-Taen<sub>50</sub> - OH-(SiBe)<sub>50</sub>, dans laquelle le paramètre  $a$ , l'angle  $\beta$  ainsi que le volume  $V$  possèdent des valeurs intermédiaires. Cette zone de transition peut correspondre à la présence de deux phases micacées. Cependant, la distinction entre ces deux micas "présupposés" n'a pu être réalisée ni par les observations microscopiques, en raison de la petite taille des cristaux, ni par diffraction des rayons X (largeurs des pics très fines).

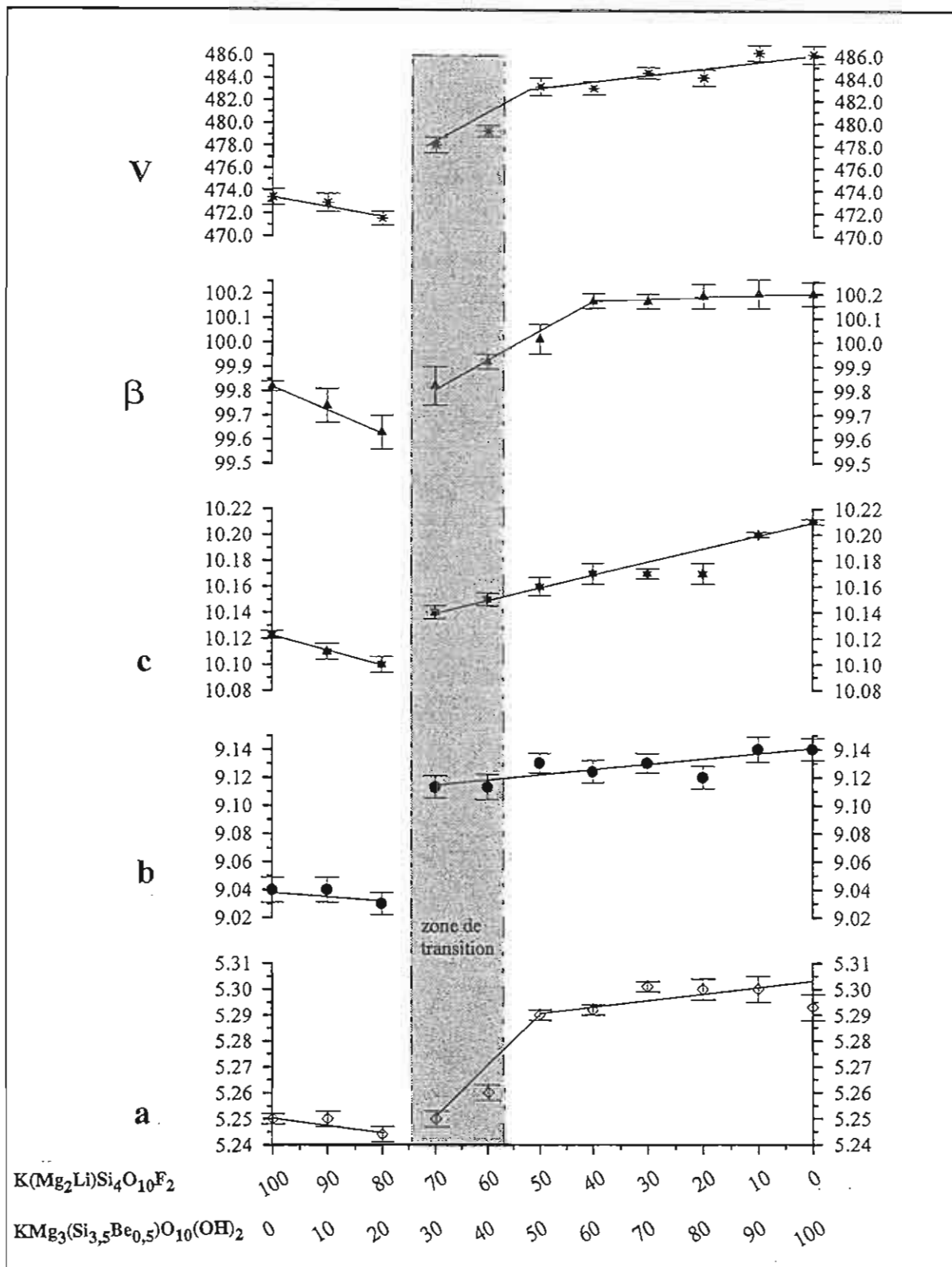


Figure IV - 3: Variation des paramètres de maille des micas de la série taeniolite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé.

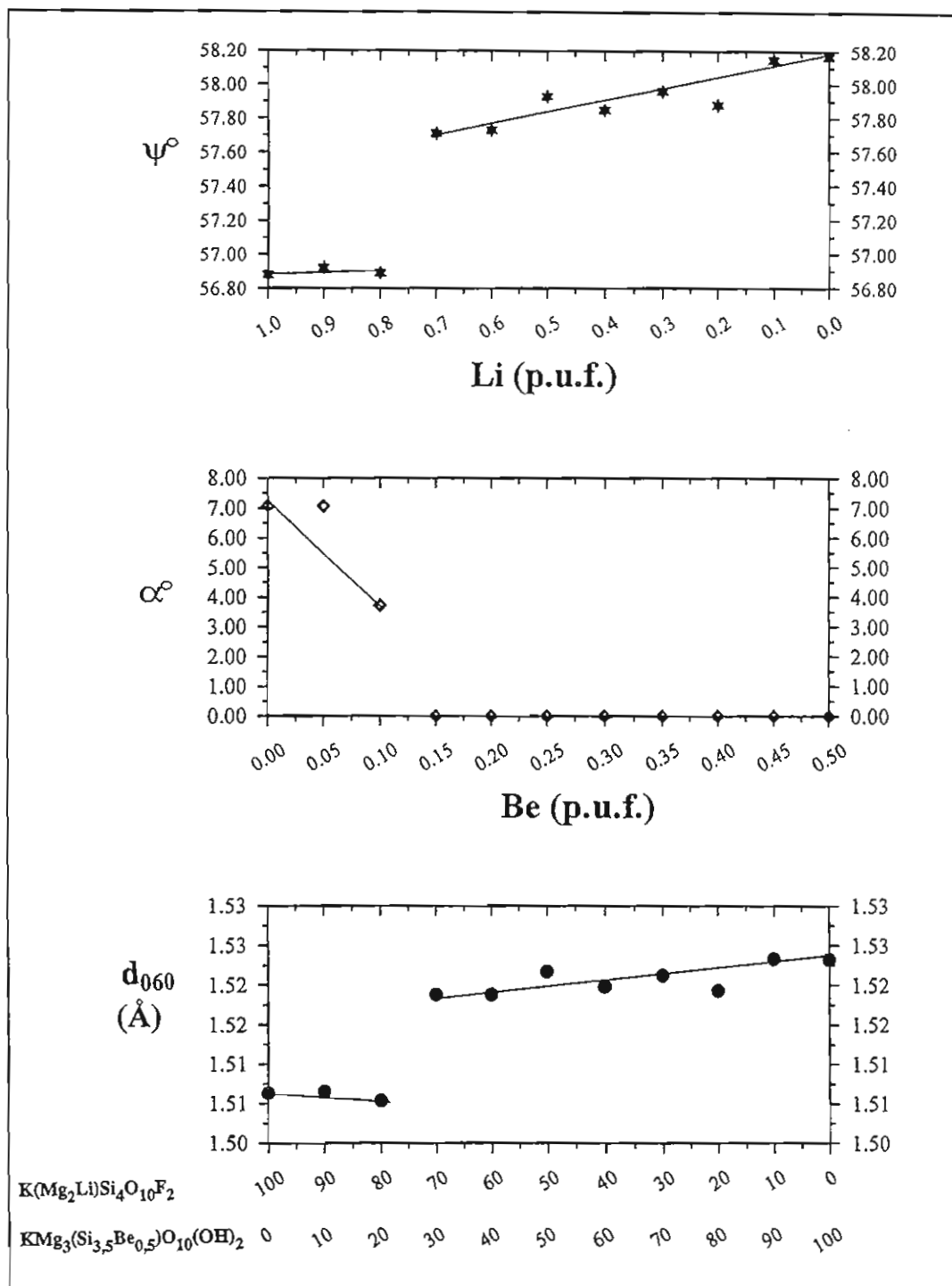


Figure IV - 4: Evolution de la distance réticulaire ( $d_{060}$ ) ainsi que des paramètres de déformation angulaire ( $\alpha$  et  $\psi$ ), en fonction de la composition des micas de la série taeniolite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé.

## b - JOINT TAENIOLITE HYDROXYLEE - POLE BERYLLIFERE



Contrairement au pôle taeniolite-fluorée, son équivalent hydroxylé n'est pas stable avec la stoechiométrie  $\text{K}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , dans les conditions expérimentales adoptées. La composition correspondant à ce pôle conduit à un assemblage polyphasé, dans lequel le mica est la phase majeure. Elle représente environ 90 %, au moins, du produit final. Ce mica ne possède pas la composition de la taeniolite théorique, mais une composition très proche de celle-ci. Cette composition n'a pu être obtenue lors des tentatives d'analyse par des méthodes ponctuelles (microsonde électronique) étant donnée la petite taille des cristaux. Néanmoins, d'après Robert & Volfinger (1979), on sait que la composition de départ correspondant à ce pôle, produit un mica trioctaédrique lithique à magnésium tétracoordonné appartenant au système  $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Dans ce système, outre la taeniolite, il existe deux pôles micacés: le premier est le mica tétrasilicique magnésien (MTM)  $\text{K}(\text{Mg}_{2,5}\square_{0,5})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  stable (Seifert & Schreyer, 1971), et le deuxième est un mica à magnésium tétracoordonné  $\text{KMg}_3(\text{Si}_{3,5}\text{Mg}_{0,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  instable, mais qui donne, avec le premier, une solution solide à 600°C, 1kbar (Seifert & Schreyer, 1971). De plus, Robert & Volfinger (1979) ont montré qu'il existe à 900°C un mica voisin de la taeniolite et qui forme une solution solide avec la phlogopite. Ainsi, on peut dire que le mica obtenu à partir de la composition taeniolite est probablement une solution solide ternaire entre le pôle taeniolite et les micas dépourvus de lithium, mentionnés ci-dessus.

Parmi les phases annexes, seul le quartz a été identifié (Tab. IV - 3, annexe II). Cette présence de quartz, associé au mica, est indicative de l'occupation partielle de la couche tétraédrique par un cation autre que  $\text{Si}^{4+}$ . Il s'agit de  $\text{Mg}^{2+}$ , comme il vient d'être mentionné, seul cation susceptible, avec  $\text{Si}^{4+}$ , d'occuper des sites tétraédriques dans le système étudié. D'autre part, d'après la composition globale du système et la présence de  $\text{Mg}^{2+}$  en site tétraédrique deux cas de figure se présentent:

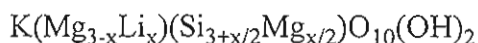
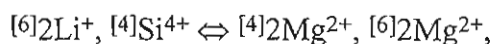
- 1 - soit l'apparition d'une phase annexe porteuse de  $\text{Li}^+$ ,
- 2- soit l'introduction de  $\text{Li}^+$  en site interfoliaire, auquel cas on doit obtenir une phase annexe porteuse de  $\text{K}^+$ .

Dans les deux cas, ni la diffraction des rayons X, ni les observations optiques n'ont pu mettre en évidence la présence de ces phases annexes.

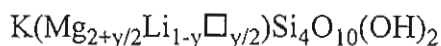
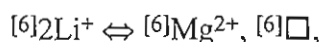
Dans le domaine ABC (Fig. IV - 5), la formule structurale du mica peut être obtenue grâce à la superposition de plusieurs mécanismes indépendants:

pôle A	$K(Mg_2Li)Si_4O_{10}(OH)_2$
pôle B	$KMg_3(Si_{3,5}Mg_{0,5})O_{10}(OH)_2$
pôle C	$K(Mg_{2,5}\square_{0,5})Si_4O_{10}(OH)_2$ .

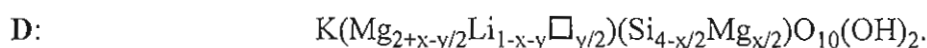
Le mécanisme de substitution (x) permettant le passage de la composition **A** à la composition **B** s'écrit de la façon suivante:



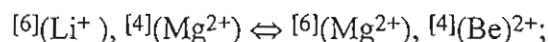
Le mécanisme de substitution (y) permettant le passage de la composition **A** à la composition **C** s'écrit de la façon suivante:



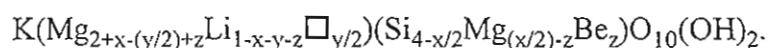
Partant de la composition **A**, la composition du mica peut s'écrire:



Le mécanisme de substitution (z) qui, à partir du mica lithique à magnésium tétracoordonné (**D**), conduit vers le pôle béryllifère (**E**):  $KMg_3(Si_{3,5}Be_{0,5})O_{10}(OH)_2$ , dont l'occupation octaédrique réelle est incomplète (Robert et al., 1995) peut s'écrire de la façon suivante:



La composition des micas entre ces deux derniers pôles s'écrit:





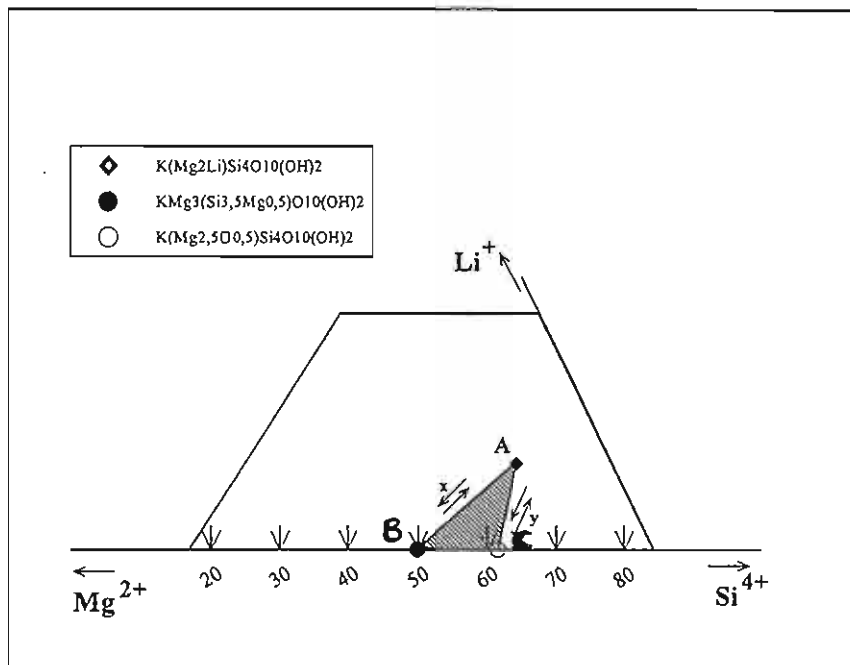


Figure IV - 5: Représentation dans le diagramme  $\text{Li}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Si}^{4+}$  du domaine de composition du mica cristallisé à  $500^\circ\text{C}$ , 1 kbar à partir de la composition de la taeniolite hydroxylée.  $x$  et  $y$  correspondent respectivement aux substitutions permettant le passage de A à C et de A à B.

Au fur et à mesure de la progression de la substitution ci-dessus, on a remarqué simultanément une augmentation de la proportion du mica et une diminution de celle du quartz. A partir de la composition OH-Taen<sub>50</sub> - OH-(SiBe)<sub>50</sub>, le mica est la seule phase stable.

Le calcul des paramètres de maille a été réalisé en se référant au pôle béryllifère de la série précédente puisque le pôle taeniolite hydroxylée n'est pas stable. Les résultats sont reportés dans le tableau IV - 4 (annexe II).

La figure IV - 6 montre deux domaines. Un premier domaine situé entre le pôle "taeniolite hydroxylée" et la composition "OH-Taen<sub>90</sub>", et un deuxième domaine qui s'étend depuis la composition "OH-Taen<sub>80</sub>" jusqu'au pôle béryllifère. Dans le premier domaine, les valeurs obtenues sont caractéristiques des micas tétrasiliciques à magnésium tétracoordonné, dépourvus de lithium. Dans le deuxième domaine, on remarque un accroissement des paramètres a, b et c jusqu'à la composition OH-Taen<sub>40</sub> - OH-(SiBe)<sub>60</sub>. Au-delà de cette composition, on observe une rupture de pente dans l'évolution des paramètres de maille accompagnée d'une divergence de comportement entre les paramètres a, b et c: a et c diminuent tandis que b continue à augmenter. Les rapports  $b/a = \sqrt{3}$  et  $c/a \cos\beta^* = 1/3$ , caractéristiques des micas trioctaédriques désordonnés (Donnay & al., 1964), ne sont plus vérifiés (Tab. IV - 4, annexe II). Ceci implique que ces relations ne sont pas applicables aux micas lacunaires étudiés ici. De fait, cette relation n'a pas été confirmée par d'autres travaux: Tlili (1990) pour les micas du joint paragonite - margarite et, Zvyagin & Soboleva, (1979) pour un bon nombre de phyllosilicates.

On peut en conclure, en l'absence de phases annexes, qu'il s'agit d'une modification structurale des micas concernés, comme le montre l'évolution des paramètres  $\alpha$  et  $\psi$  (Fig. IV - 7), impliquant sans doute une mise en ordre cationique. La présence de <sup>[4]</sup>Mg restant faible ( $X^{[4]Mg} \approx 0,125$  avec  $X^{[4]Mg} = [^4]Mg / [^4]Si + [^4]Mg$ ), les micas du joint sont essentiellement de type tétrasilicique. La distribution des cations et des sites vacants ne concerne donc que la couche octaédrique. Il est donc clair que les relations d'ordre affectent les sites vacants octaédriques (lacunes en M(1) probables).

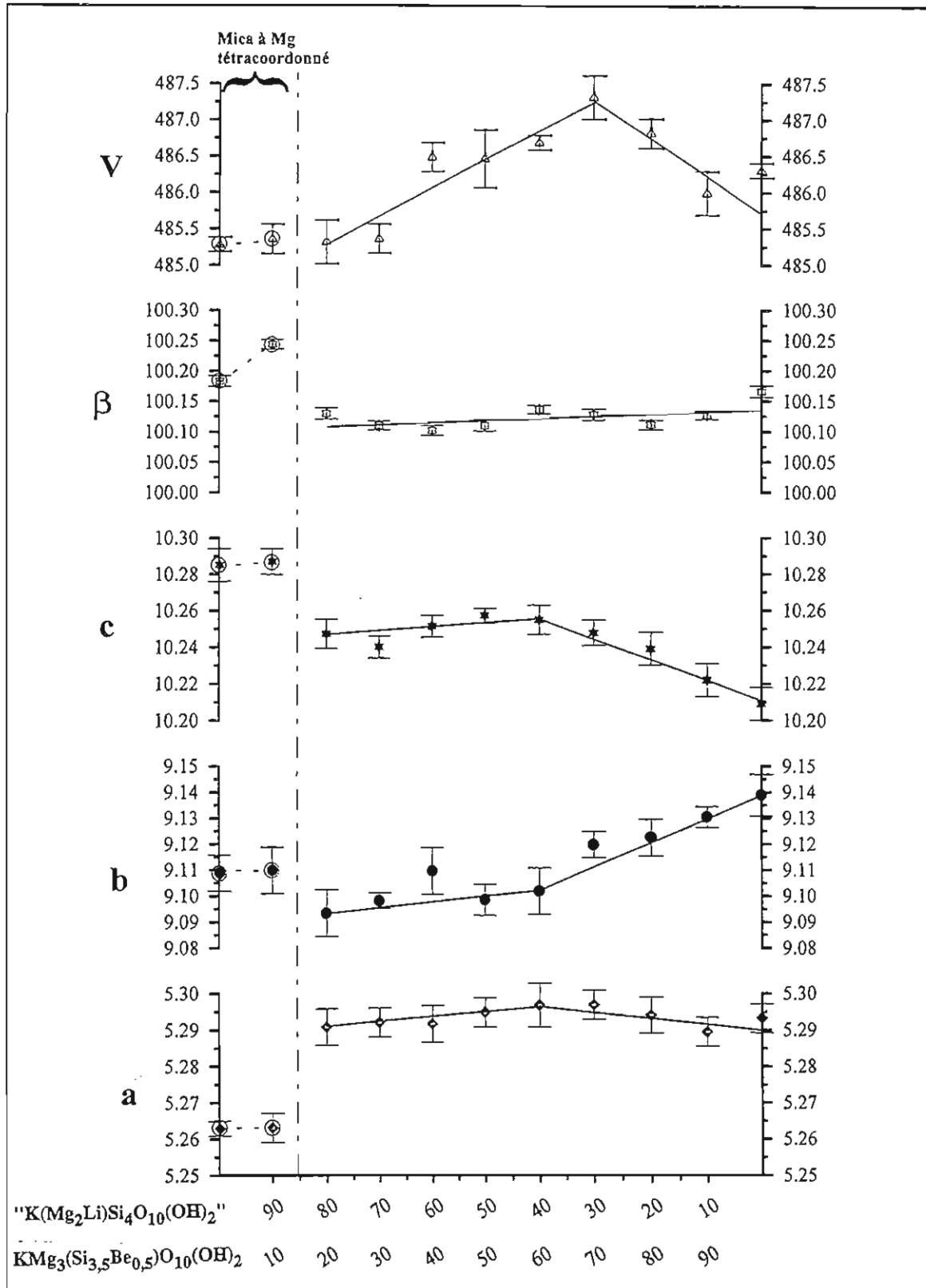


Figure IV - 6: Variation des paramètres de maille des micas de la série "taeniolite hydroxylée" - pôle béryllifère hydroxylé.

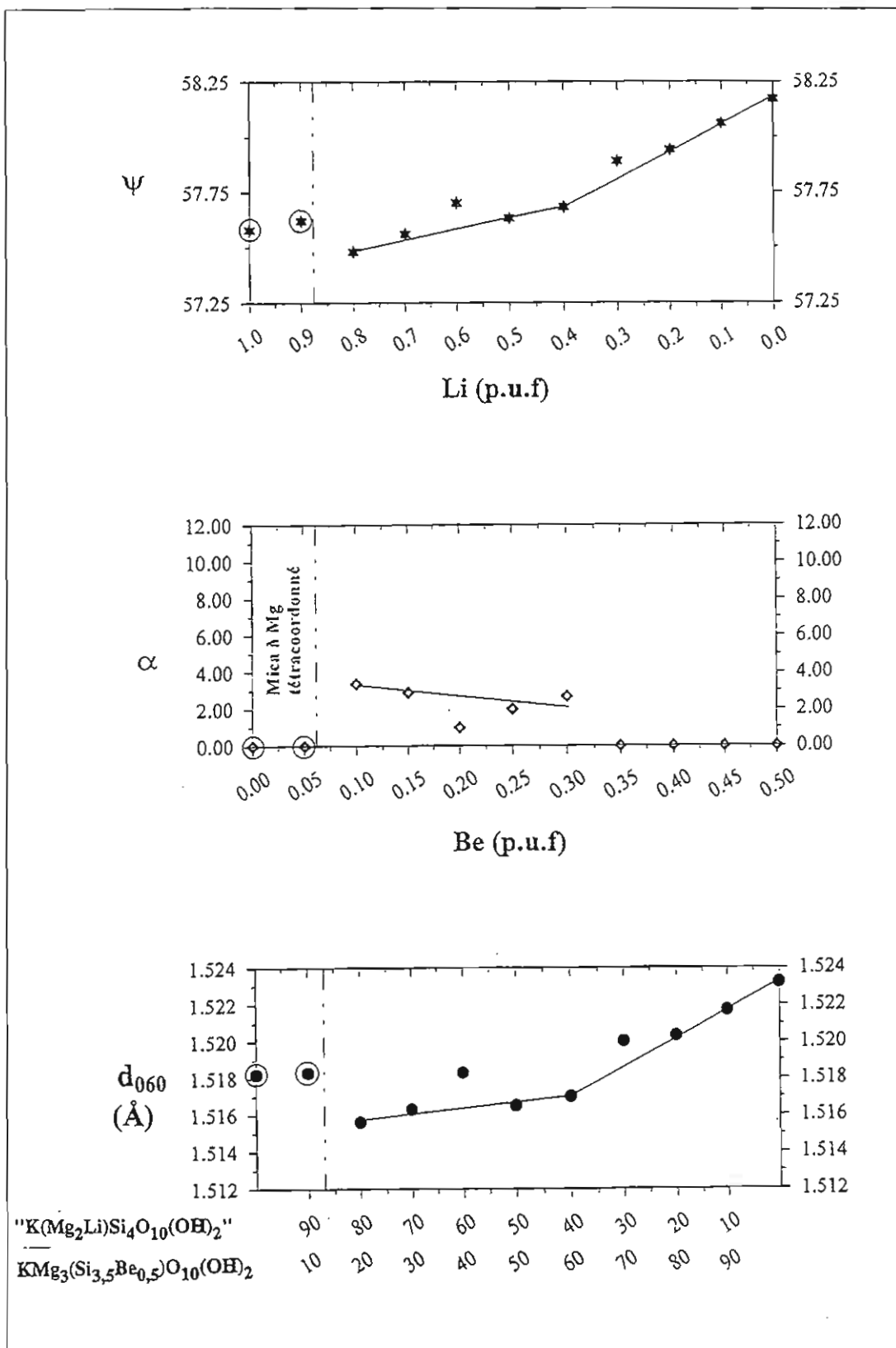


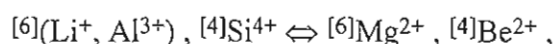
Figure IV - 7: Evolution de la distance réticulaire ( $d_{060}$ ) et des paramètres de déformation angulaire ( $\alpha$  et  $\psi$ ), en fonction de la composition des micas de la série "taeniolite hydroxylée" - pôle béryllifère hydroxylé.

IV - 6 - 2 - 1 - 2 - SYSTEME  $K_2O$ - $MgO$ - $Li_2O$ - $Al_2O_3$ - $BeO$ - $SiO_2$ - $H_2O$ - $HF$ 

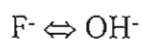
## a - JOINT POLYLITHIONITE FLUOREE - POLE BERYLLIFERE



Le mécanisme de substitution entre les deux pôles de cette série s'écrit de la façon suivante:



couplé à



Le pôle polyolithionite fluoré est stable dans nos conditions expérimentales. Le long de ce joint, lorsqu'on se déplace vers le pôle théorique à béryllium on observe une phase annexe, la sanidine, depuis la composition F-Poly<sub>80</sub> - OH-(SiBe)<sub>20</sub> jusqu'à la composition F-Poly<sub>20</sub> - OH-(SiBe)<sub>80</sub> (Tab. IV - 5, annexe II). La proportion de sanidine par rapport à celle de la phase mica est très faible. Elle représente environ 10 % du produit final vers les compositions très riches en composant polyolithionite. Cette proportion devient de plus en plus faible vers les compositions proches du pôle à béryllium.

Dans le tableau IV - 6 (annexe II) sont reportés les paramètres de maille des micas de cette série. Les valeurs obtenues pour le pôle polyolithionite sont légèrement différentes de celles obtenues par Takeda & Burnham (1969), à l'exception de l'angle de rotation ditrigonale qui est très voisin ( $\alpha \approx 3^\circ$ ).

La figure IV - 8 montre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition des micas dans la solution solide. On notera que cette évolution est divisée en trois domaines marqués par des ruptures de pente. La première rupture de pente, visible surtout pour les paramètres b et  $\beta$ , est située vers la composition F-Poly<sub>80</sub> - OH-(SiBe)<sub>20</sub>. La deuxième, qui est très nette pour tous les paramètres de maille, se produit vers la composition F-Poly<sub>40</sub> - OH-(SiBe)<sub>60</sub>.

Le premier domaine est caractérisé par un accroissement des paramètres a, b,  $\beta$ , V et diminution de c. Dans le deuxième domaine, la rupture de pente est marquée par une divergence de comportement entre les paramètres: a, c et V suivent la même évolution que précédemment, tandis que le paramètre b et l'angle  $\beta$  diminuent, et ceci jusqu'à la composition

F-Poly<sub>40</sub> - OH-(SiBe)<sub>60</sub>. Au-delà de cette composition, la rupture de pente est marquée par un accroissement de tous les paramètres jusqu'au pôle béryllifère. Encore une fois, on notera que la relation  $b/a = \sqrt{3}$  n'est pas respectée dans les deux derniers domaines (Tab. IV - 6, annexe II).

Les travaux de Takeda & Burnham (1969) sur une polyolithionite fluorée synthétique ont montré que les tétraèdres forment une couronne pratiquement hexagonale. La rotation tétraédrique est d'environ 3°. Dans la couche octaédrique, ces auteurs ont mis en évidence l'existence d'un ordre partiel dans la distribution des cations: le site M(1) est essentiellement occupé par Li, tandis que le site M(2) est occupé par Al et Li. Des résultats similaires ont été observés dans des lépidolites 1M par Satori (1976) et des lépidolites 2M2 par Takeda & al., (1971) et Satori & al., (1973).

On peut en conclure que les domaines définis ci-dessus sont dus à des modifications structurales des micas concernés, impliquant sans doute une mise en ordre cationique. Dans le premier domaine, les micas possèdent des couches octaédriques dans lesquelles la répartition des cations se fait de façon ordonnée, en se fondant sur les travaux de Takeda & Burnham (1969): Li dans le site M(1), AlLi dans le site M(2). La première rupture de pente (Fig. IV - 8), qui coïncide avec l'apparition de sanidine, correspond au début d'un domaine où la répartition des cations octaédriques est désordonnée. Ceci est probablement dû, d'une part à la cristallisation du feldspath qui entraîne un appauvrissement des micas en Al<sup>3+</sup> et d'autre part à un appauvrissement en Li<sup>+</sup> et un enrichissement en Mg<sup>2+</sup> et Be<sup>2+</sup> des micas. La deuxième rupture de pente correspond, en revanche, à un retour à une structure ordonnée. En effet, dans ce domaine, les compositions stoechiométriques des micas concernés sont pauvres en Al<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> et riches en Mg<sup>2+</sup>. Le peu d'aluminium qui existe rentre dans la structure de la sanidine. En l'absence d'autres phases annexes, on peut en déduire que les sites octaédriques sont principalement occupés par Mg<sup>2+</sup> en site M(2) et Li<sup>+</sup> en site M(1) par analogie avec la série taeniolite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé. D'autre part, l'incorporation de Be<sup>2+</sup> dans les tétraèdres entraîne l'apparition de sites octaédriques vacants (lacunes en M(1)). Les environnements octaédriques susceptibles d'être rencontrés sont Mg<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>Li, Mg<sub>2</sub>□.

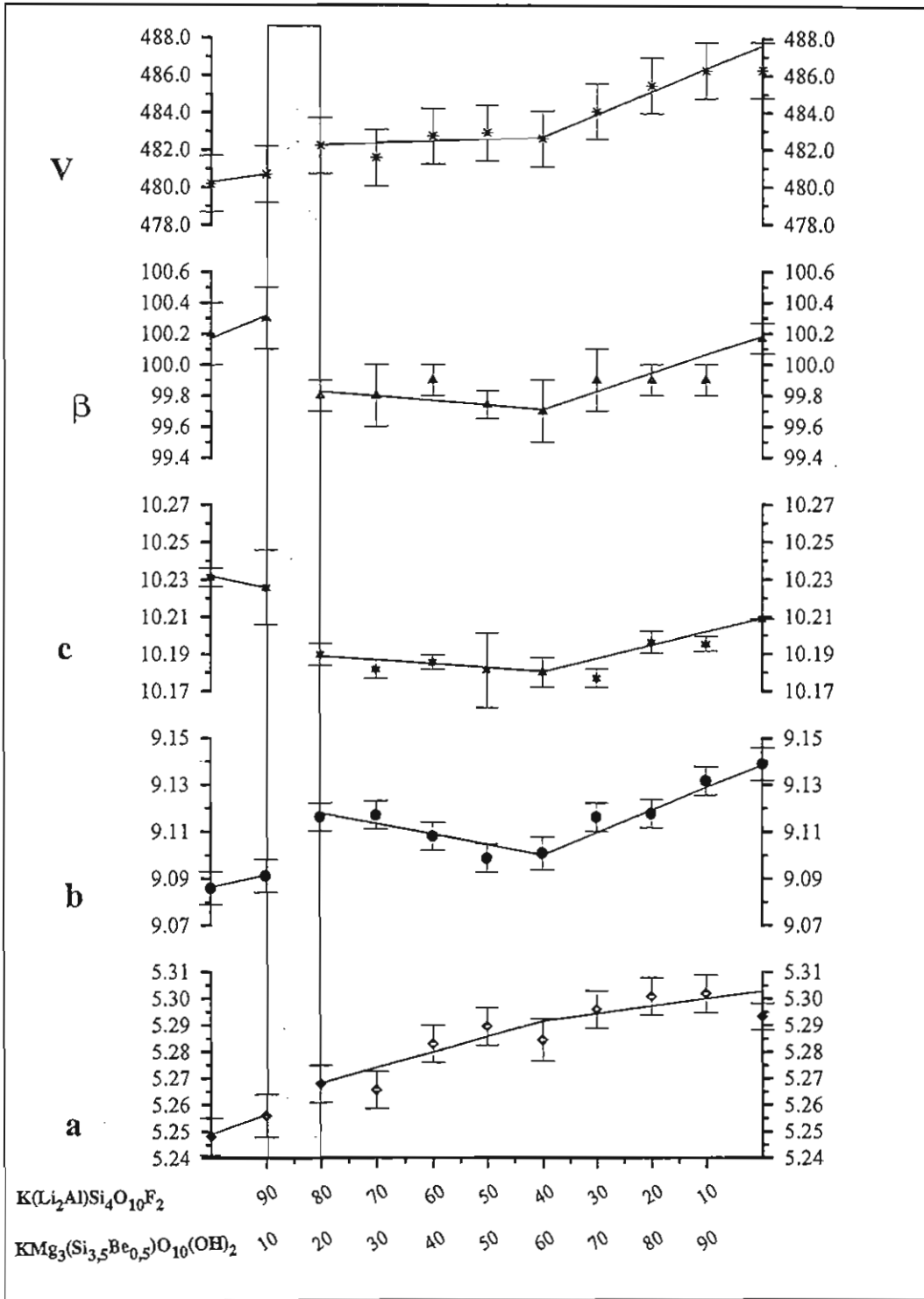


Figure IV - 8: Variation des paramètres de maille des micas de la série polyolithionite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé.

**b - JOINT POLYLITHIONITE HYDROXYLEE - POLE BERYLLIFERE**

Comme pour la taeniolite, le pôle polyolithionite hydroxylée est instable dans nos conditions expérimentales. A partir de la composition  $\text{K}(\text{Li}_2\text{Al})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , on obtient un assemblage minéralogique dans lequel ont été identifiés un feldspath potassique (sanidine), et un métasilicate de lithium, selon l'équation:

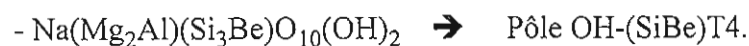
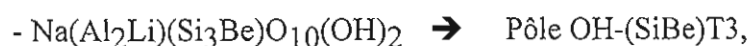
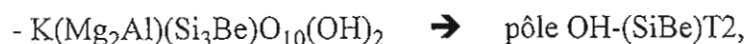
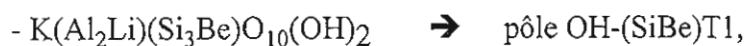


Le long de cette série, à partir de la composition OH-Poly<sub>90</sub> - OH-(SiBe)<sub>10</sub>, un mica apparaît en plus des phases annexes citées ci-dessus (Tab. IV - 7, annexe II). La proportion de la phase micacée est très faible (environ 10%). Vers la composition OH-Poly<sub>50</sub> - OH-(SiBe)<sub>50</sub>, le métasilicate de lithium disparaît et la phase mica devient de plus en plus abondante. Cette proportion croît de plus en plus, avec l'augmentation de la teneur en Be, aux dépens de la sanidine. Vers la composition polaire  $\text{KMg}_3(\text{Si}_{3,5}\text{Be}_{0,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  le mica est la seule phase stable.

Le calcul des paramètres de maille de ces micas n'a pu être réalisé en raison de l'abondance de la sanidine (les raies propres pour chacune des phases n'ont pu être identifiées avec précision).

**IV - 6 - 2 - 2 - FAMILLE DES MICAS TRISILICIQUES**

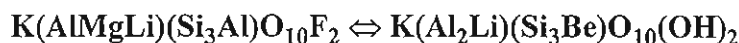
Dans cette famille, nous examinerons successivement les résultats obtenus dans les séries entre le pôle zinnwaldite fluorée et chacun des pôles théoriques à béryllium dont les formules structurales s'écrivent de la façon suivante:



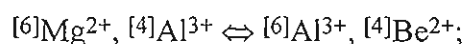


IV - 6 - 2 - 2 - 1 - SYSTEME  $K_2O-MgO-Li_2O-Al_2O_3-BeO-SiO_2-H_2O-HF$ 

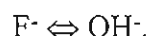
## a - JOINT ZINNWALDITE FLUOREE - POLE BERYLLIFERE (SiBe)T1



A partir de la zinnwaldite, le mécanisme de substitution conduisant au pôle béryllifère OH-(SiBe)T1 est:



couplé à



Au niveau du pôle zinnwaldite, l'assemblage de phases est formé d'un mica de type zinnwaldite coexistant avec une phase annexe porteuse du fluor et magnésium identifiée comme étant de la sellaite  $MgF_2$ . Ceci indique, d'une part que la zinnwaldite synthétisée est partiellement hydroxylée, et d'autre part qu'elle est moins magnésienne que prévu. A partir de la composition F-Zinn<sub>90</sub> - OH-(SiBe)T1<sub>10</sub> le mica est la seule phase stable. Les assemblages de phases obtenus le long de ce joint sont indiqués dans le tableau IV - 8 (annexe II).

Dans le tableau IV - 9 (annexe II) sont reportés les résultats des calculs des paramètres de la maille des micas synthétisés dans cette série. L'évolution de ces paramètres en fonction de la composition des micas dans la solution solide est représentée sur la figure IV - 9.

Sur cette figure on remarque que tous les paramètres évoluent dans deux domaines différents séparés par une rupture de pente très nette. Le premier domaine, qui s'étend depuis le pôle zinnwaldite jusqu'à la composition F-Zinn<sub>50</sub> - OH-(SiBe)T1<sub>50</sub>, est caractérisé par une diminution progressive des valeurs de tous les paramètres, à l'exception du paramètre c qui demeure constant. En revanche, dans le deuxième domaine situé entre la composition F-Zinn<sub>50</sub> - OH-(SiBe)T1<sub>50</sub> et le pôle béryllifère OH-(SiBe)T1, on remarque un accroissement de tous les paramètres à l'exception de a et  $\beta$  qui, cette fois-ci, restent constants. Les rapports  $b/a = \sqrt{3}$  et  $c/a \cos\beta^* = 1/3$ , caractéristiques des micas trioctaédriques désordonnés (Donnay & al., 1964) ne sont pas vérifiés (Tab. IV - 9, annexe II). Néanmoins, l'évolution du paramètre a en fonction de b donne une droite pratiquement parallèle à la droite théorique  $b/a = \sqrt{3}$  (Fig. IV - 10 A).

Les différences de comportement des paramètres de maille et l'existence d'une rupture de pente entre les deux domaines, définis ci-dessus, peuvent être dues à une modification structurale des micas concernés, comme le montrent les variations des angles  $\alpha$  et  $\psi$  (Fig. IV - 11).

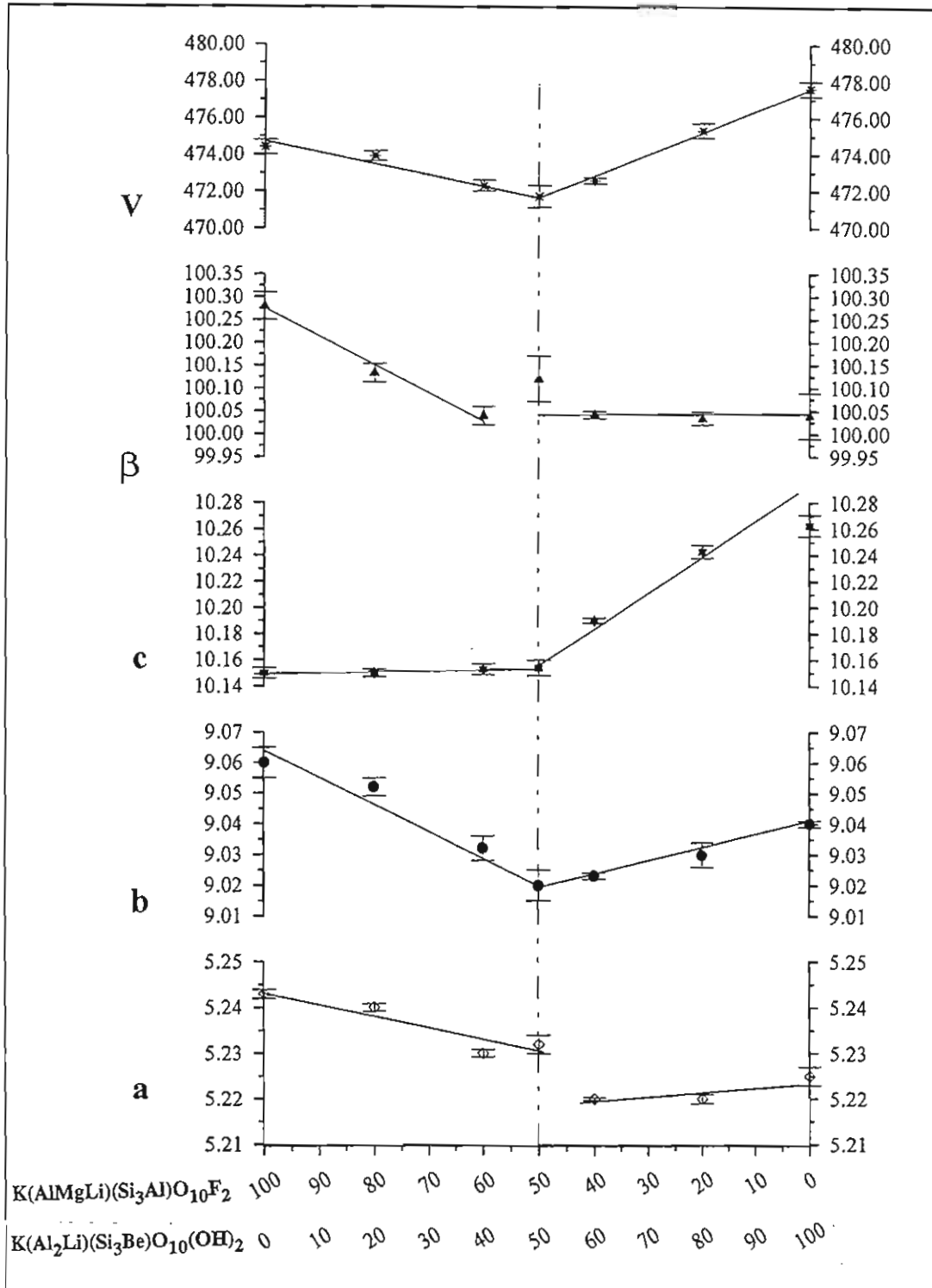


Figure IV - 9: Variation des paramètres de maille des micas de la série zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T1.

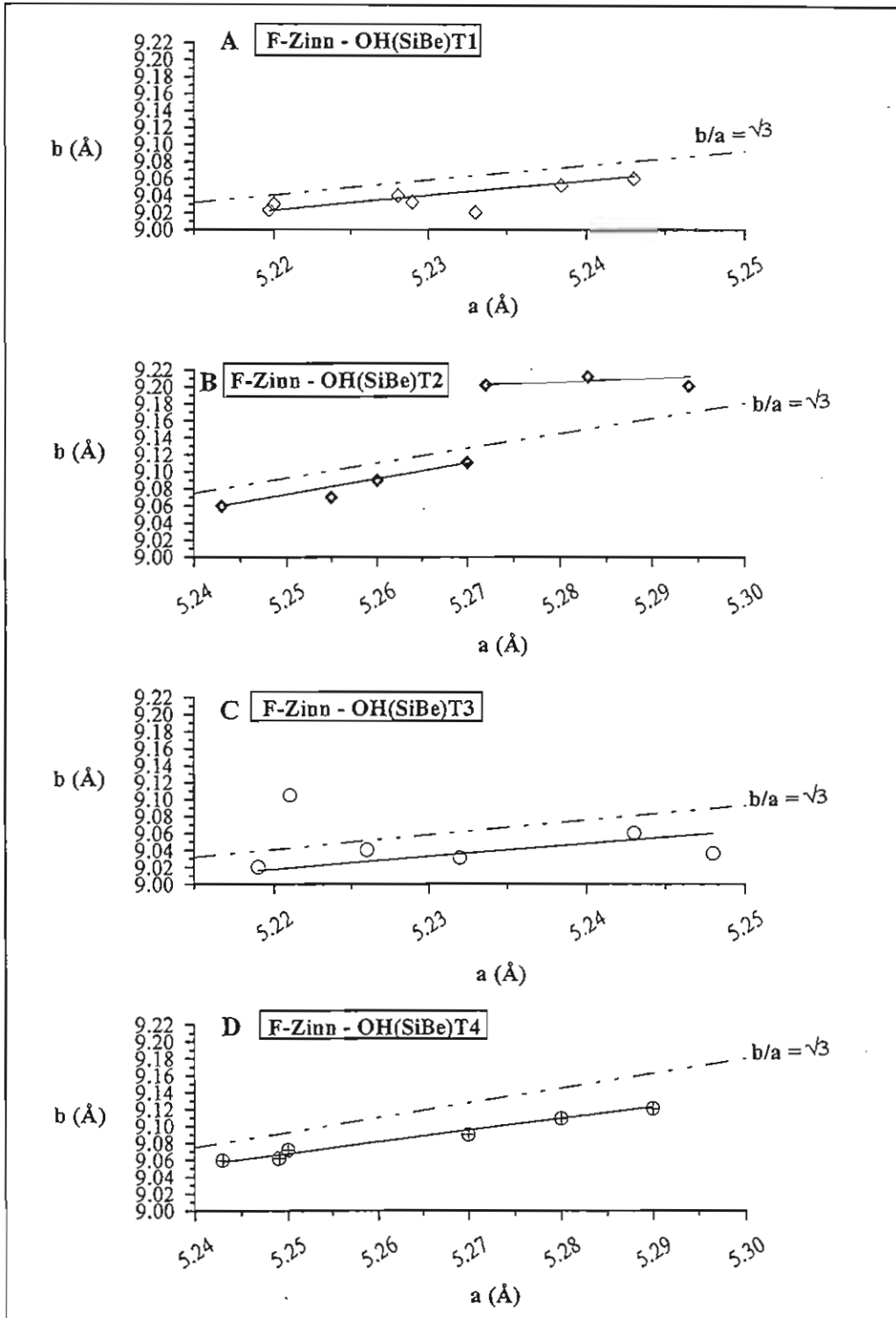


Figure IV - 10:

Variation du paramètre  $b/a$  en fonction de  $a$  dans les micas trisiliciques étudiés.

A: série zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T1.

B: série zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T2.

C: série zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T3".

D: série zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T4".

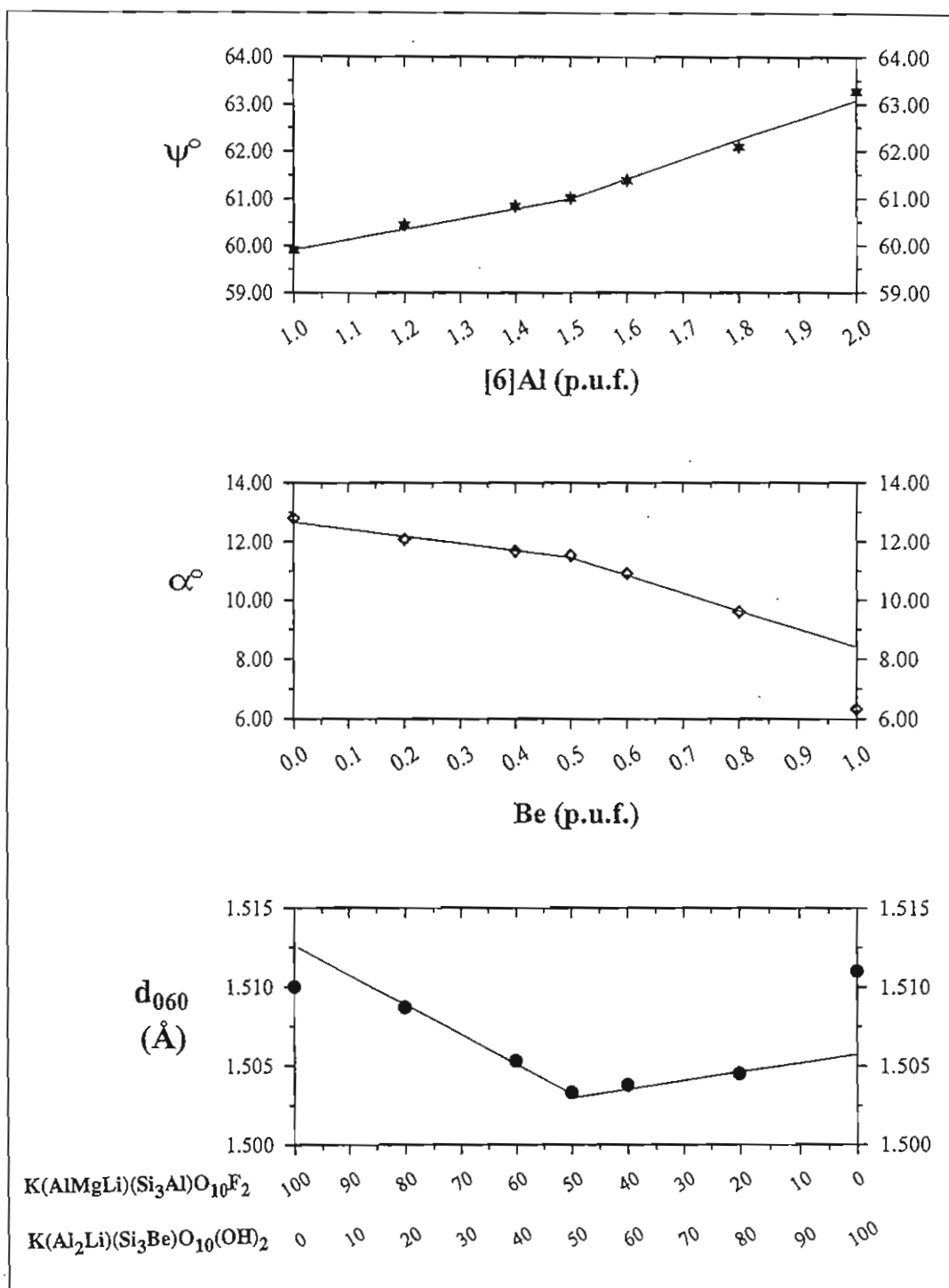
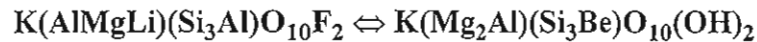
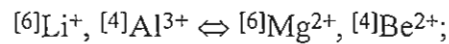


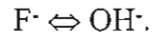
Figure IV - 11: Evolution de la distance réticulaire ( $d_{060}$ ) et des paramètres de déformation angulaire ( $\alpha$  et  $\psi$ ), en fonction de la composition des micas de la série zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T1.

**b - JOINT ZINNWALDITE FLUOREE - POLE BERYLLIFERE (SiBe)T2**

A partir de la zinnwaldite, le mécanisme de substitution conduisant au pôle béryllifère (SiBe)T2 est:



couplé à



Les assemblages de phases obtenues le long de ce joint sont présentés dans le tableau IV - 10 (annexe II). Les résultats des calculs de paramètres dans cette série sont reportés dans le tableau IV - 11 (annexe II).

La figure IV - 12 montre l'évolution des paramètres de maille des micas, synthétisés le long de ce joint, en fonction de leur composition dans la solution solide. On observe que cette évolution est marquée par une rupture de pente accompagnée d'une divergence de comportement entre les paramètres de maille. Ainsi, dans un premier domaine, depuis le pôle zinnwaldite jusqu'à la composition F-Zinn<sub>50</sub> - OH-(SiBe)T2<sub>50</sub>, on observe un accroissement de tous les paramètres à l'exception de l'angle  $\beta$  qui, en revanche, diminue. Dans le deuxième domaine, au-delà de la rupture de pente et jusqu'au pôle OH-(SiBe)T2, on remarque une divergence de comportement entre les paramètres, à l'exception de  $a$  qui continue d'augmenter: l'angle  $\beta$  augmente,  $c$  diminue, tandis que  $b$  et  $V$  demeurent constants. De plus, l'évolution du rapport  $b/a$ , caractéristique des micas trioctaédriques désordonnés, est différente d'un domaine à l'autre (Fig. IV - 10 B). En effet, dans le premier domaine on remarque que ce rapport évolue de façon parallèle à la courbe théorique  $b/a = \sqrt{3}$ , ce qui n'est pas le cas pour les micas du deuxième domaine. Ceci indique que la distribution cationique dans les micas du premier domaine est désordonnée et que la rupture de pente correspond au début d'une mise en ordre cationique.

La représentation de l'évolution des paramètres  $\alpha$  et  $\psi$  indique des modifications structurales en fonction des teneurs en Be et Li dans les micas (Fig. IV - 13). Les micas du premier domaine, sont caractérisés par une diminution de l'angle  $\alpha$  couplée à une augmentation de l'angle  $\psi$ , tandis que dans le deuxième domaine ces deux paramètres demeurent constants ( $\alpha \approx 0^\circ$ ,  $\psi \approx 61,5^\circ$ ).

On peut donc attribuer cette rupture de pente, comme pour les séries précédentes, à une modification structurale des micas concernés, impliquant une mise en ordre cationique.

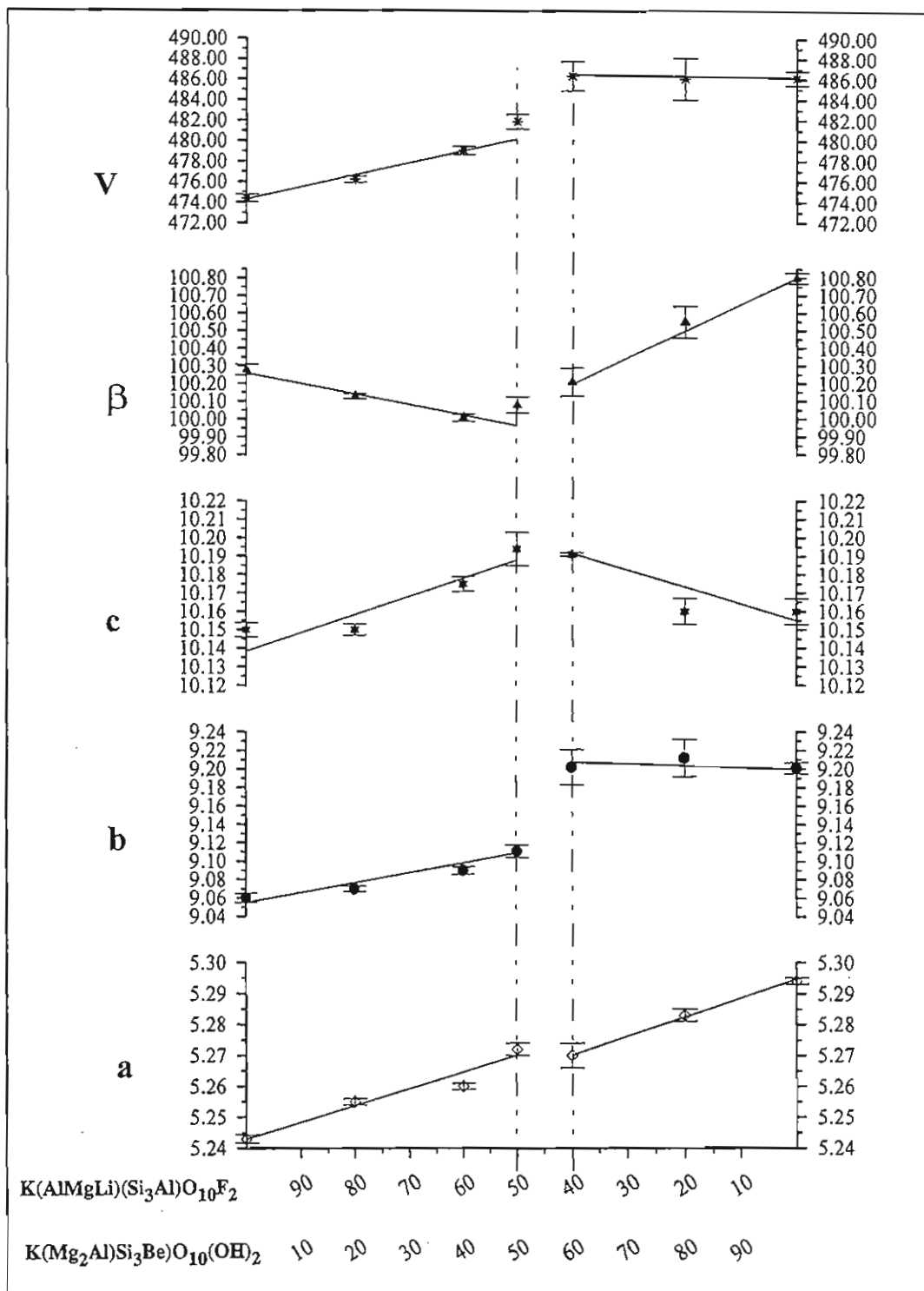


Figure IV - 12: Variation des paramètres de maille des micas de la série zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T2.

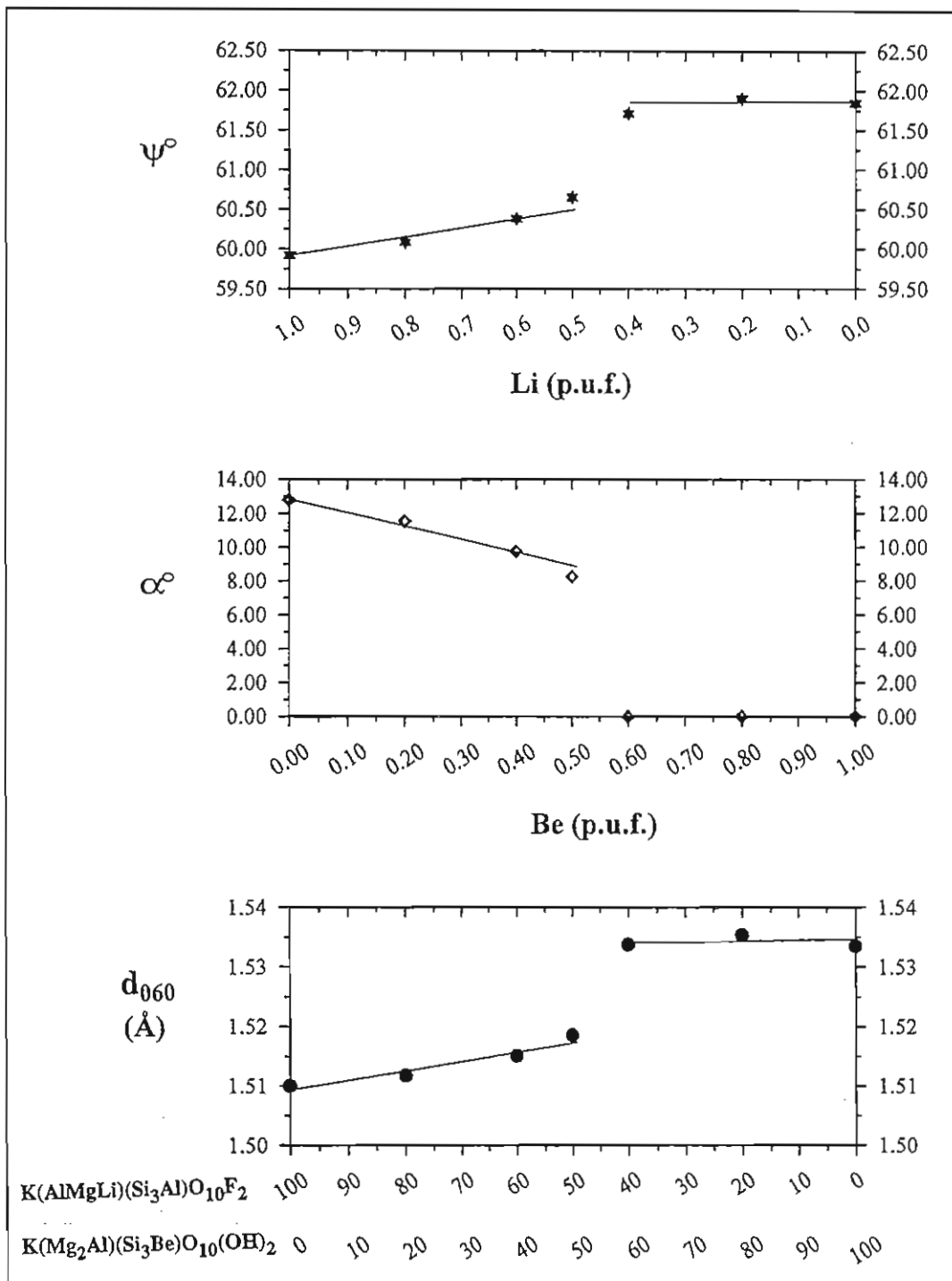
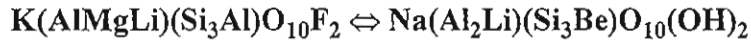


Figure IV - 13: Evolution de la distance réticulaire ( $d_{060}$ ) et des paramètres de déformation angulaire ( $\alpha$  et  $\psi$ ), en fonction de la composition des micas de la série zinnwaldite fluorée - pôles béryllifère hydroxylé (SiBe)T2.

IV - 6 - 2 - 2 - 2 - SYSTEME Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-MgO-Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BeO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HF

Par rapport aux pôles béryllifères potassiques, leurs équivalents sodiques sont instables. Dans nos conditions expérimentales, la composition correspondant au pôle (SiBe)T3 produit un assemblage de phases dans lequel ont été identifiés l'albite, l'eucryptite (LiAlSiO<sub>4</sub>), la béryllite (Be<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O) et un silicate de lithium et de béryllium (Li<sub>2</sub>BeSiO<sub>4</sub>). Pour le pôle béryllifère (SiBe)T4 l'assemblage de phases obtenu comprend l'albite, la béryllite (Be<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O) et une autre phase porteuse de Be: la musgravite (BeMgAl<sub>4</sub>O<sub>8</sub>).

## a - JOINT ZINNWALDITE FLUOREE - POLE BERYLLIFERE (SiBe)T3



Les assemblages de phases obtenus le long de ce joint sont reportés dans le tableau IV - 12 (annexe II). Comme le montre ce tableau, toutes les compositions intermédiaires ont produit le même assemblage minéralogique, à savoir une phase micacée, l'albite, l'eucryptite, la béryllite et un silicate de lithium et de béryllium. La proportion des phases annexes (à l'exception de l'albite) a été difficile à estimer, en raison de la petite taille des minéraux et du fait que les phases porteuses de Be sont méconnaissables microscopiquement, et par diffraction des rayons X en raison de la superposition des raies des phases annexes. De ce fait, le calcul de la composition du mica, à partir de la composition du mélange initial et celle des phases annexes, n'a pu être réalisé. Cependant, l'utilisation des digrammes Li<sup>+</sup> - Mg<sup>2+</sup> - Al<sup>3+</sup> et Be<sup>2+</sup> - Mg<sup>2+</sup> - Al<sup>3+</sup> a permis d'avoir une idée globale sur la composition de ce mica (Fig. IV - 14). Sur cette figure nous avons représenté la composition du mélange initial F-Zinn<sub>50</sub> - OH-(SiBe)T3<sub>50</sub> (A et B) ainsi que les phases annexes associées. Nous remarquerons que cette composition évolue (dans les deux diagrammes) vers le joint Mg<sup>2+</sup> - Al<sup>3+</sup>. Ceci indique, d'une part que le mica est un mica magnésien très alumineux sans béryllium, et d'autre part qu'il est essentiellement potassique à cause de la cristallisation de l'albite. De plus, à l'exception du pôle zinnwaldite, aucune phase annexe porteuse de fluor n'a été détectée. Ceci veut dire que le mica est la phase porteuse de cet élément.

Le calcul des paramètres des micas de cette série a été particulièrement difficile en présence des phases annexes. La sélection des raies du mica (sur le spectre) a été réalisée avec grand soin. Les résultats de ce calcul sont reportés dans le tableau IV - 13 (annexe II).



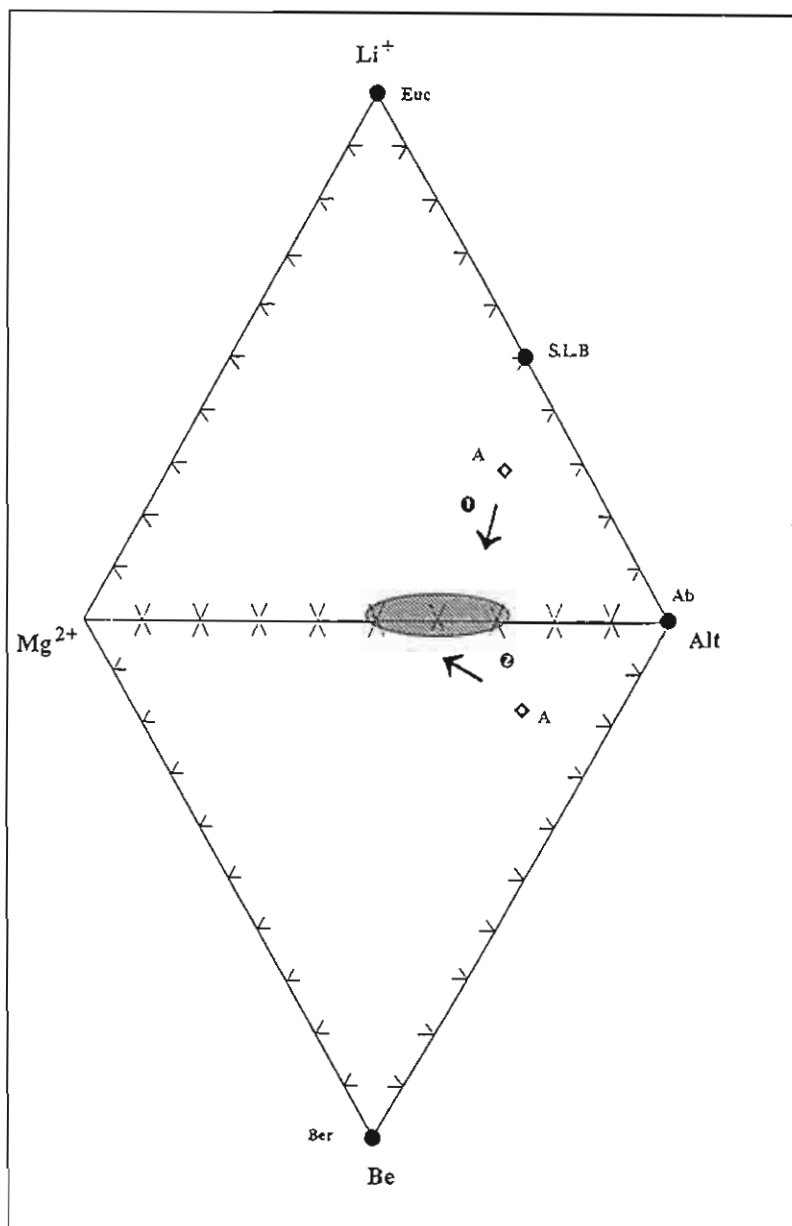


Figure IV - 14: Evolution de la composition A (A: F-Zinn<sub>50</sub> - OH-(SiBe)T<sub>350</sub>) due à la cristallisation des phases annexes. Abréviations: Ab: albite, Euc: eucryptite, S.L.B.: silicate de lithium et de béryllium, Ber: béryllite.

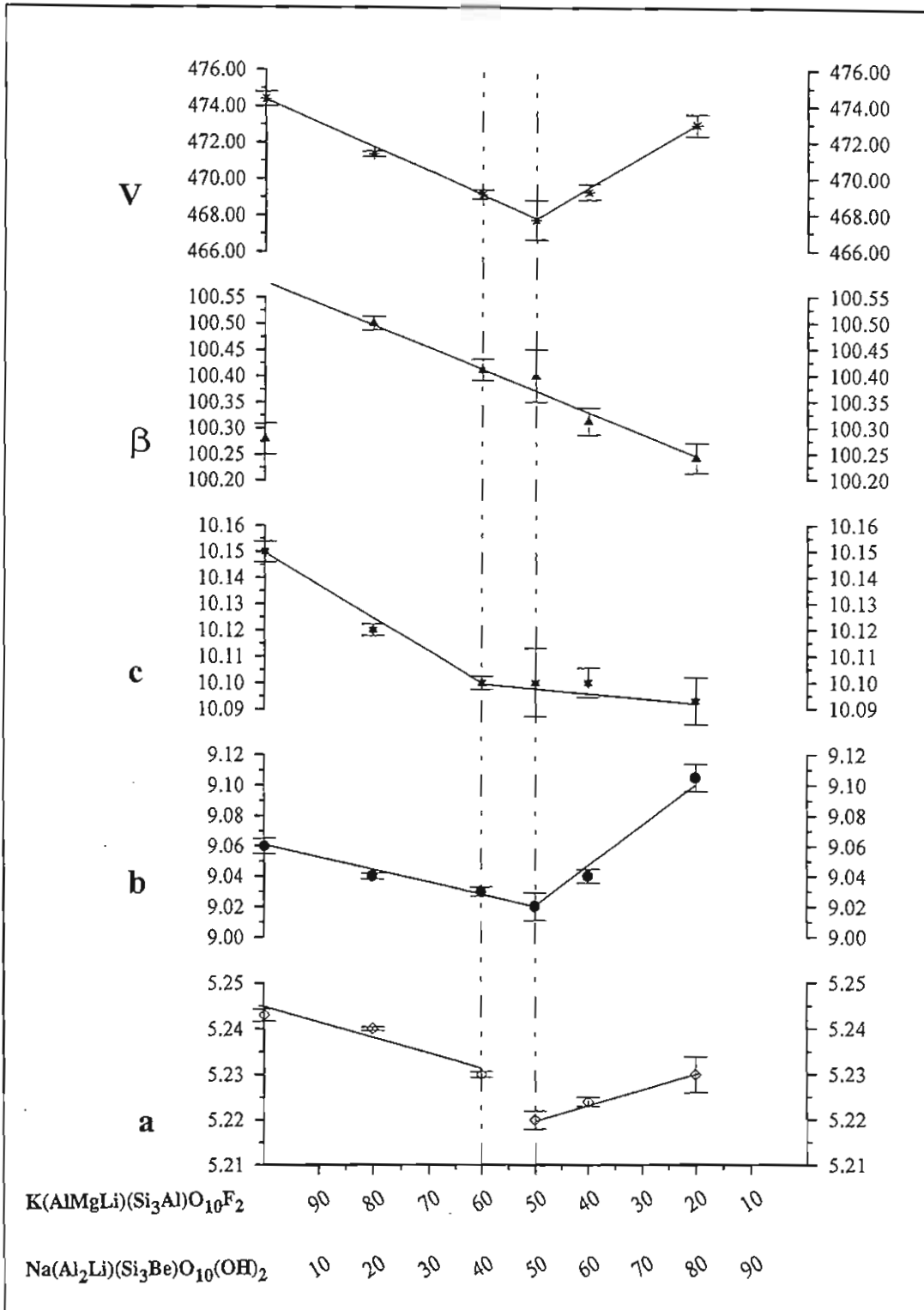
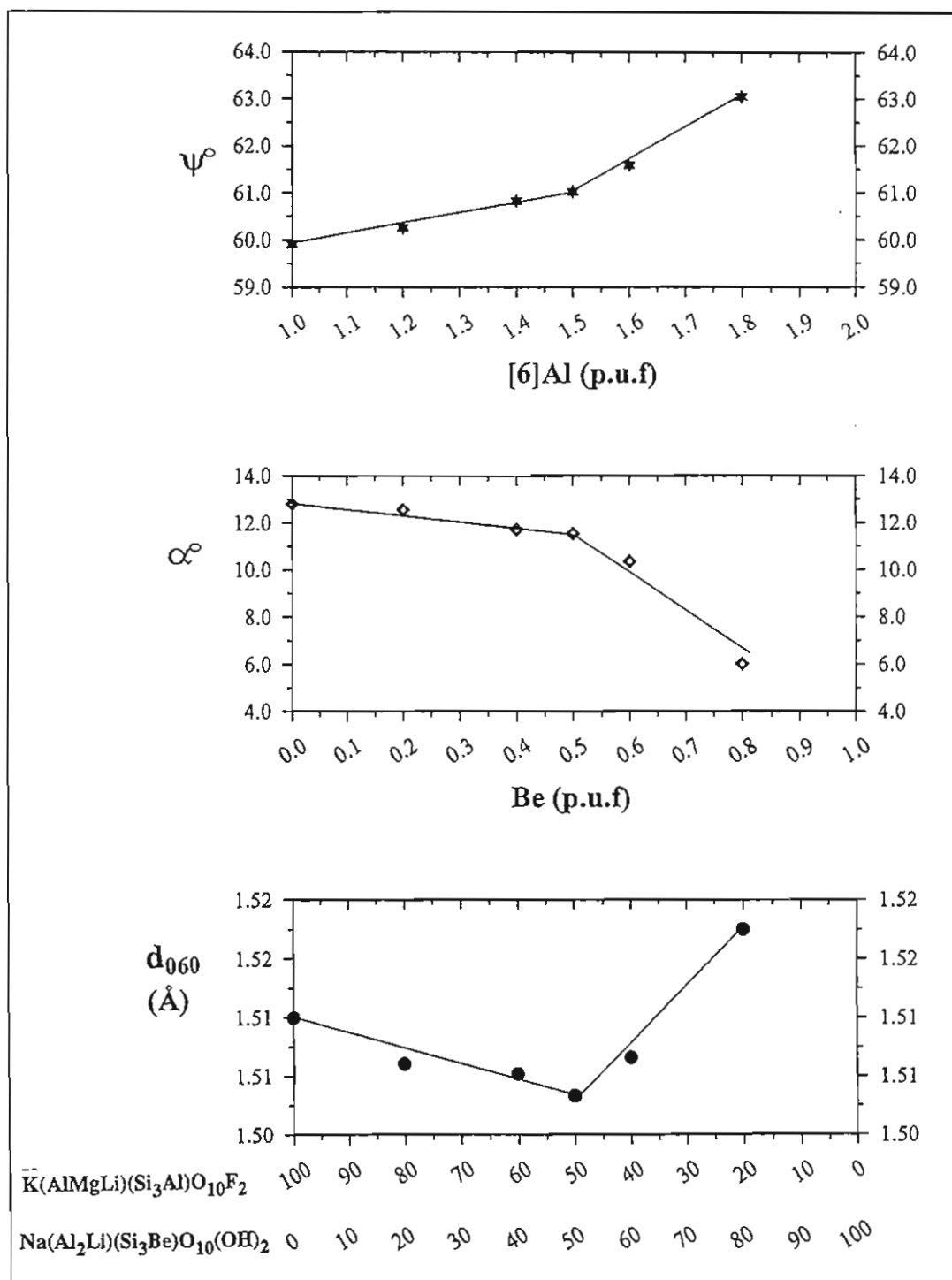


Figure IV - 15: Variation des paramètres de maille des micas de la série zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T3".

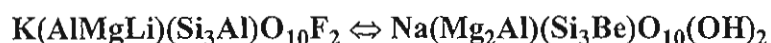


**Figure IV - 16:** Evolution de la distance réticulaire ( $d_{060}$ ) et des paramètres de déformation angulaire ( $\alpha$  et  $\psi$ ), en fonction de la composition des micas de la série zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T3".

Sur la figure IV - 15, nous avons représenté l'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition des micas le long du joint. On remarque que cette évolution s'effectue dans deux domaines visibles grâce à la présence d'une rupture de pente située vers la composition F-Zinn<sub>50</sub>. Dans le premier domaine, depuis le pôle zinnwaldite jusqu'à la composition F-Zinn<sub>50</sub>, on note une diminution de tous les paramètres. A partir de la composition F-Zinn<sub>50</sub> et jusqu'à la composition F-Zinn<sub>20</sub>, on remarque une divergence de comportement entre les paramètres: a, b et V augmentent, alors que c et l'angle  $\beta$  continuent à diminuer.

Les phases annexes identifiées sont les mêmes pour toutes les compositions intermédiaires avec des proportions qui diffèrent en fonction de la proportion des pôles dans le mélange initial (exemple: l'albite et les phases porteuses de Be sont plus abondantes vers le pôle béryllifère). On peut donc en conclure que les variations des paramètres des micas de ce joint sont dues à des modifications structurales accompagnées, probablement, d'une mise en ordre cationique. Les modifications structurales sont reflétées par le comportement des paramètres de déformation  $\alpha$  et  $\psi$  (Fig. IV - 16).

#### **b - JOINT ZINNWALDITE FLUOREE - POLE BERYLLIFERE (SiBe)T4**



Les assemblages de phases obtenus le long de cette série sont reportés dans le tableau IV - 14 (annexe II). Ces assemblages de phases sont formés, pour les compositions intermédiaires, de mica, d'albite, de musgravite et de béryllite. A la différence de la série précédente aucune phase annexe porteuse de lithium n'a été détectée.

Quant à la composition du mica, elle a été évaluée en suivant la même procédure que précédemment (Fig. IV - 17). Sur le digramme  $\text{Li}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+}$  (Fig. IV - 17 a), on remarque que la composition du mélange initial (50% - 50%) évolue vers le "joint"  $\text{Mg}^{2+} - \text{Li}^+$ . Ceci indique que le mica est lithinifère. D'autre part, sur le diagramme  $\text{Be}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+}$  (Fig. IV - 17 b) cette même composition évolue vers le "joint"  $\text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+}$  donnant au mica une composition alumineuse très riche en magnésium et sans béryllium. L'absence de phases annexes porteuses de fluor nous permet de conclure que ce mica est principalement fluoré.

Le calcul de paramètres de maille, des micas synthétisés dans cette série, a été réalisé de la même façon que précédemment. Les résultats sont donnés dans le tableau IV - 15 (annexe II).

---

Sur la figure IV - 18, on remarque, encore une fois, que les paramètres évoluent dans deux domaines en fonction de la composition du mica. Dans le premier domaine depuis le pôle zinnwaldite et jusqu'à la composition F-Zinn<sub>60</sub> les paramètres a et b augmentent légèrement, alors que le paramètre c et l'angle  $\beta$  diminuent. Le volume V reste constant. Dans le deuxième domaine (depuis la composition F-Zinn<sub>50</sub> jusqu'à la composition F-Zinn<sub>20</sub>) on remarque une augmentation de tous les paramètres à l'exception de c qui demeure constant.

Comme les phases accessoires sont les mêmes pour toutes compositions intermédiaires entre les deux pôles, les variations des paramètres des micas de ce joint sont attribuées à des modifications structurales et une mise en ordre cationique comme l'indique l'évolution des angles  $\alpha$  et  $\psi$  (Fig. IV - 19).

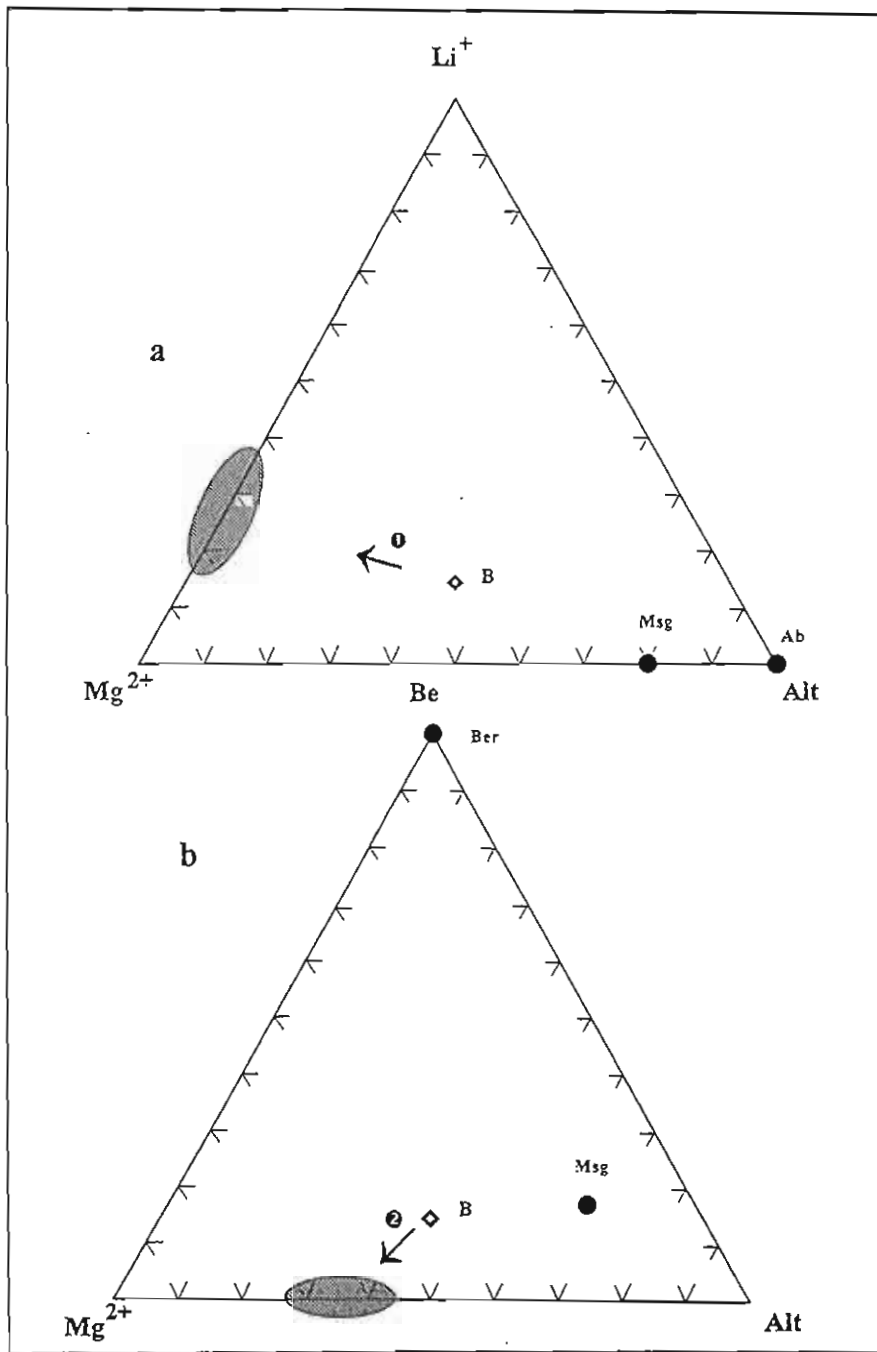


Figure IV - 17: Evolution de la composition B (B: F-Zinn<sub>50</sub> - OH-(SiBe)T<sub>450</sub>) due à la cristallisation des phases annexes, dans les diagrammes  $M^{2+} - Li^+ - Al_t$  et  $Mg^{2+} - Be^{2+} - Al_t$ . Abréviations: Ab: albite, Msg: musgravite, Ber: béryllite.

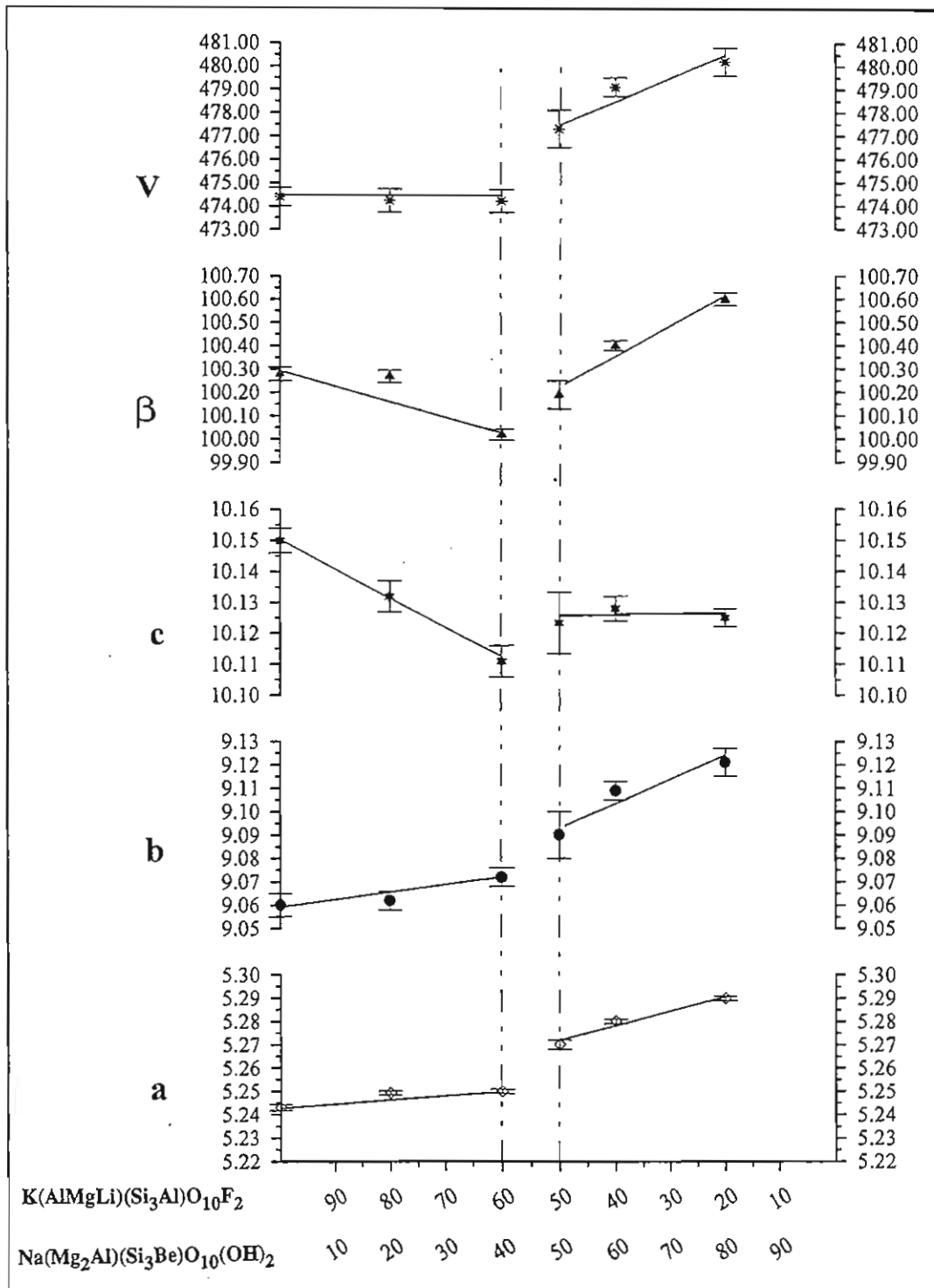


Figure IV - 18: Variation des paramètres de maille des micas de la série zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T4".

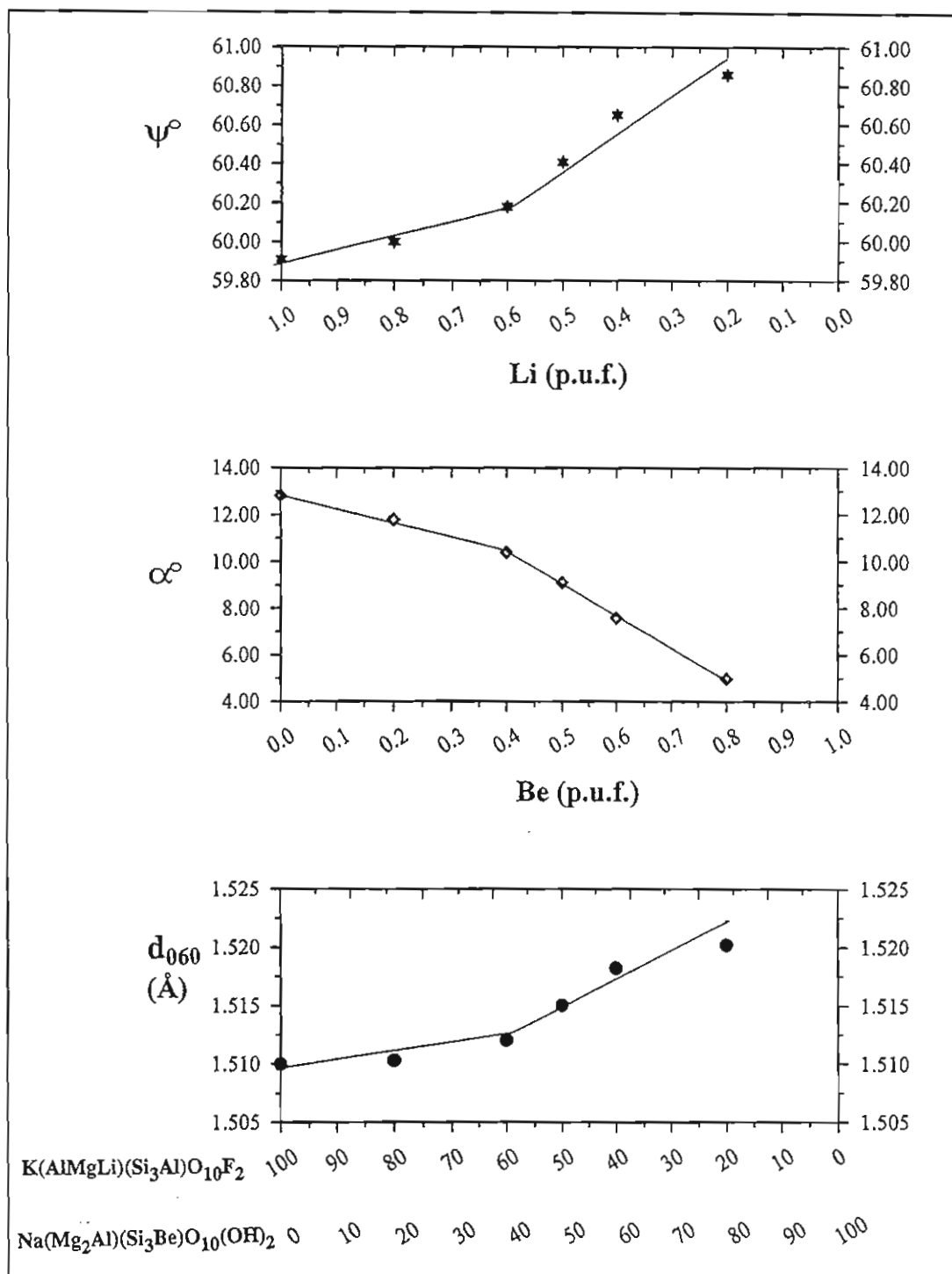


Figure IV - 19 : Evolution de la distance réticulaire ( $d_{060}$ ) et des paramètres de déformation angulaire ( $\alpha$  et  $\psi$ ), en fonction de la composition des micas de la série zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T4".



## IV - 6 - 3 - SPECTROMETRIE INFRAROUGE

L'étude par spectrométrie infrarouge des phyllosilicates en général et des micas en particulier, peut dans les cas favorables fournir des informations intéressantes sur la cristallographie de ces phases, informations qui ne sont pas toujours faciles à obtenir par d'autres voies. Grâce à cette technique, on peut avoir accès à la fois à des informations d'ordre chimique (compositions qualitatives et dans certains cas quantitatives) et structurale (déformation des polyèdres, relations ordre-désordre, coordinences cationiques).

En effet, dans ces phases, les vibrations des liaisons et de déformation du groupement hydroxyle peuvent fournir des renseignements sur l'environnement du proton. Ceci signifie que les fréquences de vibration dépendent de la nature des cations octaédriques auxquels le groupement hydroxyle est directement coordonné, mais aussi de la nature des cations voisins (deuxième et troisième), se trouvant dans son voisinage immédiat.

Dans les micas, les vibrations d'élongation du groupement OH s'observent dans le domaine 3800 - 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Ce domaine a été particulièrement bien étudié en spectroscopie infrarouge (Farmer, 1974; Velde, 1978; Langer, 1981; Robert & Kodama, 1988; Robert & al., 1989; Tlili, 1990 ; Boukili, 1995).

On doit à Vedder (1964) la classification des fréquences des vibrations des groupements OH, qui distingue dans les phyllosilicates trois types de bandes suivant la nature des environnements octaédriques:

- **Bandes N**, bandes "normales" localisées dans les hautes fréquences, qui sont dûes aux vibrations de valence des groupements OH liés à trois cations divalents ( $3\text{M}^{2+}$ ). Les groupements OH sont, dans ce cas, perpendiculaires aux plans (001).

- **Bandes I**, généralement situées à des fréquences plus basses que celles des bandes de type N. Elles sont dues à des groupements OH associés à deux cations divalents et un cation trivalent ( $2\text{M}^{2+}$ ,  $\text{M}^{3+}$ ). Les groupements OH sont, dans ce cas, légèrement inclinés par rapport aux plans (001).

- **Bandes V**, bandes situées à basses fréquences, dues aux groupements OH associés à deux cations et un site octaédrique vacant. Les groupements OH correspondants sont approximativement dans le plan de clivage (001).

Cependant, le nombre d'ondes de vibration d'un groupement OH dépend de la somme des charges portées par les cations adjacents. Plus cette somme est élevée, plus le nombre d'ondes est bas; inversement, plus elle est faible; plus il est élevé. On peut donc classer les environnements cationiques par ordre décroissant de nombre d'ondes (Robert & al., 1989) en:

- environnement à 5 charges (exemple:  $\text{Li}_2\text{Al}$  et  $\text{Mg}_2\text{Li}$ ),
- environnement à 6 charges (exemple:  $\text{Mg}_3$  et  $\text{AlMgLi}$ ),
- environnement à 7 charges (exemple:  $\text{Mg}_2\text{Al}$  et  $\text{Al}_2\text{Li}$ ).

Le nombre d'ondes des vibrations est donné par la formule suivante, pour des oscillateurs harmoniques dipolaires:

$$\nu_{A-B} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{A-B}}}$$

avec:

$\nu$  est le nombre d'ondes en  $\text{cm}^{-1}$

$c$  est célérité de la lumière dans le vide

$k$  est la constante de force de la liaison A - B (en dynes/ $\text{cm}^{-1}$ )

$\mu$  est la masse réduite du système A - B

### **ÉTUDE DES VIBRATIONS DE VALENCE DES GROUPEMENTS OH DANS LE DOMAINE (3400 - 3600 $\text{cm}^{-1}$ )**

Dans ce domaine, les spectres des micas synthétisés le long de certains joints sont représentés dans deux figures différentes. Dans une première représentation la superposition des spectres a été réalisée tout en respectant les intensités relatives des bandes d'un spectre à l'autre. Ceci dans le but de mieux voir l'évolution des intensités de chaque type de bande, en fonction des substitutions intervenant le long de chaque joint. Tandis que dans une deuxième représentation, ces intensités ne sont pas respectées afin de mieux visualiser les bandes dans chaque domaine du spectre.

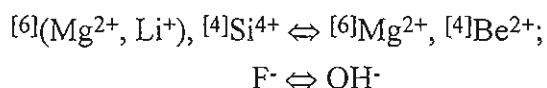
## IV - 6 - 3 - 1 - FAMILLE DES MICAS TETRASILICIQUES

IV - 6 - 3 - 1 - 1 - SYSTEME  $K_2O$ - $MgO$ - $Li_2O$ - $BeO$ - $SiO_2$ - $H_2O$ - $HF$ 

## a - JOINT TAENIOLITE FLUOREE - POLE BERYLLIFERE

Les spectres des micas synthétisés le long de ce joint sont représentés sur les figures IV - 20 a et IV - 20 b, à l'exception du spectre de la taeniolite fluorée sur lequel aucune bande OH n'a été observée dans ce domaine.

Les substitutions intervenant entre les deux pôles de cette série sont:



Le long du joint, en partant du pôle taeniolite fluorée  $K(Mg_2Li)Si_4O_{10}F_2$  vers le pôle béryllifère hydroxylé  $KMg_3(Si_{3,5}Be_{0,5})O_{10}(OH)_2$ , les compositions octaédriques et tétraédriques évoluent respectivement de  $(Mg_2Li)$  à  $Mg_3$  et de  $Si_4$  à  $(Si_{3,5}Be_{0,5})$ . Tout mica synthétisé entre ces deux pôles aura donc des environnements octaédriques à 5 et 6 charges correspondant respectivement à  $(Mg_2Li)$  et  $Mg_3$ . Les feuillets tétraédriques seront représentés par des couronnes de 6 tétraèdres dont le rapport  $Be / Be + Si$  est voisin de 0,125. Il s'agit donc des couronnes formées uniquement par des tétraèdres  $(SiO_4)$  et de couronnes à 5 tétraèdres  $(SiO_4)$  et un tétraèdre  $(BeO_4)$ , dont les rapports  $Be / Be + Si$  sont respectivement 0 et 0,17.

Le long de ce joint taeniolite fluorée - pôle béryllifère, le mica s'appauvrit en lithium, ce qui doit entraîner une disparition progressive de la (des) bande(s) due(s) aux environnements  $Mg_2Li$ . Dans le même temps, les tétraèdres sont de plus en plus massivement peuplés par le béryllium, en direction du pôle OH-(SiBe).

Enfin, on sait que la composition correspondant au pôle béryllifère théorique  $KMg_3(Si_{3,5}Be_{0,5})O_{10}(OH)_2$  produit un mica partiellement dioctaédrique mais surprotoné, le proton supplémentaire étant lié à l'oxygène apical du tétraèdre  $(Be^{2+}O_4)$  adjacent à un site octaédrique vacant (Robert & al., 1995). Cette surprotonation se traduit, dans le domaine des vibrations de valence des groupements hydroxyles, par la croissance d'une bande située à  $3703\text{ cm}^{-1}$ , dont l'intensité est proportionnelle à la teneur en  $[4]Be^{2+}$  (Robert & al., 1995).

Sur la figure IV - 20 b, pour des compositions riches en fluor et en lithium (F-Taen<sub>90</sub> - OH-(SiBe)<sub>10</sub>) on note la présence de deux doublets intenses vers les hautes fréquences. Un doublet vers 3750 cm<sup>-1</sup> et un autre vers 3700 cm<sup>-1</sup>. Le dédoublement des bandes est dû à la présence du béryllium dans la couche tétraédrique. L'écart entre les deux bandes de chaque doublet est semblable (17 cm<sup>-1</sup> et 15 cm<sup>-1</sup>). Le premier doublet peut être attribué aux groupements OH adjacents aux environnements à 5 charges (Mg<sub>2</sub>Li) et pointant vers des couronnes de six tétraèdres SiO<sub>4</sub>, tandis que le deuxième correspond aux groupements OH adjacents aux environnements à 6 charges (Mg<sub>3</sub>) pointant vers des couronnes à 5 tétraèdres SiO<sub>4</sub> et un tétraèdre BeO<sub>4</sub>. Pour cette même composition on remarque aussi que les bandes haute fréquence de chaque doublet sont plus intenses que les bandes à basse fréquence. Ces intensités relatives suivent la proportion des environnements en Si<sub>6</sub> qui sont plus nombreux que les environnements en Si<sub>5</sub>Be.

Lorsque l'on se déplace le long de ce joint, vers des compositions de plus en plus riches en Be et pauvres en Li et F, on observe plusieurs phénomènes:

1 - Une diminution de l'intensité du doublet attribué à des groupements OH liés à Mg<sub>2</sub>Li (Fig. IV - 20 a). Cette diminution suit logiquement l'appauvrissement en lithium de la solution solide (c'est-à-dire moins d'environnements Mg<sub>2</sub>Li).

2 - Une inversion des intensités des composants du doublet à 3750 cm<sup>-1</sup>: la bande observée à 3754 cm<sup>-1</sup>, au voisinage du pôle taeniolite, diminue d'intensité plus rapidement que la bande à 3737 cm<sup>-1</sup>. Cette inversion est due à l'augmentation, dans la solution solide, de la teneur en béryllium tétracoordonné (d'avantage de couronnes Si<sub>5</sub>Be).

3 - Dans le doublet attribué à Mg<sub>3</sub>, en revanche, c'est la composante à plus haute fréquence (3708 cm<sup>-1</sup>) qui augmente d'intensité, de manière apparemment illogique. Cette augmentation d'intensité est simplement due au fait que la bande située autour de 3708 cm<sup>-1</sup>, qui est due à la protonation progressive des oxygènes apicaux des tétraèdres (BeO<sub>4</sub>)<sup>6-</sup>, vient se superposer à la bande observée à 3706 cm<sup>-1</sup>, au voisinage du pôle béryllifère.

Vers les basses fréquences, deux doublets apparaissent vers 3600 cm<sup>-1</sup> et 3530 cm<sup>-1</sup>. Le doublet à 3530 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de valence de liaison O-H des hydroxyles liés à 2Mg hexacoordonnés et adjacents à un site vacant (Mg<sub>2</sub>□). La composante haute fréquence de ce doublet correspond au groupement OH pointant entre deux oxygènes apicaux de deux tétraèdres consécutifs de la couronne à 6SiO<sub>4</sub> (Kodama & al., 1974). La composante basse fréquence (toujours dans ce même doublet) peut être attribuée au groupement OH pointant cette fois-ci entre deux oxygènes apicaux de deux tétraèdres consécutifs SiO<sub>4</sub> BeO<sub>4</sub> de la

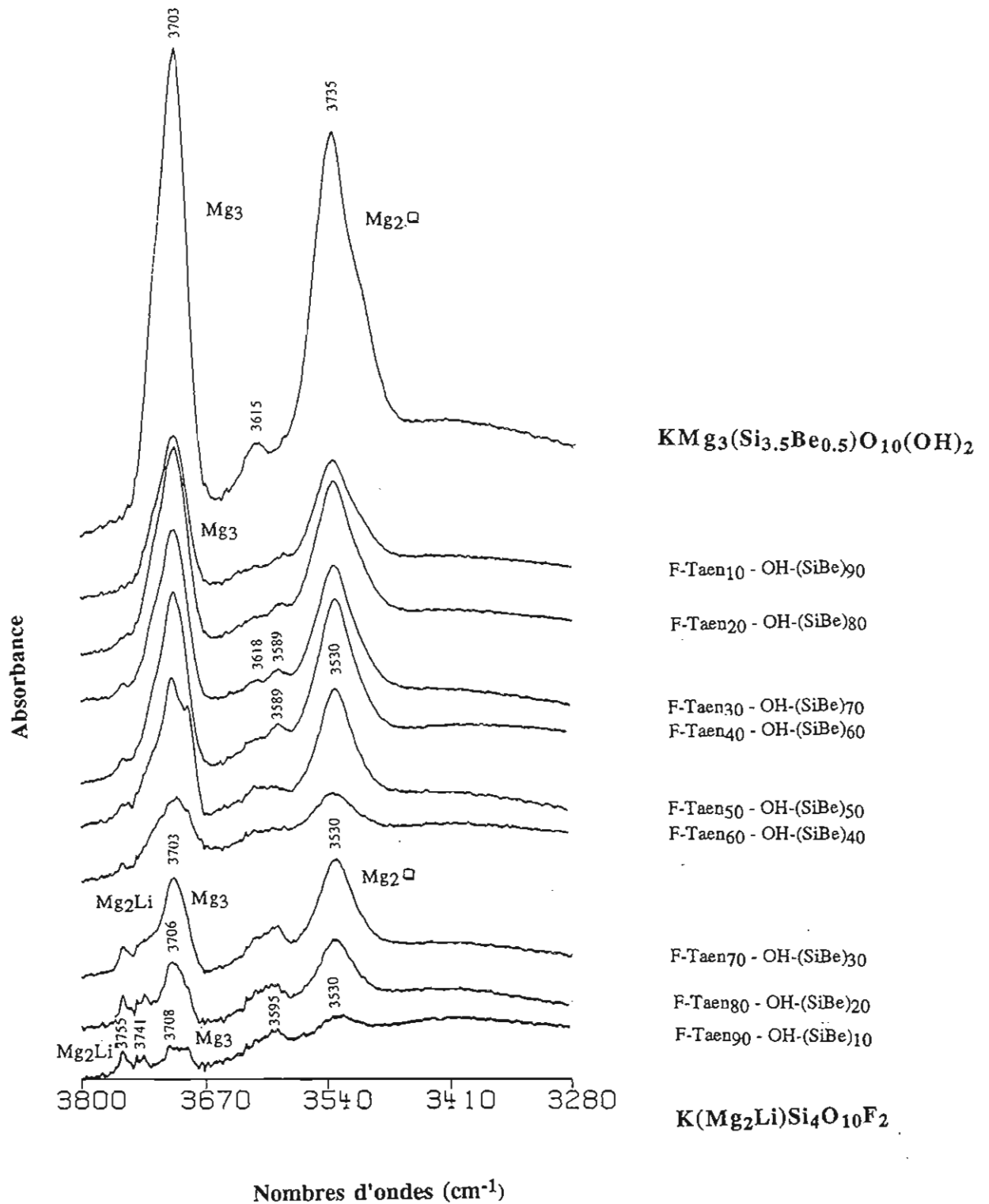


Figure IV - 20 a: Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint taeniolite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé.

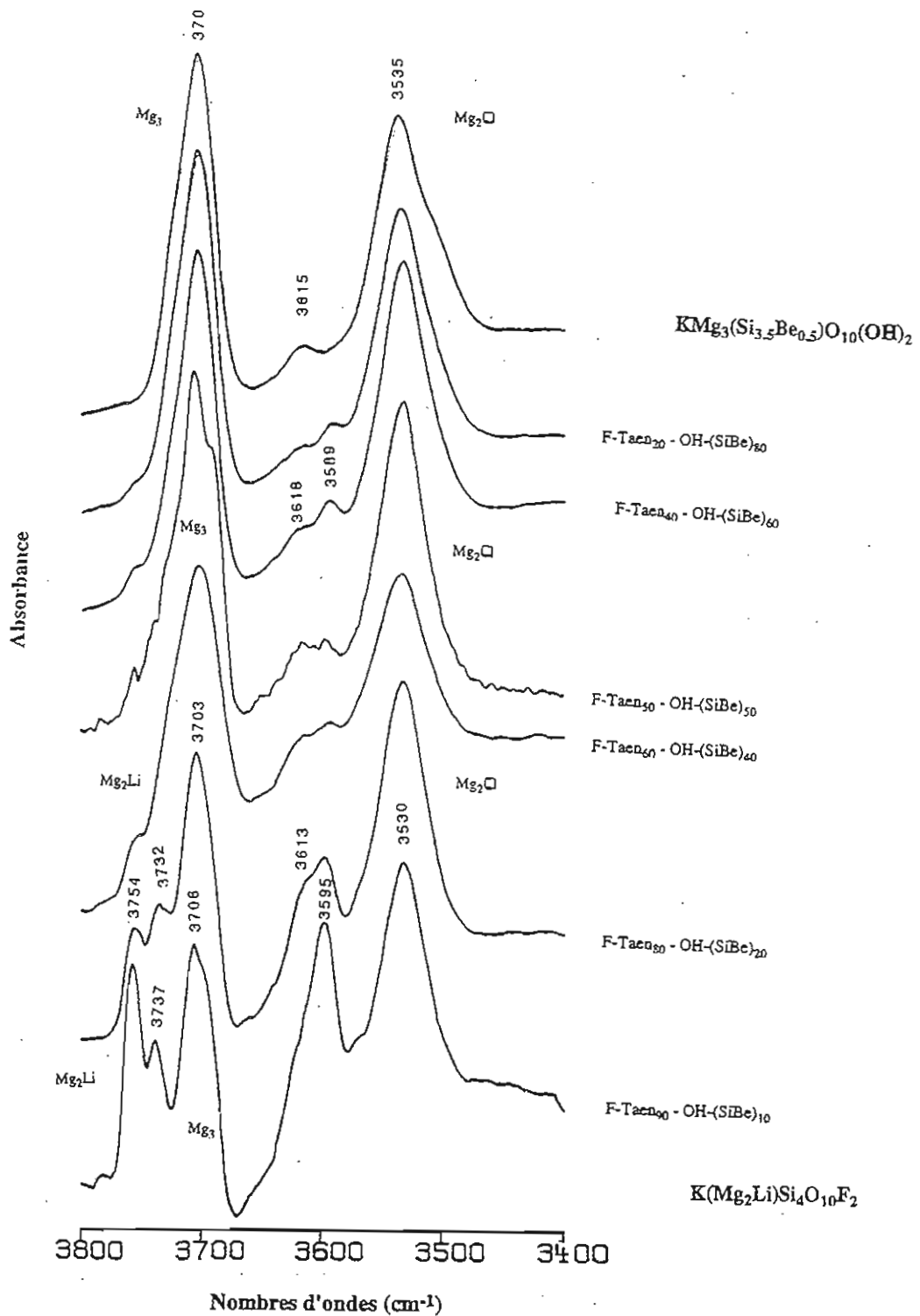


Figure IV - 20 b: Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint taeniolite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé. La superposition des spectres, dans cette représentation, est réalisée sans tenir compte des intensités relatives des bandes d'une composition à l'autre.

couronne  $\text{Si}_5\text{Be}$ . En allant vers des compositions de plus en plus riches en Be, on remarque que l'intensité de ce doublet augmente (Fig. IV - 20 a). Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la proportion des sites vacants dans la structure du mica.

La bande située autour de  $3610 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du pôle béryllifère surprotoné.

#### **b - JOINT TAENIOLITE HYDROXYLEE - POLE BERYLLIFERE**

Comme indiqué dans le chapitre précédent, le pôle taeniolite (OH) n'est pas stable avec la stoechiométrie  $\text{K}(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , dans nos conditions expérimentales. Cette composition produit un mica trioctaédrique magnésio-lithique à magnésium tétracoordonné dont la composition octaédrique laisse prévoir deux types d'environnements:  $\text{Mg}_2\text{Li}$  (5 charges) et  $\text{Mg}_3$  (6 charges). De plus, la présence de  $^{41}\text{Mg}$  implique l'existence de deux types de compositions pour les anneaux de six tétraèdres adjacents au groupement hydroxyle:  $6(\text{SiO}_4)$  et  $5(\text{SiO}_4), 1(\text{MgO})_4$ .

Les spectres des micas synthétisés le long de ce joint sont représentés sur la figure IV - 21. Sur cette figure, pour la composition OH-Taen<sub>90</sub> - OH-(SiBe)<sub>10</sub>, on retrouve vers les hautes fréquences les deux doublets, centrés vers  $3750$  et  $3700 \text{ cm}^{-1}$ . Ces doublets peuvent, comme dans le cas précédent, être attribués aux environnements octaédriques  $\text{Mg}_2\text{Li}$  (5 charges) et  $\text{Mg}_3$  (6 charges) respectivement. L'écart entre les deux composantes de chaque doublet est du même ordre de grandeur ( $14 \text{ cm}^{-1}$  pour les bandes  $\text{Mg}_2\text{Li}$ , et  $16 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Mg}_3$ ). Dans chacun des doublets, la composante observée à plus haute valeur de nombre d'ondes ( $3755 \text{ cm}^{-1}$ , pour l'environnement  $\text{Mg}_2\text{Li}$  et  $3708 \text{ cm}^{-1}$  pour l'environnement  $\text{Mg}_3$ ) correspond à des groupements hydroxyles pointant vers des anneaux de six tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Les deux autres constituants  $3741$  et  $3692 \text{ cm}^{-1}$  sont dûs à des groupements hydroxyles pointants vers des anneaux de tétraèdres à  $5\text{Si}$  et  $1\text{M}^{2+}$ .

On remarque que la bande à  $3755 \text{ cm}^{-1}$  est plus intense que la bande à  $3741 \text{ cm}^{-1}$ , dans le doublet dû à  $\text{Mg}_2\text{Li}$ . Ces intensités relatives suivent la proportion des environnements en  $\text{Si}_6$ , plus nombreux que les environnements en  $\text{Si}_5\text{M}^{2+}$ . Par contre, par rapport à la série précédente, on observe que l'intensité de la bande à basse fréquence ( $3692 \text{ cm}^{-1}$ ) est plus élevée que celle située à  $3708 \text{ cm}^{-1}$ , dans le doublet dû à des groupements hydroxyles liés à  $\text{Mg}_3$ . On doit donc en conclure qu'il existe un ordre local partiel, les groupements OH liés à  $\text{Mg}_3$  favorisant les environnements à  $^{41}\text{M}^{2+}$ . Ceci peut s'interpréter en considérant les bilans de charges sur les oxygènes porteurs de protons, dans chacun des types de groupements hydroxyles. Dans l'environnement  $\text{Mg}_2\text{Li}$ , la somme des charges reçues par l'oxygène, dans

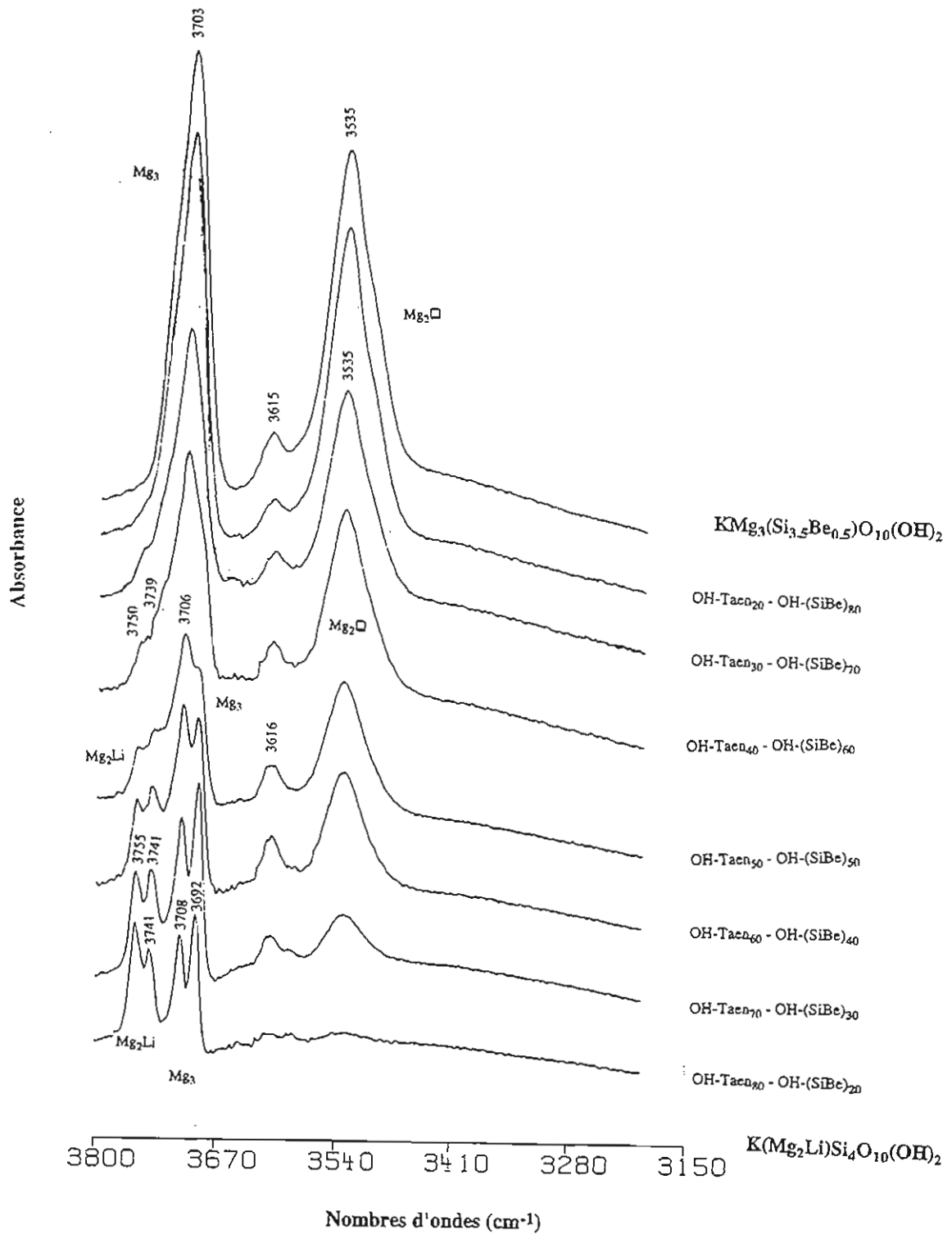


Figure IV - 21: Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint "taeniolite hydroxylée" - pôle béryllifère hydroxylé.



l'hypothèse d'octaèdres réguliers, ne serait que  $2(2^+ / [6]) + 1(1^+ / [6]) = 0,83$  u.v. L'équilibre des charges sur l'oxygène est dans ce cas réalisé, d'une part, par le raccourcissement des liaisons Mg-OH et Li-OH, ce qui entraîne une forte anisotropie des octaèdres (Toraya & al., 1977), et une forte liaison O-H à l'intérieur du groupement hydroxyle. Cette forte liaison O-H se traduit par la valeur la plus élevée de nombre d'ondes pour une vibration de valence O-H ( $3755 \text{ cm}^{-1}$ ), (Robert & al., 1989). Dans ces conditions, l'interaction entre le proton du groupement hydroxyle et les oxygènes des tétraèdres est faible, ce qui limite la présence de tétraèdres ( $M^{2+}O_4$ ) adjacents à ces groupements hydroxyles, au contraire de ce que l'on observe pour les groupements OH liés à  $Mg_3$ .

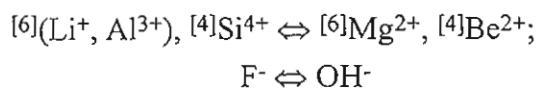
Comme dans la série précédente, lorsqu'on se déplace vers des compositions plus riches en béryllium, on remarque les mêmes phénomènes que ceux observés précédemment: une diminution de l'intensité du doublet attribué aux dipôles OH liés aux environnements  $Mg_2Li$ , accompagnée d'une inversion des composantes de chaque doublet vers les hautes fréquences. Ces deux phénomènes sont dûs exactement aux mêmes raisons que celles citées ci-dessus. De plus, et en accord avec l'augmentation de la teneur en béryllium dans la solution solide, on observe, à partir de la composition OH-Taen<sub>60</sub> - OH-(SiBe)<sub>40</sub>, l'apparition de deux doublets vers les basses fréquences autour de  $3615$  et  $3535 \text{ cm}^{-1}$ . Le premier est caractéristique du pôle béryllifère surprotoné, alors que le second peut être attribué, comme précédemment, aux vibrations de valence de liaison O-H des hydroxyles liés à 2Mg hexacoordonnés et adjacents à un site octaédrique vacant.

#### IV - 6 - 3 - 1 - 2 - SYSTEME $K_2O-MgO-Li_2O-Al_2O_3-BeO-SiO_2-H_2O-HF$

##### a - JOINT POLYLITHIONITE FLUOREE - POLE BERYLLIFERE

Les figures IV - 22 a et 22 b), montrent les spectres obtenus dans la série F-polyolithionite - pôle OH-(SiBe). Comme dans les deux séries précédentes, l'allure des spectres change au fur et à mesure que la composition change.

Les substitutions intervenant le long de ce joint sont:



D'après ces substitutions, les micas synthétisés entre ces deux pôles auront la même composition tétraédrique que ceux de la série taeniolite fluorée - pôle béryllifère. C'est-à-dire des couronnes à 6 tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et à  $5\text{SiO}_4$  et  $1\text{BeO}_4$ . En revanche, la composition octaédrique n'est plus la même puisqu'on part d'un pôle en  $\text{Li}_2\text{Al}$  vers un pôle en  $\text{Mg}_3$ . Les environnements octaédriques susceptibles d'être rencontrés et compatibles avec la stabilité des micas sont:  $\text{Li}_2\text{Al}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Li}$  (5 charges),  $\text{Mg}_3$ ,  $\text{AlMgLi}$  (6 charges) et  $\text{Al}_2\text{Li}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}$  (7 charges).

Vers les compositions riches en fluor et en lithium (F-Poly<sub>80</sub> - OH-(SiBe)<sub>20</sub>), on note la présence de trois doublets autour de 3750, 3730 et 3680  $\text{cm}^{-1}$ . Ces doublets correspondent à des groupements OH liés à des environnements à 5, 6 et 7 charges, respectivement. La chimie globale du feuillet octaédrique, pour cette composition, ( $\text{Li}_{1,6}\text{Al}_{0,8}\text{Mg}_{0,6}$ ) permet d'attribuer ces trois doublets aux groupements OH adjacents respectivement à  $\text{Li}_2\text{Al}$ ,  $\text{AlMgLi}$  et  $\text{Al}_2\text{Li}$ . Les autres environnements octaédriques ( $\text{Mg}_2\text{Li}$ ,  $\text{Mg}_3$  et  $\text{Mg}_2\text{Al}$ ) sont peu probables.

Lorsqu'on se déplace vers des compositions plus riches en Be, toujours vers les hautes fréquences, on remarque:

1 - une inversion des intensités relatives des doublets dûs aux groupements OH attribués aux environnements  $\text{Li}_2\text{Al}$ ,  $\text{AlMgLi}$ . Ceci est en accord avec la diminution et l'augmentation, respectivement, de la teneur en lithium et magnésium dans la solution solide ;

2 - un déplacement vers les basses fréquences des deux doublets situés vers les hautes fréquences ;

3 - une disparition du doublet (à 3680  $\text{cm}^{-1}$ ) lié à  $\text{Al}_2\text{Li}$  disparaît à partir de la composition F-Poly<sub>40</sub> - OH-(SiBe)<sub>60</sub> (qui coïncide avec la deuxième rupture de pente sur la figure IV - 6, chapitre précédent). Ceci veut dire que la "chimie" globale ne dispose plus d'assez d'aluminium pour permettre des environnements en  $\text{Al}_2\text{Li}$ . En effet, la chimie globale du feuillet octaédrique, pour cette composition, s'écrit de la façon suivante: ( $\text{Li}_{0,8}\text{Al}_{0,4}\text{Mg}_{1,8}$ ). Les environnements octaédriques possibles dans ce cas sont  $\text{Mg}_2\text{Li}$  (5 charges) et  $\text{Mg}_3$  (6 charges). Le premier remplace  $\text{Li}_2\text{Al}$  et correspond au doublet à 3740  $\text{cm}^{-1}$ ; et le deuxième remplace  $\text{AlMgLi}$  et correspond au doublet à 3710  $\text{cm}^{-1}$ . Le peu d'aluminium qui existe pour cette composition rentre dans la structure de la sanidine (voir chapitre précédent).

4 - au-delà de la composition F-Poly<sub>40</sub> - OH-(SiBe)<sub>60</sub>, on note l'apparition vers les basses fréquences de deux doublets autour de 3610 et 3530  $\text{cm}^{-1}$ . Le premier est caractéristique du pôle béryllifère surprotoné et le second est dû à des groupements OH adjacents à des environnements octaédriques à site vacant que l'on peut attribuer dans ce cas à

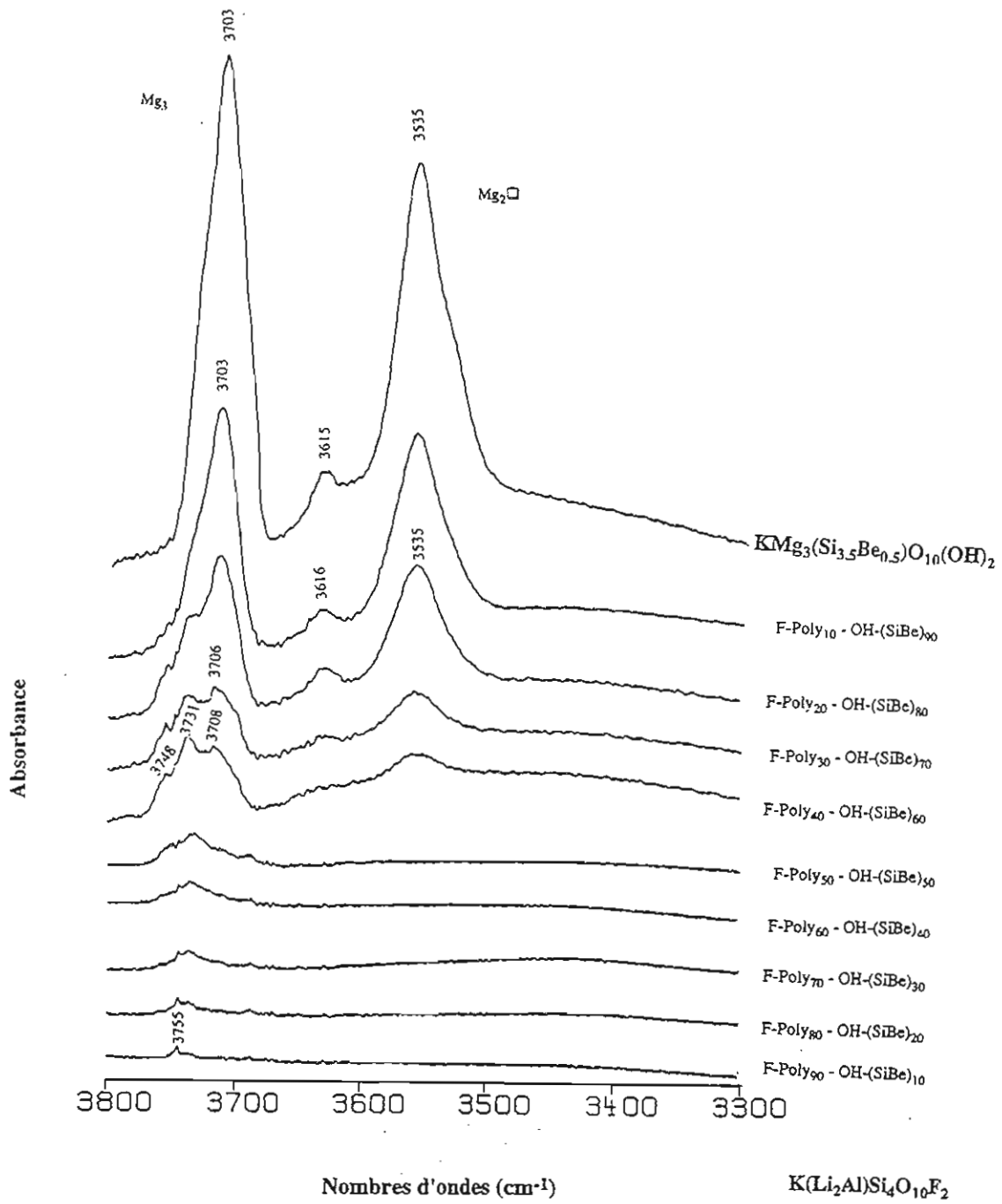
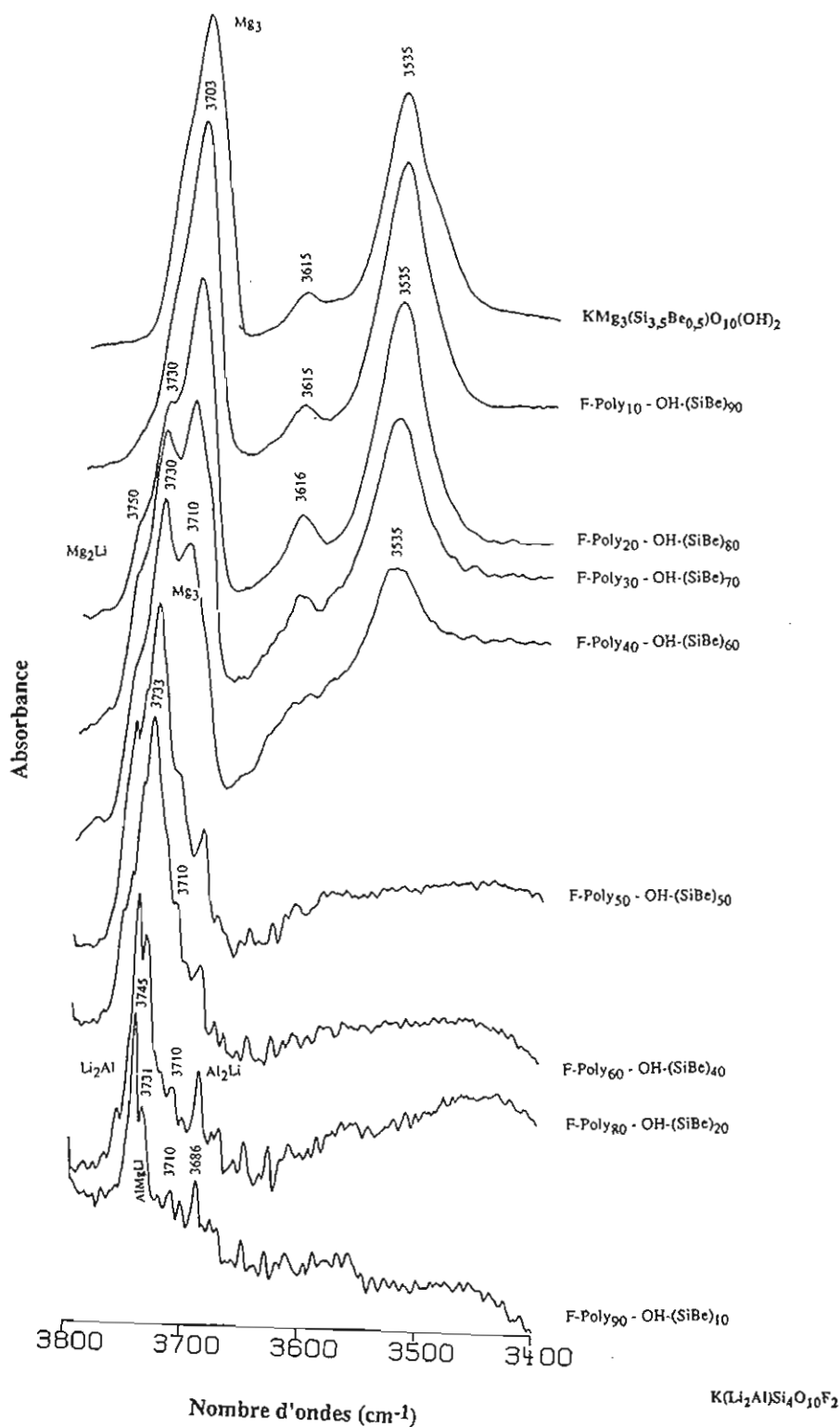


Figure IV - 22 a: Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint polythionite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé.



**Figure IV - 22 b:** Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint polyolithionite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé. La superposition des spectres, dans cette représentation, est réalisée sans tenir compte des intensités relatives des bandes d'une composition à l'autre.

$Mg_2\Box$ . Comme pour la première série, la composante haute fréquence de ce dernier doublet est due à des groupements OH lié  $Mg_2\Box$  pointant vers une couronne de six tétraèdres  $SiO_4$ , et celle à basse fréquence est due à des groupements OH pointant vers une couronne à  $5SiO_4$  et  $1BeO_4$ .

#### b - JOINT POLYLITHIONITE HYDROXYLÉE - PÔLE BÉRYLLIFÈRE

La polyolithionite hydroxylée n'est pas stable avec la stoechiométrie  $K(Li_2Al)Si_4O_{10}(OH)_2$ . L'assemblage de phases obtenu pour cette composition est indiqué dans le chapitre précédent.

La figure IV - 23 montre la superposition des spectres de cette série, à partir de la composition OH-Poly<sub>50</sub> - OH-(SiBe)<sub>50</sub>, composition à partir de laquelle, le métasilicate de lithium disparaît, et la proportion de la phase micacée est plus abondante.

Le spectre correspondant à cette composition montre deux doublets vers les hautes fréquences, autour de 3745 et 3700  $cm^{-1}$ . Dans chaque doublet, les bandes hautes fréquences (3751 et 3707  $cm^{-1}$ ) sont plus intenses que les bandes basses fréquences (3739 et 3694  $cm^{-1}$ ). L'écart entre les composantes de chaque doublet est du même ordre de grandeur (12  $cm^{-1}$  pour le premier doublet et 13  $cm^{-1}$  pour le second). La composition octaédrique ( $Mg_{1,5}Al_{0,5}Li_1$ ) permet d'attribuer ces doublets à des groupements OH liés à des environnements  $Mg_2Li$  et  $Mg_3$  respectivement.

Lorsqu'on évolue vers le pôle béryllifère, on remarque à partir de la composition OH-Poly<sub>40</sub> - OH-(SiBe)<sub>60</sub>:

1 - une diminution avec une inversion des intensités relatives du doublet à 3745  $cm^{-1}$ . Ces deux phénomènes sont dus à la diminution et l'augmentation, respectivement, des teneurs en lithium et béryllium dans la solution solide;

2 - un abaissement vers les basses fréquences, d'environ 10  $cm^{-1}$ , de la valeur du nombre d'ondes des vibrations d'élongation des groupements hydroxyles liés à  $Mg_2Li$ ;

3 - encore une fois, dans le doublet attribué à  $Mg_3$ , c'est la composante à plus haute fréquence autour de 3708  $cm^{-1}$  qui augmente d'intensité. Cette augmentation est due aux mêmes raisons que celles citées dans la série taeniolite fluorée - pôle OH(SiBe);

4 - comme dans la série précédente, on note l'apparition, vers les basses fréquences, de deux bandes autour de 3610 et 3530  $cm^{-1}$ .

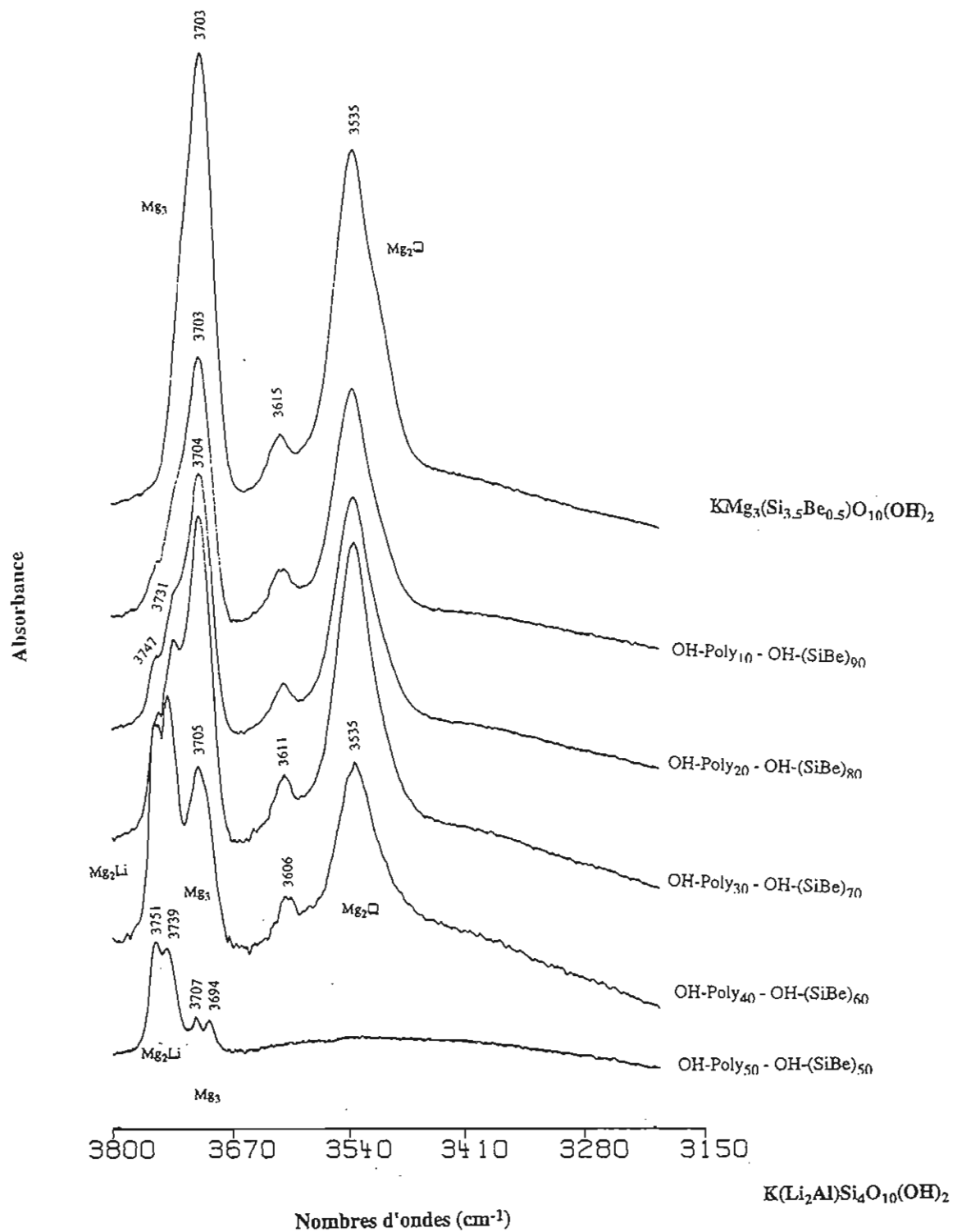
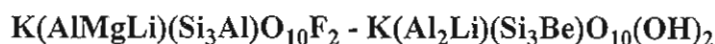


Figure IV - 23: Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint "polyolithionite hydroxylée" - pôle béryllifère hydroxylé.

## IV - 6 - 3 - 2- FAMILLE DES MICAS TRISILICIQUES

### IV - 6 - 3 - 2 - 1 - SYSTEME $K_2O-MgO-Li_2O-Al_2O_3-BeO-SiO_2-H_2O-HF$

#### a - JOINT ZINNWALDITE FLUOREE - POLE BERYLLIFERE (SiBe)T1



Les spectres enregistrés dans cette série sont représentés sur la figure IV - 24.

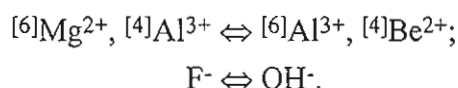
Au pôle zinnwaldite fluorée, le spectre enregistré présente une large bande mal résolue située entre 3720 et 3600  $cm^{-1}$ . Cette bande est en fait le résultat du recouvrement d'un ensemble de bandes. En effet, la composition globale du feuillet octaédrique (AlMgLi) permet d'envisager trois types d'environnements compatibles avec la stabilité des micas dans le cas général (Robert, 1981):  $Li_2Al$ ,  $Mg_2Li$  (5 charges),  $Mg_3$ , AlMgLi (6 charges),  $Mg_2Al$  et  $Al_2Li$  (7 charges).

Cette large bande est située entre 3700 et 3600  $cm^{-1}$ . Ce qui veut dire que les bandes de vibration du groupement OH lié à  $Mg_2Li$  ou  $Li_2Al$  n'apparaissent pas sur le spectre. Ceci est dû au fait que ces environnements sont fluorés. On peut donc en conclure que cette large bande est le résultat du recouvrement des bandes dues à des environnements de type 6 et 7 charges. D'autre part, la composition du feuillet tétraédrique ( $Si_3Al$ ) implique qu'il y a deux types de couronnes:  $Si_5Al$  et  $Si_4Al_2$ . Par conséquent, on doit s'attendre à un dédoublement des bandes. Dans chaque doublet, les composantes haute et basse fréquences sont dues à des groupements OH pointant, respectivement, vers des couronnes de type  $Si_5Al$  et des couronnes de type  $Si_4Al_2$ .

Le spectre correspondant au pôle béryllifère montre deux doublets vers les hautes fréquences autour de 3720 et 3640  $cm^{-1}$ . La composition octaédrique de ce pôle permet d'attribuer ces doublets respectivement à des groupements OH adjacents à des environnements  $Li_2Al$  et  $Al_2Li$ . La composition tétraédrique ( $Si_3Be$ ) de ce pôle permet d'envisager deux types de couronnes:  $Si_5Be$  et  $Si_4Be_2$ . On peut ainsi attribuer les composantes haute et basse fréquence de chacun des doublets à des dipôles OH pointant, respectivement, vers des couronnes tétraédriques type  $Si_5Be$  et  $Si_4Be_2$  dont les rapports  $Be / Be + Si$  sont 0,17 et 0,33.

Le long de ce joint, entre les deux compositions polaires, les compositions tétraédriques et octaédriques changent respectivement de  $\text{Si}_3\text{Al}$  en  $\text{Si}_3\text{Be}$  et de  $\text{AlMgLi}$  en  $\text{Al}_2\text{Li}$ . Les feuilletés tétraédriques des micas synthétisés seront donc de type  $\text{Si}_5\text{Al}$ ,  $\text{Si}_4\text{Al}_2$ ,  $\text{Si}_5\text{Be}$  et  $\text{Si}_4\text{Be}_2$  en fonction des proportions des pôles dans le mélange initial, avec toutes les configurations possibles entre ces quatre compositions (exemple couronne de type  $\text{Si}_4\text{AlBe}$ ). Quant aux environnements octaédriques, les plus probables sont de type  $\text{Li}_2\text{Al}$ ,  $\text{AlMgLi}$ , et  $\text{Al}_2\text{Li}$ . Les environnements type  $\text{Mg}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{Li}$  et  $\text{Mg}_2\text{Al}$  sont très peu probables en raison de la faible teneur en Mg par rapport aux autres éléments.

De plus, dans cette série, on part d'un pôle partiellement fluoré vers un pôle hydroxylé. Ainsi, les substitutions intervenant le long de ce joint peuvent être décrites de la façon suivante:



Le long de ce joint, lorsqu'on se déplace vers le pôle zinnwaldite, on remarque plusieurs phénomènes, dans deux domaines différents, qui concordent avec les domaines définis par les résultats de la diffraction des rayons X (voir chapitre précédent):

Depuis le pôle béryllifère jusqu'à la composition F-Zinn<sub>50</sub> - OH-(SiBe)Tl<sub>50</sub>:

- apparition d'un doublet vers  $3680 \text{ cm}^{-1}$ , suite à l'enrichissement de la composition octaédrique en Mg. La composition chimique octaédrique globale du mica F-Zinn<sub>20</sub> - OH-(SiBe)Tl<sub>80</sub> permet d'attribuer cette bande à des groupements OH liés à un environnement de type  $\text{AlMgLi}$  (6 charges). L'apparition de ce doublet provoque un recouvrement du doublet situé vers  $3720 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui empêche de voir son évolution. Néanmoins, d'après les résultats acquis lors de l'étude des familles précédentes, on sait que le fluor privilégie les sites à lithium. On doit donc s'attendre, logiquement, à une diminution de l'intensité de ce doublet résultant de l'incorporation du fluor dans la structure de ces micas.

D'autre part, on remarque que la bande autour de  $3680 \text{ cm}^{-1}$  présente une intensité très élevée dès la composition F-Zinn<sub>20</sub> - OH-(SiBe)Tl<sub>80</sub> (c'est-à-dire 20 % Mg dans le mélange). On peut donc en conclure que les environnements à 6 charges sont favorisés ( $\text{AlMgLi}$  dans notre cas). Ceci se traduit par une diminution apparente de l'intensité du doublet attribué à  $\text{Al}_2\text{Li}$ .



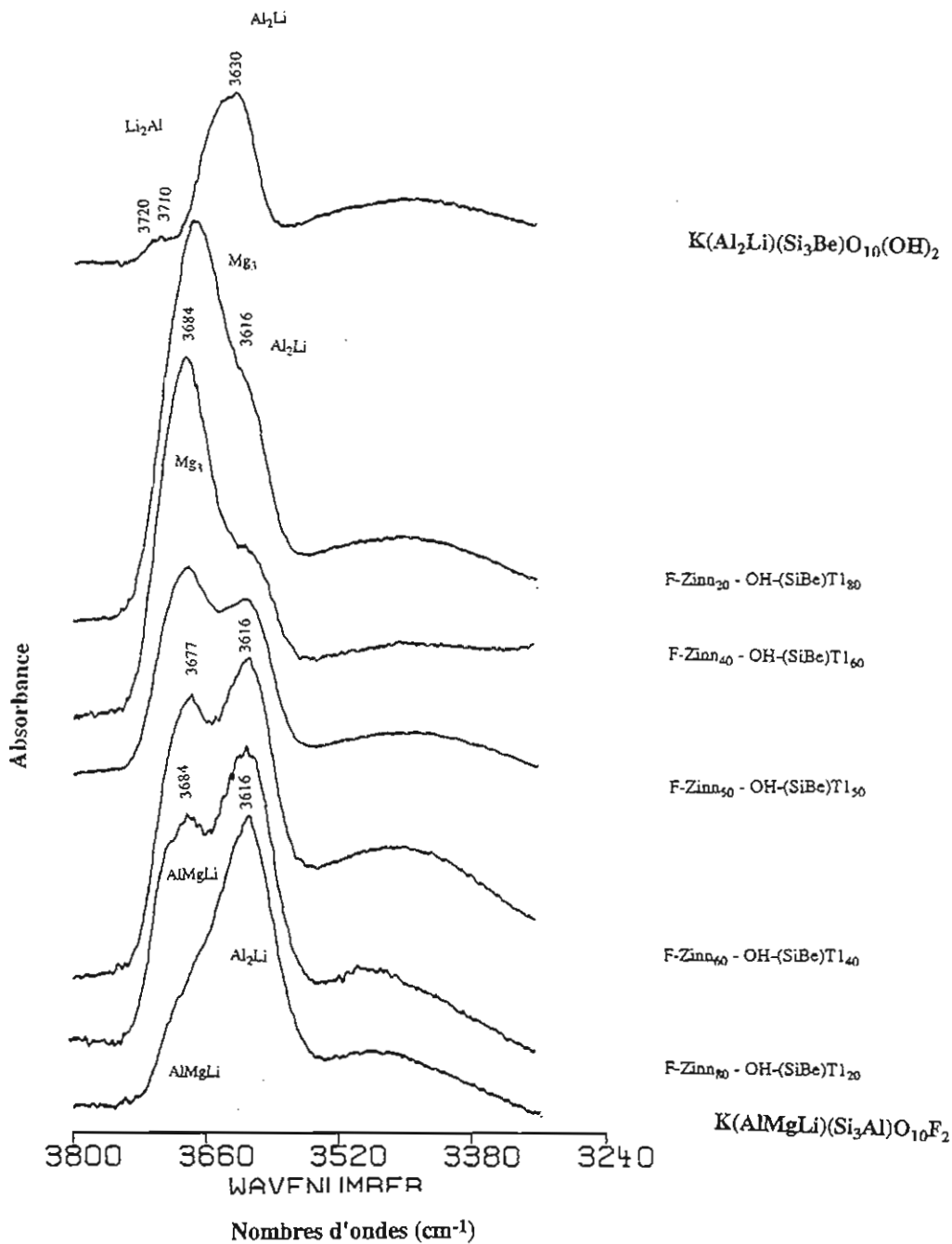


Figure IV - 24: Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T1.

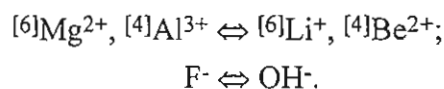
Depuis la composition F-Zinn<sub>60</sub> - OH-(SiBe)Tl<sub>40</sub> jusqu'au pôle zinnwaldite:

- une diminution progressive de l'intensité de la bande attribuée à l'environnement AlMgLi, accompagnée d'une disparition de la (les) bande(s) dûe(s) à des environnements à 5 charges vers le pôle zinnwaldite. Ce qui correspond à une fluoration préférentielle de ces environnements: les environnements à 5 charges sont fluorés avant les environnements à 6 charges. La conséquence directe de cette fluoration préférentielle des environnements cationiques peu chargés se traduit par une intensité élevée de la bande attribuée à Al<sub>2</sub>Li observée vers le pôle zinnwaldite. En effet, d'après Robert & al., (1993) et par analogie avec l'éphésite (Na(Al<sub>2</sub>Li)(Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) et la bityite (Ca(Al<sub>2</sub>Li)(Si<sub>2</sub>AlBe)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), ces environnements à 7 charges ne se fluorent pas.

#### b - JOINT ZINNWALDITE FLUOREE - POLE BERYLLIFERE (SiBe)T2



La figure IV - 25 montre l'évolution des spectres en fonction de la composition des micas. Les substitutions intervenant dans cette série sont:



Pour le pôle béryllifère, la chimie globale du feuillet octaédrique laisse penser qu'on peut avoir uniquement des environnements de type (Mg<sub>2</sub>Al), correspondant à la stoechiométrie. Mais le spectre enregistré montre deux doublets vers les hautes fréquences. Le premier doublet, très intense, vers 3720 cm<sup>-1</sup> est typique des environnements Mg<sub>3</sub> et le second, moins intense, vers 3680 cm<sup>-1</sup> peut être attribué à des environnements Mg<sub>2</sub>Al par analogie avec la phlogopite (KMg<sub>3</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub>) et l'eastonite (K(Mg<sub>2,5</sub>Al<sub>0,5</sub>)(Si<sub>2,5</sub>Al<sub>1,5</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) respectivement. Ceci signifie que la composition octaédrique est beaucoup plus riche en Mg que ne le laisse penser la formule structurale théorique. La composition tétraédrique de ce pôle (Si<sub>3</sub>Be) permet d'attribuer les composantes hautes fréquences de chacun des doublets à des groupements hydroxyles pointant vers des couronnes de type Si<sub>3</sub>Be, et les composantes basses fréquences à des groupements OH pointants vers des couronnes de type Si<sub>4</sub>Be<sub>2</sub>.

Le long de ce joint, partant du pôle béryllifère, on évolue vers des compositions de plus en plus riches en lithium et fluor, et pauvres en Mg. On doit donc s'attendre, d'une part à une

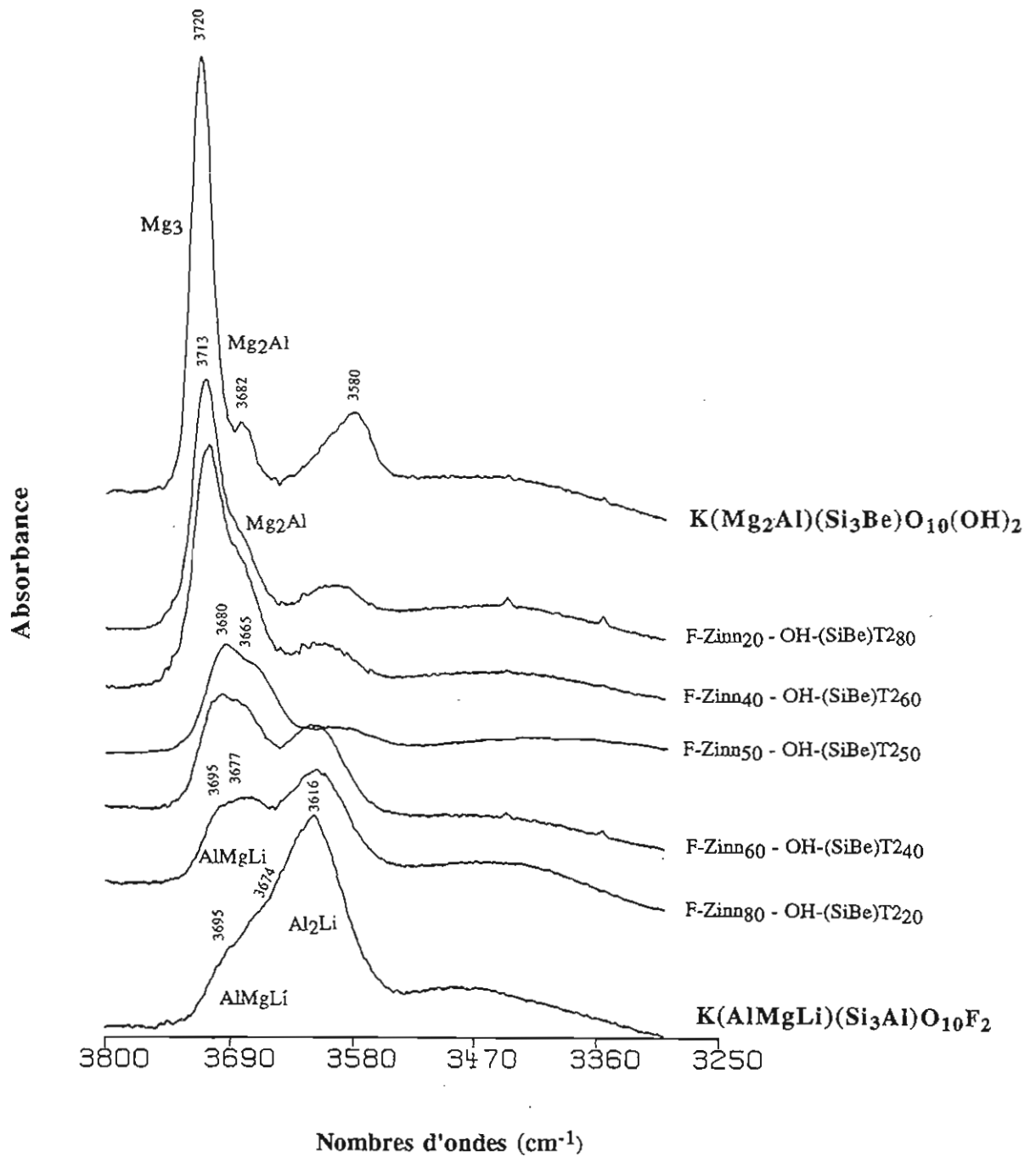
diminution de la proportion des environnements  $Mg_3$ , et d'autre part à l'apparition des environnements à lithium.

Le long de ce joint, depuis le pôle béryllifère jusqu'à la composition F-Zinn<sub>50</sub> - OH-(SiBe)<sub>50</sub> on remarque une diminution de l'intensité de la bande attribuée à  $Mg_3$ . Ceci est dû probablement à la diminution de la proportion des environnements  $Mg_3$ . Au-delà de la composition F-Zinn<sub>50</sub> on remarque que cette diminution est de plus en plus marquée. Le résultat est une inversion des intensités des bandes attribuées à des environnements 6 et 7 charges. Ceci peut être expliqué, d'une part par le remplacement des environnement  $Mg_3$  par des environnements MgAlLi (la chimie octaédrique globale ne permet plus d'avoir des environnements  $Mg_3$ ), et d'autre part par la fluoration sélective de ces nouveaux environnements (lithique), à la suite de laquelle on obtient des bandes de moins en moins intenses vers le pôle zinnwaldite.

Le changement de la chimie des environnements octaédriques à 6 charges à partir de la composition F-Zinn<sub>50</sub> - OH-(SiBe)<sub>50</sub>, affecte aussi les environnements à 7 charges. En effet, à partir de cette composition, la chimie octaédrique globale favorise plutôt l'apparition des environnements de type  $Al_2Li$  (7 charges) que leur équivalent  $Mg_2Al$ .

Un autre fait saillant mérite d'être mentionné. c'est la chute de la fréquences du doublet attribuée aux environnements à 6 charges (de 3720 à 3695  $cm^{-1}$ ) et celui dû à des environnements à 7 charges (de 3682 à 3620  $cm^{-1}$ ). Ceci peut être expliquée par l'augmentation de la rotation tétraédrique quand la teneur en Be diminue dans la solution solide (voir Fig. VI - 13).

Vers les basses fréquences, au pôle béryllifère, une large bande dissymétrique apparaît autour de 3580  $cm^{-1}$ . La décomposition du spectre montre que cette bande est formée, en réalité, de trois bandes correspondant à des environnements à sites vacants. Les environnements susceptible d'exister sont  $Mg_2\Box$ ,  $Al_2\Box$  et  $AlMg\Box$ . Lorsqu'on évolue vers des compositions moins riches en Be, on remarque que cette bande diminue d'intensité pour disparaître complètement au-delà de la composition (F-Zinn<sub>50</sub> - OH-(SiBe)<sub>50</sub>). Ceci peut être expliqué par la diminution du caractère dioctaédrique. En effet, d'après les résultats acquis par diffraction des rayons X, on sait que les micas du premier domaine, depuis le pôle béryllifère jusqu'à la composition (F-Zinn<sub>50</sub> - OH-(SiBe)<sub>50</sub>), possèdent un caractère dioctaédrique (voir Fig. III - 8 B, chapitre précédent).



**Figure IV - 25:** Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé(SiBe)T2.

**IV - 6 - 3 - 2 - 2 - SYSTEME  $K_2O-Na_2O-MgO-Li_2O-Al_2O_3-BeO-SiO_2-H_2O-HF$** 

Dans ce système, à l'exception de la zinnwaldite, tous les micas synthétisés sont en présence d'une phase annexe porteuse de groupement OH (la béryllite). En l'absence de données spectrométriques traitant les attributions des bandes OH pour cette phase, nous n'avons pu faire une distinction nette des bandes OH pour chacune des phases (mica et béryllite).

**CONCLUSIONS**

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que les trois éléments légers (Li, Be et F) peuvent se concentrer ensemble dans les micas susceptibles de les accueillir. De plus, nous avons enregistré dans ces micas des ordres locaux montrant l'existence d'affinités entre le béryllium et les environnements tétrasiliciques d'une part (Si majoritaire dans les tétraèdres), et les environnements hydroxylés dans les octaèdres d'autre part. Ceci peut être interprété comme étant la conséquence de déséquilibres de charges sur les oxygènes des tétraèdres ( $BeO_4$ )<sup>6-</sup> entraînant des interactions entre le groupement hydroxyle et les oxygènes pontants de ces tétraèdres.

Dans le cas d'environnements de type Si - O - Be - O - Si, le déficit de charge des tétraèdres implique la présence d'un OH adjacent, qui par la liaison hydrogène, c'est-à-dire par partage de la charge positive du proton, peut compenser le déficit local de charge sur ces oxygènes. Il y a donc un ordre local (short range order) entre le béryllium et les groupements hydroxyles présents dans la structure. Mais ceci ne signifie pas qu'il y ait exclusion à l'échelle macroscopique entre le béryllium et le fluor. En effet, cette exclusion n'est que locale, puisqu'on retrouve Be, Li, et F, ensemble dans les micas.

D'autre part, cette étude confirme l'affinité entre le lithium et le fluor, affinité mise en évidence lors d'études précédentes. Dans tous les cas, le fluor favorise les sites à 5 charges cationiques premier voisin, c'est-à-dire les sites riches en Li<sup>+</sup> (cation peu chargé).

## **V - CONCLUSION GENERALE**



## V - CONCLUSION GENERALE

La démarche suivie au cours de ce travail comprend deux approches différentes mais complémentaires pour mieux comprendre les règles générales régissant l'incorporation des éléments légers Li, Be et F dans les micas, et leur implication dans la concentration des éléments légers dans les granites crustaux. Ce rôle des micas, phases majeures, n'exclut pas la participation à cette concentration, de phases mineures, telles que les phosphates, en particulier pour ce qui concerne le béryllium, dans le milieu naturel. Nous avons choisi les micas comme minéraux cibles, car ce sont les principales phases porteuses des éléments légers (Li, Be et F) comme cela a été démontré dans différentes études (voir chapitre I). De plus ce sont des phases qui enregistrent le mieux les variations d'un certain nombre de paramètres intensifs (T, P,  $fO_2$ ,  $X_{H_2O}$ ) et extensifs (composition de leur milieu de croissance).

Les résultats acquis à travers ces deux approches (équilibre de phases et cristalochimie des micas) nous ont permis de dégager des éléments nouveaux concernant les effets de la fugacité d'oxygène sur la nature et la composition des micas dans les leucogranites, le partage des éléments légers (Li, Be et F) entre ces micas et le liquide silicaté ainsi que les mécanismes d'incorporation de ces éléments légers dans la structure des micas concernés.

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons démontré que la fugacité d'oxygène contrôle, à composition globale constante, la nature et donc la composition des micas qui cristallisent à partir d'un liquide leucogranitique. En effet, dans le faciès B2 (Beauvoir) le mica stable en conditions oxydantes (NNO+1,2) est un mica de type zinnwaldite partiellement dioctaédrique, dont la composition peut être décrite en terme de solution solide dans le système muscovite - zinnwaldite - trilithionite. Cette composition est caractérisée également par la présence d'un constituant phengitique. En revanche en milieu réducteur (NNO-1,5) le mica stable est une biotite dont le domaine de composition se situe entre les micas triocta- et dioctaédriques, indiquée par la présence dans leur structure de sites octaédriques vacants.

L'utilisation des germes de biotite et de muscovite naturels dans nos expériences nous ont été d'une grande utilité car ils nous ont permis de confirmer le domaine de stabilité de chacun de ces micas dans des conditions de  $fO_2$  différentes. Ils nous ont permis également de retracer l'évolution de ces deux types de micas dans les granites différenciés, évolution déjà mentionnée dans les travaux de Monier (1987) sur les granites à deux micas de St-Sylvestre.

Dans l'échantillon DK89 du granite du Manaslu, les résultats obtenus montrent que la composition des biotites est essentiellement contrôlée par la température, la fugacité d'oxygène et la présence ou l'absence de la muscovite. En revanche, la présence de cette



dernière phase est principalement contrôlée par la teneur en eau initiale dans le verre et par la fugacité d'oxygène.

Les résultats obtenus à partir du Faciès B2 et l'échantillon DK89, suggèrent que, d'une façon générale, la cristallisation du mica blanc est favorisée par des conditions oxydantes. Il ne faut cependant pas en conclure que la présence de la muscovite est nécessairement le témoin de conditions oxydantes. En effet, les travaux de Scaillet & al., (1995) montrent clairement qu'il existe un domaine de stabilité pour la muscovite en conditions réduites (QFM-0,5) dans les magmas leucogranitiques, mais que ce domaine est décalé vers des basses températures par rapport à des conditions plus oxydantes.

En ce qui concerne les éléments légers, les résultats des analyses montrent que les micas (biotite ou mica de type zinnwaldite) sont capables de piéger, ensemble, les trois éléments Li, Be et F dès le stade magmatique. Les teneurs des micas en ces éléments dépendent fortement des concentrations des magmas initiaux en éléments légers. Nous avons enregistré également, à travers les résultats obtenus à partir des faciès dopés chimiquement, que l'apparition du béryl est lié aux fortes concentrations en Be.

Quant au partage de Li, Be et F entre les phases micacées (biotite et mica de type zinnwaldite) et le liquide on observe que le lithium et le fluor privilégient les micas trioctaédriques de type biotite alors que le béryllium s'incorpore préférentiellement dans les micas dioctaédriques. Concernant les effets des variations de la température et de la fugacité d'oxygène sur les coefficients de partage de ces éléments entre les micas cités ci-dessus et le liquide silicaté, les résultats dont nous disposons ne nous ont pas permis d'établir des relations générales, à l'exception de la température pour le lithium. Néanmoins nos données permettent de prédire le devenir de ces éléments pour les liquides saturés en biotite.

Dans la deuxième partie de ce travail, qui concerne l'approche cristallochimique, les résultats obtenus nous ont permis de confirmer les répartitions préférentielles de Li, Be et F au sein de la structure des micas obtenus par synthèse hydrothermale. En effet, dans la famille des micas tétrasiliciques, nous avons remarqué des affinités entre le béryllium et les environnements de type Si - O - Be - O - Si, dans les micas trioctaédriques. De plus, dans ce cas, le déficit de charge sur les oxygènes pontants liés au cation divalent tétracoordonné, implique la présence d'un groupement OH adjacent, qui, par liaison hydrogène, peut compenser ce déficit de charge. Dans les micas dioctaédriques, la fixation du béryllium est associée à la fixation d'un proton supplémentaire, sur l'oxygène apical des tétraèdres  $(\text{BeO}_4)^{6-}$ , ce proton supplémentaire est dirigé vers le site octaédrique vacant. Cette fixation du béryllium entraîne donc une surprotonation des micas. Dans tous les cas, on peut donc dire qu'il y a un

ordre local entre le béryllium et les groupements hydroxyles présents dans la structure des micas. Quant aux autres éléments légers, nous avons enregistré une corrélation positive entre le lithium et le fluor. C'est-à-dire que le fluor s'associe préférentiellement aux environnements octaédriques lithinifères.

Les mêmes résultats ont été obtenus dans les micas trisiliciques dans lesquels nous avons mis en évidence deux nouveaux pôles de micas porteurs de béryllium:  $K(Al_2Li)(Si_3Be)O_{10}(OH,F)_2$  et  $K(Mg_2Al)(Si_3Be)O_{10}(OH,F)_2$ .

Le phénomène de surprotonation des micas porteurs d'éléments divalents tétracoordonnés peut être un élément de réflexion concernant la formule structurale des micas concernés puisque le contenu en protons, exprimés sous la forme de groupement hydroxyles, peut atteindre 2,5 OH au lieu de 2, selon les hypothèses classiquement admises. Il s'agit d'une augmentation considérable du nombre de protons, sous forme de groupements OH et non de molécules d'eau, dans ces micas. Cet excès constaté peut être également un élément de réflexion concernant les teneurs en fluor, parfois excessives et généralement attribuées à des erreurs analytiques, observées dans certains micas porteurs d'éléments légers.

L'interprétation des résultats expérimentaux, couplée aux données de la littérature sur les micas naturels des granites évolués permettent de proposer un modèle d'évolution des compositions des micas du granite de Beauvoir.

Il est généralement admis que les leucogranites peralumineux évolués sont initialement assez réduits ( $fO_2 \leq QFM$ ) (Ishihara & Terashima, 1977 a, b; Pichavant & al., 1996). Cependant, dans le cas du granite de Beauvoir, nous ne disposons pas d'arguments pour confirmer avec certitude l'existence de conditions réduites au début de sa cristallisation. Néanmoins, certaines observations minéralogiques et pétrographiques laissent penser que le milieu était réducteur. Cette hypothèse est étayée par la présence de l'uraninite pauvre en thorium (Pagel, 1982; Monier, 1985), et par la présence dans le coeur de certains cristaux de micas blancs, de grains de rutile, témoins possibles d'anciens cristaux de biotites riches en titane (Monier & al., 1987). Ceci incite à penser que la cristallisation du granite de Beauvoir a débuté dans des conditions réductrices avec la cristallisation de biotites riches en lithium et en fluor.

Par ailleurs, la cristallisation, dans nos expériences, de micas type zinnwaldite, uniquement dans des conditions oxydantes (NNO+1,2), à partir du verre granitique de Beauvoir (domaine 2, Fig. V - 1), ainsi que la présence de cette phase dans la roche naturelle indique que les conditions de cristallisation du magma précurseur sont devenues oxydantes en cours de

crystallisation. Au cours de ce stade, les biotites sont devenues instables, d'où le passage du domaine 1 au domaine 2 (Fig. V - 1). Cette oxydation du magma est également attestée par la cristallisation de la cassitérite dans le granite de Beauvoir. En effet, les travaux expérimentaux réalisés par Linnen & al., (1995), montrent que la cristallisation de la cassitérite, à partir d'un liquide granitique évolué, exige des conditions de  $fO_2$  oxydantes.

D'autre part, dans la figure V - 1, on constate que la composition des micas naturels du granite de Beauvoir (domaine 3), se situent en dehors des deux domaines de stabilité des micas définis expérimentalement. Ceci suggère que les micas naturels de Beauvoir ne correspondent pas à des micas magmatiques primaires. Le passage du domaine 2 au domaine 3 pourrait être expliqué par un enrichissement des micas magmatiques de type zinnwaldite en éléments légers. Cet enrichissement s'est probablement produit lors d'un stade hydrothermal, post-magmatique, entraînant l'évolution de la composition des micas magmatiques vers des compositions de type trilithionite - polyolithionite riches en Li et en F. Cette dernière tendance (passage du domaine 2 au domaine 3) a été observée et décrite dans les micas du microgranite d'Argemela (Portugal). Ce microgranite, caractérisé par une composition chimique homogène, fortement peralumineuse, riche en éléments légers (Li, Be et F) et comparable de ce point de vue aux granites albitiques à lépidolite, montre des micas zonés dont la composition chimique diffère entre le coeur la bordure (Charoy & al., 1995). Sur la figure V - 1, on constate que la composition des coeurs de ces micas se situe à proximité du domaine de composition des micas magmatiques de type zinnwaldite (domaine 2) défini expérimentalement. Ceci confirme donc leur interprétation en tant que micas magmatiques primaires (Charoy & al., 1995). La composition des bordures de ces micas se situe, en revanche, à proximité du pôle trilithionite, se rapprochant de la composition des micas naturels, enrichis en éléments légers, du granite de Beauvoir, pour lesquels une origine subsolidus est probable.

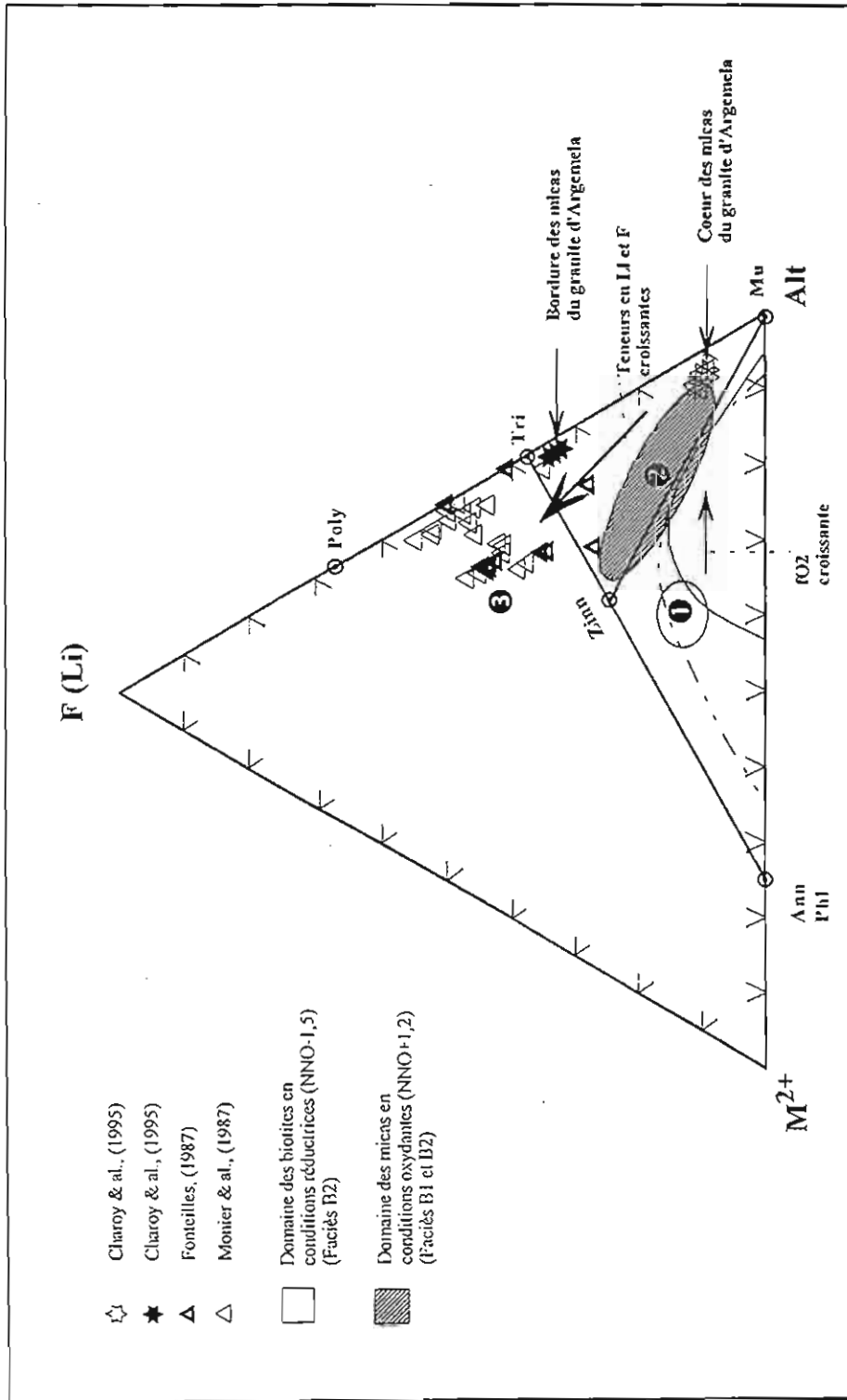


Figure V - 1: Représentation dans le diagramme  $M^{2+}(\text{Mg} + \text{Ti} + \text{Fe}^{2+}) - \text{F}(\text{Li}) - \text{Alt} ((\text{Al} + \text{Fe}^{3+}) - 2\text{Ti})$  de l'évolution de la composition des micas du granite de Beauvoir au cours de la cristallisation.

Abréviations: Ann: annite, Phl: phlogopite, Mu: muscovite, Tri: trillithionite, Poly: polyolithionite, Zinn: zinnwaldite.



## ANNEXE I



	Expérience avec "undercooling"														Expérience avec "undercooling" et en présence des germes de muscovite									
	Expérience sans "undercooling"							Expérience avec "undercooling"																
	51	52	54	3	4	5	11	12	13	14	15	16	19	20	21	22	23	Moy./14	106	109	110	113	125	Moy./7
SiO <sub>2</sub>	43,65	44,70	44,53	44,56	44,72	46,99	43,74	44,22	44,46	44,87	46,06	44,63	44,81	44,35	44,87	45,78	45,51	44,97	42,44	43,10	43,57	43,97	45,92	43,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,42	33,08	31,87	33,41	33,45	32,15	33,98	33,80	33,56	33,22	33,13	33,35	34,12	33,15	33,42	32,73	32,01	33,25	33,65	34,49	34,26	33,53	34,28	34,04
TiO <sub>2</sub>	0,24	0,35	0,19	0,05	0,02	0,07	0,02	0,07	0,04	0,09	0,05	0,01	0,00	0,04	0,04	0,07	0,00	0,04	0,24	0,25	0,18	0,23	0,01	0,18
FeO	2,69	2,92	3,43	3,48	3,74	3,36	3,53	3,54	3,51	3,88	3,55	3,36	3,24	3,34	3,61	3,38	3,39	3,49	3,25	2,62	2,92	3,35	3,99	3,23
MnO	0,02	0,00	0,05	0,01	0,12	0,07	0,09	0,03	0,00	0,09	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,12	0,04	0,00	0,00	0,04	0,00	0,08	0,02
MgO	0,39	0,33	0,35	0,31	0,29	0,26	0,29	0,35	0,28	0,30	0,24	0,28	0,28	0,30	0,29	0,32	0,25	0,29	0,46	0,38	0,49	0,49	0,51	0,47
K <sub>2</sub> O	9,88	9,55	9,52	9,70	9,75	9,19	9,88	9,89	9,75	10,26	9,47	9,42	9,76	9,35	9,33	9,25	9,22	9,59	9,97	9,95	10,04	9,76	9,97	9,94
Na <sub>2</sub> O	0,89	0,91	0,90	0,97	0,81	0,98	0,83	0,78	0,69	0,80	1,06	0,81	0,83	0,87	0,89	0,83	0,76	0,85	0,76	0,78	0,88	0,75	0,80	0,79
F	1,38	1,49	1,37	1,43	1,37	1,32	1,42	1,44	1,39	1,46	1,35	1,45	1,47	1,37	1,40	1,35	1,40	1,40	1,37	1,47	1,38	1,45	1,45	1,42
F=O	-0,58	-0,63	-0,58	-0,60	-0,58	-0,56	-0,60	-0,61	-0,59	-0,61	-0,57	-0,61	-0,62	-0,58	-0,59	-0,57	-0,59	-0,59	-0,58	-0,62	-0,58	-0,61	-0,61	-0,60
Total	92,98	92,70	91,63	93,32	93,69	93,83	93,18	93,46	93,12	94,31	94,45	92,74	93,90	92,15	93,26	93,16	92,07	93,33	91,56	92,42	93,17	92,92	96,40	93,30
Si	5,97	6,12	6,19	6,09	6,09	6,34	6,00	6,04	6,08	6,10	6,20	6,11	6,07	6,12	6,12	6,23	6,27	6,13	5,93	5,94	5,97	6,03	6,08	5,99
[4]Al	2,03	1,88	1,81	1,91	1,91	1,66	2,00	1,96	1,92	1,90	1,80	1,89	1,93	1,88	1,88	1,77	1,73	1,87	2,07	2,06	2,03	1,97	1,92	2,01
[6]Al	3,53	3,46	3,41	3,47	3,47	3,45	3,49	3,48	3,50	3,42	3,46	3,50	3,52	3,51	3,49	3,48	3,46	3,48	3,48	3,53	3,50	3,46	3,44	3,48
Ti	0,02	0,04	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,03	0,02	0,02	0,00	0,02
Fe	0,31	0,33	0,40	0,40	0,43	0,38	0,40	0,40	0,40	0,44	0,38	0,37	0,39	0,41	0,38	0,41	0,39	0,40	0,38	0,30	0,33	0,38	0,44	0,37
Mn	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Mg	0,08	0,07	0,07	0,06	0,06	0,05	0,06	0,07	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,10	0,08	0,10	0,10	0,10	0,09
Octn	3,94	3,90	3,91	3,93	3,97	3,90	3,97	3,96	3,96	3,93	3,92	3,94	3,94	3,95	3,96	3,94	3,92	3,94	3,98	3,94	3,96	3,96	3,99	3,97
K	1,73	1,67	1,69	1,69	1,69	1,58	1,73	1,72	1,70	1,78	1,63	1,65	1,69	1,64	1,62	1,61	1,62	1,67	1,78	1,75	1,75	1,71	1,69	1,73
Na	0,24	0,24	0,24	0,26	0,21	0,26	0,22	0,21	0,18	0,21	0,28	0,22	0,22	0,23	0,24	0,22	0,20	0,22	0,21	0,21	0,21	0,23	0,20	0,21
Total	13,91	13,81	13,84	13,88	13,88	13,74	13,92	13,89	13,85	13,92	13,83	13,81	13,84	13,83	13,82	13,76	13,74	13,84	13,96	13,90	13,85	13,87	13,88	13,91
F	0,60	0,65	0,60	0,62	0,59	0,56	0,62	0,62	0,60	0,63	0,57	0,63	0,63	0,60	0,60	0,58	0,61	0,60	0,61	0,64	0,59	0,63	0,61	0,62
Fe <sup>3+</sup>	0,06	0,07	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,06	0,07	0,08	0,09	0,07
Fe <sup>2+</sup>	0,25	0,27	0,32	0,32	0,34	0,30	0,32	0,32	0,32	0,35	0,32	0,31	0,29	0,31	0,33	0,31	0,31	0,32	0,30	0,24	0,27	0,31	0,35	0,29
XFe	0,76	0,80	0,81	0,83	0,85	0,85	0,85	0,82	0,85	0,85	0,87	0,84	0,84	0,83	0,85	0,83	0,86	0,84	0,76	0,76	0,73	0,75	0,78	0,76

Tableau III - 15: Analyse microsonde électronique des micas magnétiques cristallisés à partir du faciès B2 (Beauvoir)

Conditions expérimentales 620°C ; 3000 bar ; XH<sub>2</sub>O = 1 ; NNO+1.2

Conditions d'analyse: 15kV, 6nA, 10s, faisceau focalisé

Abréviations: Moy: moyenne



Echantillon	Phase	Energie MeV	Li ppm	% d'erreur	Be ppm	% d'erreur
B2	Vr de départ	3	2320	± 3 %	63	± 20 %
B2D	Vr de départ	3	2661	± 3 %	3858	± 15 %
G. de départ	Bt	3	951	± 5 %	38	± 20 %
	Mu	3	367	± 4 %	49	± 18 %

Expériences B2, 620°C, 3000 bars, 3 mois UC, fO2 = NNO+1,2

B2	mica	3	809	± 4 %	0	
	Vr	3	4679	± 2 %	88	

Expériences B2 + germes, 620°C, 3000 bars, 3 mois UC, fO2 = NNO+1,2

B2	mica	3	983	± 17 %	638	± 19 %
	B. G. Mu	3	228	± 15 %	74	± 23 %
	Vr	3	8324	± 1 %	93	± 23 %
	Vr	3	8701	± 0,6 %	96	± 17 %

Expériences B2D + germes, 620°C, 3000 bars, 3 mois UC, fO2 = NNO+1,2

B2D	B. G. Mu	3	2402	± 12 %	1007	± 25 %
	B. G. Mu	3	4173	± 11 %	1354	± 27 %
	B. G. Mu	3	3320	± 1 %	194	± 34 %
	C. G. Mu	3	829	± 3 %	0	
	Vr	3	15007	± 0,6 %	744	± 8 %

Tableau III - 16: Résultats des analyses de Li et Be réalisées à la microsonde nucléaire  
 Abréviations: D: faciès dopé, G: germe, Bt: biotite, Mu: muscovite, Vr: verre,  
 UC: expérience avec "undercooling", B: bordure du germe, C: coeur du germe  
 mica: mica type zinnwaldite.

	Bordure								Coeur du germe de muscovite								Bordure		
	G, Mu Moy/8	115	104	98	124	105	106	107	108	109	111	112	114	119	120	117	116	118	
SiO <sub>2</sub>	46,23	47,95	43,49	44,46	46,15	45,62	46,59	46,50	45,62	47,23	46,37	45,99	46,38	46,87	47,02	48,10	47,38	46,79	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,14	29,65	30,83	31,87	33,81	34,24	34,44	34,51	34,31	35,19	34,49	34,40	34,95	34,83	35,12	30,76	29,92	29,26	
TiO <sub>2</sub>	0,74	0,46	0,00	0,30	0,61	0,73	0,75	0,96	0,98	0,89	0,84	0,72	0,69	0,65	0,66	0,46	0,40	0,42	
FeO	1,71	4,09	5,22	2,15	1,76	1,83	1,73	1,80	1,74	1,62	1,46	1,38	1,73	2,00	1,81	3,57	4,26	3,43	
MnO	0,02	0,02	0,14	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,06	0,10	0,04	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	
MgO	0,69	1,64	0,65	0,93	0,76	0,68	0,67	0,75	0,62	0,69	0,63	0,68	0,71	0,76	0,74	1,53	1,68	1,54	
K <sub>2</sub> O	10,44	10,39	9,85	10,26	9,53	9,85	9,94	9,58	9,76	9,79	9,80	9,74	9,66	10,06	9,87	10,66	10,23	10,15	
Na <sub>2</sub> O	0,63	0,18	0,64	0,27	0,44	0,44	0,54	0,58	0,56	0,52	0,44	0,42	0,51	0,35	0,35	0,06	0,12	0,11	
F	0,41	2,98	2,48	2,29	0,61	0,38	0,38	0,34	0,44	0,40	0,31	0,39	0,48	0,57	0,67	1,55	2,16	2,75	
F=O	-0,17	-1,25	-1,04	-0,96	-0,26	-0,16	-0,16	-0,14	-0,19	-0,17	-0,13	-0,16	-0,20	-0,24	-0,28	-0,65	-0,91	-1,16	
Total	94,84	96,11	92,26	91,61	93,41	93,61	94,88	94,88	93,84	96,25	94,27	93,66	94,95	95,85	95,96	96,04	95,27	93,31	
Si	6,19	6,34	6,06	6,14	6,23	6,17	6,21	6,19	6,15	6,19	6,21	6,19	6,16	6,18	6,18	6,38	6,34	6,35	
[4]Al	1,81	1,66	1,94	1,86	1,77	1,83	1,79	1,81	1,85	1,81	1,79	1,81	1,84	1,82	1,82	1,62	1,66	1,65	
[6]Al	3,58	2,96	3,13	3,32	3,60	3,62	3,62	3,60	3,60	3,63	3,65	3,65	3,64	3,60	3,62	3,19	3,06	3,03	
Ti	0,07	0,05	0,00	0,03	0,06	0,07	0,08	0,10	0,10	0,09	0,08	0,07	0,07	0,06	0,07	0,05	0,04	0,04	
Fe	0,19	0,45	0,61	0,25	0,20	0,21	0,19	0,20	0,20	0,18	0,16	0,16	0,19	0,22	0,20	0,40	0,48	0,39	
Mn	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Mg	0,14	0,32	0,14	0,19	0,15	0,14	0,13	0,15	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,14	0,30	0,34	0,31	
Octa	3,98	3,78	3,89	3,79	4,02	4,04	4,02	4,05	4,02	4,04	4,03	4,03	4,04	4,03	4,03	3,93	3,91	3,78	
K	1,78	1,75	1,75	1,81	1,64	1,70	1,69	1,63	1,68	1,64	1,67	1,67	1,64	1,69	1,65	1,80	1,75	1,76	
Na	0,16	0,05	0,17	0,07	0,12	0,12	0,14	0,15	0,15	0,13	0,11	0,11	0,13	0,09	0,09	0,02	0,03	0,03	
Total	13,93	13,58	13,82	13,68	13,77	13,86	13,85	13,82	13,84	13,81	13,82	13,81	13,81	13,82	13,77	13,75	13,69	13,57	
F	0,18	1,25	1,09	1,00	0,26	0,16	0,16	0,14	0,19	0,17	0,13	0,17	0,20	0,24	0,28	0,65	0,91	1,18	
Fe <sup>3+</sup>	0,04	0,09	0,12	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,08	0,10	0,08	
Fe <sup>2+</sup>	0,15	0,36	0,49	0,20	0,16	0,17	0,15	0,16	0,16	0,14	0,13	0,12	0,15	0,18	0,16	0,32	0,38	0,31	
XFe	0,53	0,53	0,78	0,51	0,51	0,55	0,54	0,52	0,56	0,51	0,51	0,48	0,52	0,54	0,52	0,51	0,53	0,50	

Tableau III - 17:

Profil analytique réalisé, à la microsonde électronique, le long du germe de muscovite,

Expérience B2 + germes de biotite - muscovite ; 3000 bars ; 620°C ; XH<sub>2</sub>O = 1 ; 6 semaines ; NNO+1,2.

Conditions analytiques: 15kV, 6nA, t=10s, faisceau focalisé.

Abréviations: Moy: moyenne, G. Mu: germe de muscovite de départ.

	Mica néoformé										Coeur du germe de biotite										Mica néoformé								
	G. Bt	63	64	65	67	69	70	71	72	73	74	75	76	79	82	63	64	65	67	69	70	71	72	73	74	75	76	79	82
Moy/8																													
SiO <sub>2</sub>	34,55	43,27	43,34	43,47	43,86	34,16	34,50	35,03	34,40	34,49	44,10	47,39	43,80	43,57	44,18														
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,71	27,63	26,02	25,58	25,70	19,17	19,04	19,51	19,30	19,19	26,26	24,82	25,30	27,71	26,84														
TiO <sub>2</sub>	2,55	0,75	0,78	1,00	1,00	2,54	2,65	2,57	2,66	2,65	0,82	0,81	1,21	0,88	0,87														
FeO	23,28	6,33	7,02	6,82	6,75	24,01	22,58	23,90	22,95	22,97	6,54	5,02	7,19	6,14	5,66														
MnO	0,27	0,06	0,09	0,00	0,14	0,32	0,39	0,27	0,45	0,29	0,11	0,00	0,13	0,00	0,12														
MgO	4,68	3,21	4,21	4,18	4,47	4,51	4,43	4,57	4,45	4,16	3,96	2,92	4,17	3,11	3,20														
K <sub>2</sub> O	9,19	9,54	9,32	9,93	9,51	9,48	9,45	10,02	9,65	9,80	9,56	8,59	9,66	9,58	9,57														
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,66	0,58	0,66	0,76	0,23	0,16	0,12	0,16	0,18	0,60	1,02	0,83	0,67	0,77														
F	0,89	3,62	3,39	3,72	3,64	2,27	0,93	1,22	1,83	1,91	3,73	3,43	3,85	3,35	4,01														
F=O	-0,37	-1,52	-1,43	-1,57	-1,53	-0,96	-0,39	-0,51	-0,77	-0,80	-1,57	-1,44	-1,62	-1,41	-1,69														
Total	93,79	93,55	93,32	93,79	94,30	95,73	93,74	96,70	95,08	94,84	94,11	92,56	94,52	93,60	93,53														
Si	5,43	5,98	6,04	6,03	6,04	5,26	5,42	5,36	5,32	5,34	6,07	6,50	6,04	6,02	6,08														
[4]Al	2,57	2,02	1,96	1,97	1,96	2,74	2,58	2,64	2,68	2,66	1,93	1,50	1,96	1,98	1,92														
[6]Al	0,89	2,49	2,31	2,22	2,22	0,73	0,94	0,87	0,83	0,85	2,33	2,52	2,15	2,53	2,43														
Ti	0,30	0,08	0,08	0,10	0,10	0,29	0,31	0,30	0,31	0,31	0,08	0,08	0,13	0,09	0,09														
Fe	3,06	0,73	0,82	0,79	0,78	3,09	2,96	3,06	2,97	2,98	0,75	0,58	0,83	0,71	0,65														
Mn	0,04	0,01	0,01	0,00	0,02	0,04	0,05	0,03	0,06	0,04	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01														
Mg	1,10	0,66	0,87	0,86	0,92	1,03	1,04	1,04	1,03	0,96	0,81	0,60	0,86	0,64	0,66														
Octa	5,39	3,97	4,09	3,98	4,03	5,19	5,31	5,30	5,19	5,13	3,99	3,77	3,98	3,97	3,84														
K	1,84	1,68	1,66	1,76	1,67	1,86	1,89	1,95	1,90	1,94	1,68	1,50	1,70	1,69	1,68														
Na	0,02	0,18	0,16	0,18	0,20	0,07	0,05	0,04	0,05	0,05	0,16	0,27	0,22	0,18	0,21														
Total	15,24	13,83	13,91	13,92	13,91	15,12	15,25	15,29	15,14	15,12	13,83	13,55	13,90	13,84	13,73														
F	0,44	1,58	1,49	1,63	1,59	1,10	0,46	0,59	0,89	0,94	1,62	1,49	1,68	1,46	1,74														
Fe <sub>3+</sub>	0,61	0,15	0,16	0,16	0,16	0,62	0,59	0,61	0,59	0,60	0,15	0,12	0,17	0,14	0,13														
Fe <sub>2+</sub>	2,45	0,59	0,65	0,63	0,62	2,47	2,37	2,44	2,37	2,38	0,60	0,46	0,66	0,57	0,52														
XFe	0,69	0,47	0,43	0,42	0,40	0,71	0,70	0,70	0,70	0,71	0,43	0,44	0,44	0,47	0,44														

Tableau III - 18:

Profil analytique, réalisé à la microsonde électronique, le long du germe de biotite.  
 Expérience B2 + Bi - Mu, 3000 bars ; 620°C ; XH<sub>2</sub>O = 1 ; 6 semaines ; NNO+1,2.  
 Conditions d'analyses: 15 kV, 6nA, 10 s, faisceau focalisé .  
 Abréviations: Moy: moyenne, G. Bt: germe de biotite de départ.

	Bordure du germe										Coeur du germe de muscovite										Bordure du germe											
	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92
G, Mu Moy/8																																
SiO <sub>2</sub>	46,72	48,13	44,92	46,36	46,66	45,76	45,85	46,22	45,68	45,80	45,76	44,92	46,19	45,79	44,77	45,59	46,39	46,04	44,71	46,03	44,37	49,94	43,12	44,03	44,71	46,03	44,37	49,94	43,12	44,03		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,14	32,29	30,58	31,43	33,49	32,27	32,46	34,13	34,11	34,35	34,52	34,15	34,45	34,43	33,86	32,86	33,82	33,53	33,22	33,91	31,20	29,19	27,53	27,68	33,22	33,91	31,20	29,19	27,53	27,68		
TiO <sub>2</sub>	0,38	0,38	0,57	0,45	0,58	0,61	0,65	0,71	0,68	0,79	0,69	0,75	0,70	0,70	0,68	0,70	0,60	0,68	0,73	0,72	0,50	0,37	0,43	0,32	0,73	0,72	0,50	0,37	0,43	0,32		
FeO	1,71	4,29	2,35	2,72	2,44	1,75	1,59	1,48	1,69	1,55	1,63	1,73	1,68	1,67	1,86	1,64	1,70	1,80	1,67	2,05	2,64	4,15	3,45	5,17	1,67	2,05	2,64	4,15	3,45	5,17		
MnO	0,02	0,00	0,00	0,05	0,05	0,00	0,00	0,07	0,07	0,00	0,08	0,03	0,03	0,03	0,00	0,07	0,12	0,00	0,11	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,11	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03		
MgO	0,69	2,65	1,53	1,39	1,52	0,78	0,81	0,79	0,74	0,70	0,60	0,63	0,63	0,72	0,72	0,66	0,75	0,74	0,68	0,91	1,43	2,37	1,81	2,87	0,68	0,91	1,43	2,37	1,81	2,87		
K <sub>2</sub> O	10,44	8,91	9,12	10,20	10,18	10,64	10,23	10,09	10,04	10,32	10,18	9,99	10,08	10,21	10,18	10,10	10,04	10,14	9,93	10,16	9,72	9,02	9,65	9,75	9,93	10,16	9,72	9,02	9,65	9,75		
Na <sub>2</sub> O	0,63	0,77	0,57	0,54	0,46	0,38	0,37	0,33	0,38	0,51	0,45	0,59	0,54	0,43	0,44	0,50	0,42	0,35	0,51	0,52	0,47	0,86	0,92	0,76	0,51	0,52	0,47	0,86	0,92	0,76		
F	0,41	2,13	1,92	1,75	1,62	1,38	1,09	0,52	0,44	0,41	0,27	0,38	0,34	0,73	0,30	0,37	0,70	0,78	1,31	1,45	2,02	2,09	2,71	2,71	1,31	1,45	2,02	2,09	2,71	2,71		
F=O	-0,17	-0,90	-0,81	-0,74	-0,68	-0,58	-0,46	-0,22	-0,19	-0,17	-0,11	-0,16	-0,14	-0,31	-0,13	-0,16	-0,29	-0,33	-0,40	-0,55	-0,61	-0,85	-0,88	-1,14	-0,55	-0,61	-0,85	-0,88	-1,14	-1,14		
Total	94,84	92,50	95,48	91,98	93,83	95,08	92,27	92,00	94,23	93,86	93,96	94,21	92,98	94,82	94,29	92,49	92,59	94,29	94,21	92,32	95,14	91,51	97,11	88,48	92,32	95,14	91,51	97,11	88,48	92,18		
Si	6,19	6,42	6,32	6,22	6,26	6,21	6,27	6,30	6,20	6,17	6,18	6,15	6,13	6,16	6,16	6,14	6,23	6,19	6,12	6,12	6,14	6,50	6,22	6,16	6,12	6,12	6,14	6,50	6,22	6,16		
[4]Al	1,81	1,58	1,68	1,78	1,74	1,79	1,73	1,70	1,80	1,83	1,82	1,85	1,87	1,84	1,84	1,86	1,77	1,78	1,81	1,88	1,88	1,50	1,78	1,84	1,88	1,88	1,50	1,78	1,84	1,84		
[6]Al	3,58	2,89	3,32	3,21	3,27	3,46	3,48	3,56	3,60	3,61	3,64	3,63	3,62	3,58	3,62	3,62	3,53	3,56	3,48	3,44	3,24	2,98	2,90	2,72	3,48	3,44	3,24	2,98	2,90	2,72		
Ti	0,07	0,04	0,04	0,06	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07	0,08	0,07	0,05	0,04	0,05	0,03	0,08	0,07	0,05	0,04	0,05	0,03		
Fe	0,19	0,49	0,26	0,31	0,28	0,19	0,18	0,17	0,19	0,18	0,18	0,19	0,19	0,19	0,21	0,19	0,19	0,20	0,19	0,23	0,31	0,45	0,42	0,60	0,19	0,23	0,31	0,45	0,42	0,60		
Mn	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Mg	0,14	0,54	0,30	0,29	0,31	0,15	0,17	0,16	0,15	0,14	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,13	0,15	0,15	0,14	0,18	0,30	0,46	0,39	0,60	0,14	0,18	0,30	0,46	0,39	0,60		
Octa	3,98	3,96	3,91	3,87	3,90	3,87	3,89	3,96	4,02	4,00	4,02	4,03	4,02	3,98	4,04	4,02	3,96	3,97	3,94	3,90	3,92	3,89	3,76	3,96	3,90	3,92	3,89	3,76	3,96	3,96		
K	1,78	1,56	1,53	1,80	1,75	1,81	1,79	1,77	1,72	1,78	1,75	1,71	1,75	1,74	1,75	1,77	1,75	1,73	1,77	1,73	1,72	1,50	1,78	1,74	1,73	1,72	1,72	1,50	1,78	1,74		
Na	0,16	0,21	0,15	0,14	0,12	0,10	0,10	0,09	0,10	0,13	0,12	0,15	0,14	0,11	0,11	0,13	0,11	0,09	0,11	0,14	0,13	0,22	0,26	0,21	0,14	0,13	0,13	0,22	0,26	0,21		
Total	13,93	13,58	13,82	13,78	13,77	13,77	13,82	13,84	13,91	13,89	13,89	13,92	13,92	13,83	13,91	13,92	13,83	13,80	13,82	13,77	13,77	13,74	13,65	13,79	13,90	13,77	13,77	13,74	13,65	13,79	13,90	
F	0,18	0,93	0,80	0,77	0,69	0,58	0,47	0,23	0,19	0,18	0,12	0,16	0,15	0,31	0,13	0,16	0,30	0,33	0,41	0,57	0,61	0,88	0,86	1,24	1,20	0,57	0,61	0,88	0,86	1,24	1,20	
Fe <sup>3+</sup>	0,04	0,10	0,05	0,06	0,06	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,09	0,08	0,12	0,04	0,05	0,06	0,09	0,08	0,12	
Fe <sup>2+</sup>	0,15	0,39	0,21	0,25	0,22	0,16	0,15	0,14	0,15	0,14	0,15	0,16	0,15	0,15	0,17	0,15	0,16	0,16	0,15	0,15	0,18	0,24	0,36	0,33	0,48	0,15	0,18	0,24	0,36	0,33	0,48	
XFe	0,53	0,42	0,41	0,47	0,42	0,50	0,47	0,46	0,51	0,50	0,55	0,55	0,54	0,51	0,54	0,53	0,50	0,52	0,50	0,52	0,50	0,45	0,44	0,45	0,52	0,50	0,45	0,44	0,46	0,45		

Tableau III - 19: Profil analytique réalisé à la microsonde électronique le long du germe de muscovite.

Expérience B1 + germes de biotite - muscovite ; 620°C ; 3000 bars ; XH<sub>2</sub>O = 1 ; 6 semaines ; NNO+1,2.

Conditions analytiques: 15kV, 6nA, t = 10s, faisceau focalisé.

Abréviations: G. Mu: germe de muscovite de départ, Moy: moyenne.

G. Bt Moy/8	Mica néoformé															Coeur du germe de biotite						Mica néoformé				
	40	12	13	15	45	17	18	19	20	21	24	25	27	28	29	31										
SiO <sub>2</sub>	34,55	46,26	45,25	47,21	43,37	44,70	35,44	34,54	35,22	34,90	34,88	45,54	41,51	43,47	43,90	42,32										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,71	23,68	24,96	24,76	23,85	25,08	18,30	17,29	18,21	18,09	18,16	24,39	22,62	23,68	24,13	23,94										
TiO <sub>2</sub>	2,55	0,84	0,90	0,71	1,22	0,68	2,64	2,46	2,70	2,51	2,53	0,76	1,34	0,93	0,86	1,05										
FeO	23,28	6,66	6,92	4,87	7,36	5,61	21,38	21,87	22,50	22,11	21,75	5,90	8,82	6,53	6,09	7,19										
MnO	0,27	0,16	0,01	0,03	0,02	0,14	0,39	0,35	0,21	0,22	0,19	0,00	0,06	0,01	0,03	0,04										
MgO	4,68	4,02	4,25	3,71	4,50	3,92	4,89	4,54	4,74	4,47	4,41	3,58	4,67	4,00	4,14	4,78										
K <sub>2</sub> O	9,19	6,70	9,05	8,91	9,57	9,62	9,32	9,31	9,42	9,40	9,30	9,35	8,83	9,46	9,40	9,94										
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,44	0,66	0,87	0,64	0,74	0,16	0,17	0,14	0,17	0,16	0,34	1,69	0,75	0,66	0,62										
F	0,89	3,84	3,53	3,52	3,53	3,47	2,31	1,92	1,46	1,94	1,75	2,75	2,98	3,57	3,55	3,71										
F=O	-0,37	-1,62	-1,49	-1,48	-1,49	-1,46	-0,97	-0,81	-0,61	-0,82	-0,74	-1,16	-1,25	-1,50	-1,49	-1,64										
Total	93,79	90,98	94,04	93,11	92,57	92,50	93,86	91,64	93,99	92,99	92,39	91,95	91,27	90,90	91,12	90,79										
SI	5,43	6,44	6,22	6,45	6,12	6,23	5,47	5,51	5,49	5,48	5,50	6,39	6,03	6,21	6,25	6,07										
[4]Al	2,57	1,56	1,78	1,55	1,88	1,77	2,53	2,49	2,51	2,52	2,50	1,61	1,97	1,79	1,75	1,93										
[6]Al	0,89	2,32	2,26	2,44	2,09	2,36	0,80	0,77	0,83	0,83	0,88	2,43	1,91	2,19	2,25	1,98										
Ti	0,30	0,09	0,09	0,07	0,13	0,07	0,31	0,30	0,32	0,30	0,30	0,08	0,15	0,10	0,09	0,11										
Fe	3,06	0,77	0,80	0,56	0,87	0,65	2,76	2,92	2,93	2,90	2,87	0,69	1,07	0,78	0,72	0,86										
Mn	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,05	0,03	0,03	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00										
Mg	1,10	0,83	0,87	0,76	0,95	0,81	1,13	1,08	1,10	1,05	1,04	0,75	1,01	0,85	0,88	1,02										
Octa	5,39	4,04	4,02	3,83	4,03	3,91	5,05	5,11	5,21	5,10	5,11	3,95	4,14	3,93	3,94	3,98										
K	1,84	1,19	1,59	1,55	1,72	1,71	1,84	1,90	1,87	1,88	1,87	1,67	1,64	1,72	1,70	1,82										
Na	0,02	0,12	0,18	0,23	0,18	0,20	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,23	0,48	0,21	0,18	0,17										
Total	15,24	13,34	13,78	13,61	13,93	13,82	14,93	15,06	15,12	15,04	15,03	13,85	14,26	13,86	13,79	13,97										
F	0,44	1,69	1,53	1,52	1,58	1,53	1,13	0,97	0,72	0,96	0,87	1,22	1,37	1,61	1,59	1,77										
Fe <sup>3+</sup>	0,61	0,15	0,16	0,11	0,17	0,13	0,55	0,58	0,59	0,58	0,57	0,14	0,21	0,16	0,14	0,17										
Fe <sup>2+</sup>	2,45	0,62	0,64	0,45	0,69	0,52	2,21	2,34	2,35	2,32	2,30	0,55	0,86	0,62	0,58	0,69										
XFe	0,69	0,43	0,42	0,37	0,42	0,39	0,66	0,68	0,68	0,69	0,69	0,43	0,46	0,42	0,40	0,40										

**Tableau III - 20:** Profil analytique, réalisé à la microsonde électronique, le long du germe de biotite.  
 Expérience B1 + germe de biotite - muscovite ; 620°C ; 3000 bars ; XH<sub>2</sub>O = 1 ; 6 semaines ; NNO+1,2.  
 Conditions analytiques: 15kV, 6nA, t = 10s, faisceau focalisé.  
 Abréviations: G. Bt: germe de biotite de départ, Moy: moyenne.

	Germe de muscovite														B	
	56	57	63	60	61	64	67	73	75	77	78	81	82	80		72
$G_2$ Mu	C															
Moy/8																
SiO <sub>2</sub>	46,23	43,75	44,89	45,01	45,30	45,72	45,63	45,46	44,38	44,04	44,27	44,13	43,62	43,99	44,75	43,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,14	32,33	34,19	34,09	33,62	34,30	33,90	33,96	33,66	33,39	33,17	33,11	33,23	33,16	32,29	30,87
TiO <sub>2</sub>	0,74	0,49	0,72	0,68	0,67	0,65	0,61	0,68	0,60	0,68	0,67	0,78	0,58	0,66	0,70	0,32
FeO	1,71	4,18	1,68	1,92	1,76	1,60	1,87	1,79	1,80	1,79	1,77	1,74	1,85	1,93	1,97	2,78
MnO	0,02	0,05	0,07	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,07	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
MgO	0,69	0,72	0,76	0,76	0,72	0,74	0,68	0,78	0,83	0,73	0,69	0,70	0,73	0,87	0,82	1,78
K <sub>2</sub> O	10,44	10,65	10,46	10,48	10,30	10,51	10,75	10,46	10,60	10,33	10,65	10,02	10,50	10,30	10,20	10,03
Na <sub>2</sub> O	0,63	0,63	0,47	0,52	0,41	0,59	0,48	0,55	0,49	0,54	0,47	0,43	0,45	0,51	0,58	0,55
F	0,41	1,72	0,81	0,76	0,73	0,71	0,68	0,66	0,47	0,52	0,94	0,96	1,14	1,22	1,34	2,10
F=O	-0,17	-0,72	-0,34	-0,32	-0,31	-0,30	-0,29	-0,28	-0,20	-0,22	-0,40	-0,40	-0,48	-0,51	-0,56	-0,88
Total	94,84	93,80	93,71	93,90	93,20	94,52	94,37	94,06	92,70	91,80	92,26	91,47	91,62	92,16	92,12	90,78
Si	6,19	6,01	6,08	6,10	6,16	6,14	6,15	6,14	6,10	6,11	6,11	6,11	6,06	6,07	6,16	6,07
[4]Al	1,81	1,99	1,92	1,90	1,84	1,86	1,85	1,86	1,90	1,89	1,89	1,89	1,94	1,93	1,84	1,93
[6]Al	3,58	3,25	3,55	3,54	3,55	3,56	3,54	3,55	3,56	3,56	3,50	3,52	3,50	3,46	3,41	3,17
Ti	0,07	0,05	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07	0,06	0,07	0,07	0,08	0,06	0,07	0,07	0,03
Fe	0,19	0,48	0,19	0,22	0,20	0,18	0,21	0,20	0,21	0,21	0,20	0,20	0,21	0,22	0,23	0,33
Mn	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,14	0,16	0,17	0,15	0,14	0,14	0,15	0,18	0,17	0,37
Octa	3,98	3,93	3,97	3,98	3,97	3,96	3,96	3,97	4,01	3,99	3,92	3,95	3,92	3,93	3,88	3,91
K	1,78	1,87	1,81	1,81	1,79	1,80	1,85	1,80	1,86	1,83	1,87	1,77	1,86	1,81	1,79	1,80
Na	0,16	0,17	0,12	0,14	0,11	0,15	0,13	0,14	0,13	0,15	0,13	0,12	0,12	0,14	0,15	0,15
Total	13,93	13,96	13,90	13,93	13,86	13,91	13,93	13,92	14,00	13,97	13,92	13,83	13,90	13,88	13,82	13,85
F	0,18	0,75	0,35	0,33	0,31	0,30	0,29	0,28	0,20	0,23	0,41	0,42	0,50	0,53	0,58	0,93
Fe <sub>3+</sub>	0,04	0,10	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,07
Fe <sub>2+</sub>	0,15	0,38	0,15	0,17	0,16	0,14	0,17	0,16	0,17	0,17	0,16	0,16	0,17	0,18	0,18	0,26
XFe	0,53	0,72	0,50	0,53	0,52	0,49	0,55	0,51	0,49	0,52	0,54	0,53	0,53	0,50	0,52	0,41

Tableau III - 21: Profil analytique réalisé à la microsonde électronique à travers le germe de muscovite.

Expérience B2D + muscovite UC, 620°C, 3000 bars, 3 mois, XH<sub>2</sub>O = 1, NNO+1,2.

Conditions d'analyses: 15 kV, 6nA, 10s, faisceau focalisé.

Abréviations: G. Mu: germe de muscovite de départ, Moy: moyenne, B: bordure, C: coeur.

	Germe de biotite									
	G. Bt Moy/8	68 B	69	70	71	72 C	73	74	75	83 B
SiO <sub>2</sub>	34,55	34,99	34,85	34,76	35,22	34,76	35,01	35,52	34,65	34,89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,71	18,43	18,45	18,82	19,14	19,04	18,34	18,67	18,28	18,41
TiO <sub>2</sub>	2,55	2,24	2,00	2,08	1,83	1,82	1,97	2,55	2,49	2,98
FeO	23,28	21,07	22,75	24,61	24,30	24,86	24,34	22,67	23,34	20,83
MnO	0,27	0,22	0,29	0,40	0,43	0,35	0,32	0,11	0,16	0,50
MgO	4,68	4,91	4,79	4,99	5,13	4,91	5,08	4,78	4,68	5,04
K <sub>2</sub> O	9,19	9,45	9,04	9,22	9,12	9,23	9,26	9,05	9,71	9,65
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,26	0,21	0,24	0,11	0,04	0,04	0,26	0,20	0,26
F	0,89	3,52	2,21	2,27	1,48	1,47	1,50	2,16	2,76	3,33
F=O	-0,37	-1,48	-0,93	-0,96	-0,62	-0,62	-0,63	-0,91	-1,16	-1,40
Total	93,79	93,61	93,66	96,43	96,11	95,87	95,23	94,86	95,11	94,49
Si	5,43	5,39	5,43	5,31	5,40	5,36	5,43	5,45	5,34	5,34
[4]Al	2,57	2,61	2,57	2,69	2,60	2,64	2,57	2,55	2,66	2,66
[6]Al	0,89	0,73	0,82	0,70	0,85	0,83	0,78	0,82	0,66	0,66
Ti	0,30	0,26	0,23	0,24	0,21	0,21	0,23	0,29	0,29	0,34
Fe	3,06	2,71	2,96	3,14	3,11	3,21	3,15	2,91	3,01	2,66
Mn	0,04	0,03	0,04	0,05	0,06	0,05	0,04	0,01	0,02	0,06
Mg	1,10	1,13	1,11	1,14	1,17	1,13	1,17	1,09	1,07	1,15
Octa	5,39	4,86	5,17	5,27	5,40	5,42	5,38	5,13	5,05	4,88
K	1,84	1,86	1,80	1,80	1,78	1,82	1,83	1,77	1,91	1,88
Na	0,02	0,08	0,06	0,07	0,03	0,01	0,01	0,08	0,06	0,08
Total	15,24	14,79	15,03	15,14	15,21	15,25	15,22	14,97	15,02	14,84
F	0,44	1,71	1,09	1,10	0,72	0,72	0,73	1,05	1,35	1,61
Fe <sup>3+</sup>	0,61	0,54	0,59	0,63	0,62	0,64	0,63	0,58	0,60	0,53
Fe <sup>2+</sup>	2,45	2,17	2,37	2,52	2,49	2,57	2,52	2,32	2,41	2,13
XFe	0,69	0,66	0,68	0,69	0,68	0,69	0,68	0,68	0,69	0,65

Tableau III - 22: Profil analytique réalisé à la microsonde électronique le long du germe de biotite.

Expérience B2D + germe de biotite - muscovite, 620°C, 3000 bars, 6 semaines, XH<sub>2</sub>O = 1, NNO+1,2.

Conditions d'analyses: 15 kV, 6 nA, 10s, faisceau focalisé.

Abréviations: G. Bt: germe de biotite de départ, Moy: moyenne, B: bordure, C: coeur.

XHzO	n	Bt*	Mu*	720		700		700		700		
				Bt**	Mu**	I	Bt**	I	Bt**	I	Bt**	I
SiO2		34,55	46,23	35,83	46,23	36,07	36,19	36,19	35,99	35,54	44,77	
Al2O3		18,71	34,14	16,99	34,14	17,64	17,01	17,01	17,56	20,26	35,61	
TiO2		2,55	0,74	2,58	0,74	3,10	2,48	2,48	3,07	3,17	0,67	
FeO		23,28	1,71	18,46	1,71	21,71	21,89	21,89	22,02	21,52	2,56	
MnO		0,27	0,02	0,05	0,02	0,15	0,06	0,06	0,11	0,13	0,02	
MgO		4,68	0,69	10,44	0,69	7,58	8,66	8,66	7,87	5,37	0,53	
K2O		9,19	10,44	9,08	10,44	9,23	9,22	9,22	9,20	9,21	10,50	
Na2O		0,05	0,63	0,35	0,63	0,50	0,46	0,46	0,41	0,48	1,04	
F		0,89	0,41	0,08	0,41	0,08	0,22	0,22	0,23	0,32	0,32	
F=O		-37,00	-0,17	-0,02	-0,17	0,00	-0,01	-0,01	-0,07	-0,13	-0,13	
Total		93,79	94,84	93,79	94,84	96,00	95,99	95,99	96,33	95,87	95,87	
Si		5,43	6,19	5,52	6,19	5,51	5,53	5,53	5,48	5,40	5,98	
[4]Al		2,57	1,81	2,48	1,81	2,49	2,47	2,47	2,52	2,60	2,02	
[6]Al		0,89	3,58	0,60	3,58	0,69	0,60	0,60	0,64	1,04	3,59	
Ti		0,30	0,07	0,30	0,07	0,36	0,29	0,29	0,35	0,36	0,07	
Fe		3,06	0,19	2,38	0,19	2,77	2,80	2,80	2,81	2,74	0,29	
Mn		0,04	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	
Mg		1,10	0,14	2,40	0,14	1,73	1,97	1,97	1,79	1,22	0,11	
ocln		5,39	3,98	5,68	3,98	5,57	5,67	5,67	5,59	5,38	4,05	
K		1,84	1,78	1,78	1,78	1,80	1,80	1,80	1,79	1,79	1,79	
Na		0,02	0,16	0,10	0,16	0,15	0,14	0,14	0,12	0,14	0,27	
Total		15,24	13,93	15,57	13,93	15,52	15,61	15,61	15,50	15,30	14,11	
F		0,44	0,18	0,02	0,18	0,00	0,01	0,01	0,08	0,15	0,13	
XFe		0,69	0,53	0,50	0,53	0,62	0,59	0,59	0,61	0,69	0,73	
Fe3+		0,61	0,04	0,48	0,04	0,55	0,56	0,56	0,56	0,55	0,06	
Fe2+		2,45	0,15	1,90	0,15	2,22	2,24	2,24	2,24	2,19	0,23	

Tableau III - 23: Moyennes des analyses par microsonde électronique des micas naturels (\*) et des micas expérimentaux (\*\*)

obtenus à partir de l'échantillon DK89 en conditions oxydantes

Conditions analytiques: 15 kV, 6 nA, t = 10s, faisceau focalisé

Abréviations: Bt: biotite, Mu: muscovite, n: nombre d'analyses

\* : analyses d'après Scaillet &amp; al., (1995).



Echantillon	Phase	Energie MeV	Li ppm	% d'erreur	Be ppm	% d'erreur
DK	Vr de départ	3,5	198	± 23 %	0	-
DK	Vr de départ	3	153	± 26 %	50	-
DKD	Vr de départ	3	6937	± 2 %	3858	± 7 %
G. de départ	Bt	3	951	± 5 %	38	± 20 %
	Mus	3	367	± 4 %	49	± 18 %

Expériences DK89, 720°C, 3600 bars, 2 semaines UC, fO<sub>2</sub> = NNO+1,8

DK 89

Bt	3,5	223	± 12 %	30	-
Vr	3,5	249	± 15 %	101	± 35 %

Expériences DK89 + germes, 720°C, 3600 bars, 2 semaines UC, fO<sub>2</sub> = NNO+1,8

DK89

Bt	3,5	513	± 24 %	251	± 30 %
B. G. Bt	3,5	3606	± 3 %	1457	± 18 %
Vr					

Tableau III - 24: Résultats des analyses de Li et Be réalisées à la microsonde nucléaire

Abréviations: D: faciès dopé, G: germe, Bt: biotite, Mu: muscovite, Vr: verre,  
UC: expérience avec "undercooling", B: bordure du germe, C: coeur du germe

	Germe de muscovite											Biotite néoformée autour de la muscovite			
	muoy $\beta$											178	170	105	106
	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	94				
	B														
SiO <sub>2</sub>	46.30	43.84	45.80	45.43	45.80	46.03	45.63	45.88	45.64	43.52	43.57	37.48	35.01	34.15	34.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.20	35.07	34.52	34.46	34.76	34.71	34.71	34.87	32.08	35.27	33.30	22.06	22.02	20.92	21.89
TiO <sub>2</sub>	0.69	0.88	0.74	0.87	0.80	0.78	0.74	0.70	0.95	0.88	1.60	1.99	2.32	2.47	2.60
FeO	1.34	3.15	1.62	1.66	1.80	1.70	1.76	3.09	2.69	3.24		18.56	18.71	19.61	17.28
MnO	0.03	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.09	0.00	0.05	0.05	0.06	0.06
MgO	0.65	0.72	0.63	0.67	0.65	0.68	0.71	0.71	0.69	0.65	0.83	6.51	6.99	6.24	6.94
K <sub>2</sub> O	10.30	9.77	10.02	9.88	10.03	9.86	9.86	9.97	9.63	9.93	10.34	9.06	9.22	9.29	9.34
Na <sub>2</sub> O	0.97	0.63	0.62	0.63	0.57	0.56	0.54	0.55	0.52	0.51		0.75	0.32	0.37	0.34
F	0.94	0.16	0.27	0.37	0.26	0.32	0.32	0.40	0.14	0.10	0.22	0.28	0.06	0.06	0.07
F=O	-0.40	-0.07	-0.11	-0.16	-0.11	-0.13	-0.13	-0.17	-0.06	-0.04	-0.09	-0.1179	-0.03	-0.03	-0.03
Total	96.02	94.15	94.13	93.84	94.35	94.61	94.08	94.69	92.72	93.61	93.52	96.62	94.67	93.14	93.35
Si	6.10	5.96	6.16	6.13	6.15	6.16	6.14	6.13	6.28	5.95	6.00	5.53	5.32	5.32	5.34
[4]Al	1.90	2.04	1.84	1.87	1.85	1.84	1.86	1.87	1.72	2.05	2.00	2.47	2.68	2.68	2.66
[6]Al	3.57	3.58	3.64	3.61	3.65	3.63	3.64	3.63	3.48	3.63	3.40	1.36	1.26	1.17	1.30
Ti	0.07	0.09	0.07	0.09	0.08	0.08	0.07	0.07	0.10	0.09	0.17	0.22	0.27	0.29	0.30
Fe	0.15	0.36	0.18	0.19	0.18	0.20	0.19	0.20	0.36	0.31	0.37	2.29	2.38	2.56	2.21
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	0.13	0.15	0.13	0.13	0.13	0.14	0.14	0.14	0.14	0.13	0.17	1.43	1.58	1.45	1.58
Octa	3.91	4.17	4.03	4.03	4.04	4.05	4.05	4.04	4.08	4.17	4.11	5.31	5.49	5.47	5.40
K	1.73	1.69	1.72	1.70	1.72	1.68	1.69	1.70	1.69	1.73	1.82	1.70	1.79	1.85	1.83
Na	0.25	0.17	0.16	0.16	0.15	0.15	0.14	0.14	0.15	0.14	0.14	0.21	0.09	0.11	0.10
Total	13.89	14.04	13.91	13.89	13.90	13.87	13.88	13.88	13.91	14.04	14.06	15.23	15.37	15.43	15.33
F	0.39	0.07	0.11	0.16	0.11	0.14	0.14	0.17	0.06	0.04	0.10	0.13	0.03	0.03	0.03
Fe <sub>3+</sub>	0.03	0.07	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.07	0.06	0.07	0.46	0.48	0.51	0.44
Fe <sub>2+</sub>	0.12	0.29	0.15	0.15	0.14	0.16	0.15	0.16	0.28	0.25	0.30	1.83	1.90	2.05	1.77
XFe	0.48	0.66	0.54	0.53	0.52	0.54	0.52	0.53	0.67	0.65	0.64	0.56	0.55	0.59	0.53

Tableau III - 25: Analyses à la microsonde électronique du germe de muscovite et des biotites néoformées autour de ce germe de l'expérience DK89 + germes  
Conditions expérimentales: 720°C, 3600 bars, XH<sub>2</sub>O = 1, NNO+1,8  
Abréviations: G, Mu: germe de muscovite de départ, Moy: moyenne d'analyses, B: bordure

	115	116	117	118	119	110	111	112	135	136	137	138	139
	B												
SiO <sub>2</sub>	33,96	34,69	34,58	34,99	34,45	35,14	35,11	34,71	35,76	35,77	37,05	36,54	35,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,52	21,50	21,81	21,93	23,08	22,04	21,69	20,76	19,07	19,32	19,01	18,93	18,79
TiO <sub>2</sub>	2,99	2,76	2,60	2,55	2,56	2,37	2,52	2,87	3,33	2,14	1,97	3,19	1,67
FeO	19,14	18,71	18,28	19,45	20,12	16,55	18,30	18,98	20,12	19,73	18,25	19,60	20,98
MnO	0,10	0,06	0,10	0,06	0,07	0,14	0,20	0,11	0,00	0,02	0,13	0,09	0,06
MgO	5,84	6,34	6,57	5,76	5,75	6,79	6,15	6,02	5,53	6,88	6,17	5,51	7,12
K <sub>2</sub> O	9,05	9,38	9,48	9,49	8,90	9,09	9,48	9,41	8,98	9,26	8,73	8,74	9,09
Na <sub>2</sub> O	0,30	0,37	0,32	0,41	0,37	0,36	0,29	0,35	0,49	0,35	0,44	0,42	0,30
F	0,06	0,14	0,04	0,17	0,14	0,10	0,05	0,09	0,04	0,09	0,21	0,00	0,19
F=O	-0,03	-0,06	-0,02	-0,07	-0,06	-0,04	-0,02	-0,04	-0,02	-0,04	-0,09	0,00	-0,08
Total	93,93	93,89	93,76	94,74	95,38	92,54	93,77	93,26	93,30	93,52	91,87	93,02	93,80
Si	5,22	5,33	5,31	5,34	5,22	5,40	5,39	5,38	5,56	5,54	5,76	5,66	5,54
[4]Al	2,78	2,67	2,69	2,66	2,78	2,60	2,61	2,62	2,44	2,46	2,24	2,34	2,46
[6]Al	1,30	1,22	1,26	1,28	1,34	1,39	1,31	1,18	1,05	1,07	1,24	1,12	0,98
Ti	0,35	0,32	0,30	0,29	0,29	0,27	0,29	0,33	0,39	0,25	0,23	0,37	0,19
Fe	2,46	2,40	2,35	2,48	2,55	2,13	2,35	2,46	2,61	2,55	2,37	2,54	2,72
Mn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01
Mg	1,34	1,45	1,50	1,31	1,30	1,55	1,41	1,39	1,28	1,59	1,43	1,27	1,65
Octa	5,45	5,40	5,43	5,37	5,48	5,36	5,38	5,38	5,33	5,46	5,29	5,31	5,55
K	1,77	1,84	1,86	1,85	1,72	1,78	1,86	1,86	1,78	1,83	1,73	1,73	1,80
Nn	0,09	0,11	0,10	0,12	0,11	0,11	0,09	0,11	0,15	0,11	0,13	0,13	0,09
Total	15,31	15,35	15,38	15,34	15,31	15,25	15,32	15,35	15,26	15,39	15,15	15,17	15,44
F	0,03	0,07	0,02	0,08	0,07	0,05	0,02	0,04	0,02	0,04	0,10	0,00	0,09
Fe <sup>3+</sup>	0,49	0,48	0,47	0,50	0,51	0,43	0,47	0,49	0,52	0,51	0,47	0,51	0,54
Fe <sup>2+</sup>	1,97	1,92	1,88	1,99	2,04	1,70	1,88	1,97	2,09	2,04	1,90	2,03	2,18
XFe	0,60	0,57	0,56	0,60	0,61	0,52	0,57	0,59	0,62	0,56	0,57	0,61	0,57

**Tableau III - 26:** Analyses à la microsonde électronique des biotites magmatiques de l'expérience DK + germes  
Conditions expérimentales: 720°C, 3600 bars, XH<sub>2</sub>O = 1, NNO+I,8  
Abréviations: B: bordure

	Germe de biotite																			
	G: Bt Moy <sup>8</sup>	128 B	129	130	131	132	133	134	135 C	136	137	138	139	140	141	142	143	144 B		
SiO <sub>2</sub>	34,55	35,49	34,64	35,39	35,04	34,70	34,73	34,77	34,62	34,70	34,76	34,93	34,06	35,02	35,43	35,76	35,02	35,04		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,71	18,97	19,02	18,95	19,13	18,76	19,13	18,97	19,25	19,13	18,64	18,75	18,53	19,46	19,19	18,83	19,34	18,57		
TiO <sub>2</sub>	2,55	2,47	2,69	2,54	2,69	2,82	2,70	2,67	2,71	2,64	2,62	2,62	2,68	2,41	2,57	2,74	2,67	2,67		
FeO	23,28	21,34	21,71	21,84	23,84	23,90	24,09	24,27	24,44	23,94	24,13	24,67	24,76	23,83	23,58	23,25	21,30	21,26		
MnO	0,27	0,01	0,00	0,11	0,24	0,16	0,22	0,25	0,25	0,30	0,37	0,20	0,38	0,14	0,24	0,34	0,11	0,14		
MgO	4,68	6,09	6,06	5,60	5,37	4,61	5,19	4,71	5,18	4,56	4,79	4,81	4,80	4,77	4,87	4,67	6,05	6,44		
K <sub>2</sub> O	9,19	9,40	9,22	9,38	9,25	9,22	9,56	9,40	9,22	9,38	9,29	9,34	9,21	9,29	9,23	9,15	9,08	9,13		
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,29	0,27	0,15	0,13	0,09	0,20	0,14	0,13	0,19	0,20	0,20	0,15	0,12	0,14	0,14	0,23	0,27		
F	0,89	0,06	0,20	0,05	0,21	0,63	0,30	0,31	0,30	0,41	0,44	0,43	0,46	0,54	0,29	0,41	0,14	0,19		
F=O	-0,37	-0,03	-0,08	-0,02	-0,09	-0,27	-0,13	-0,13	-0,13	-0,17	-0,19	-0,18	-0,19	-0,23	-0,12	-0,17	-0,06	-0,08		
Total	93,79	94,09	93,73	93,99	95,81	94,62	95,99	95,36	95,97	95,08	95,05	95,77	94,84	95,60	95,26	94,95	93,95	93,63		
Si	5,43	5,52	5,42	5,52	5,41	5,42	5,37	5,42	5,36	5,41	5,43	5,42	5,36	5,41	5,49	5,54	5,44	5,47		
[4]Al	2,57	2,48	2,58	2,48	2,59	2,58	2,63	2,58	2,64	2,59	2,57	2,58	2,64	2,59	2,51	2,46	2,56	2,53		
[6]Al	0,89	0,99	0,93	1,01	0,89	0,88	0,86	0,90	0,87	0,93	0,86	0,85	0,79	0,95	0,99	0,98	0,99	0,89		
Ti	0,30	0,29	0,32	0,30	0,31	0,33	0,31	0,31	0,32	0,31	0,31	0,31	0,32	0,31	0,28	0,30	0,32	0,31		
Fe	3,06	2,77	2,84	2,85	3,08	3,12	3,12	3,16	3,16	3,12	3,15	3,20	3,26	3,08	3,05	3,01	2,77	2,78		
Mn	0,04	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,03	0,05	0,02	0,03	0,04	0,01	0,02		
Mg	1,10	1,41	1,41	1,30	1,24	1,07	1,20	1,09	1,19	1,06	1,11	1,11	1,13	1,10	1,12	1,08	1,40	1,50		
Oct <sub>tr</sub>	5,39	5,47	5,50	5,47	5,55	5,43	5,52	5,50	5,57	5,46	5,48	5,50	5,55	5,45	5,48	5,41	5,49	5,50		
K	1,84	1,86	1,84	1,87	1,82	1,84	1,89	1,87	1,82	1,87	1,85	1,85	1,85	1,83	1,82	1,81	1,80	1,82		
Na	0,02	0,09	0,08	0,05	0,04	0,03	0,06	0,04	0,04	0,06	0,06	0,06	0,05	0,04	0,04	0,04	0,07	0,08		
Total	15,24	15,42	15,42	15,38	15,41	15,29	15,47	15,41	15,43	15,38	15,39	15,41	15,44	15,31	15,34	15,27	15,36	15,41		
F	0,44	0,03	0,10	0,02	0,10	0,31	0,15	0,15	0,15	0,20	0,22	0,21	0,23	0,26	0,14	0,20	0,07	0,09		
Fe <sup>3+</sup>	0,61	0,55	0,57	0,57	0,62	0,62	0,62	0,63	0,63	0,62	0,63	0,64	0,65	0,62	0,61	0,60	0,55	0,56		
Fe <sup>2+</sup>	2,45	2,22	2,27	2,28	2,46	2,50	2,49	2,53	2,53	2,50	2,52	2,56	2,61	2,46	2,44	2,41	2,22	2,22		
XFe	0,69	0,61	0,62	0,64	0,67	0,70	0,68	0,70	0,68	0,70	0,69	0,70	0,70	0,69	0,68	0,69	0,61	0,60		

Tableau III - 27: Profil analytique, réalisé à la microsonde électronique, le long du germe de biotite de l'expérience DK89 + germes. Conditions expérimentales: 720°C, 3600 bars, XH<sub>2</sub>O = 1, NNO+1,8. Abréviations: G: Bt: germe de biotite de départ, Moy: moyenne d'analyses, B: bordure, C: coeur.

	Germe de muscovite										Bt dans la zone réactionnelle					Bt magmatiques			
	G. Mu	47	48	49	50	51	52	54	55	56	57	116	132	133	135	158	149	150	
	Moy/B	B									B								
SiO <sub>2</sub>	46,23	45,02	45,27	45,42	45,53	45,30	45,31	45,04	45,22	45,09	45,33	37,16	33,93	35,13	35,76	35,17	35,21	35,65	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,14	33,54	33,64	33,64	34,27	33,63	33,63	33,48	33,57	33,61	33,33	22,07	20,60	20,92	20,86	16,88	17,74	18,46	
TiO <sub>2</sub>	0,74	0,73	0,68	0,75	0,81	0,86	0,63	0,65	0,71	0,67	0,84	2,08	4,38	4,09	3,92	2,03	1,58	1,57	
FeO	1,71	1,58	1,78	1,87	1,68	1,79	1,74	1,79	1,99	1,59	1,65	16,08	16,55	17,72	15,99	18,80	20,85	19,23	
MnO	0,02	0,05	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,09	0,01	0,21	0,08	0,22	0,08	0,05	0,05	0,13	
MgO	0,69	0,75	0,70	0,78	0,70	0,76	0,67	0,72	0,80	0,74	0,72	8,25	6,75	7,38	8,51	7,95	8,20	8,74	
K <sub>2</sub> O	10,44	10,39	10,62	10,65	10,71	10,41	10,67	10,69	10,67	10,41	10,65	9,33	9,25	9,02	9,07	8,51	8,55	8,86	
Na <sub>2</sub> O	0,63	0,60	0,46	0,59	0,57	0,68	0,56	0,40	0,61	0,54	0,64	0,54	0,47	0,45	0,48	0,41	0,31	0,32	
F	0,41	0,32	0,38	0,17	0,21	0,37	0,15	0,37	0,18	0,34	0,26	0,66	0,62	0,41	0,22	0,38	0,46	0,39	
F=O	-0,17	-0,13	-0,16	-0,07	-0,09	-0,16	-0,06	-0,16	-0,08	-0,14	-0,11	-0,28	-0,26	-0,17	-0,09	-0,16	-0,19	-0,16	
Total	94,84	92,85	93,37	93,89	94,39	93,64	93,30	93,07	93,67	92,94	93,32	96,10	92,37	95,17	94,80	90,02	92,76	93,19	
Si	6,19	6,17	6,17	6,17	6,14	6,16	6,19	6,17	6,16	6,17	6,19	5,45	5,25	5,28	5,35	5,64	5,52	5,52	
[4]Al	1,81	1,83	1,83	1,83	1,86	1,84	1,81	1,83	1,84	1,83	1,81	2,55	2,75	2,72	2,65	2,36	2,48	2,48	
[6]Al	3,58	3,58	3,58	3,56	3,59	3,54	3,60	3,57	3,56	3,59	3,55	1,27	1,01	0,99	1,03	0,83	0,80	0,89	
Ti	0,07	0,08	0,07	0,08	0,08	0,09	0,06	0,07	0,07	0,07	0,09	0,23	0,51	0,46	0,44	0,24	0,19	0,18	
Fe	0,19	0,18	0,20	0,21	0,19	0,20	0,20	0,20	0,23	0,18	0,19	1,97	2,14	2,23	2,00	2,52	2,73	2,49	
Mn	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	
Mg	0,14	0,15	0,14	0,16	0,14	0,15	0,14	0,15	0,16	0,15	0,15	1,80	1,56	1,65	1,90	1,90	1,92	2,02	
Octa	3,98	4,00	3,99	4,02	4,01	3,99	4,00	4,00	4,02	4,00	3,97	5,30	5,23	5,37	5,38	5,49	5,64	5,59	
K	1,78	1,82	1,85	1,85	1,84	1,80	1,86	1,87	1,86	1,82	1,85	1,75	1,83	1,73	1,73	1,74	1,71	1,75	
Na	0,16	0,16	0,12	0,16	0,15	0,18	0,15	0,11	0,16	0,14	0,17	0,15	0,14	0,13	0,14	0,13	0,09	0,10	
Total	13,93	13,97	13,96	14,02	14,00	13,97	14,01	13,97	14,04	13,96	14,00	15,21	15,19	15,23	15,25	15,36	15,44	15,44	
F	0,18	0,14	0,16	0,07	0,09	0,16	0,06	0,16	0,08	0,15	0,11	0,31	0,30	0,20	0,10	0,19	0,23	0,19	
Fe <sup>3+</sup>	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,39	0,43	0,45	0,40	0,30	0,55	0,50	
Fe <sup>2+</sup>	0,15	0,14	0,16	0,17	0,15	0,16	0,16	0,16	0,18	0,15	0,15	1,58	1,71	1,78	1,60	2,02	2,19	1,99	
XFe	0,53	0,49	0,53	0,52	0,52	0,51	0,54	0,53	0,53	0,49	0,51	0,47	0,52	0,52	0,46	0,51	0,53	0,50	

Tableau III - 28: Analyses à la microsonde électronique du germe de muscovite, des biotites néoformées autour de ce germe et des biotites magmatiques. Expérience DK89 + germes, 700°C, 36000 bars, XH<sub>2</sub>O = 0,8; NNO+2,8.

Abréviations: G. Mu: germe de muscovite de départ, Moy: moyenne d'analyses, B: bordure, C: coeur

	Germe de biotite																											
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	21	22	23	25	26	27	38	B					
G. Bt																												
Moy/8																												
SiO <sub>2</sub>	39,77	34,81	34,51	34,31	35,15	34,09	34,78	34,11	33,99	34,13	34,41	34,28	34,20	34,49	34,88	34,08	35,03	35,94	35,05	35,89	35,38	35,07						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,61	18,36	18,65	18,99	19,23	18,83	19,03	18,81	18,80	19,00	18,56	18,92	18,51	18,70	18,98	17,56	18,00	17,44	18,02	18,64	18,52	17,43						
TiO <sub>2</sub>	2,22	1,94	1,93	2,48	2,59	2,35	2,54	2,58	2,47	2,49	2,60	2,48	2,37	2,12	2,09	2,27	2,42	1,97	2,90	2,25	2,50	1,97						
FeO	18,66	21,19	22,61	24,03	24,11	23,92	23,23	24,10	23,87	23,67	24,52	23,86	24,58	23,79	22,04	21,62	20,42	21,26	21,13	20,38	19,83	19,10						
MnO	0,27	0,15	0,17	0,28	0,30	0,20	0,30	0,25	0,32	0,30	0,24	0,31	0,32	0,28	0,13	0,01	0,13	0,13	0,25	0,00	0,03	0,17						
MgO	4,68	6,72	6,65	5,96	5,04	4,78	4,73	4,69	4,49	4,62	4,80	4,85	4,90	5,01	6,37	7,14	7,91	7,46	6,34	7,39	7,63	8,39						
K <sub>2</sub> O	9,19	8,61	9,26	9,40	9,28	9,35	9,41	9,43	9,37	9,26	9,49	9,50	9,42	9,25	9,14	8,83	9,00	8,65	9,04	9,12	9,19	8,90						
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,77	0,16	0,15	0,09	0,26	0,13	0,17	0,09	0,13	0,15	0,12	0,13	0,11	0,15	0,09	0,30	0,37	0,38	0,22	0,31	0,23	0,30					
F	0,89	0,23	0,30	0,14	0,36	0,27	0,50	0,44	0,62	0,34	0,65	0,42	0,36	0,43	0,30	0,15	0,33	0,25	0,33	0,17	0,14	0,32	0,37					
FeO	-0,37	-0,10	-0,13	-0,06	-0,15	-0,11	-0,21	-0,19	-0,26	-0,14	-0,27	-0,18	-0,15	-0,18	-0,13	-0,06	-0,14	-0,11	-0,14	-0,07	-0,06	-0,13	-0,16					
Total	93,79	94,64	92,71	93,57	94,73	93,95	94,42	94,16	93,66	94,41	94,99	94,46	94,49	93,85	93,95	92,00	93,42	93,42	93,05	94,06	93,50	91,54						
Si	5,43	5,98	5,50	5,45	5,38	5,43	5,39	5,44	5,38	5,39	5,40	5,39	5,39	5,45	5,45	5,44	5,47	5,60	5,51	5,54	5,49	5,55						
[Al]	2,57	2,02	2,50	2,55	2,62	2,57	2,61	2,56	2,62	2,61	2,60	2,61	2,61	2,55	2,55	2,56	2,53	2,40	2,49	2,46	2,51	2,45						
[6]Al	0,89	1,10	0,91	0,92	0,89	0,93	0,90	0,95	0,88	0,91	0,88	0,83	0,90	0,83	0,93	0,95	0,78	0,81	0,85	0,93	0,87	0,80						
Ti	0,30	0,25	0,23	0,23	0,29	0,30	0,28	0,30	0,31	0,29	0,31	0,29	0,28	0,25	0,25	0,27	0,28	0,23	0,34	0,26	0,29	0,23						
Fe	3,06	2,35	2,80	2,99	3,15	3,11	3,16	3,04	3,18	3,17	3,11	3,22	3,14	3,24	2,88	2,89	2,66	2,77	2,78	2,63	2,57	2,53						
Mn	0,04	0,02	0,02	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,02	0,00	0,02	0,02	0,03	0,00	0,00	0,02						
Mg	1,10	1,57	1,40	1,18	1,10	1,11	1,09	1,06	1,09	1,12	1,12	1,14	1,15	1,18	1,48	1,70	1,84	1,73	1,49	1,70	1,76	1,98						
Octa	5,39	5,22	5,53	5,58	5,49	5,48	5,43	5,45	5,51	5,45	5,51	5,51	5,55	5,54	5,58	5,61	5,58	5,56	5,49	5,52	5,51	5,56						
K	1,84	1,65	1,87	1,89	1,86	1,90	1,88	1,89	1,87	1,90	1,90	1,89	1,86	1,84	1,85	1,80	1,79	1,72	1,81	1,80	1,82	1,80						
Na	0,02	0,22	0,05	0,05	0,03	0,08	0,04	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,03	0,05	0,03	0,09	0,11	0,11	0,07	0,09	0,07	0,09						
Total	15,24	15,09	15,45	15,52	15,43	15,41	15,42	15,36	15,37	15,42	15,40	15,44	15,44	15,45	15,46	15,50	15,49	15,40	15,37	15,41	15,39	15,45						
F	0,44	0,11	0,15	0,07	0,18	0,13	0,25	0,22	0,31	0,17	0,32	0,21	0,18	0,21	0,15	0,07	0,17	0,12	0,08	0,07	0,16	0,19						
Fe <sup>3+</sup>	0,61	0,47	0,56	0,60	0,63	0,62	0,63	0,61	0,64	0,63	0,62	0,64	0,63	0,65	0,63	0,58	0,53	0,55	0,56	0,53	0,51	0,51						
Fe <sup>2+</sup>	2,45	1,88	2,24	2,39	2,52	2,49	2,53	2,43	2,54	2,53	2,49	2,57	2,51	2,59	2,30	2,31	2,13	2,22	2,22	2,10	2,06	2,02						
XFe	0,69	0,55	0,59	0,63	0,68	0,69	0,69	0,71	0,70	0,69	0,70	0,69	0,69	0,69	0,68	0,61	0,58	0,54	0,60	0,55	0,54	0,51						

Tableau III - 29: Profil analytique réalisé à la microsonde électronique le long du germe de biotite.

Expérience DK89 + germes de biotite - muscovite.

Conditions expérimentales: 700°C, 3600 bars, XH<sub>2</sub>O=0,8 ; NNO±2,8.

Conditions analytiques: 15 kV, 6 nA, 10 s, faisceau focalisé.

Abréviations: G. Bt: germe de biotite de départ, B: bordure, C: coeur, Moy: moyenne d'analyses.

620°C, 3000 bars, NNO+1,2

	B1	B1D	B2	B2D	B1+G	B2+G	B2D+G
n°	6	5	8	7	10	14	9
Expérience n°	1	9	4	10	14	17	20
SiO2	72,13	72,79	74,39	73,00	71,93	72,43	73,83
Al2O3	17,45	17,07	15,96	16,72	17,51	17,11	16,04
TiO2	0,02	0,07	0,02	0,03	0,01	0,00	0,00
FeO	0,03	0,11	0,16	0,17	0,20	0,32	0,23
MnO	0,00	0,09	0,11	0,13	0,06	0,00	0,10
MgO	0,01	0,00	0,07	0,01	0,05	0,00	0,05
K2O	3,09	3,23	3,55	3,35	3,12	3,54	3,73
Na2O	4,18	3,66	3,70	4,14	4,10	3,67	3,78
CaO	0,13	0,07	0,11	0,09	0,11	0,00	0,12
P2O5	1,71	1,70	1,20	1,07	1,68	1,44	1,06
F	2,15	2,09	1,35	2,23	2,14	2,57	1,84
O=F	-0,91	-0,88	-0,62	-0,94	-0,90	-1,08	-0,78
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Li ppm	-	-	4679	-	-	8512*	15007
Be ppm	-	-	88	-	-	20*	744
Q	40	44	43	39	40	42	41
Or	20	21	23	22	21	23	24
Ab	40	35	34	39	39	35	35
C	7	7	6	6	7	7	6

**Tableau III - 30:** Moyennes des analyses à la microsonde électronique des verres expérimentaux obtenus en conditions oxydantes (NNO+1,2) à partir des échantillons B1, B1D, B2 et B2D.

Li et Be ont été analysés à la microsonde nucléaire.

n: nombre d'analyses, (\*): valeur moyenne, D: faciès dopé en éléments légers,

G: germes de biotite et de muscovite

720°C, 3600 bars, NNO+1,8

	DK89	DK89 + G	DK89	DK89	DK89	DK89	DK89 + G
XH2O	1,0	1,0	1,0	0,9	0,8	0,7	1,0
n°	4	5	4	4	4	4	5
Expérience n°	27	33	28	29	30	31	34

700°C, 3600 bars, NNO+2,8

	DK89	DK89 + G	DK89	DK89	DK89	DK89	DK89 + G
SiO2	74,02	72,94	74,80	75,25	75,71	75,72	76,02
Al2O3	15,90	17,36	15,59	15,45	15,22	16,47	16,38
TiO2	0,10	0,07	0,03	0,00	0,00	0,00	0,03
FeO	0,57	0,86	0,66	0,55	0,63	0,88	0,66
MnO	0,06	0,07	0,00	0,00	0,06	0,00	0,01
MgO	0,18	0,14	0,03	0,04	0,05	0,10	0,06
K2O	4,38	4,35	4,53	4,38	4,21	3,35	3,14
Na2O	3,64	3,02	3,15	3,25	3,14	3,05	3,09
CaO	0,93	0,95	0,95	0,91	0,79	0,25	0,42
P2O5	0,20	0,15	0,16	0,16	0,19	0,18	0,16
F	0,02	0,15	0,19	0,00	0,00	0,00	0,06
O=F	-0,01	-0,06	-0,08	0,00	0,00	0,00	-0,03
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Li ppm	249	-	-	-	-	-	-
Be ppm	101	-	-	-	-	-	-
Q	37	41	41	41	43	49	50
Or	29	30	30	29	27	22	21
Ab	34	29	30	30	29	29	29
C	3	6	4	4	4	7	7

**Tableau III - 31:** Moyennes des analyses à la microsonde électronique des verres expérimentaux obtenus, en conditions oxydantes, à partir de l'échantillon DK89.

Li et Be ont été analysés à la microsonde nucléaire.

n°: nombre d'analyses, D: faciès dopé en éléments légers,

G: germes de biotite et de muscovite



	1	3	4	6	17	28	67	68	69	moyenne	ecart type
SiO <sub>2</sub>	37,54	37,23	38,22	38,87	37,03	35,99	36,76	37,27	36,76	37,30	0,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,45	21,47	21,06	21,89	19,87	22,10	22,16	22,69	22,70	21,82	0,86
TiO <sub>2</sub>	0,32	0,29	0,41	0,49	0,47	0,54	0,21	0,17	0,28	0,35	0,12
FeO	20,88	21,36	21,27	21,90	22,18	21,25	22,34	21,87	21,84	21,65	0,46
MnO	0,24	0,27	0,33	0,37	0,35	0,32	0,33	0,25	0,38	0,32	0,05
MgO	1,76	2,18	2,54	2,42	2,47	1,71	2,07	2,07	1,89	2,12	0,29
K <sub>2</sub> O	9,17	9,05	9,05	9,02	9,02	9,01	9,08	9,35	9,10	9,09	0,10
Na <sub>2</sub> O	0,51	0,53	0,49	0,46	0,46	0,59	0,32	0,35	0,40	0,46	0,08
F	2,31	2,70	2,74	2,44	2,69	2,44	2,80	2,77	2,59	2,61	0,16
F=O	-0,97	-1,14	-1,15	-1,03	-1,13	-1,03	-1,18	-1,17	-1,09	-1,10	0,07
Total	94,21	93,94	94,96	96,83	93,41	92,92	94,89	95,62	94,85	94,63	1,11
Si	5,67	5,66	5,73	5,72	5,70	5,55	5,55	5,57	5,55	5,63	0,07
[4]Al	2,33	2,34	2,27	2,28	2,30	2,45	2,45	2,43	2,45	2,37	0,07
[6]Al	1,67	1,50	1,45	1,52	1,31	1,57	1,50	1,57	1,59	1,52	0,10
Ti	0,04	0,03	0,05	0,05	0,05	0,06	0,02	0,02	0,03	0,04	0,01
Fe	2,64	2,71	2,67	2,70	2,86	2,74	2,82	2,73	2,76	2,74	0,07
Mn	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,05	0,04	0,01
Mg	0,40	0,49	0,57	0,53	0,57	0,39	0,47	0,46	0,43	0,48	0,06
Oct	4,78	4,78	4,78	4,85	4,83	4,81	4,86	4,81	4,85	4,82	0,25
K	1,77	1,75	1,73	1,69	1,77	1,77	1,75	1,78	1,75	1,75	0,03
Na	0,15	0,16	0,14	0,13	0,14	0,18	0,09	0,10	0,12	0,13	0,02
Total	14,70	14,69	14,65	14,67	14,74	14,76	14,70	14,70	14,72	14,70	0,03
F	1,10	1,30	1,30	1,14	1,31	1,19	1,34	1,31	1,24	1,25	0,08
Fe <sup>3+</sup>	0,53	0,54	0,53	0,54	0,57	0,55	0,56	0,55	0,55	0,55	0,01
Fe <sup>2+</sup>	2,11	2,17	2,13	2,16	2,28	2,19	2,26	2,19	2,21	2,19	0,05
XFe	0,84	0,81	0,79	0,80	0,80	0,85	0,83	0,83	0,84	0,82	0,02

Tableau III - 34: Analyses à la microsonde électronique des biotites obtenues à partir du granite de Beauvoir (faciès B2) à 620°C, 3000 bars, NNO-1,5.  
Conditions analytiques: 15kV, 6nA, 10s, faisceau focalisé

1: biotite de l'expérience n° 38 (15 jours, sans "undercooling")  
de 3 à 28: biotite de l'expérience n° 40 (15 jours, avec "undercooling")  
de 67 à 69: biotite de l'expérience n° 39 (10 jours, avec "undercooling")

Echantillon	Phase	Energie MeV	Li ppm	% d'erreur	Be ppm	% d'erreur
B2	Vr de départ	3	2320	± 3 %	63	± 20 %
B2D	Vr de départ	3	2661	± 3 %	3858	± 15 %
G. de départ	Bt	3	951	± 5 %	38	± 20 %
	Mu	3	367	± 4 %	49	± 18 %
Expériences B2, 620°C, 3000 bars, 10 jours UC, fO2 = NNO-1,5						
B2	Bt		1508	± 3 %	0	-
	Vr		3512	± 2 %	63	± 40 %

Tableau III - 35: Résultats des analyses de Li et Be réalisées à la microsonde nucléaire  
 Abréviations: D: faciès dopé, G: germe, Bt: biotite, Mu: muscovite, Vr: verre,  
 UC: expérience avec "undercooling".

	Germe de muscovite											
	112	113	114	124	125	126	127	128	129	130	131	
G.Mu Moy/8												
SiO <sub>2</sub>	46,23	46,14	46,68	45,40	45,50	45,48	45,38	45,47	45,53	45,77	46,27	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,14	33,65	33,25	33,57	34,03	33,77	33,55	33,84	34,04	34,16	33,97	
TiO <sub>2</sub>	0,74	0,74	0,79	0,75	0,69	0,75	0,65	0,68	0,69	0,74	0,77	
FeO	1,71	1,97	2,19	1,66	1,80	1,55	1,81	1,69	1,67	1,60	1,61	
MnO	0,02	0,09	0,05	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,02	
MgO	0,69	0,70	0,73	0,70	0,71	0,78	0,72	0,71	0,70	0,70	0,71	
K <sub>2</sub> O	10,44	10,32	10,34	10,13	10,42	10,28	10,07	10,03	9,98	10,09	10,44	
Na <sub>2</sub> O	0,63	0,49	0,51	0,52	0,59	0,56	0,59	0,62	0,61	0,59	0,62	
F	0,41	0,37	0,38	0,41	0,47	0,28	0,70	0,44	0,32	0,41	0,39	
F=O	-0,17	-0,16	-0,13	-0,17	-0,20	-0,12	-0,29	-0,19	-0,13	-0,17	-0,16	
Total	94,84	94,92	94,38	94,46	94,00	93,33	93,18	93,29	93,41	93,95	94,64	
Si	6,19	6,18	6,21	6,27	6,15	6,18	6,17	6,18	6,18	6,17	6,20	
[4]Al	1,81	1,82	1,79	1,73	1,85	1,82	1,83	1,82	1,82	1,83	1,80	
[6]Al	3,58	3,62	3,55	3,54	3,57	3,60	3,55	3,59	3,62	3,60	3,57	
Ti	0,07	0,05	0,07	0,08	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	
Fe	0,19	0,21	0,22	0,25	0,19	0,20	0,18	0,21	0,19	0,18	0,18	
Mn	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	
Mg	0,14	0,14	0,15	0,14	0,14	0,16	0,15	0,14	0,14	0,14	0,14	
Octa	3,98	4,03	4,01	4,02	3,99	4,01	3,97	4,00	4,02	4,01	3,98	
K	1,78	1,76	1,78	1,74	1,80	1,78	1,75	1,74	1,73	1,74	1,79	
Na	0,16	0,13	0,13	0,12	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,15	0,16	
Total	13,93	13,92	13,92	13,88	13,94	13,94	13,87	13,90	13,91	13,90	13,92	
F	0,18	0,16	0,16	0,13	0,20	0,12	0,30	0,19	0,14	0,17	0,17	
Fe <sub>3+</sub>	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	
Fe <sub>2+</sub>	0,15	0,17	0,18	0,20	0,16	0,14	0,16	0,15	0,15	0,14	0,14	
XFe	0,53	0,55	0,55	0,57	0,53	0,47	0,53	0,52	0,52	0,51	0,50	

Tableau III - 36: Profil analytique réalisé à la microsonde électronique le long du germe de muscovite.  
 Expérience B2 + germes, 620°C, 3000 bars, 2 semaines, NNO-1,5.  
 Conditions d'analyse: 15kV, 6nA, 10s, faisceau focalisé.  
 Abréviations: G.Mu: composition moyenne du germe de muscovite de départ, B: bordure, C: cœur.

G. Bt Moy/8	Germe de biotite																	
	B								C								B	
	88	89	96	100	97	98	99	102	103	101	104	109	110	87	88	89		
SiO <sub>2</sub>	37,40	36,24	37,32	34,98	35,25	35,16	34,88	34,97	34,90	35,61	34,29	34,63	35,25	36,79				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,73	18,39	17,98	18,96	18,67	18,91	19,32	18,89	18,57	18,41	18,20	18,36	19,07	18,39				
TiO <sub>2</sub>	1,41	1,59	2,32	2,36	2,52	2,52	2,50	2,40	2,47	2,48	2,95	2,37	2,48	1,59				
FeO	23,59	24,56	23,16	24,06	23,09	23,92	24,12	23,85	23,92	22,91	23,41	23,94	23,06	23,48				
MnO	0,30	0,32	0,17	0,33	0,40	0,36	0,36	0,49	0,38	0,27	0,32	0,27	0,32	0,34				
MgO	4,81	3,66	4,37	4,61	4,94	4,73	4,75	4,77	4,79	4,63	4,16	4,70	4,47	4,73				
K <sub>2</sub> O	9,19	9,56	8,75	9,29	9,13	9,24	9,12	9,28	9,14	9,06	9,22	9,25	9,18	9,02				
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,18	0,23	0,19	0,09	0,07	0,11	0,07	0,05	0,08	0,12	0,13	0,10	0,11				
F	2,28	1,85	1,79	1,59	0,72	0,90	0,83	0,76	0,92	1,00	1,66	1,59	1,74	1,82				
F=O	-0,37	-0,78	-0,75	-0,67	-0,30	-0,38	-0,35	-0,32	-0,39	-0,42	-0,70	-0,67	-0,73	-0,77				
Total	93,79	97,66	95,34	95,70	94,51	95,43	95,64	95,16	94,75	94,03	93,63	94,57	94,94	95,50				
Si	5,43	5,46	5,68	5,38	5,49	5,44	5,39	5,43	5,44	5,55	5,39	5,40	5,43	5,61				
[4]Al	2,57	2,54	2,32	2,62	2,51	2,56	2,61	2,57	2,56	2,45	2,61	2,60	2,57	2,39				
[6]Al	0,89	0,91	0,90	0,82	0,91	0,88	0,90	0,89	0,85	0,93	0,77	0,78	0,89	0,92				
Th	0,30	0,16	0,27	0,27	0,29	0,29	0,29	0,28	0,29	0,29	0,35	0,28	0,29	0,18				
Fe	3,06	2,95	3,09	3,10	3,01	3,09	3,11	3,10	3,12	2,98	3,08	3,12	2,97	3,00				
Mn	0,04	0,04	0,02	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04				
Mg	1,10	0,82	0,99	1,06	1,15	1,09	1,09	1,10	1,11	1,07	0,98	1,09	1,03	1,08				
Octn	5,39	5,13	5,13	5,30	5,41	5,41	5,45	5,44	5,42	5,31	5,21	5,30	5,21	5,22				
K	1,84	1,84	1,70	1,82	1,81	1,82	1,80	1,84	1,82	1,80	1,85	1,84	1,80	1,76				
Na	0,02	0,03	0,07	0,06	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03				
Total	15,24	15,01	14,90	15,18	15,25	15,25	15,28	15,30	15,25	15,14	15,10	15,18	15,05	15,01				
F	0,44	1,08	0,86	0,77	0,35	0,44	0,41	0,37	0,45	0,49	0,83	0,78	0,85	0,88				
Fe <sup>3+</sup>	0,61	0,59	0,62	0,59	0,60	0,62	0,62	0,62	0,62	0,60	0,62	0,62	0,59	0,60				
Fe <sup>2+</sup>	2,45	2,36	2,47	2,36	2,48	2,47	2,49	2,48	2,49	2,39	2,46	2,50	2,38	2,40				
XFe	0,69	0,69	0,75	0,70	0,68	0,69	0,70	0,69	0,69	0,69	0,72	0,70	0,70	0,69				

Tableau III - 37: Profil analytique réalisé à la microsonde électronique le long du germe de biotite.

Expériences B2 + germes, 620°C, 3000 bars, 2 semaines, NNO-1,5.

Conditions d'analyse: 15kV, 6mA, 10s, faisceau focalisé.

Abréviations: G.Bt: composition moyenne du germe de biotite de départ, B: bordure, C: coeur.

G.Mu Moy/8	Germe de muscovite après expérience											Biotite néoformées							
	7	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	21	24	25	27	28	29	
	B	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	B	Bt	Bt	Bt	Bt	Bt	
SiO2	44,48	46,00	44,80	44,48	46,35	45,49	46,24	45,63	45,58	45,64	46,47	45,96	44,59	37,86	35,87	38,73	35,15	39,27	
Al2O3	33,05	33,82	33,39	32,41	34,02	33,79	34,25	33,83	34,02	33,81	34,15	34,03	33,39	21,34	21,18	21,22	20,37	22,38	
TiO2	0,78	0,82	0,97	0,88	0,74	0,81	0,66	0,70	0,63	0,68	0,68	0,77	0,65	2,65	2,51	2,45	2,13	2,48	
FeO	1,69	1,61	1,62	1,40	1,63	1,70	1,72	1,50	1,66	1,78	1,65	1,78	1,76	19,80	19,46	18,92	18,70	19,10	
MnO	0,02	0,11	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	4,42	4,06	3,70	3,77	3,79	
MgO	0,66	0,68	0,58	0,63	0,70	0,69	0,68	0,70	0,70	0,70	0,74	0,64	0,76	8,67	8,52	8,53	8,37	8,41	
K2O	10,12	10,16	10,15	10,04	10,36	10,04	10,28	10,29	10,05	9,98	10,28	10,34	9,96	0,59	0,58	0,69	0,98	0,61	
Na2O	0,56	0,50	0,61	0,51	0,69	0,56	0,54	0,56	0,58	0,60	0,60	0,43	0,66	1,90	1,82	1,67	2,20	1,24	
F	0,42	0,43	0,97	0,41	0,34	0,42	0,47	0,41	0,35	0,37	0,44	0,57	0,58	-0,80	-0,77	-0,70	-0,93	-0,52	
F=O	-0,18	-0,18	-0,41	-0,17	-0,14	-0,18	-0,20	-0,17	-0,15	-0,16	-0,19	-0,24	-0,24	96,45	93,50	95,50	91,09	97,12	
Total	91,69	93,84	92,68	90,61	94,69	93,32	94,64	93,46	93,42	93,40	94,83	94,29	92,11	5,57	5,46	5,72	5,49	5,70	
Si	6,16	6,21	6,12	6,22	6,21	6,18	6,19	6,19	6,18	6,19	6,21	6,18	6,14	2,43	2,54	2,28	2,51	2,30	
[4]Al	1,84	1,79	1,88	1,78	1,79	1,82	1,81	1,81	1,82	1,81	1,79	1,82	1,86	1,28	1,27	1,41	1,24	1,52	
[6]Al	3,57	3,59	3,51	3,57	3,58	3,59	3,60	3,60	3,62	3,60	3,59	3,57	3,56	0,29	0,29	0,27	0,25	0,27	
Ti	0,08	0,08	0,10	0,09	0,07	0,08	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,08	0,07	2,44	2,48	2,34	2,44	2,32	
Fe	0,20	0,18	0,19	0,16	0,18	0,19	0,19	0,17	0,19	0,20	0,18	0,20	0,20	0,05	0,03	0,04	0,05	0,04	
Mn	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,88	0,92	0,81	0,88	0,82	
Mg	0,14	0,14	0,12	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,13	0,16	4,94	4,99	4,87	4,86	4,97	
Octa	3,99	3,99	3,91	3,96	3,98	4,00	3,99	3,98	4,01	4,01	3,99	3,98	3,99	1,63	1,66	1,61	1,67	1,56	
K	1,79	1,75	1,77	1,79	1,77	1,74	1,76	1,78	1,74	1,73	1,75	1,77	1,75	0,17	0,17	0,20	0,30	0,17	
Na	0,15	0,13	0,16	0,14	0,18	0,15	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16	0,11	0,18	14,74	14,82	14,68	14,82	14,70	
Total	13,93	13,87	13,84	13,89	13,93	13,89	13,89	13,91	13,91	13,90	13,90	13,87	13,92	0,88	0,88	0,78	1,09	0,57	
F	0,18	0,18	0,42	0,18	0,14	0,18	0,20	0,18	0,15	0,16	0,19	0,24	0,25	0,49	0,50	0,47	0,49	0,46	
Fe3+	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	1,95	1,98	1,87	1,95	1,85	
Fe2+	0,16	0,15	0,15	0,13	0,15	0,15	0,15	0,14	0,15	0,16	0,15	0,16	0,16	0,69	0,68	0,70	0,69	0,69	
XFe	0,53	0,52	0,56	0,50	0,51	0,53	0,53	0,49	0,52	0,53	0,50	0,56	0,51						

Tableau III - 38: Analyses à la microsonde électronique du germe de muscovite et des biotites néoformées autour de ce germe.

Expérience B2 + germes, 700°C, 3000 bars, NNO-1,5, 1 semaine.

Les analyses de 7 à 21 correspondent à une traversée le long du germe de la muscovite.

Abréviations: G.Mu: moyenne de la composition du germe de muscovite de départ, Bt: biotite, B: bordure, C: coeur.

	G.Bt Moy/8	Germe de biotite après expérience												Biotite néoformées							
		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	43	44	45	46	48	50	51		
		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	Bt	Bt	Bt	Bt	Bt	Bt		
SiO2	34,55	35,20	34,68	34,39	35,95	34,76	34,52	34,67	34,00	33,34	33,80	34,55	34,36	35,39	35,92	36,89	35,64	35,68	36,00		
Al2O3	18,71	18,84	18,43	18,38	19,43	18,38	18,79	18,77	18,70	18,07	18,85	18,81	18,62	21,27	20,89	20,60	21,20	18,24	18,45		
TiO2	2,55	3,33	3,09	3,05	3,12	3,09	2,42	2,49	2,35	2,24	2,63	2,34	2,82	2,08	2,42	2,00	1,77	3,73	3,36		
FeO	23,28	22,86	24,08	23,33	23,15	23,84	24,06	23,40	23,64	24,07	23,39	22,77	23,31	19,67	20,47	18,89	19,60	23,36	21,92		
MnO	0,27	0,34	0,44	0,32	0,35	0,34	0,35	0,34	0,32	0,26	0,32	0,35	0,24	0,36	0,29	0,22	0,26	0,27	0,45		
MgO	4,68	4,92	4,79	4,52	4,87	4,66	4,81	4,70	4,71	4,57	4,64	4,64	4,78	4,86	4,84	4,50	4,66	4,45	4,71		
K2O	9,19	9,03	9,26	9,18	9,03	9,09	9,35	9,02	9,36	9,12	9,25	9,24	9,17	8,85	8,82	8,09	8,80	9,07	9,17		
Na2O	0,05	0,18	0,11	0,17	0,16	0,11	0,13	0,08	0,13	0,13	0,15	0,15	0,20	0,51	0,51	1,01	0,58	0,24	0,33		
F	0,89	1,80	1,37	1,17	1,14	0,94	1,10	0,89	0,90	1,20	1,53	1,54	1,74	1,87	1,74	2,11	1,93	1,43	1,64		
F=O	-0,37	-0,76	-0,58	-0,49	-0,48	-0,40	-0,46	-0,37	-0,38	-0,51	-0,64	-0,65	-0,73	-0,79	-0,73	-0,89	-0,81	-0,60	-0,69		
Total	93,79	95,74	95,67	94,02	96,72	94,81	95,07	93,99	93,73	92,49	93,92	93,74	94,51	94,07	95,17	93,42	93,63	95,87	95,34		
Si	5,43	5,37	5,36	5,39	5,43	5,41	5,37	5,43	5,37	5,35	5,31	5,41	5,34	5,38	5,42	5,58	5,44	5,45	5,49		
[4]Al	2,57	2,63	2,64	2,61	2,57	2,59	2,63	2,57	2,63	2,65	2,69	2,59	2,66	2,62	2,58	2,42	2,56	2,55	2,51		
[6]Al	0,89	0,76	0,71	0,79	0,89	0,79	0,82	0,90	0,86	0,77	0,80	0,88	0,75	1,20	1,13	1,26	1,25	0,74	0,81		
Ti	0,30	0,38	0,36	0,36	0,35	0,36	0,28	0,29	0,28	0,27	0,31	0,28	0,33	0,24	0,27	0,23	0,20	0,43	0,39		
Fe	3,06	2,92	3,11	3,06	2,93	3,11	3,13	3,07	3,13	3,23	3,07	2,98	3,03	2,50	2,58	2,39	2,50	2,99	2,80		
Mn	0,04	0,04	0,06	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,06		
Mg	1,10	1,12	1,10	1,06	1,10	1,08	1,12	1,10	1,11	1,09	1,09	1,08	1,11	1,10	1,09	1,01	1,06	1,01	1,07		
Octa	5,39	5,22	5,34	5,31	5,32	5,38	5,40	5,40	5,42	5,41	5,31	5,26	5,25	5,09	5,11	4,92	5,05	5,21	5,12		
K	1,84	1,76	1,82	1,84	1,74	1,81	1,86	1,80	1,89	1,87	1,85	1,84	1,82	1,72	1,70	1,56	1,71	1,77	1,79		
Na	0,02	0,05	0,03	0,05	0,05	0,03	0,04	0,02	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,15	0,15	0,30	0,17	0,07	0,10		
Total	15,24	15,03	15,20	15,20	15,10	15,22	15,30	15,23	15,34	15,32	15,21	15,15	15,13	14,96	14,96	14,78	14,93	15,05	15,01		
F	0,44	0,87	0,67	0,58	0,54	0,46	0,54	0,44	0,45	0,61	0,76	0,76	0,86	0,90	0,83	1,01	0,93	0,69	0,79		
Fe3+	0,61	0,58	0,62	0,61	0,59	0,62	0,63	0,61	0,63	0,65	0,61	0,60	0,61	0,50	0,52	0,48	0,50	0,60	0,56		
Fe2+	2,45	2,33	2,49	2,45	2,34	2,48	2,51	2,45	2,50	2,59	2,46	2,38	2,42	2,00	2,07	1,91	2,00	2,39	2,24		
XFe	0,69	0,68	0,69	0,70	0,68	0,70	0,69	0,69	0,69	0,70	0,69	0,69	0,69	0,65	0,66	0,65	0,65	0,70	0,68		

Tableau III - 39: Analyses à la microsonde électronique du germe de biotite et des biotites néoformées autour de ce germe. Expérience B2 + germes, 700°C, 3000 bars, NNO-1,5, 1 semaine. analyses de 31 à 43 correspondent à une traversée le long du germe de biotite. Abréviations: G.Bt: moyenne de la composition du germe de biotite de départ, Bt: biotite, B: bordure, C: coeur.

	26	27	28	33	34	35	36	38	44	45	46	47	Moy. 12	ecart tyj
SiO <sub>2</sub>	36,46	37,04	36,40	34,43	35,49	36,95	36,23	35,12	35,32	35,88	35,46	35,44	35,85	0,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,24	17,89	17,22	17,81	17,70	18,09	17,66	16,87	17,76	17,66	18,23	18,37	17,79	0,4134
TiO <sub>2</sub>	3,15	2,89	3,14	3,66	3,29	3,16	3,15	3,29	3,53	3,56	3,21	3,23	3,27	0,2058
FeO	16,77	16,31	16,59	18,37	16,09	16,82	17,86	19,39	16,35	16,47	17,87	17,40	17,19	0,9615
MnO	0,09	0,00	0,05	0,11	0,17	0,00	0,00	0,00	0,13	0,03	0,00	0,04	0,05	0,057
MgO	11,01	11,09	9,94	10,48	10,32	10,96	11,12	11,35	10,93	10,73	11,29	11,54	10,90	0,4403
K <sub>2</sub> O	9,43	9,16	9,07	9,26	9,04	9,46	9,38	9,27	9,16	9,08	9,38	9,39	9,26	0,1442
Na <sub>2</sub> O	0,74	0,43	0,39	1,80	0,43	0,51	0,54	0,61	0,36	0,40	0,51	0,52	0,60	0,3742
F	0,12	0,09	0,00	0,08	0,00	0,06	0,07	0,11	0,04	0,00	0,04	0,06	0,06	0,0389
F=O	-0,05	-0,04	0,00	-0,03	0,00	-0,02	-0,03	-0,04	-0,02	0,00	-0,02	-0,03	-0,02	0,0164
Total	95,95	94,86	92,80	95,97	92,53	95,98	95,97	95,96	93,56	93,81	95,98	95,97	94,94	1,3216
Si	5,44	5,56	5,61	5,23	5,48	5,51	5,44	5,33	5,41	5,47	5,33	5,32	5,43	0,1031
[4]Al	2,56	2,44	2,39	2,77	2,52	2,49	2,56	2,67	2,59	2,53	2,67	2,68	2,57	0,1031
[6]Al	0,66	0,72	0,73	0,43	0,71	0,68	0,56	0,36	0,61	0,64	0,56	0,57	0,60	0,1114
Ti	0,35	0,33	0,36	0,42	0,38	0,35	0,36	0,38	0,41	0,41	0,36	0,36	0,37	0,0257
Fe	2,09	2,05	2,14	2,34	2,08	2,10	2,24	2,46	2,09	2,10	2,25	2,18	2,18	0,1196
Mn	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,0074
Mg	2,45	2,48	2,28	2,37	2,38	2,43	2,49	2,57	2,49	2,44	2,53	2,58	2,46	0,0824
Octa	5,56	5,57	5,52	5,57	5,57	5,57	5,65	5,77	5,62	5,59	5,70	5,70	5,62	0,071
K	1,80	1,75	1,78	1,80	1,78	1,80	1,80	1,80	1,79	1,77	1,80	1,80	1,79	0,014
Na	0,21	0,13	0,12	0,53	0,13	0,15	0,16	0,18	0,11	0,12	0,15	0,15	0,18	0,1102
Total	15,57	15,45	15,42	15,90	15,48	15,51	15,60	15,74	15,52	15,48	15,65	15,65	15,58	0,1319
F	0,06	0,04	0,00	0,04	0,00	0,03	0,03	0,05	0,02	0,00	0,02	0,03	0,03	0,0185
Fe <sup>3+</sup>	0,42	0,41	0,43	0,47	0,42	0,42	0,45	0,49	0,42	0,42	0,45	0,44	0,44	0,0239
Fe <sup>2+</sup>	1,68	1,64	1,71	1,87	1,66	1,68	1,79	1,97	1,67	1,68	1,80	1,75	1,74	0,0957
XFe	0,41	0,40	0,43	0,44	0,41	0,41	0,42	0,43	0,40	0,41	0,42	0,40	0,41	0,0129

Tableau III - 40: Analyses à la microsonde électronique des biotites magmatiques cristallisées à partir de l'échantillon DK89 (Manaslu)  
Conditions expérimentales 720°C, 3600 bars, PH<sub>2</sub>= 67 bars, XH<sub>2</sub>O = 1  
Conditions d'analyses: 15 kV, 6 nA, 10 s, faisceau focalisé  
Abréviation: Moy: moyenne

Echantillon	Phase	Energie MeV	Li ppm	% d'erreur	Be ppm	% d'erreur
DK	Vr de départ	3,5	198	± 23 %	0	-
DK	Vr de départ	3	153	± 26 %	50	-
DKD	Vr de départ	3	6937	± 2 %	3858	± 7 %
G. de départ	Bt	3	951	± 5 %	38	± 20 %
	Mus	3	367	± 4 %	49	± 18 %
Expériences DK89, 720°C, 3600 bars, 15 jours UC, fO2 = NNO-1,5						
DK 89						
	Bt	3,5	204	± 13 %	181	± 27 %
	Vr	3	204	± 18 %	76	± 40 %
Expériences DK89D + germes, 720°C, 3600 bars, 15 jours UC, fO2 = NNO-1,5						
DK 89 D						
	Bt	3	4366	± 4 %	678	± 18 %
	Vr	3	6103	± 3 %	1715	± 26 %
	B. G. Bio	3	4640	± 3 %	327	± 30 %
	C. G. Bio	3	3422	± 5 %	251	± 40 %
	B. G. Bio	3	5500	± 2 %	1294	± 9 %
	Vr	3	8327	± 1 %	2295	± 10 %

Tableau III - 41: Résultats des analyses de Li et Be réalisées à la microsonde nucléaire

Abréviations: D: faciès dopé, G: germe, Bt: biotite, Mu: muscovite, Vr: verre,  
UC: expérience avec "undercooling", B: bordure du germe, C: coeur du germe



	92 B	93	94	95 B	98	99	100	101	102	103	104	Moy/7
SiO <sub>2</sub>	35,96	36,06	35,88	34,17	34,72	35,12	35,28	35,54	36,07	33,07	34,33	34,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,29	22,84	22,17	21,26	21,83	22,41	22,23	22,40	22,57	20,63	21,33	21,91
TiO <sub>2</sub>	2,11	1,75	2,23	2,89	2,25	2,20	2,13	2,18	2,08	2,13	2,41	2,20
FeO	18,23	18,53	18,54	18,45	19,32	18,60	17,70	18,60	17,41	17,58	18,54	18,25
MnO	0,21	0,09	0,11	0,08	0,03	0,02	0,02	0,06	0,06	0,01	0,05	0,04
MgO	6,78	7,57	7,07	6,69	7,04	7,28	7,51	7,52	7,91	6,78	6,91	7,28
K <sub>2</sub> O	9,62	9,45	9,74	9,43	9,59	9,11	9,26	9,63	9,32	9,03	9,45	9,34
Na <sub>2</sub> O	0,32	0,34	0,30	0,35	0,34	0,26	0,27	0,34	0,30	0,26	0,27	0,29
F	0,20	0,29	0,19	0,24	0,14	0,23	0,24	0,24	0,29	0,24	0,14	0,22
F=O	-0,08	-0,12	-0,08	-0,10	-0,06	-0,10	-0,10	-0,10	-0,12	-0,10	-0,06	-0,09
Total	96,64	96,80	96,15	93,46	95,20	95,13	94,54	96,41	95,89	89,63	93,37	94,31
Si	5,32	5,33	5,36	5,28	5,28	5,29	5,33	5,30	5,35	5,31	5,31	5,31
[4]Al	2,68	2,67	2,64	2,72	2,72	2,71	2,67	2,70	2,65	2,69	2,69	2,69
[6]Al	1,39	1,31	1,27	1,15	1,19	1,27	1,29	1,23	1,30	1,21	1,19	1,24
Ti	0,23	0,19	0,25	0,34	0,26	0,25	0,24	0,24	0,23	0,26	0,28	0,25
Fe	2,26	2,29	2,32	2,38	2,46	2,34	2,24	2,32	2,16	2,36	2,40	2,32
Mn	0,03	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
Mg	1,50	1,67	1,57	1,54	1,59	1,63	1,69	1,67	1,75	1,62	1,59	1,65
Octa	5,41	5,48	5,42	5,41	5,50	5,50	5,46	5,47	5,45	5,46	5,47	5,47
K	1,82	1,78	1,86	1,86	1,86	1,75	1,78	1,83	1,76	1,85	1,86	1,81
Na	0,09	0,10	0,09	0,10	0,10	0,08	0,08	0,10	0,09	0,08	0,08	0,09
Total	15,32	15,36	15,36	15,38	15,46	15,33	15,32	15,40	15,30	15,39	15,41	15,37
F	0,09	0,14	0,09	0,12	0,07	0,11	0,11	0,11	0,14	0,12	0,07	0,10
Fe <sup>3+</sup>	0,45	0,46	0,46	0,48	0,49	0,47	0,45	0,46	0,43	0,47	0,48	0,46
Fe <sup>2+</sup>	1,81	1,83	1,85	1,91	1,96	1,87	1,79	1,85	1,73	1,89	1,92	1,86
XFe	0,55	0,52	0,54	0,55	0,55	0,53	0,51	0,53	0,50	0,54	0,55	0,53

Tableau III - 42: Analyses à la microsonde électronique des biotites néoformées dans la zone réactionnelle du germe de muscovite (expérience DK89 + germes).  
 les analyses de 92 à 95 correspondent à une traversée le long d'une biotite.  
 Conditions expérimentales: 720°C, 3600 bars, PH<sub>2</sub>= 67 bars, XH<sub>2</sub>O = 1.  
 Conditions analytiques: 15 kV, 6 nA, 10 s, faisceau focalisé.

Abréviations: B: bordure, moy : moyenne d'analyses.

Germe de Biotite après expérience											
	G. Bt Moy/8	113 B	114	118	117	116	125	128	156	159	160 B
SiO <sub>2</sub>	34,55	35,44	35,89	35,83	36,10	37,74	35,44	35,77	37,08	35,29	35,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,71	19,11	19,80	19,85	21,49	21,32	22,72	23,38	18,51	18,06	18,08
TiO <sub>2</sub>	2,55	2,39	2,68	2,31	2,62	3,17	2,65	3,59	2,86	2,50	2,28
FeO	23,28	25,50	23,97	21,84	19,37	18,91	19,18	18,01	22,44	22,96	22,77
MnO	0,27	0,32	0,15	0,26	0,07	0,07	0,20	0,04	0,10	0,01	0,02
MgO	4,68	4,80	5,71	6,56	6,46	5,79	5,85	6,18	5,93	7,39	7,35
K <sub>2</sub> O	9,19	9,45	9,30	9,43	9,00	8,80	9,38	9,25	9,06	9,13	9,14
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,16	0,19	0,16	0,32	0,42	0,36	0,37	0,13	0,38	0,40
F	0,89	0,27	0,08	0,25	0,27	0,15	0,13	0,00	0,16	0,27	0,29
F=O	-0,37	-0,11	-0,03	-0,11	-0,11	-0,06	-0,05	0,00	-0,07	-0,11	-0,12
Total	93,79	97,33	97,74	96,38	95,59	96,31	95,86	96,59	96,20	95,89	95,88
Si	5,43	5,43	5,42	5,43	5,42	5,58	5,32	5,29	5,62	5,42	5,47
[4]Al	2,57	2,57	2,58	2,57	2,58	2,42	2,68	2,71	2,38	2,58	2,53
[6]Al	0,89	0,88	0,94	0,98	1,23	1,30	1,34	1,36	0,93	0,70	0,74
Ti	0,30	0,28	0,30	0,26	0,30	0,35	0,30	0,40	0,33	0,29	0,26
Fe	3,06	3,27	3,03	2,77	2,43	2,34	2,41	2,23	2,85	2,95	2,92
Mn	0,04	0,04	0,02	0,03	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00
Mg	1,10	1,10	1,28	1,48	1,45	1,28	1,31	1,36	1,34	1,69	1,68
Octa	5,39	5,56	5,57	5,53	5,41	5,28	5,39	5,35	5,46	5,63	5,61
K	1,84	1,85	1,79	1,82	1,72	1,66	1,80	1,74	1,75	1,79	1,79
Na	0,02	0,05	0,06	0,05	0,09	0,12	0,10	0,11	0,04	0,11	0,12
Total	15,24	15,45	15,42	15,40	15,23	15,06	15,29	15,20	15,25	15,54	15,52
F	0,44	0,13	0,04	0,12	0,13	0,07	0,06	0,00	0,08	0,13	0,14
Fe <sup>3+</sup>	0,61	0,65	0,61	0,55	0,49	0,47	0,48	0,45	0,57	0,59	0,58
Fe <sup>2+</sup>	2,45	2,61	2,42	2,22	1,95	1,87	1,93	1,78	2,28	2,36	2,34
XFe	0,69	0,70	0,65	0,60	0,57	0,59	0,60	0,57	0,63	0,58	0,58

**Tableau III - 43:** Profil analytique réalisé à la microsonde électronique le long du germe de biotite de l'expérience DK + germes.  
Conditions expérimentales: 720°C, 3600 bars, PH<sub>2</sub> = 67 bars, XH<sub>2</sub>O = 1.  
Conditions analytiques: 15 kV, 6 nA, 10 secondes, faisceau focalisé.

Abréviations: G. Bt: germe de biotite de départ, Moy: moyenne d'analyses  
B: bordure du germe.

	Germe de biotite								Biotites néoformées									
	G. Bt	130	131	132	134	135	Moy/5		136	137	138	139	141	142	143	144	145	146
	Moy/8							B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
SiO <sub>2</sub>	34,55	37,69	37,65	38,57	37,77	37,81	37,90	37,90	37,90	37,56	38,66	38,24	37,46	36,62	39,11	38,66	39,41	36,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,71	15,24	15,77	15,29	16,06	16,67	15,81	15,81	15,66	15,74	16,59	16,69	15,88	16,06	15,43	14,70	14,98	16,23
TiO <sub>2</sub>	2,55	3,13	3,54	2,78	3,71	3,77	3,39	3,39	3,35	2,72	2,36	2,40	3,44	4,55	3,13	2,80	1,89	5,09
FeO	23,28	19,33	20,15	18,60	18,97	19,21	19,25	19,25	20,32	18,54	16,96	16,18	20,16	22,01	19,94	19,33	19,37	21,60
MnO	0,27	0,00	0,07	0,04	0,27	0,17	0,11	0,11	0,09	0,10	0,07	0,16	0,25	0,07	0,07	0,11	0,09	0,19
MgO	4,68	8,32	7,33	9,34	8,80	7,40	8,24	8,24	7,10	8,77	9,04	9,42	6,38	5,13	6,54	7,30	7,82	5,14
K <sub>2</sub> O	9,19	9,25	9,45	9,21	9,19	9,35	9,29	9,29	9,24	9,47	9,46	9,48	9,27	9,26	9,43	9,26	9,53	8,96
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,32	0,28	0,26	0,29	0,27	0,28	0,28	0,26	0,24	0,25	0,34	0,23	0,32	0,35	0,22	0,28	0,25
F	0,89	3,25	2,75	3,07	2,91	2,74	2,94	2,94	2,97	3,20	3,72	3,54	2,91	2,28	2,90	2,92	3,51	2,08
F=O	-0,37	-1,37	-1,16	-1,29	-1,23	-1,15	-1,24	-1,24	-1,25	-1,35	-1,57	-1,49	-1,23	-0,96	-1,22	-1,23	-1,48	-0,88
Total	93,79	95,16	95,83	95,87	96,74	96,24	95,97	95,97	95,64	94,99	95,54	94,96	94,75	95,34	95,68	94,07	95,40	95,59
Si	5,43	5,64	5,63	5,70	5,56	5,60	5,63	5,63	5,67	5,62	5,67	5,64	5,66	5,58	5,83	5,85	5,86	5,59
[4]Al	2,57	2,36	2,37	2,30	2,44	2,40	2,37	2,37	2,33	2,38	2,33	2,36	2,34	2,42	2,17	2,15	2,14	2,41
[6]Al	0,89	0,33	0,42	0,36	0,35	0,51	0,39	0,39	0,43	0,40	0,53	0,54	0,50	0,46	0,54	0,47	0,48	0,49
Ti	0,30	0,35	0,40	0,31	0,41	0,42	0,38	0,38	0,38	0,31	0,26	0,27	0,39	0,52	0,35	0,32	0,21	0,58
Fe	3,06	2,42	2,52	2,30	2,34	2,38	2,39	2,39	2,54	2,32	2,08	1,99	2,55	2,80	2,49	2,45	2,41	2,73
Mn	0,04	0,00	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Mg	1,10	1,86	1,63	2,06	1,93	1,63	1,82	1,82	1,58	1,96	1,97	2,07	1,44	1,16	1,45	1,65	1,73	1,16
Octa	5,39	4,96	4,98	5,04	5,06	4,96	5,00	5,00	4,95	4,99	4,86	4,88	4,91	4,96	4,84	4,90	4,85	4,98
K	1,84	1,77	1,80	1,74	1,73	1,77	1,76	1,76	1,76	1,81	1,77	1,78	1,79	1,80	1,79	1,79	1,81	1,73
Na	0,02	0,09	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,10	0,07	0,09	0,10	0,06	0,08	0,07
Total	15,24	14,82	14,87	14,85	14,86	14,81	14,84	14,84	14,79	14,87	14,70	14,76	14,76	14,86	14,73	14,75	14,74	14,79
F	0,44	1,54	1,30	1,44	1,35	1,28	1,38	1,38	1,41	1,51	1,72	1,65	1,39	1,10	1,37	1,40	1,65	1,00
Fe <sub>3+</sub>	0,61	0,48	0,50	0,46	0,47	0,48	0,48	0,48	0,51	0,46	0,42	0,40	0,51	0,56	0,50	0,49	0,48	0,55
Fe <sub>2+</sub>	2,45	1,94	2,02	1,84	1,87	1,90	1,91	1,91	2,03	1,86	1,66	1,60	2,04	2,24	1,99	1,96	1,93	2,19
XFe	0,69	0,51	0,55	0,47	0,49	0,54	0,51	0,51	0,56	0,49	0,46	0,44	0,59	0,66	0,58	0,54	0,53	0,65

Tableau III - 44: Analyses à la microsonde électronique des biotites de l'expérience DKD + germes (NNO-1,5).

les analyses de 130 à 135 correspondent aux germes de biotite après expérience.

les analyses de 136 à 141 et de 142 à 146 correspondent à des traversées le long

des biotites néoformées.

Abréviations: G. Bt: germe de biotite de départ, B: bordure, Moy: moyenne d'analyses.

T°C	620		700		720		720		720	
	3000	B2	B2+G	B2+G	3600	DK89	3600	DK89D	3600	DK89D+G
P bars	3000	12	4	5	3600	4	3	3	4	3
Echantillon	B2	B2+G	B2+G	B2+G	DK89	DK89D	DK89+G	DK89D+G	DK89+G	DK89D+G
n°	39	44	45	49	46	47	48	49	48	49
Expérience n°	44	45	45	49	46	47	48	49	48	49
SiO2	74,83	74,70	71,67	72,57	74,12	73,69	72,56	72,57	72,56	72,57
Al2O3	15,97	16,11	18,45	16,87	15,75	15,65	17,31	16,87	17,31	16,87
TiO2	0,03	0,04	0,18	0,09	0,14	0,14	0,12	0,09	0,12	0,09
FeO	0,52	0,65	0,76	0,81	0,65	0,77	0,88	0,81	0,88	0,81
MnO	0,09	0,03	0,24	0,08	0,05	0,08	0,06	0,08	0,06	0,08
MgO	0,00	0,01	0,03	0,03	0,14	0,11	0,12	0,03	0,12	0,03
K2O	3,56	3,57	3,77	5,02	4,57	4,72	4,34	5,02	4,34	5,02
Na2O	3,26	3,16	2,73	3,04	3,43	3,30	3,55	3,04	3,55	3,04
CaO	0,27	0,22	0,52	0,71	0,95	0,78	0,93	0,71	0,93	0,71
P2O5	0,75	0,82	0,88	0,04	0,20	0,15	0,12	0,04	0,12	0,04
F	1,25	1,20	1,33	1,30	0,00	1,06	0,04	1,30	0,04	1,30
O=F	-0,53	-0,50	-0,56	-0,55	0,00	-0,44	-0,02	-0,55	-0,02	-0,55
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Li ppm	3512	-	-	7215*	204	-	-	7215*	-	7215*
Be ppm	63	-	-	2005*	76	-	-	2005*	-	2005*
Q	46	47	47	38	38	38	37	38	37	38
Or	23	24	26	33	30	31	29	33	29	33
Ab	31	30	27	29	32	31	34	29	34	29
C	6	7	9	5	3	4	5	5	5	5

**Tableau III - 45:** Moyennes des analyses à la microsonde électronique des verres expérimentaux obtenus, en conditions réductrices (NNO-1,5), à partir des échantions B2, DK89 et DK89D.

Li et Be ont été analysés à la microsonde nucléaire. (\*): valeur moyenne.

n°: nombre d'analyses, D: faciès dopé en éléments légers, G: germes de biotite et de muscovite.

	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	65
B	B										
SiO <sub>2</sub>	48,77	45,46	46,21	45,83	38,19	37,97	37,36	37,27	44,09	48,91	47,97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,78	31,19	32,19	31,72	21,79	22,38	21,08	22,91	31,76	29,18	29,88
TiO <sub>2</sub>	0,09	0,23	0,26	0,15	0,31	0,30	0,19	0,41	0,17	0,26	0,18
FeO	4,85	6,60	5,15	5,14	21,26	21,63	22,65	20,55	5,20	5,52	6,56
MnO	0,03	0,00	0,16	0,00	0,39	0,43	0,37	0,43	0,04	0,06	0,03
MgO	0,32	0,55	0,59	0,54	2,20	2,12	2,24	1,84	0,50	0,59	0,59
K <sub>2</sub> O	9,39	10,01	9,81	9,62	9,08	9,24	8,95	9,15	9,92	9,06	9,02
Na <sub>2</sub> O	1,09	0,65	0,76	0,77	0,31	0,41	0,38	0,39	0,74	0,76	0,59
F	1,30	1,20	1,36	1,52	1,85	2,17	2,20	2,08	1,11	1,05	1,18
F=O	-0,55	-0,51	-0,57	-0,64	-0,78	-0,91	-0,93	-0,88	-0,47	-0,44	-0,50
Total	96,07	95,38	95,92	94,65	94,60	95,74	94,49	94,15	93,06	94,95	95,50
Si	6,47	6,19	6,19	6,21	5,76	5,67	5,69	5,64	6,12	6,58	6,45
[4]Al	1,53	1,81	1,81	1,79	2,24	2,33	2,31	2,36	1,88	1,42	1,55
[6]Al	3,29	3,19	3,28	3,28	1,64	1,61	1,48	1,72	3,31	3,21	3,19
Ti	0,01	0,02	0,03	0,02	0,04	0,03	0,02	0,05	0,02	0,03	0,02
Fe	0,54	0,75	0,58	0,58	2,68	2,70	2,89	2,60	0,60	0,62	0,74
Mn	0,00	0,00	0,02	0,00	0,05	0,05	0,05	0,06	0,00	0,01	0,00
Mg	0,06	0,11	0,12	0,11	0,49	0,47	0,51	0,41	0,10	0,12	0,12
Octa	3,90	4,08	4,02	3,98	4,90	4,87	4,94	4,84	4,04	3,98	4,06
K	1,59	1,74	1,68	1,66	1,75	1,76	1,74	1,77	1,76	1,55	1,55
Na	0,28	0,17	0,20	0,20	0,09	0,12	0,11	0,11	0,20	0,20	0,15
Total	13,77	13,99	13,89	13,85	14,74	14,75	14,79	14,72	14,00	13,73	13,76
F	0,55	0,52	0,58	0,65	0,88	1,02	1,06	0,99	0,49	0,45	0,50
Fe <sup>3+</sup>	0,11	0,15	0,12	0,12	0,54	0,54	0,58	0,52	0,12	0,12	0,15
Fe <sup>2+</sup>	0,43	0,60	0,46	0,47	2,15	2,16	2,31	2,08	0,48	0,50	0,59
XFe	0,87	0,84	0,80	0,81	0,81	0,82	0,82	0,83	0,82	0,81	0,83

Tableau III - 47: Profil analytique réalisé à la microsonde électronique, le long du mica obtenu à partir de l'expérience à fO<sub>2</sub> variable (NNO-2 et NNO+2).  
Abréviations: B: bordure, C: coeur.

Echantillon	Phase	Energie MeV	Li ppm	% d'erreur	Be ppm	% d'erreur
B2	Vr de départ	3	2320	± 3 %	63	± 20 %
Expériences B2, 620°C, 3000 bars, 21 jours, fO2 = NNO-1,5 — NNO+1,2						
B2						
	Bt	3,5	5605	± 2 %	0	± 20 %
		3,5	978	± 1 %	104	-
	mica	3,5	555	± 3 %	120	± 40 %
		3,5	2908	± 2 %	80	± 40 %
	Vr	3,5	1129	± 2 %	173	± 28 %
		3	3591**	± 2 %	63	± 30 %

Tableau III - 48: Résultats des analyses de Li et Be réalisées à la microsonde nucléaire  
 Abréviations: Bt: biotite, Vr: verre, UC: undercooling.

	45	46	47	76	Moyenne
SiO <sub>2</sub>	73,80	73,86	74,55	74,89	74,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,38	16,66	16,28	15,55	16,22
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
FeO	0,59	0,45	0,32	0,31	0,42
MnO	0,12	0,10	0,03	0,04	0,07
MgO	0,02	0,04	0,00	0,05	0,03
K <sub>2</sub> O	3,80	3,65	3,60	3,75	3,70
Na <sub>2</sub> O	3,43	3,47	3,47	3,51	3,47
CaO	0,24	0,15	0,19	0,32	0,22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,88	0,84	0,76	0,80	0,82
F	1,28	1,33	1,36	1,33	1,33
O=F	-0,54	-0,56	-0,57	-0,56	-0,56
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Li ppm	1129	3591	-	-	2360
Be ppm	173	63	-	-	118
Q	43	43	44	43	43
Or	25	24	23	24	24
Ab	32	33	32	33	33
C	6	7	6	5	6

Tableau III - 49: Analyses réalisé à la microsonde électronique du verre de l'expérience réalisée en trois étapes à partir de l'échantillon B2.  
Li et Be ont été analysés à la microsonde nucléaire.

Apatite					Magnétite			
	84	85	54	58		140	32	60
SiO2	0,12	0,36	0,58	0,10	SiO2	0,32	0,95	3,15
Al2O3	0,02	0,05	0,12	0,01	Al2O3	1,95	1,32	1,78
TiO2	0,01	0,00	0,00	0,00	TiO2	4,32	1,38	1,14
FeO	0,12	0,09	0,12	0,30	FeO	32,93	29,15	28,39
MnO	0,05	0,21	1,72	1,42	Fe2O3	53,99	57,53	56,19
MgO	0,00	0,01	0,00	0,01	MnO	0,12	0,09	0,13
K2O	0,09	0,08	0,14	0,02	MgO	0,21	0,02	0,04
Na2O	0,10	0,04	0,04	0,00	K2O	0,05	0,12	0,14
CaO	55,86	54,79	53,08	52,93	Na2O	0,12	0,01	0,18
P2O5	44,38	44,15	42,50	44,61	CaO	0,03	0,03	0,06
H2O	0,00	0,00	0,00	0,08	P2O5	0,00	0,04	0,03
F	4,27	4,34	3,82	3,69	F	0,00	0,00	0,00
F=O	-1,80	-1,83	-1,61	-1,56	F=O	0,00	0,00	0,00
Total	103,22	102,30	100,52	101,61	Total	94,05	90,65	91,23
Si	0,02	0,06	0,10	0,02	Si	0,10	0,32	1,02
Al	0,00	0,01	0,02	0,00	Al	0,74	0,52	0,68
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	Ti	1,04	0,35	0,28
Fe	0,02	0,01	0,02	0,04	Fe3+	13,04	14,44	13,68
Mn	0,01	0,03	0,24	0,20	Fe2+	8,84	8,13	7,68
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	Mn	0,03	0,03	0,04
K	0,02	0,02	0,03	0,00	Mg	0,10	0,01	0,02
Na	0,03	0,01	0,01	0,00	K	0,02	0,05	0,06
Ca	9,62	9,49	9,48	9,28	Na	0,07	0,01	0,11
P	6,04	6,04	6,00	6,18	Ca	0,01	0,01	0,02
Total	15,76	15,66	15,90	15,72	P	0,00	0,01	0,01
F	2,17	2,22	2,02	1,91	Total	24,01	23,87	23,60
OH	0,00	0,00	0,00	0,09	FM	1,00	1,00	0,99
FM	1,00	0,92	1,00	0,99				

Analyses à la microsonde électronique des apatites et de la magnétite identifiées dans le faciès B1 et B2 (Beauvoir).



Béryl					
	78	84	117	118	**
SiO <sub>2</sub>	65,13	64,58	61,83	64,47	65,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,52	17,38	18,36	17,88	18,20
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,09	0,04	0,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	0,65
FeO	1,82	1,44	0,95	1,66	0,28
BeO	-	-	-	-	12,82
MnO	0,14	0,05	0,08	0,09	-
MgO	0,10	0,09	0,32	0,35	0,50
K <sub>2</sub> O	0,15	0,08	0,11	0,11	0,05
Na <sub>2</sub> O	0,88	0,92	0,61	0,64	0,40
CaO	0,08	0,31	0,02	0,00	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	0,30	1,60	1,65	-
H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	2,21
Total	85,94	85,15	83,96	86,89	100,31

Analyses partielles, réalisées à la microsonde électronique, du béryl identifié dans les faciès dopés (B1 et B2)

\*\* : composition du béryl (Hutton & Seelye, 1945, Trans. Roy. Soc., New Zealand, 75, pp. 160)

	Spinelle (hercynite)			Corindon			Mullite			Sillimanite ?			
	10.59	10.60	10.114	10.103	10.125	10.126	10.79	10.82	10.124	10.61	10.64	11.115	11.117
	DK+G			DK+G									
SiO <sub>2</sub>	0,07	0,18	0,18	0,21	0,61	0,42	25,38	25,61	25,93	31,75	36,33	33,33	35,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,66	59,97	58,45	92,27	93,79	92,53	71,73	70,30	70,03	63,89	59,64	60,42	59,59
TiO <sub>2</sub>	0,14	0,48	0,12	4,69	2,95	4,04	0,55	0,80	0,80	0,50	0,69	0,90	0,57
FeO	32,70	30,36	33,28	2,27	2,26	2,32	1,24	1,69	1,30	1,32	1,27	1,67	1,16
MnO	0,34	0,08	0,16	0,00	0,02	0,00	0,00	0,07	0,00	0,01	0,00	0,00	0,07
MgO	6,87	6,70	6,77	0,10	0,10	0,13	0,17	0,33	0,22	0,10	0,16	0,29	0,22
K <sub>2</sub> O	0,03	0,07	0,04	0,02	0,06	0,03	0,06	0,07	0,04	0,63	0,86	1,69	1,10
Na <sub>2</sub> O	0,13	0,33	0,05	0,01	0,00	0,03	0,26	0,27	0,16	0,43	0,64	0,29	0,38
CaO	0,03	0,06	0,02	0,03	0,00	0,04	0,05	0,11	0,04	0,18	0,26	0,10	0,14
Total	100,97	98,22	99,05	99,61	99,79	99,54	99,43	99,29	98,54	98,82	99,86	98,72	98,75
Si	0,02	0,04	0,04	0,00	0,01	0,01	2,82	2,86	2,90	3,54	3,99	3,76	3,96
Al	15,71	15,82	15,52	1,89	1,91	1,89	9,39	9,25	9,24	8,39	7,73	8,00	7,80
Ti	0,02	0,08	0,02	0,06	0,04	0,05	0,05	0,07	0,07	0,04	0,06	0,08	0,04
Fe	6,01	5,68	6,27	0,03	0,03	0,03	0,11	0,16	0,12	0,12	0,12	0,16	0,12
Mn	0,06	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	2,25	2,23	2,27	0,00	0,00	0,00	0,03	0,06	0,04	0,02	0,03	0,04	0,04
K	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,09	0,12	0,24	0,16
Na	0,05	0,14	0,02	0,00	0,00	0,00	0,06	0,06	0,03	0,09	0,14	0,08	0,08
Ca	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00
Total	24,14	24,05	24,19	1,99	2,00	1,99	12,47	12,48	12,42	12,32	12,21	12,36	12,20
FM	0,73	0,72	0,74	0,92	0,92	0,91	0,81	0,75	0,77	0,88	0,81	0,78	0,76

Analyses à la microsonde électronique du spinelle, corindon et des silicates d'aluminés dans la zone réactionnelle autour du germe de muscovite.  
Expérience DK + germe, 700 et 720°C, 3600 bars, XH<sub>2</sub>O = 1, NNO+1,8 - 2,8.

Spinelle (hercynite)						Corindon					
106	108	109	119	121		97	110	123	124		
SiO <sub>2</sub>	3,00	0,24	0,14	1,35	0,36	SiO <sub>2</sub>	0,07	0,20	0,13	0,23	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58,74	61,40	61,52	61,02	59,91	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98,29	97,04	99,99	97,09	
TiO <sub>2</sub>	0,07	0,09	0,08	0,10	0,16	TiO <sub>2</sub>	2,11	3,16	1,34	4,27	
FeO	31,41	28,37	28,37	32,82	34,28	FeO	0,45	0,33	0,75	0,62	
MnO	0,20	0,02	0,04	0,25	0,32	MnO	-	-	-	-	
MgO	4,45	6,53	6,92	4,54	5,20	MgO	0,08	0,11	0,02	0,06	
K <sub>2</sub> O	0,15	0,10	0,11	0,14	0,01	K <sub>2</sub> O	0,02	0,04	0,03	0,06	
Na <sub>2</sub> O	0,19	0,09	0,01	0,05	0,02	Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	
CaO	0,08	0,08	0,02	0,02	0,02	CaO	0,03	0,03	0,02	0,02	
Total	98,29	96,92	97,25	100,29	100,31	Total	101,05	100,93	102,27	102,39	
Si	0,08	0,01	0,00	0,04	0,01	Si	0,00	0,00	0,00	0,00	
Fe	0,73	0,66	0,66	0,76	0,80	Fe	0,01	0,00	0,01	0,01	
Al	1,93	2,03	2,02	1,98	1,97	Al	1,96	1,94	1,97	1,92	
Ti	-	-	-	-	-	Ti	0,03	0,04	0,02	0,05	
Mg	0,19	0,27	0,29	0,19	0,22	Mg	-	-	-	-	
K	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	K	-	-	-	-	
Total	2,96	2,98	2,98	2,97	3,00	Total	1,99	1,99	2,00	1,99	
FM	0,80	0,71	0,70	0,80	0,79	FM	0,76	0,63	0,96	0,86	

Analyses à la microsonde électronique du spinelle et du corindon de la zone réactionnelle du germe de muscovite.  
Expérience DK89 + germes, 720°C, 3600 bars, XH<sub>2</sub>O = 1, NNO-1,5.

	XH <sub>2</sub> O = 1										XH <sub>2</sub> O = 0,9									
	100	97*	98*	99*	101*	102*	108*	112*	78	79*	80*	81*	82*	83*	84*	85*	92*	94*	96*	
SiO <sub>2</sub>	36,47	37,79	35,72	34,80	36,68	36,44	35,49	35,14	37,14	36,24	34,62	37,67	36,60	37,35	37,36	37,43	37,70	34,74	36,61	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,49	16,19	17,99	18,16	17,54	16,63	17,92	19,24	16,72	17,08	17,21	17,27	16,79	17,28	17,15	16,64	17,31	16,01	17,96	
TiO <sub>2</sub>	1,43	3,48	3,06	3,03	2,71	3,98	3,70	3,43	2,27	2,51	2,81	2,51	2,30	2,47	3,16	2,84	2,59	1,86	3,16	
FeO	20,53	22,37	21,64	22,06	21,96	22,25	21,78	21,09	21,02	21,50	23,40	20,86	21,75	20,54	21,30	22,11	21,06	23,92	21,12	
MnO	0,23	0,13	0,22	0,12	0,32	0,04	0,04	0,06	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,03	0,21	0,11	0,12	
MgO	10,09	6,05	7,45	8,38	6,85	7,07	7,25	7,53	8,68	8,98	8,59	7,86	8,91	8,45	7,19	7,38	7,29	9,90	7,08	
K <sub>2</sub> O	9,29	9,23	9,22	9,20	9,23	9,22	9,22	9,27	9,28	9,25	9,13	9,32	9,24	9,32	9,29	9,25	9,30	9,08	9,28	
Na <sub>2</sub> O	0,38	0,76	0,69	0,26	0,71	0,38	0,61	0,24	0,65	0,44	0,24	0,51	0,41	0,45	0,55	0,30	0,52	0,37	0,67	
F	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
F=O	-0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Total	95,97	96,00	96,00	96,00	96,00	96,00	96,00	96,00	95,91	96,00	96,00	96,00	96,00	96,00	96,00	96,00	96,00	96,00	96,00	
Si	5,54	5,78	5,46	5,34	5,61	5,58	5,43	5,35	5,65	5,53	5,35	5,71	5,59	5,66	5,68	5,71	5,72	5,40	5,57	
[4]Al	2,46	2,22	2,54	2,66	2,39	2,42	2,57	2,65	2,35	2,47	2,65	2,29	2,41	2,34	2,32	2,29	2,28	2,60	2,43	
[6]Al	0,67	0,70	0,71	0,62	0,77	0,58	0,66	0,80	0,64	0,60	0,49	0,79	0,61	0,74	0,75	0,70	0,82	0,33	0,79	
Ti	0,16	0,40	0,35	0,35	0,31	0,46	0,43	0,39	0,26	0,29	0,33	0,29	0,26	0,28	0,36	0,33	0,30	0,22	0,36	
Fe	2,61	2,86	2,77	2,83	2,81	2,85	2,79	2,69	2,67	2,74	3,02	2,64	2,78	2,60	2,71	2,82	2,67	3,11	2,69	
Mn	0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,02	
Mg	2,28	1,38	1,70	1,92	1,56	1,61	1,65	1,71	1,97	2,04	1,98	1,77	2,03	1,91	1,63	1,68	1,65	2,29	1,60	
Octa	5,76	5,35	5,56	5,73	5,49	5,51	5,54	5,60	5,55	5,68	5,82	5,49	5,68	5,55	5,44	5,53	5,46	5,96	5,46	
K	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	
Na	0,11	0,22	0,21	0,08	0,21	0,11	0,18	0,07	0,19	0,13	0,07	0,15	0,12	0,13	0,16	0,09	0,15	0,11	0,20	
Total	15,67	15,38	15,56	15,61	15,50	15,42	15,52	15,47	15,54	15,61	15,69	15,44	15,60	15,48	15,41	15,41	15,41	15,88	15,46	
F	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Fe <sup>3+</sup>	0,52	0,57	0,55	0,57	0,56	0,57	0,56	0,54	0,53	0,55	0,60	0,53	0,56	0,52	0,54	0,56	0,53	0,62	0,54	
Fe <sup>2+</sup>	2,09	2,29	2,21	2,26	2,25	2,28	2,23	2,15	2,14	2,20	2,42	2,11	2,22	2,08	2,17	2,26	2,14	2,49	2,15	
XFe	0,48	0,62	0,57	0,54	0,59	0,59	0,57	0,56	0,52	0,52	0,55	0,54	0,52	0,52	0,57	0,57	0,56	0,52	0,57	

Analyses à la microsonde électronique des biotites magmatiques obtenues à partir de l'échantillon DK89.

Conditions expérimentales: 700°C, 3600 bars, NNO+2,8.

Conditions analytiques: 15 kV, 6 nA, 10 s, faisceau focalisé.

\* : analyse recalculée.

XH <sub>2</sub> O = 0,8								
	40	65	50*	51*	53*	59*	66*	67*
SiO <sub>2</sub>	34,10	37,65	37,32	35,79	35,95	36,09	34,76	37,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,61	17,27	17,69	17,23	18,64	18,70	18,08	17,99
TiO <sub>2</sub>	3,67	1,75	2,20	3,46	3,41	2,92	2,63	2,39
FeO	21,53	20,49	20,40	22,02	22,05	21,25	22,39	20,07
MnO	0,13	0,00	0,11	0,24	0,05	0,00	0,00	0,16
MgO	8,23	8,91	8,32	7,59	6,58	7,45	8,55	8,00
K <sub>2</sub> O	9,16	9,31	9,32	9,20	9,25	9,28	9,18	9,34
Na <sub>2</sub> O	0,35	0,53	0,65	0,47	0,06	0,31	0,40	0,72
F	0,23	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
F=O	-0,10	-0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	95,90	95,97	96,00	96,00	96,00	96,00	96,00	96,00
Si	5,23	5,69	5,65	5,49	5,48	5,49	5,34	5,64
[4]Al	2,77	2,31	2,35	2,51	2,52	2,51	2,66	2,36
[6]Al	0,59	0,77	0,81	0,60	0,83	0,84	0,62	0,85
Ti	0,42	0,20	0,25	0,40	0,39	0,33	0,30	0,27
Fe	2,76	2,59	2,58	2,82	2,81	2,70	2,88	2,54
Mn	0,02	0,00	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00	0,02
Mg	1,88	2,01	1,88	1,73	1,50	1,69	1,96	1,80
Octa	5,67	5,57	5,53	5,59	5,54	5,56	5,76	5,48
K	1,79	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
Na	0,10	0,16	0,19	0,14	0,02	0,09	0,12	0,21
Total	15,56	15,52	15,52	15,53	15,36	15,45	15,68	15,49
F	0,11	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe <sup>3+</sup>	0,55	0,52	0,52	0,56	0,56	0,54	0,58	0,51
Fe <sup>2+</sup>	2,21	2,07	2,07	2,26	2,25	2,16	2,30	2,03
XFe	0,54	0,51	0,52	0,57	0,60	0,56	0,54	0,53

Analyses à la microsonde électronique des biotites magmatiques obtenues à partir de l'échantillon DK89.

Conditions expérimentales: 700°C, 3600 bars, XH<sub>2</sub>O = 0,8; NNO+2,8

Conditions analytiques: 15 kV, 6 nA, 10 s, faisceau focalisé

\* : analyse corrigée

	XH <sub>2</sub> O = 0,7												XH <sub>2</sub> O = 0,7											
	4	6	7	11	16	17	20	21	37	38	8	9	14	18	19	22	23	24*	29					
	Bt	Bt	Bt	Bt	Bt	Bt	Bt	Bt	Bt	Bt	Mu	Mu	Mu	Mu	Mu	Mu	Mu	Mu	Mu					
SiO <sub>2</sub>	36,86	37,31	34,93	33,72	35,21	36,61	36,73	36,65	34,74	32,33	44,71	44,43	46,01	45,05	44,21	43,26	45,69	48,76	49,57					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,96	19,70	20,66	20,14	22,68	19,81	21,00	20,05	20,14	20,87	35,72	36,21	34,29	35,14	35,90	36,80	35,19	31,77	30,88					
TiO <sub>2</sub>	3,13	2,82	3,58	2,85	3,26	3,09	3,19	3,32	3,55	3,03	0,79	0,42	0,62	0,75	0,62	0,88	0,57	0,44	0,63					
FeO	20,09	20,65	21,52	23,62	19,70	21,23	19,97	20,61	22,56	23,44	2,44	2,49	2,74	2,50	2,69	2,63	2,40	2,55	3,00					
MnO	0,21	0,00	0,46	0,23	0,09	0,00	0,06	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,14					
MgO	5,31	5,36	5,22	5,79	4,93	5,06	5,13	5,15	5,12	6,18	0,53	0,52	0,56	0,46	0,53	0,64	0,49	0,52	0,49					
K <sub>2</sub> O	9,26	9,32	9,22	9,06	9,36	9,26	9,35	9,29	9,13	9,02	10,52	10,49	10,54	10,45	10,43	10,48	10,57	10,60	10,60					
Na <sub>2</sub> O	0,68	0,68	0,21	0,18	0,73	0,67	0,36	0,49	0,33	0,71	1,04	1,10	1,02	1,10	0,96	1,08	0,99	1,37	0,61					
F	0,51	0,15	0,19	0,40	0,04	0,27	0,21	0,25	0,43	0,43	0,24	0,33	0,15	0,55	0,61	0,22	0,10	0,00	0,08					
F=O	-0,21	-0,06	-0,08	-0,17	-0,02	-0,11	-0,09	-0,11	-0,18	-0,18	-0,10	-0,14	-0,06	-0,23	-0,26	-0,09	-0,04	0,00	-0,04					
Total	95,79	95,94	95,92	95,83	95,98	95,89	95,91	95,89	95,82	95,82	95,90	95,86	95,94	95,77	95,74	95,91	95,96	96,00	95,96					
Si	5,55	5,63	5,32	5,21	5,30	5,55	5,52	5,54	5,32	5,01	5,97	5,94	6,14	6,02	5,91	5,80	6,09	6,49	6,59					
[4]Al	2,45	2,37	2,68	2,79	2,70	2,45	2,48	2,46	2,68	2,99	2,03	2,06	1,86	1,98	2,09	2,20	1,91	1,51	1,41					
[6]Al	1,10	1,13	1,04	0,87	1,33	1,09	1,24	1,11	0,95	0,82	3,60	3,64	3,54	3,55	3,58	3,61	3,62	3,47	3,43					
Ti	0,35	0,32	0,41	0,33	0,37	0,35	0,36	0,38	0,41	0,35	0,08	0,04	0,06	0,08	0,06	0,09	0,06	0,04	0,06					
Fe	2,53	2,61	2,74	3,05	2,48	2,69	2,51	2,60	2,89	3,04	0,27	0,28	0,31	0,28	0,30	0,29	0,27	0,28	0,33					
Mn	0,03	0,00	0,06	0,03	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02					
Mg	1,19	1,21	1,19	1,33	1,11	1,14	1,15	1,16	1,17	1,43	0,11	0,10	0,11	0,09	0,11	0,13	0,10	0,10	0,10					
Octa	5,21	5,27	5,44	5,61	5,30	5,27	5,26	5,27	5,41	5,63	4,05	4,06	4,03	3,99	4,05	4,12	4,04	3,90	3,93					
K	1,78	1,79	1,79	1,78	1,80	1,79	1,79	1,79	1,78	1,78	1,79	1,79	1,80	1,78	1,78	1,79	1,80	1,80	1,80					
Na	0,20	0,20	0,06	0,05	0,21	0,20	0,10	0,14	0,10	0,21	0,27	0,28	0,27	0,28	0,25	0,28	0,26	0,35	0,16					
Total	15,19	15,26	15,29	15,45	15,31	15,26	15,16	15,21	15,30	15,63	14,12	14,14	14,09	14,06	14,08	14,20	14,09	14,05	13,89					
F	0,24	0,07	0,09	0,20	0,02	0,13	0,10	0,12	0,21	0,21	0,10	0,14	0,06	0,23	0,26	0,09	0,04	0,00	0,04					
Fe <sup>3+</sup>	0,51	0,52	0,55	0,61	0,50	0,54	0,50	0,52	0,58	0,61	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,07					
Fe <sup>2+</sup>	2,03	2,09	2,19	2,44	1,98	2,15	2,01	2,08	2,31	2,43	0,22	0,22	0,24	0,22	0,24	0,24	0,21	0,23	0,27					
XFe	0,63	0,63	0,65	0,65	0,64	0,65	0,64	0,64	0,66	0,63	0,67	0,68	0,69	0,71	0,69	0,65	0,69	0,69	0,73					

Analyses à la microsonde électronique des biotites et des muscovites magmatiques obtenus à partir de l'échantillon DK89.

Conditions expérimentales: 700°C, 3600 bars, XH<sub>2</sub>O = 0,7, NNO+2,8

Conditions analytiques: 15 kV, 6 nA, 10 s, faisceau focalisé

\* : analyse corrigée, Bt: biotite, Mu: muscovite



## ANNEXE II





Compositions de départ	Be (p.u.f.)	Li (p.u.f.)	F (p.u.f.)	Phases obtenues	$d_{060}(\text{Å})$
F-Taen <sub>100</sub>	0,0	1,0	2,0	mica	1,5063
F-Taen <sub>90</sub> -OH(SiBe) <sub>10</sub>	0,5	0,9	1,8	mica	1,5065
F-Taen <sub>80</sub> -OH(SiBe) <sub>20</sub>	0,10	0,8	1,6	mica	1,5055
F-Taen <sub>70</sub> -OH(SiBe) <sub>30</sub>	0,15	0,7	1,4	mica	1,5188
F-Taen <sub>60</sub> -OH(SiBe) <sub>40</sub>	0,20	0,6	1,2	mica	1,5188
F-Taen <sub>50</sub> -OH(SiBe) <sub>50</sub>	0,25	0,5	1,0	mica	1,5217
F-Taen <sub>40</sub> -OH(SiBe) <sub>60</sub>	0,30	0,4	0,8	mica	1,5198
F-Taen <sub>30</sub> -OH(SiBe) <sub>70</sub>	0,35	0,3	0,6	mica	1,5212
F-Taen <sub>20</sub> -OH(SiBe) <sub>80</sub>	0,40	0,2	0,4	mica	1,5193
F-Taen <sub>10</sub> -OH(SiBe) <sub>90</sub>	0,45	0,1	0,2	mica	1,5233
OH(SiBe) <sub>100</sub>	0,50	0,0	0,0	mica	1,5232

**Tableau VI - 1:** Compositions de départ des micas étudiés et phases obtenues le long du joint taeniolite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe), à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.

Mélange de départ	Composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta^\circ$	V (Å <sup>3</sup> )	d(060) (Å)	$\alpha^\circ$	$\psi^\circ$	b/a	c/a cos $\beta^*$
F-Taen <sub>100</sub>	K(Mg <sub>2</sub> Li)Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> F <sub>2</sub>	5,249 (1)	9,038 (1)	10,120 (2)	99,82 (2)	473,06	1,5063	7,1	56,9	1,731	0,343
F-Taen <sub>90</sub> - OH(SiBe) <sub>10</sub>	K(Mg <sub>2,1</sub> Li <sub>0,9</sub> )(Si <sub>3,95</sub> Be <sub>0,05</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,247 (2)	9,039 (6)	10,110 (8)	99,74 (7)	472,57	1,5065	7,1	56,9	1,731	0,348
F-Taen <sub>80</sub> - OH(SiBe) <sub>20</sub>	K(Mg <sub>2,2</sub> Li <sub>0,8</sub> )(Si <sub>3,90</sub> Be <sub>0,10</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,244 (2)	9,033 (1)	10,090 (6)	99,63 (7)	471,24	1,5055	7,4	56,9	1,719	0,341
F-Taen <sub>70</sub> - OH(SiBe) <sub>30</sub>	K(Mg <sub>2,3</sub> Li <sub>0,7</sub> )(Si <sub>3,85</sub> Be <sub>0,15</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,250 (2)	9,113 (3)	10,14 (1)	99,82 (5)	478,02	1,5188	0	57,7	1,719	0,340
F-Taen <sub>60</sub> - OH(SiBe) <sub>40</sub>	K(Mg <sub>2,4</sub> Li <sub>0,6</sub> )(Si <sub>3,80</sub> Be <sub>0,20</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,260 (3)	9,113 (8)	10,15 (1)	99,92 (8)	479,26	1,5188	0	57,7	1,721	0,340
F-Taen <sub>50</sub> - OH(SiBe) <sub>50</sub>	K(Mg <sub>2,5</sub> Li <sub>0,5</sub> )(Si <sub>3,75</sub> Be <sub>0,25</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,290 (3)	9,13 (2)	10,16 (2)	100,01 (3)	483,23	1,5217	0	57,9	1,718	0,340
F-Taen <sub>40</sub> - OH(SiBe) <sub>60</sub>	K(Mg <sub>2,6</sub> Li <sub>0,4</sub> )(Si <sub>3,70</sub> Be <sub>0,30</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,2920 (6)	9,119 (7)	10,165 (8)	100,17 (6)	482,83	1,5198	0	57,9	1,718	0,341
F-Taen <sub>30</sub> - OH(SiBe) <sub>70</sub>	K(Mg <sub>2,7</sub> Li <sub>0,3</sub> )(Si <sub>3,65</sub> Be <sub>0,35</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,3009 (7)	9,127 (3)	10,166 (4)	100,17 (3)	484,12	1,5212	0	58,8	1,722	0,340
F-Taen <sub>20</sub> - OH(SiBe) <sub>80</sub>	K(Mg <sub>2,8</sub> Li <sub>0,2</sub> )(Si <sub>3,60</sub> Be <sub>0,40</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,300 (3)	9,116 (7)	10,167 (8)	100,10 (1)	483,6	1,5193	0	57,9	1,723	0,340
F-Taen <sub>10</sub> - OH(SiBe) <sub>90</sub>	K(Mg <sub>2,9</sub> Li <sub>0,1</sub> )(Si <sub>3,55</sub> Be <sub>0,45</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,299 (4)	9,14 (1)	10,20 (2)	100,19 (7)	486,22	1,5233	0	58,2	1,726	0,340
OH(SiBe) <sub>100</sub>	KMg <sub>3</sub> (Si <sub>3,5</sub> Be <sub>0,5</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	5,293 (4)	9,139 (2)	10,210 (2)	100,17 (7)	486,13	1,5232	0	58,2	1,727	0,341

Tableau IV - 2: Résultats des calculs des paramètres de maille des micas obtenus le long du joint

taeniolite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe), à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1. $\alpha$  et  $\psi$  sont calculés à partir de la relation de Donnay & al., (1964).

(\*) d'après Toraya &amp; al., (1977).

Compositions de départ	Be (p.u.f.)	Li (p.u.f.)	Phases obtenues	$d_{060}(\text{Å})$
OH-Taen <sub>100%</sub>	0,0	1,0	mica + quartz + ?	1,5182
OH-Taen <sub>90</sub> - OH(SiBe) <sub>10</sub>	0,5	0,9	mica + quartz + ?	1,5183
OH-Taen <sub>80</sub> - OH(SiBe) <sub>20</sub>	0,10	0,8	mica + peu de quartz	1,5156
OH-Taen <sub>70</sub> - OH(SiBe) <sub>30</sub>	0,15	0,7	mica + traces de quartz	1,5163
OH-Taen <sub>60</sub> - OH(SiBe) <sub>40</sub>	0,20	0,6	mica + traces de quartz	1,5183
OH-Taen <sub>50</sub> - OH(SiBe) <sub>50</sub>	0,25	0,5	mica	1,5165
OH-Taen <sub>40</sub> - OH(SiBe) <sub>60</sub>	0,30	0,4	mica	1,5170
OH-Taen <sub>30</sub> - OH(SiBe) <sub>70</sub>	0,35	0,3	mica	1,5200
OH-Taen <sub>20</sub> - OH(SiBe) <sub>80</sub>	0,40	0,2	mica	1,5203
OH-Taen <sub>10</sub> - OH(SiBe) <sub>90</sub>	0,45	0,1	mica	1,5217
OH(SiBe) <sub>100</sub>	0,50	0,0	mica	1,5232

**Tableau VI - 3:** Compositions de départ des micas étudiés et phases obtenues le long du joint "taeniolite hydroxylée" - pôle béryllifère OH(SiBe), à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.

Mélange de départ	Composition	n (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta^\circ$	$V (\text{Å})^3$	$d(060)$ (Å)	$\alpha^\circ$	$\psi^\circ$	b/a	$c/a \cos \beta^*$
OH-Taen <sub>100</sub>	$K(\text{Mg}_2\text{Li})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,263 (5)	9,109 (5)	10,285 (9)	100,12 (9)	485,4	1,5182	0,0	57,6	1,722	0,343
OH-Taen <sub>90</sub> - OH(SiBe) <sub>10</sub>	$K(\text{Mg}_{2,1}\text{Li}_{0,9})(\text{Si}_{3,95}\text{Be}_{0,05})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,263 (4)	9,110 (3)	10,287 (7)	100,24 (7)	485,36	1,5183	0,00	57,6	1,723	0,348
OH-Taen <sub>80</sub> - OH(SiBe) <sub>20</sub>	$K(\text{Mg}_{2,2}\text{Li}_{0,8})(\text{Si}_{3,90}\text{Be}_{0,10})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,291 (5)	9,093 (5)	10,247 (8)	100,13 (8)	485,32	1,5156	3,4	57,5	1,722	0,341
OH-Taen <sub>70</sub> - OH(SiBe) <sub>30</sub>	$K(\text{Mg}_{2,3}\text{Li}_{0,7})(\text{Si}_{3,85}\text{Be}_{0,15})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,292 (4)	9,098 (3)	10,240 (6)	100,11 (7)	485,36	1,5163	2,9	57,6	1,736	0,340
OH-Taen <sub>60</sub> - OH(SiBe) <sub>40</sub>	$K(\text{Mg}_{2,4}\text{Li}_{0,6})(\text{Si}_{3,80}\text{Be}_{0,20})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,292 (3)	9,110 (4)	10,251 (8)	100,10 (1)	486,54	1,5183	1	57,7	1,733	0,340
OH-Taen <sub>50</sub> - OH(SiBe) <sub>50</sub>	$K(\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5})(\text{Si}_{3,75}\text{Be}_{0,25})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,295 (4)	9,099 (6)	10,257 (9)	100,11 (1)	486,5	1,5165	2,0	57,6	1,726	0,340
OH-Taen <sub>40</sub> - OH(SiBe) <sub>60</sub>	$K(\text{Mg}_{2,6}\text{Li}_{0,4})(\text{Si}_{3,70}\text{Be}_{0,30})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,297 (5)	9,102 (5)	10,255 (6)	100,14 (7)	486,7	1,5170	2,7	57,7	1,723	0,341
OH-Taen <sub>30</sub> - OH(SiBe) <sub>70</sub>	$K(\text{Mg}_{2,7}\text{Li}_{0,3})(\text{Si}_{3,65}\text{Be}_{0,35})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,297 (3)	9,120 (6)	10,248 (7)	100,13 (8)	487,35	1,5200	0	57,9	1,722	0,340
OH-Taen <sub>20</sub> - OH(SiBe) <sub>80</sub>	$K(\text{Mg}_{2,8}\text{Li}_{0,2})(\text{Si}_{3,60}\text{Be}_{0,40})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,294 (3)	9,122 (4)	10,240 (8)	100,11 (1)	486,83	1,5203	0	57,9	1,720	0,340
OH-Taen <sub>10</sub> - OH(SiBe) <sub>90</sub>	$K(\text{Mg}_{2,9}\text{Li}_{0,1})(\text{Si}_{3,55}\text{Be}_{0,45})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,290 (2)	9,130 (4)	10,222 (6)	100,13 (1)	486,00	1,5217	0	58,1	1,725	0,340
OH(SiBe) <sub>100</sub>	$\text{KMg}_3(\text{Si}_{3,5}\text{Be}_{0,5})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,293 (4)	9,139 (2)	10,210 (2)	100,17 (7)	486,13	1,5232	0	58,2	1,727	0,341

Tableau IV - 4: Résultats des calculs des paramètres de maille des micas obtenus le long du joint "taeniolite hydroxyfée" - pôle béryllifère OH(SiBe), à 500°C, 1 kbar,  $X\text{H}_2\text{O} = 1$ .  $\alpha$  et  $\psi$  sont calculés à partir de la relation de Donnay & al., (1964).

Compositions de départ	Be (p.u.f.)	Li (p.u.f.)	F (p.u.f.)	Phases obtenues	$d_{060}(\text{Å})$
F-Poly <sub>100</sub>	0,0	2,0	2,0	mica	1,5115
F-Poly <sub>90</sub> - OH(SiBe) <sub>10</sub>	0,05	1,8	1,8	mica	1,5152
F-Poly <sub>80</sub> - OH(SiBe) <sub>20</sub>	0,1	1,6	1,6	mica + sanidine	1,5193
F-Poly <sub>70</sub> - OH(SiBe) <sub>30</sub>	0,15	1,4	1,4	mica + sanidine	1,5195
F-Poly <sub>60</sub> - OH(SiBe) <sub>40</sub>	0,2	1,2	1,2	mica + sanidine	1,5180
F-Poly <sub>50</sub> - OH(SiBe) <sub>50</sub>	0,25	1,0	1,0	mica + traces de sanidine	1,5167
F-Poly <sub>40</sub> - OH(SiBe) <sub>60</sub>	0,3	0,8	0,8	mica + traces de sanidine	1,5167
F-Poly <sub>30</sub> - OH(SiBe) <sub>70</sub>	0,35	0,6	0,6	mica + traces de sanidine	1,5193
F-Poly <sub>20</sub> - OH(SiBe) <sub>80</sub>	0,4	0,5	0,4	mica + traces de sanidine	1,5197
F-Poly <sub>10</sub> - OH(SiBe) <sub>90</sub>	0,45	0,2	0,2	mica + traces de sanidine	1,5220
OH(SiBe) <sub>100</sub>	0,5	0,0	0,0	mica	1,5232

**Tableau VI - 5:** Compositions de départ des micas étudiés et phases obtenues le long du joint polyolithionite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe), à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.

Mélange de départ	Composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta^\circ$	V (Å) <sup>3</sup>	d(060) (Å)	$\alpha^\circ$	$\psi^\circ$	b/a	c/a cos $\beta^*$
F-Poly <sub>100</sub>	K(Li <sub>2</sub> Al)Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> F <sub>2</sub>	5,248 (5)	9,09 (4)	10,231 (5)	100,17 (2)	480,39	1,5150	3,6	59,9	1,732	0,344
F-Poly <sub>90</sub> - OH(SiBe) <sub>10</sub>	K(Li <sub>1,8</sub> Al <sub>0,9</sub> Mg <sub>0,3</sub> )(Si <sub>3,95</sub> Be <sub>0,05</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,256 (7)	9,091 (5)	10,23 (2)	100,32 (3)	480,91	1,5152	3,5	59,7	1,730	0,349
F-Poly <sub>80</sub> - OH(SiBe) <sub>20</sub>	K(Li <sub>1,6</sub> Al <sub>0,8</sub> Mg <sub>0,6</sub> )(Si <sub>3,90</sub> Be <sub>0,10</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,268 (7)	9,116 (3)	10,190 (6)	99,78 (3)	482,24	1,5193	0	59,7	1,730	0,329
F-Poly <sub>70</sub> - OH(SiBe) <sub>30</sub>	K(Li <sub>1,4</sub> Al <sub>0,7</sub> Mg <sub>0,9</sub> )(Si <sub>3,85</sub> Be <sub>0,15</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,266 (4)	9,117 (5)	10,182 (5)	99,84 (4)	481,65	1,5195	0	59,5	1,731	0,330
F-Poly <sub>60</sub> - OH(SiBe) <sub>40</sub>	K(Li <sub>1,2</sub> Al <sub>0,6</sub> Mg <sub>1,2</sub> )(Si <sub>3,80</sub> Be <sub>0,20</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,283 (6)	9,108 (4)	10,185 (4)	99,94 (1)	482,72	1,5180	1,3	57,7	1,724	0,333
F-Poly <sub>50</sub> - OH(SiBe) <sub>50</sub>	K(Li <sub>1,0</sub> Al <sub>0,5</sub> Mg <sub>1,5</sub> )(Si <sub>3,75</sub> Be <sub>0,25</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,289 (5)	9,102 (2)	10,18 (2)	99,74 (2)	482,90	1,5167	2,8	58,9	1,721	0,326
F-Poly <sub>40</sub> - OH(SiBe) <sub>60</sub>	K(Li <sub>0,8</sub> Al <sub>0,4</sub> Mg <sub>1,8</sub> )(Si <sub>3,70</sub> Be <sub>0,30</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,284 (4)	9,104 (1)	10,180 (8)	99,67 (3)	482,54	1,5167	2,9	58,7	1,722	0,324
F-Poly <sub>30</sub> - OH(SiBe) <sub>70</sub>	K(Li <sub>0,6</sub> Al <sub>0,3</sub> Mg <sub>2,1</sub> )(Si <sub>3,65</sub> Be <sub>0,35</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,296 (7)	9,116 (3)	10,177 (5)	99,85 (4)	484,09	1,5193	0	58,6	1,721	0,329
F-Poly <sub>20</sub> - OH(SiBe) <sub>80</sub>	K(Li <sub>0,4</sub> Al <sub>0,2</sub> Mg <sub>2,4</sub> )(Si <sub>3,60</sub> Be <sub>0,40</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,300 (6)	9,118 (4)	10,196 (6)	99,89 (2)	485,40	1,5197	0	58,4	1,720	0,330
F-Poly <sub>10</sub> - OH(SiBe) <sub>90</sub>	K(Li <sub>0,2</sub> Al <sub>0,1</sub> Mg <sub>2,7</sub> )(Si <sub>3,55</sub> Be <sub>0,45</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,302 (5)	9,132 (2)	10,195 (4)	99,89 (3)	486,28	1,5220	0	58,3	1,722	0,330
OH(SiBe) <sub>100</sub>	KMg <sub>3</sub> (Si <sub>3,5</sub> Be <sub>0,5</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	5,293 (4)	9,139 (2)	10,210 (2)	100,17 (1)	486,13	1,5232	0	58,2	1,727	0,341

Tableau IV - 6: Résultats des calculs des paramètres de maille des micas obtenus le long du joint polyolithionite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe), à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1.  
 $\alpha$  et  $\psi$  sont calculés à partir de la relation de Donnay & al., (1964).  
 (\*) d'après Takeda & Burnham, (1969).

Compositions de départ	Be (p.u.f.)	Li (p.u.f.)	Phases obtenues	d <sub>060</sub> (Å)
OH-Poly <sub>100</sub>	0,0	2,0	Sanidine, Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-
OH-Poly <sub>90</sub> - OH(SiBe) <sub>10</sub>	0,05	1,8	Sanidine, Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + traces de mica	nd
OH-Poly <sub>80</sub> - OH(SiBe) <sub>20</sub>	0,1	1,6	Sanidine, Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + traces de mica	nd
OH-Poly <sub>70</sub> - OH(SiBe) <sub>30</sub>	0,15	1,4	Sanidine, Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + traces de mica	nd
OH-Poly <sub>60</sub> - OH(SiBe) <sub>40</sub>	0,2	1,2	Sanidine, Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + traces de mica	nd
OH-Poly <sub>50</sub> - OH(SiBe) <sub>50</sub>	0,25	1,0	mica + sanidine	nd
OH-Poly <sub>40</sub> - OH(SiBe) <sub>60</sub>	0,3	0,8	mica + sanidine	nd
OH-Poly <sub>30</sub> - OH(SiBe) <sub>70</sub>	0,35	0,6	mica + sanidine	nd
OH-Poly <sub>20</sub> - OH(SiBe) <sub>80</sub>	0,4	0,5	mica + très peu de sanidine	nd
OH-Poly <sub>10</sub> - OH(SiBe) <sub>90</sub>	0,45	0,2	mica	nd
OH(SiBe) <sub>100</sub>	0,5	0,0	mica	nd

**Tableau VI - 7:** Compositions de départ des micas étudiés et phases obtenues le long du joint "polyolithionite hydroxylée" - pôle béryllifère OH(SiBe), à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.



Compositions de départ	Be (p.u.f.)	Li (p.u.f.)	F (p.u.f.)	Phases obtenues	$d_{060}(\text{Å})$
F-Zinn <sub>100</sub>	0,0	1,0	-	mica + sellaité	1,5100
F-Zinn <sub>80</sub> - OH(SiBe)Tl <sub>20</sub>	0,2	1,0	0,8	mica	1,5087
F-Zinn <sub>60</sub> - OH(SiBe)Tl <sub>40</sub>	0,4	1,0	0,6	mica	1,5053
F-Zinn <sub>50</sub> - OH(SiBe)Tl <sub>50</sub>	0,5	1,0	0,5	mica	1,5033
F-Zinn <sub>40</sub> - OH(SiBe)Tl <sub>60</sub>	0,6	1,0	0,4	mica	1,5038
F-Zinn <sub>20</sub> - OH(SiBe)Tl <sub>80</sub>	0,8	1,0	0,2	mica	1,5045
OH(SiBe)Tl <sub>100</sub>	1,0	1,0	0,0	mica	1,5066

**Tableau VI - 8:** Compositions de départ des micas étudiés et phases obtenues le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe)Tl, à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.

Mélange de départ	Composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta^\circ$	$V(\text{Å})^3$	$d(060)$ (Å)	$\alpha^\circ$	$\psi^\circ$	b/a	c/a $\cos\beta^*$
F-Zinn <sub>100</sub>	K(AlMgLi)(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> F <sub>2</sub>	5,243 (1)	9,06 (5)	10,150 (4)	100,28 (3)	473,40	1,5100	12,8	59,9	1,728	0,345
F-Zinn <sub>80</sub> - OH(SiBe)Tl <sub>20</sub>	K(Al <sub>1,2</sub> Mg <sub>0,8</sub> Li)(Si <sub>3</sub> Al <sub>0,8</sub> Be <sub>0,2</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,2384 (8)	9,052 (3)	10,150 (3)	100,13 (2)	473,79	1,5087	12,1	60,4	1,728	0,341
F-Zinn <sub>60</sub> - OH(SiBe)Tl <sub>40</sub>	K(Al <sub>1,4</sub> Mg <sub>0,6</sub> Li)(Si <sub>3</sub> Al <sub>0,6</sub> Be <sub>0,4</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,2289 (8)	9,032 (4)	10,153 (4)	100,04 (2)	472,16	1,5053	11,7	60,8	1,727	0,339
F-Zinn <sub>50</sub> - OH(SiBe)Tl <sub>50</sub>	K(Al <sub>1,5</sub> Mg <sub>0,5</sub> Li)(Si <sub>3</sub> Al <sub>0,5</sub> Be <sub>0,5</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,233 (1)	9,02 (1)	10,160 (6)	100,12 (5)	472,11	1,5033	11,6	61,0	1,724	0,341
F-Zinn <sub>40</sub> - OH(SiBe)Tl <sub>60</sub>	K(Al <sub>1,6</sub> LiMg <sub>0,4</sub> )(Si <sub>3</sub> Al <sub>0,4</sub> Be <sub>0,6</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,2197 (3)	9,023 (1)	10,190 (2)	100,04 (6)	472,57	1,5038	10,9	61,4	1,729	0,340
F-Zinn <sub>20</sub> - OH(SiBe)Tl <sub>80</sub>	K(Al <sub>1,8</sub> LiMg <sub>0,2</sub> )(Si <sub>3</sub> Be <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,220 (1)	9,030 (4)	10,243 (5)	100,35 (1)	474,81	1,5045	9,6	62,1	1,729	0,353
OH(SiBe)Tl <sub>100</sub>	K(Al <sub>2</sub> Li)(Si <sub>3</sub> Be)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	5,228 (4)	9,040 (1)	10,263 (8)	100,04 (2)	477,61	1,5066	7,7	63,0	1,734	0,342

Tableau IV - 9: Résultats des calculs des paramètres de maille des micas obtenus le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe)Tl, à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1.  
 $\alpha$  et  $\psi$  sont calculés à partir de la relation de Donnay & al., (1964).  
 (\*) d'après Guggenheim & Bailey, (1977).

Compositions de départ	Be (p.u.f.)	Li (p.u.f.)	F (p.u.f.)	Phases obtenues	d <sub>060</sub> (Å)
F-Zinn <sub>100</sub>	0,0	1,0	-	mica + sellaite	1,5100
F-Zinn <sub>80</sub> - OH(SiBe)T2 <sub>20</sub>	0,2	0,8	0,8	mica	1,5117
F-Zinn <sub>60</sub> - OH(SiBe)T2 <sub>40</sub>	0,4	0,6	0,6	mica	1,5150
F-Zinn <sub>50</sub> - OH(SiBe)T2 <sub>50</sub>	0,5	0,5	0,5	mica	1,5185
F-Zinn <sub>40</sub> - OH(SiBe)T2 <sub>60</sub>	0,6	0,4	0,4	mica	1,5337
F-Zinn <sub>20</sub> - OH(SiBe)T2 <sub>80</sub>	0,8	0,2	0,2	mica	1,5353
OH(SiBe)T2 <sub>100</sub>	1,0	0,0	0,0	mica	1,5335

**Tableau VI - 10:** Compositions de départ des micas étudiés et phases obtenues le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe)T2, à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.

Mélange de départ	Composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta^\circ$	$V(\text{Å})^3$	d(060) (Å)	$\alpha^\circ$	$\psi^\circ$	b/a	c/a $\cos\beta^*$
F-Zinn <sub>100</sub>	$K(\text{AlMgLi})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{F}_2$	5,243 (1)	9,06 (5)	10,150 (4)	100,28 (3)	473,40	1,5100	12,8	59,9	1,728	0,345
F-Zinn <sub>80</sub> - OH(SiBe)T2 <sub>20</sub>	$K(\text{AlMg}_{1,2}\text{Li}_{0,8})(\text{Si}_3\text{Al}_{0,8}\text{Be}_{0,2})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	5,255 (1)	9,070 (3)	10,150 (4)	100,13 (1)	476,24	1,5117	11,6	60,1	1,726	0,340
F-Zinn <sub>60</sub> - OH(SiBe)T2 <sub>40</sub>	$K(\text{AlMg}_{1,4}\text{Li}_{0,6})(\text{Si}_3\text{Al}_{0,6}\text{Be}_{0,4})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	5,260 (1)	9,090 (2)	10,180 (4)	100,01 (2)	479,33	1,5150	9,8	60,4	1,728	0,336
F-Zinn <sub>50</sub> - OH(SiBe)T2 <sub>50</sub>	$K(\text{AlMg}_{1,5}\text{Li}_{0,5})(\text{Si}_3\text{Al}_{0,5}\text{Be}_{0,5})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	5,270 (2)	9,111 (4)	10,194 (9)	100,08 (4)	481,91	1,5185	8,3	60,7	1,729	0,339
F-Zinn <sub>40</sub> - OH(SiBe)T2 <sub>60</sub>	$K(\text{Mg}_{1,6}\text{AlLi}_{0,4})(\text{Si}_3\text{Al}_{0,4}\text{Be}_{0,6})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	5,272 (1)	9,202 (1)	10,191 (1)	100,21 (8)	486,33	1,5337	0	61,7	1,746	0,343
F-Zinn <sub>20</sub> - OH(SiBe)T2 <sub>80</sub>	$K(\text{Mg}_{1,8}\text{AlLi}_{0,2})(\text{Si}_3\text{Be}_{0,8}\text{Al}_{0,2})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	5,283 (2)	9,212 (3)	10,160 (7)	100,55 (9)	486,10	1,5353	0	61,9	1,744	0,352
OH(SiBe)T2 <sub>100</sub>	$K(\text{Mg}_2\text{Al})(\text{Si}_3\text{Be})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	5,294 (3)	9,201 (2)	10,160 (7)	100,80 (3)	486,13	1,5335	0	61,9	1,738	0,360

**Tableau IV - 11:** Résultats des calculs des paramètres de maille des micas obtenus le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe)T2, à 500°C, 1 kbar,  $\text{XII}_2\text{O} = 1$ .  
 $\alpha$  et  $\psi$  sont calculés à partir de la relation de Donnay & al., (1964).  
 (\*) d'après Guggenheim & Bailey, (1977).

Compositions de départ	Be (p.u.f.)	Li (p.u.f.)	F (p.u.f.)	Phases obtenues	$d_{060}(\text{Å})$
F-Zinn <sub>100</sub>	0,0	1,0	-	mica + sellaité	1,5100
F-Zinn <sub>80</sub> - OH(SiBe)T3 <sub>20</sub>	0,2	1,0	0,8	mica + Ab. +Euc. + Ber. + S.L.B. + verre	1,5060
F-Zinn <sub>60</sub> - OH(SiBe)T3 <sub>40</sub>	0,4	1,0	0,6	mica + Ab. +Euc. + Ber. + S.L.B. + verre	1,5052
F-Zinn <sub>50</sub> - OH(SiBe)T3 <sub>50</sub>	0,5	1,0	0,5	mica + Ab. +Euc. + Ber. + S.L.B. + verre	1,5033
F-Zinn <sub>40</sub> - OH(SiBe)T3 <sub>60</sub>	0,6	1,0	0,4	mica + Ab. +Euc. + Ber. + S.L.B. + verre	1,5066
F-Zinn <sub>20</sub> - OH(SiBe)T3 <sub>80</sub>	0,8	1,0	0,2	mica + Ab. +Euc. + Ber. + S.L.B. + verre	1,5175
OH(SiBe)T3 <sub>100</sub>	1,0	1,0	0,0	Ab. +Euc. + Ber. + S.L.B. + verre	-

**Tableau VI - 12:** Compositions de départ des micas étudiés et phases obtenues le long du joint zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère OH(SiBe)T3", à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.

Mélange de départ	Composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta^\circ$	V (Å) <sup>3</sup>	d(060) (Å)	$\alpha^\circ$	$\psi^\circ$	b/a	c/a cos $\beta^*$
F-Zinn <sub>100</sub>	K(AlMgLi)(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> F <sub>2</sub>	5,243 (1)	9,06 (5)	10,150 (4)	100,28 (3)	473,40	1,5100	12,8	59,9	1,728	0,345
F-Zinn <sub>80</sub> -OH(SiBe)T <sub>3</sub> <sub>20</sub>	(K <sub>0,8</sub> Na <sub>0,2</sub> )(Al <sub>1,2</sub> Mg <sub>0,8</sub> Li)(Si <sub>3</sub> Al <sub>0,8</sub> Be <sub>0,2</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,2480 (4)	9,036 (2)	10,110 (2)	100,53 (1)	471,35	1,5060	12,6	60,3	1,722	0,352
F-Zinn <sub>60</sub> -OH(SiBe)T <sub>3</sub> <sub>40</sub>	(K <sub>0,6</sub> Na <sub>0,4</sub> )(Al <sub>1,4</sub> Mg <sub>0,6</sub> Li)(Si <sub>3</sub> Al <sub>0,6</sub> Be <sub>0,4</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,2320 (6)	9,031 (3)	10,099 (2)	100,41 (2)	469,33	1,5052	11,7	60,8	1,726	0,349
F-Zinn <sub>50</sub> -OH(SiBe)T <sub>3</sub> <sub>50</sub>	(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> )(Al <sub>1,5</sub> Mg <sub>0,5</sub> Li)(Si <sub>3</sub> Al <sub>0,5</sub> Be <sub>0,5</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,219 (2)	9,020 (9)	10,09 (1)	100,37 (5)	467,23	1,5033	11,6	61,0	1,728	0,348
F-Zinn <sub>40</sub> -OH(SiBe)T <sub>3</sub> <sub>60</sub>	(K <sub>0,4</sub> Na <sub>0,6</sub> )(Al <sub>1,6</sub> LiMg <sub>0,4</sub> )(Si <sub>3</sub> Al <sub>0,4</sub> Be <sub>0,6</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,226 (1)	9,04 (4)	10,102 (5)	100,31 (2)	468,3	1,5066	11,2	61,6	1,725	0,346
F-Zinn <sub>20</sub> -OH(SiBe)T <sub>3</sub> <sub>80</sub>	(K <sub>0,2</sub> Na <sub>0,8</sub> )(Al <sub>1,8</sub> LiMg <sub>0,2</sub> )(Si <sub>3</sub> Be <sub>0,8</sub> Al <sub>0,2</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,221 (4)	9,105 (9)	10,093 (9)	100,24 (3)	472,15	1,5175	6,0	63,1	1,744	0,344
OH(SiBe)T <sub>3</sub> <sub>100</sub>	Na(Al <sub>2</sub> Li)(Si <sub>3</sub> Be)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau IV - 13: Résultats des calculs des paramètres de maille des micas obtenus le long du joint zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère OH(SiBe)T<sub>3</sub>", à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1.  
 $\alpha$  et  $\psi$  sont calculés à partir de la relation de Donnay & al., (1964).  
 (\*) d'après Guggenheim & Bailey, (1977).

Compositions de départ	Be (p.u.f.)	Li (p.u.f.)	F (p.u.f.)	Phases obtenues	$d_{060}(\text{Å})$
F-Zinn <sub>100</sub>	0,0	1,0	-	mica + sellaite	1,5100
F-Zinn <sub>80</sub> - OH(SiBe)T4 <sub>20</sub>	0,2	0,8	0,8	mica + Ab. + Ber. +Msg + verre	1,5103
F-Zinn <sub>60</sub> - OH(SiBe)T4 <sub>40</sub>	0,4	0,6	0,6	mica + Ab. + Ber. +Msg + verre	1,5120
F-Zinn <sub>50</sub> - OH(SiBe)T4 <sub>50</sub>	0,5	0,5	0,5	mica + Ab. + Ber. +Msg + verre	1,5150
F-Zinn <sub>40</sub> - OH(SiBe)T4 <sub>60</sub>	0,6	0,4	0,4	mica + Ab. + Ber. +Msg + verre	1,5182
F-Zinn <sub>20</sub> - OH(SiBe)T4 <sub>80</sub>	0,8	0,2	0,2	mica + Ab. + Ber. +Msg + verre	1,5202
OH(SiBe)T4 <sub>100</sub>	1,0	0,0	0,0	Ab. + Ber. +Msg + verre	-

**Tableau VI - 14:** Compositions de départ des micas étudiés et phases obtenues le long du joint zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère OH(SiBe)T4", à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.

Mélange de départ	Composition	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta^\circ$	V (Å) <sup>3</sup>	d(060) (Å)	$\alpha^\circ$	$\psi^\circ$	b/a	c/a	$\cos\beta^\circ$
F-Zinn <sub>100</sub>	K <sub>1</sub> (AlMgLi)(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> F <sub>2</sub>	5,243 (1)	9,06 (5)	10,150 (4)	100,28 (3)	474,40	1,5100	12,8	59,9	1,728	0,345	
F-Zinn <sub>80</sub> -OH(SiBe)T <sub>4</sub> <sub>20</sub>	(K <sub>0,8</sub> Na <sub>0,2</sub> )(AlMg <sub>1,2</sub> Li <sub>0,8</sub> )(Si <sub>3</sub> Al <sub>0,8</sub> Be <sub>0,2</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,2490 (9)	9,062 (4)	10,132 (5)	100,27 (3)	474,22	1,5103	11,8	60,0	1,726	0,344	
F-Zinn <sub>60</sub> -OH(SiBe)T <sub>4</sub> <sub>40</sub>	(K <sub>0,6</sub> Na <sub>0,4</sub> )(AlMg <sub>1,4</sub> Li <sub>0,6</sub> )(Si <sub>3</sub> Al <sub>0,6</sub> Be <sub>0,4</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,2500 (8)	9,072 (4)	10,111 (5)	100,02 (2)	474,22	1,5120	10,4	60,2	1,728	0,335	
F-Zinn <sub>50</sub> -OH(SiBe)T <sub>4</sub> <sub>50</sub>	(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> )(AlMg <sub>1,5</sub> Li <sub>0,5</sub> )(Si <sub>3</sub> Al <sub>0,5</sub> Be <sub>0,5</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,270 (2)	9,09 (1)	10,123 (1)	100,19 (6)	477,29	1,5150	9,1	60,4	1,725	0,340	
F-Zinn <sub>40</sub> -OH(SiBe)T <sub>4</sub> <sub>60</sub>	(K <sub>0,4</sub> Na <sub>0,6</sub> )(Mg <sub>1,6</sub> Li <sub>0,4</sub> )(Si <sub>3</sub> Al <sub>0,4</sub> Be <sub>0,6</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,280 (1)	9,109 (4)	10,128 (4)	100,4 (2)	479,11	1,5182	7,6	60,7	1,725	0,346	
F-Zinn <sub>20</sub> -OH(SiBe)T <sub>4</sub> <sub>80</sub>	(K <sub>0,2</sub> Na <sub>0,8</sub> )(Mg <sub>1,8</sub> Li <sub>0,2</sub> )(Si <sub>3</sub> Al <sub>0,2</sub> Be <sub>0,8</sub> )O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	5,290 (1)	9,121 (6)	10,125 (3)	100,6 (3)	480,20	1,5202	5,0	60,9	1,724	0,352	
OH(SiBe)T <sub>4</sub> <sub>100</sub>	Na(Mg <sub>2</sub> Al)(Si <sub>3</sub> Be)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau IV - 15: Résultats des calculs des paramètres de maille des micas obtenus le long du joint zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère OH(SiBe)T<sub>4</sub>", à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1.  $\alpha$  et  $\psi$  sont calculés à partir de la relation de Donnay & al., (1964).  
(\*) d'après Guggenheim & Bailey, (1977).







## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES





## A

AUBERT G., (1969) - Les coupoles granitiques de Montebbras et d'Echassières (Massif Central français) et la génèse de leur minéralisation en étain, tungstène, lithium et béryllium : *Mém. BRGM*, **46**, pp 345.

## B

BAILEY, (1984) - Micas in metamorphic rocks. In: *Reviews in Mineralogy*, **13**, Micas, Ed. S.W. Bailey, *Min. Soc. Am.*, pp 357 - 467.

BARTON M. D., (1986) - Phase equilibria and thermodynamic properties of minerals in the BeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (BASH) system, with petrologic application : *Am. Mineral.*, **71**, pp 277 - 300.

BASSETT W. A., (1960) - Role of hydroxyl orientation in mica alteration : *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **71**, pp 449 - 456.

BENARD F., MOUTOU P. & PICHAVANT M., (1985) - Phase relations of tourmaline leucogranites and the significance of tourmaline in silicic magma : *J. Geol.*, **93**, pp 271 - 291.

BOUKILI B., (1995) - Cristallochimie des biotites ferro-alumineuses dans le système Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HF. Analyse par spectrométries vibrationnelles et Mössbauer : *Thèse de 3ème cycle, Université d'Orléans*, 293 pp.

BOTTINGA Y., WEILL D. F., & RICHEL P., (1982) - Density calculations for silicate liquids. I. Revised method for aluminosilicate compositions : *Geochem. Cosmochim. Acta*, **46**, pp 909 - 919.

BOUCHEZ J. L., BERNIER S., ROCHETTE P., & GUINEBERTEAU B., (1987) - Log des susceptibilités magnétiques et anisotropiques de susceptibilité dans le granite de Beauvoir : conséquences pour sa mise en place, *Géologie Profonde de la France*, n° 2 - 3, pp 223 - 232.

BURNHAM C.W., HOLLOWAY J.R., & DAVIS N.P., (1969) - Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10.000 bars : *Geol. Soc. of America. Special Paper*, **132**.

BURNHAM C. W., & RADSLOVICH E. W., (1964) - Crystal structures of coexisting muscovite and paragonite. *Carnegie Instn. Washington, Yearb.*, **63**, pp 232 - 236.

BURNOL L., FONTEILLES M., GUO Q. T., LIU Y. M., ZHANG Y. X., & RAIMBAULT L., (1986) - Etude géochimique du gisement de W de Dajishan (Jiangxi, RPC) : résultats préliminaires. 11<sup>ème</sup> R.S.T., Clermont-Ferrand, Ed. *Soc. Geol. Fr.*, **28**.

BURT D. H., (1978) - Multisystems analysis of beryllium mineral stabilities : the system BeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *Am. Mineral.*, **63**, pp 664 - 676.



- CALVET R., & PROST R., (1971) - Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays : *Clays clay Minerals*, **19**, pp 175 - 186 .
- CARMICHAEL I. S. E., & NICOLLS J., (1967) - Iron-titanium oxides and oxygen fugacities in volcanic rocks : *J. Geophys. Research*, **72**, **18**, pp 4665-4686.
- CEMIC L., LANGER K., & FRANZ G., (1986) - Experimental determination of melting relationships of beryl in the system between 10 and 25 kbar : *Mineral. Mag.*, **50**, pp 55 - 61.
- CERNA I., CERNY P., & FERGUSON R. B., (1972) - The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. 3. Amblygonite-montebrazite : *Can. Mineral.*, **11**, pp 643 - 659.
- CERNY P., (1989 a) - Characteristics of pegmatite deposits of tantalum, in Möller, P., Cerny, P., and Saupé, F., eds., Lanthanides, tantalum and niobium : *Springer Verlag, Berlin*, pp 195 - 239.
- CERNY P., (1989 b) - Exploration strategy and methods for pegmatite deposits of tantalum, in Möller, P., Cerny, P., and Saupé, F., Eds., Lanthanides, tantalum and niobium : *Springer-Verlag, Berlin*, pp 274 - 302.
- CERNY P., (1991) - Rare-element granitic pegmatites. Part 1 : Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits : *Géoscience Canada*, **18**, pp 49 - 67.
- CERNY P., & BURT D.M., (1984) - Paragenesis, crystallochemical characteristics, and geochemical evolution of micas in granite pegmatites. In: *Reviews in Mineralogy - M.S.A. - Micas. Bailey Ed.*, **13**, pp 257 - 297.
- CERNY P., & MEINTZER R. E., (1988) - Fertile granites in the Archean and Proterozoic fields of rare-element pegmatites : crustal environment, geochemistry, and petrogenetic relationships. In: *Recent Advances in the Geology of Granite-Related Mineral Deposits* (R. P. Taylor & D. F. Strong, eds). *Can. Inst. Min. Metall Spec.*, **39**, pp 170 - 207.
- CHAPELL B.W., & WITE A. J. R., (1974) - Two contrasting granite types : *Pacific Geology*, **8**, pp 173 - 174.
- CHAROY B., CHAUSSIDON M., & NORONHA F., (1995) - Lithium zonation in white micas from the Argemela microgranite (central Portugal) : an in situ ion-, electron-microprobe and spectroscopic investigation : *Eur. J. Mineral.*, **7**, pp 335 - 352.
- CHATTERJEE N. D., & JOHANNES W., (1974) - Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic 2M<sub>1</sub>-muscovite, KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> : *Contrib. Mineral. and Petrol.*, **48**, pp 89 - 114.

- CHOU I. M., (1978) - Calibration of oxygen buffers at elevated  $P$  and  $T$  using the hydrogen fugacity sensor : *Am. Mineral.*, **63**, pp 690 - 703.
- CHOU I. M., (1983) - Measurements of the permeation rate of hydrogen through precious metals at elevated pressures and temperatures : *Trans. Amer. Geophys. Union*, **64**, pp 885.
- CHOU I. M., (1984) - Permeability of precious metals to hydrogen at 2kb and 750°C : *Geol. Soc. America*, Abstracts with programs, **16**, pp 470.
- CHOU I. M., (1985) - Permeability of precious metals to hydrogen at 2kb and the quantification of the oxygen buffer technique : *Trans. Amer. Geophys. Union*, **66**, pp 407.
- CHOU I. M., (1986) - Permeability of precious metals to hydrogen at 2kb total pressure and elevated temperatures : *Am. J. Sci.*, **286**, pp 638 - 658.
- CHOU I. M., (1987) - Oxygen buffer and hydrogen sensor techniques at elevated pressures and temperatures. In : H.L. Barnes and G.C. Ulmer Eds., Hydrothermal experimental techniques, *Wiley, New York*, pp 61 - 99.
- CHOU I. M., & CYGAN G. L., (1989) - Equilibrium and steady state redox control in hydrothermal experiments : *28th I. G. C., abstracts*, **1**, pp 287.
- CHOU I. M., & CYGAN G. L., (1990) - Quantitative redox control and measurement in hydrothermal experiments : *The Geochemical society*, Special publication, N°2, Eds. R.J. Spencer and I.M. Chou.
- CHOU I. M., & EUGSTER H.P., (1976) - A sensor for hydrogen fugacities at elevated  $P$  and  $T$  and applications : *Trans. Amer. Geophys. Union*, **51**, pp 340.
- CHOU I. M., & WILLIAMS R. J., (1978) - Siderite decomposition as a function of temperature and pressure along the magnetite-hematite buffer : *Trans. Amer. Geophys. Union*, pp 59 - 402.
- CHRISTIANSEN E. H., SHERIDAN M. F., & BURT D. M., (1986) - The geology and geochemistry of Cenozoic topaz rhyolites from the western United States : *Geol. Soc. America*, Special paper, **205**, pp 82.
- COLCHEN M., LE FORT P., & PECHER A., (1980) - Carte géologique Annapurnas-Manaslu-Ganesh, Himalaya du Népal. Echelle 1:200.000 : *C.N.R.S., Paris*.
- COCHERIE A., (1977) - Données préliminaires sur la géochimie des Terres Rares dans le massif de leucogranite du Manaslu (Népal Central): *Coll. intern. C.N.R.S., n°268, Ecologie et géologie de l'Himalaya, Vol. Sci. de la Terre, Paris, 1976*, pp 93 - 110.

- COCHERIE A., (1978) - Géochimie des Terres Rares dans les granitoïdes. *Thèse 3ème cycle, Rennes*, 116 p.
- CUKIERMAN M., & UHLMANN D. R., (1974) - Effect of iron oxidation state on viscosity, lunar composition 1555 : *J. Geophys. Research*, **79**, pp 1594 - 1598.
- CUNNEY M., LE FORT P. & WANG Z.X., (1984) - Uranium and thorium geochemistry and mineralogy in the Manaslu granite (Nepal, Himalaya). In: *Geology of granites and Their Metallogenic Relations*, proceeding of a symp., Nanjing, *Sciences Press Ed. Beijing, Chine*, pp 853 - 873.
- CUNNEY M., AUTRAN A., & BURNOL L., (1985) - Premiers résultats apportés par le sondage G.P.F de 900 m, réalisé sur le granite de Beauvoir, sodolithique et fluoré à minéralisation disséminée (complexe granitique d'Echassières, Massif Central, France) : *Chron. Recherche minière*, **481**, pp 59 - 63.
- CUNNEY M., AUTRAN A., BURNOL L., BROUAND N., DUDOIGNON PH., FEYBESSES J. L., GAGNY C., JACQUOT T., KOSAKEVITCH A., MARTIN P., MEUNIER A., MONIER G., & TEGYEV M., (1986) - Résultats préliminaires apportés par le sondage G.P.F. sur la coupole de granite albitique à topaze-lépidolite de Beauvoir (Massif Central, France) : *C.R.A.S., Fr.*, **303, II, 7**, pp 569 - 574.

∞ D ∞

- DEBON F., & LE FORT P., (1984) - Chemical-mineralogical classification of plutonic rocks and associations - examples from southern Asia belts. In *Proc. Int. Symp. on geology of granites and their metallogenitics relations : Nanjing Univ. 1982*, (Eds. K.Q. Xu and G.C. Tu) *Beijing : Sci. Press*, pp 293 - 311.
- DEBON F., LE FORT P., SHEPPERD S. M. F., & SONET J., (1986) - The four plutonic belts of the transhimalaya - himalaya : a chemical, mineralogical, isotopic and chronological synthesis along a tibet-Nepal section : *J. Petrol.*, **27**, pp 219 - 250.
- DEINES P., NAZFIGER R. H., ULMER G. C., & WOERMANN E., (1974) - Temperature oxygen fugacity tables for selected gas mixtures in the system C-H-O at one atmosphere total pressure : *Bull. of the Earth and Mineral Science Experiment Station. Pennsylvania State University*, **88**, pp 129.
- DENIEL C., (1985) - Apports des isotopes du Sr, du Nd et du Rb à la connaissance de l'âge et de l'origine des leucogranites himalayens. Exemple du Manaslu (Himalaya, Népal) : *Thèse de 3ème cycle, Université Clermont-Ferrand*, 151 pp.
- DENIEL C., VIDAL P., & LE FORT P., (1986) - Les leucogranites himalayens et leur région source probable : les gneiss de la Dalle du Tibet : *C.R.A.S.*, **303**, série II, pp 57 - 60.

- DENIEL C., VIDAL P., FERNANDEZ A., & LE FORT P., (1987) - Isotopic study of the Manaslu granite (Himalaya, Népal) : Inferences on the age and source of Himalayan leucogranites : *Contrib. Mineral. Petrol.*, **96**, pp 78 - 83.
- DENSEM N. E., & TURNER W. E. S., (1938) - The equilibrium between ferrous and ferric oxides in glasses : *J. Soc. Glass Technology*, **22**, pp 372 - 389.
- DEPUSSAY B., (1990) - Solubilité du béryllium dans les micas trioctaédriques et dioctaédriques. Etude expérimentale à 500°C, 1 kbar, PH<sub>2</sub>O. DEA, Université d'Orléans, 28 pp.
- DIETRICH V., & GANSSER A., (1981) - The leucogranites of the Bhutan Himalaya (crustal anatexis versus mantle melting). *Bull., Suisse Minéral. Pétrogr.*, **61**, pp 177 - 202.
- DINGWELL D. B., (1985) - The structure and properties of fluorine-rich silicate melts : implications for granite petrogenesis. In: Granite-Related Mineral Deposits (R. P. Taylor & D. F. Strong, Eds). *Can. Inst. Min. Metall. Extended Abstr.*, pp 72 - 81.
- DONNAY G., DONNAY J. D. H., & TAKEDA H., (1964) - Trioctahedral one-layer Micas. II Prediction of the structure from composition and cell dimensions. *Acta Cryst.*, **17**, pp 1341 - 1381.
- DOUGLAS R. W., NATH P., & PAUL. A., (1965) - Oxygen ion activity and its influence on the redox equilibrium in glasses: *Phys. Chem. Glasses*, **6**, pp 216 - 223.
- DRICKAMER H. G., LEWIS G. K., Jr., & FUNG S. C., (1969) - The oxidation state of iron at high pressure : *Science*, **163**, pp 885 - 890.
- DUDOIGNON P., & MEUNIER A., (1984) - La kaolinisation de l'apex granitique d'Echassières : un cas complexe de superposition d'alterations hydrothermales et météoriques. *Géologie Profonde de la France : Doc. BRGM*, **81 - 8**, pp 121 - 144.
- DUTHOU J. L., & PIN C., (1987) - Etude isotopique Rb - Sr de l'apex granitique d'Echassière (granite des Colettes, granite de Beauvoir) : *Géologie Profonde de la France*, n° 2 - 3, pp 63 - 67.

∞ E - F ∞

- EUGSTER H. P., (1957) - Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures : *J. Chem. Phys.*, **26**, pp 1760 - 1761.
- EUGSTER H. P., (1959) - Reduction and oxydation in metamorphism. In: P.H. Abelson (Ed.). *Researches in Geochemistry*, Vol. 1, New York, pp 397 - 426.



- EUGSTER H.P., & WONES D.R., (1962) - Stability relations of the ferruginous biotite, annite : *J. Petrol.*, **3**, pp 82 - 125
- FAVIN H., & MILLON R., (1984) - Campagne de sondages électriques sur la coupole d'Echassières. *Géologie Profonde de la France, Projet GPF 1 Thème 8., Doc. BRGM*, **81 - 8**, pp 41 - 55.
- FENN P.M., (1977) - The nucleation and growth of alkali feldspars from hydrous melts : *Can. Mineral.*, **15**, pp 135 - 161.
- FONTEILLES M., (1987) - La composition chimique des micas lithinifères (et autres minéraux) des granites d'Echassières comme image de leur évolution magmatique. *Géologie Profonde de la France*, n° **2 - 3**, pp149 - 178.
- FOSTER M. D., (1956) - Correlation of dioctahedral potassium micas on the basis of their charge relations : *U. S. Geol. Survey Bull.*, **1036 D**, pp 57 - 67.
- FOSTER M. D., (1960) - Interpretation of composition of trioctahedral micas : *Geol. Surv. Prof Paper*, **354 b**, pp 11 - 49.
- FOUILLAC A. M., KOSAKEVITCH A., MERCERON T., MEUNIER A., & ROSSI P., (1987)- Comportement des fluides dans l'évolution magmatique puis hydrothermales du granite à Ta, Nb, Li de Beauvoir, d'après la géochimie isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène : *Géologie Profonde de la France*, n° **2 - 3**, pp 279 - 293.
- FOURCADE S., HAMET J., & ALLEGRE L. J., (1977) - Données de la méthode rubidium-strontium et détermination des Terres Rares dans le leucogranite du Manaslu : implications pour l'orogénèse himalayenne. *C.R.A.S., Paris*, **284**, pp 717-720.
- FRANCE-LANORD C., (1987) - Chevauchement, métamorphisme et magmatisme en Himalaya du Népal Central. Etude isotopique H, C, O. *Thèse INPL, Nancy*, 226 pp.
- FRANCE-LANORD C., & LE FORT P., (1988) - Crustal melting and granite genesis. *Trans. R. Soc. Edinburgh Earth Sci.*, **79**, pp 183 - 195.
- FRANCE-LANORD C., SHEPPARD S.M.F., & LE FORT P.,(1988) - Hydrogen and oxygen isotope variations in the High Himalayan peraluminous Manaslu leucogranite : Evidence for heterogeneous sedimentary source. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, pp 513 - 526.
- FRANTZ J. D., & EUGSTER H. P., (1973) - Acide -base buffers: use of Ag + AgCl in the experimental control of solution equilibria at elevated pressures and temperatures. *Am. J. Sci.*, **273**, pp 268 - 286.
- FRANTZ J.D., FERRY J.M., POPP R.K., & HEWITT D.A., (1977) - Redesign of the Shaw apparatus for controlled hydrogen fugacity during hydrothermal experimentation. *Carnegie Inst. Washington Yearb*, **76**, pp 660-662.

FRANZINI M., (1969) - The A and B micalayers and the crystal structure of sheet silicates. *Contr. Mineral. and Petrol.* **21**, pp 203 - 224.

FRENCH B.M., (1971) - Stability relations of siderite (FeCO<sub>3</sub>) in the system Fe-C-O. *Am. J. Sci.*, **271**, pp 37 - 78.

FUDALI R. F., (1965) - Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, pp 1063 - 1075.



GAGNY CL., (1987) - Organisation séquentielle évolutive des intrusions successives du granite de Beauvoir dans son caisson: arguments géochimiques. *Géologie Profonde de la France*, n° 2 - 3, pp 199 - 208.

GANSSE A., (1983) - Geology of the Bhutan Himalaya, *Mém. Soc. Helv. Nat.* Birkhäuser Verlag, Bâle, pp 181.

GIESE JR R.F., (1984) - Electrostatic energy models of micas. In: *Micas* (Bailey, S.W., Ed.). *Reviews in Mineralogy* **13**, *Min. Soc. Am.*, pp 105 - 44.

GROLIER J., (1971) - Contribution à l'étude géologique des séries cristallogéniques inverses du Massif Central français : la série de la sioule. *Mémoire du BRGM*, **64**, pp 163.

GUGGENHEIM S., (1981) - Cation ordering in lepidolite. *Am. Mineral.*, **66**, pp 1221 - 1232.

GUGGENHEIM S. & BAILEY S. W., (1977) - The refinement of zinnwaldite-1M in subgroup symmetry. *Am. Mineral.*, **62**, 1158 - 1167.

GUILLOT S., (1993) - Le granite du Manaslu (Népal Central) marqueur de la subduction et de l'extension intracontinentales Himalayennes. Etude structurale, métamorphique et géochimique : *Géochimie Alpine. Mém. HS.*, n°19, pp 1 - 97.

GUNTER M. D., MYERS J., & GIRSPERBERG S., (1987) - Hydrogen : Metal membranes. In: *H. L. Barnes and G. C. Ulmer, Eds., Hydrothermal experimental techniques*, Wiley, New York : pp 100 - 120.

GUNTER M. D., MYERS J., & WOOD J. R., (1979) - The Shaw bomb, an ideal hydrogen sensor : *Contr. Mineral. and Petrol.*, **70**, pp 23 - 73.

GÜVEN N., (1971) - The crystal structure of 2M<sub>1</sub> phengite and 2M<sub>1</sub> muscovite. *Z Kristallogr.*, **125**, pp 163 - 183.

## ∞ H ∞

- HAGEN T., (1968) - Report on the geological survey of Nepal : preliminary reconnaissance. *Denkschr. Schweiz. Naturf. Ges.*, **86**, pp 185.
- HAMILTON D. L., & HENDERSON C. B. M., (1968) - The preparation of silicate compositions by gelling method : *Mineral. Mag.*, **36**, pp 832 - 838.
- HAZEN R. M., & WONES D. R., (1972) - The effect of cation substitutions on the physical properties of trioctahedral micas. *Am. Mineral.*, **57**, pp 103 - 129.
- HAZEN R. M., & BURNHAM C. W., (1973) - The crystal structure of one-layer phlogopite and annite. *Am. Mineral.*, **58**, pp 889 - 900.
- HASHIMOTO S., (1959) - Some notes on the geology and rocks of the Mount Manaslu in the Nepal Himalaya. *Jour. Fac. Sci. Hokkaido Univ., Ser. IV, Vol. 10*, pp 95 - 110.
- HENDERSON R. G., HUDSON R. G., WARD R. G., & DERGE G., (1961) - Density of liquid iron silicates. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **221**, pp 807 - 811.
- HEWITT D.A., (1977) - Hydrogen fugacities in Shaw bomb experiments. *Contr. Mineral. and Petrol.*, **65**, pp 165 - 169.
- HEWITT D.A., (1978) - A redetermination of the fayalite-magnetite quartz equilibrium between 650° and 850°C. *Am. J. Sci.*, **278**, pp 715 - 724.
- HOFFMAN U., & KLEMEN R., (1950). - Verlust der Austausch Fähigkeit von Lithiumionem an Bentonit durch Erhitzung. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **262**, pp 95 - 99.
- HOLTZ F., (1987) - Etude structurale, métamorphique et géochimique des granitoides hercyniens et de leur encaissant dans la région de Montalégre. *Thèse de 3ème cycle, Université de Nancy I*, 223 pp.
- HOLTZ F., PICHAVANT M., BARBEY P., & JOHANNES W., (1992) - Effects of H<sub>2</sub>O on liquidus phase relations in haplogranite system at 2 and 5 kbar. *Am. Mineral.*, **77**, pp 1223 - 1241.
- HSU L.C., (1968) - Selected phase relationships in the system Al-Mn-Fe-Si-O-H. A model for garnet equilibria : *J. Petrol.*, **9**, pp 40 - 83.
- HUEBNER J. S., & EUGSTER S. P., (1969) - Rhodochrosite decarbonation in the system MnO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. *Geol. Soc. Amer., Special Paper*, **121**, pp 144 - 145.

## ∞ I - J - K ∞

- ICENHOWER J., & LONDON D., (1995) - An experimental study of element partitioning among biotite, muscovite, and coexisting peraluminous silicic melt at 200 Mpa (H<sub>2</sub>O). *Am. Mineral.*, **80**, pp 1229 - 1251.
- ICENHOWER J., & LONDON D., (1997) - Partitioning of fluorine and chlorine between biotite and granitic melt: experimental calibration at 200 MPa (H<sub>2</sub>O). *Contr. mineral. and Petrol.*, **127**, pp 17 - 29.
- JOHAN V., MONIER G., ROSSI PH., (1987) - Log pétrographique du sondage GPF. *Géologie Profonde de la France, Echassières n°1 : Doc. BRGM, n° 124*.
- JOHNSTON W. D., (1965) - Oxidation-reduction equilibria in molten Na<sub>2</sub>O-2SiO<sub>2</sub> glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, pp 185 - 190.
- KENNEDY G. C., (1948) - Equilibrium between volatiles and iron oxides in igneous rocks. *Am. J. Sci.*, **246**, pp 529 - 549.
- KILINC A., CARMICHAEL I. S. E., RIVERS M. L., & SACK R. O., (1983) - The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air : *Contr. Mineral. and Petrol.*, **83**, pp 136 - 140.
- KONDAK D. J., PICHAVANT M., & CLARK A. H., (1984) - Petrology of the pliocene peraluminous volcanics from Macusani, SE Peru : *EOS.*, **65**, pp 299.
- KOSAKEVITCH A., (1976) - Evolution de la minéralisation en Li, Ta et Nb dans la coupole granitique de Beauvoir (Massif d'Echassières, Allier) : *Rapport BRGM/DGRST, 76 SGN 316 MGA*.
- KOVALENKO V. I., KUZ'MIN M. I., ANTIPIN A. V., & PETROV L. L., (1971) - Topaz-bearing quartz keratophyre (ongonite); a new variety of subvolcanic igneous vein rock. *Academy of Science USSR, Earth Science Section, Doklady*, **199**, pp 132 - 135.
- KOVALENKO N.I., (1979) - Experimental studies on the conditions of formation of rare-metal-, Li-, F-rich granites. *Nauka, Moscow*, 150 p.
- KRESS V. C., & CARMICHAEL I. S. E., (1988) - Stoichiometry of the iron oxidation reaction in silicate melt. *Am. Mineral.*, **73**, pp 1267 - 1274.
- KRESS V. C., & CARMICHAEL I. S. E., (1991) - The iron redox state in silicate liquids ; the effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition, with application to the basic magma. *Contr. Mineral. and Petrol.*, (in press).

## L

- LACROIX A., (1908) - Les minéraux des filons de pegmatite à Tourmaline lithique de Madagascar. *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, **31**, pp 218-247.
- LAGACHE M., & SEBASTIAN A., (1991) - Experimental study of Li-rich granitic pegmatites. II. Spodumene-Albite-Quartz equilibrium : *Am. Mineral.*, **76**, pp 611 - 616.
- LANGE R., & CARMICHAEL I. E. S., (1987) - Densities of Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> liquids : new measurements and derived partial molar properties, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, pp 2931 - 2946.
- LANGUE H., TISCHENDORFF G., PALCHEN W., KLEMM I., & OSSENKOPF W., (1972) - Zur petrographie und geochemie der granite des Erzgebirges : *Geologie DDR*, **21**, pp 457 - 493.
- LE FORT P., (1973) - Les leucogranites à tourmalines de l'Himalaya sur l'exemple du granite du Manaslu (Népal Central). *Bull. Soc. Géol. Fr.*, **7**, pp 555 - 561.
- LE FORT P., (1975 a) - Himalaya : the collided range, Present knoweldge of the continental arc. *Am. J. Sci.*, **275 A**, pp 1 - 44.
- LE FORT P., (1975 b) - Les formations cristallophylliennes de la "Dalle de Tibet" en Marsyandi. In: Recherches géologiques dans l'Himalaya du Népal, région du Nyi-Shang, Ch. II, Ed. C.N.R.S., Paris, pp 21 - 47.
- LE FORT P., (1975 c) - Le granite de Manaslu. In: Recherches géologiques dans l'Himalaya du Népal, région du Nyi-Shang. Ed. C.N.R.S., Paris **Chap. III**, pp 49 - 65.
- LE FORT P., (1981) - Manaslu leucogranite: a collision signature of the Himalaya. A model for its genesis and emplacement : *J. Geophys., Red. Ser.*, **86 (B11)**, pp 10545 - 10568.
- LE FORT P., CUNEY M., DENIEL C., FRANCE-LANORD C., SHEPPARD S. M. F., UPRETI B. N & VIDAL P., (1987) - Crustal generation of the himalayan leucogranites. *Tectonophysics*, **134**, pp 39 - 57.
- LEVILLAIN C., (1979) - Contribution de la spectrométrie Mossbauer et infrarouge à la caractérisation cristallochimique des micas lithiques et des sidérophyllites. *Thèse de 3ème cycle, Université Paris VII*, 158 pp.
- LINSLEY D. H., & MUNOZ. J. L., (1969) - Subsolidus relations along the join hedenbergite-ferrosilite : *Am. J. Sci. (Schairer Vol.)* **269-a**, pp 295 - 324.

- LIU X. F., (1989) - Significations pétrogénétiques des micas trioctaédriques sodiques. Modélisation expérimentale dans le système:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-(\text{TiO}_2-\text{HF}-\text{D}_2\text{O})$  : *Thèse de 3ème cycle, Université d'Orléans*, 105 pp.
- LONDON D., & BURT D. M., (1982 a) - Alteration of spodumene, montebrasite, and lithiophilite in pegmatites of the white Picacho district, Arizona. *Am. Mineral.*, **67**, pp 97 - 113.
- LONDON D., HERVIG R. L., & MORGAN G. B., (1988) - Melt vapor solubilities and elemental partitioning in peraluminous granite-pegmatite systems : experimental results with Macusani glass at 200 Mpa. *Contr. Mineral. and Petrol.*, **99**, pp 360 - 373.
- LONDON D., MORGAN G. B., & HERVIG R. L., (1989) - Vapor undersaturated experiments with Macusani glass +  $\text{H}_2\text{O}$  at 200 PMA, and the internal differentiation of granitic pegmatites. *Contr. Mineral. and Petrol.*, **102**, pp 1 - 7.
- LONDON D., (1992) - The application of experimental petrology to the genesis and cristallization of granitic pegmatites. *Can. Mineral.*, **30**, pp 499 - 540.

∞ M - N ∞

- MANNING D. A. C., (1981) - The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz - Ab - Or with excess water at 1 kbar. *Contr. Mineral. and Petrol.*, **76**, pp 206 - 215.
- MARTIN J. S., (1983) - An experimental study of the effects of lithium on the granite system. *Proc. Ussher Soc.*, **5**, pp 417 - 420.
- MARTIN J. S., & HENDERSON C. M. B., (1984) - An experimental study of the effects of small amounts of lithium on the granite system. In: Progress in Experimental Petrology (C. M. B. Henderson, Ed.). *Nat. Env. Res. Council Publ. Ser. D* **25**, pp 30 - 35.
- MERCENON T., BONHOMME M., FOULLAC A.M., VIVIER G. & MEUNIER A., (1987) - Pétrologie des altérations hydrothermales du sondage d'Echassières. *Géologie Profonde de la France, Echassières n°1, n°2 - 3*, pp 259 - 269.
- MCCAULEY J. W., & NEWMAN R. E., (1971) - Origin and prediction of ditrigonal distorsions in micas. *Am. Mineral.*, **56**, pp 1626 - 1638.
- MO X., CARMICHAEL I. S. E., RIVERS M., & STEBBINS J., (1982) - The partial molar volume of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in multicomponent silicate liquids and the pressure dependence of oxygen fugacity in magmas. *Mineral. Mag.*, **45**, pp 237 - 245.
- MONIER G., (1985) - Cristallogénèse des micas des leucogranites. Nouvelles données expérimentales et applications pétrologiques. *Thèse d'Etat, Université d'Orléans*, 299 pp.

- MONIER G., & ROBERT J.-L., (1986 a) - Muscovite solid solution in the system  $K_2O$ - $MgO$ - $FeO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$  : an experimental study at 2 kbar  $PH_2O$  and comparaison with natural Li-free white micas. *Mineral. Mag.*, **50**, pp 257 - 266.
- MONIER G., & ROBERT J.-L., (1986 b) - Evolution of the miscibility gap between muscovite and biotite solid solution with increasing lithium content : an experimental study in the system  $K_2O$ - $Li_2O$ - $MgO$ - $FeO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$ - $HF$  at  $600^\circ C$ , 2 kbar  $PH_2O$ . Comparaison with natural lithium micas. *Mineral. Mag.*, **50**, pp 641 - 655.
- MONIER G., & ROBERT J.-L., (1986 c) - Titanium in muscovites from two micas granites : substitutional mechanism and partition with coexisting biotites. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, **153**, pp 146 - 161.
- MONIER G., CHAROY B., CUNEY M., OHNENSTETTER D., & ROBERT J.-L., (1987) - Evolution spatiale et temporelle de la composition des micas du granite albitique à topaze-lépidolite de Beauvoir. *Géologie Profonde de la France*, n ° 2 - 3, pp 179 - 188.
- MORGAN G. B., & LONDON D., (1987) - Alteration of amphibolitic wallrocks around the Tanco rare-element pegmatite, Bernic Lake, Manitoba. *Am. Mineral.*, **72**, pp 1097 - 1121.
- MUNOZ J. L., (1968) - Physical properties of synthetic lepidolites. *Am. Mineral.*, **53**, pp 1490 - 1512.
- MUNOZ J. L., (1971) - Hydrothermal stability relations of synthetic lepidolite. *Am. Mineral.*, **56**, pp 2069 - 2087.
- MUNOZ, J. L. & LUDINGTON, S. D. (1974) - Fluoride-hydroxyl exchange in biotite. *Am. J. Sci.*, **274**, pp 396 - 413.
- MUNOZ, J. L. & LUDINGTON, S. D. (1977) - Fluoride-hydroxyl exchange in synthetic muscovite and its application to muscovite-biotite assemblages. *Am. Mineral.*, **62**, pp 304 - 308.
- MUNOZ J. L., (1984) - F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits. In Micas (Ed: S. W. Bailey). *Rev. Mineral.*, **13**, pp 469 - 493.
- MUAN A., & OSBORN E. F., (1965) - Phase equilibria among oxides in steelmaking. 236 p. Addison-wesley, Inc., Reading, Massachusetts.
- MYERS J., & GUNTER W. D., (1979). Measurements of the oxygen fugacity of the cobalt-cobalt oxyde buffer assemblage. *Am. Mineral.*, **64**, pp 224 - 228.

- MYSEN B. O., & VIRGO D., (1985) - Iron-bearing silicate melts : relations between pressure and redox equilibria. *Physics and Chemistry minerals*, **12**, pp 191 - 200.
- MYSEN B. O., (1987) - Magmatic silicate melts : Relations between bulk composition, structure, and properties. In B. O. Mysen, *Ed.*, Magmatic processes: Physicochemical principles. *Geochemical Society*, Special Publication, **1**, pp 375 - 399. Geochemical Society, University Park, Pennsylvania.
- MYSEN B. O., CARMICHAEL I. S. E., & Virgo D., (1985) - A comparison of iron redox ratios in silicate glasses determined by wet-chemical and <sup>57</sup>Fe Mössbauer resonant absorption methods. *Contr. Mineral. and Petrol.*, **90**, pp 101 - 106.
- NACHIT, H. (1986) - Contribution à l'étude analytique et expérimentale des biotites des granitoïdes - applications typologiques. *Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Brest.*
- NODA & ROY, (1956) - OH-F exchange in Fluorine phlogopite. *Am. Mineral.*, **41**, pp 929 - 932.
- NORRISH, (1973) - Factors in the weathering of mica to vermiculite. *Proc. Int'l. Clay Conf. 1972, Madrid*, pp 417 - 432.

O - P

- OHNENSTETTER D., & PIANTONE P., (1987) - Caractérisation et étude des substitutions dans les minéraux du groupe des columbo-tantalites et du groupe du pyrochlore du granite de Beauvoir. *Géologie Profonde de la France*, n° 2 - 3, 233 - 235.
- OSBORN E. F., (1959) - Role of oxygen pressure in crystallization and differentiation of basaltic magma. *Am. J. Sci.*, **257**, 609 - 647.
- PARTIN E., (1984) - Ferric/Ferrous determination in synthetic biotite. *M.S. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg.*
- PAUL A., & DOUGLAS R. W., (1965) - Ferrous-ferric equilibrium in binary alkali silicate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, **6**, 207 - 211.
- PAULING L., (1929) - The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 956 - 975.
- PAULING L., (1930) - The structure of the micas and related minerals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **16**, 123 - 129.
- PICHAVANT M., BOHER M., STENGER J. F., AISSA M., & CHAROY B., (1987) - Relations de phase des granites de Beauvoir à 1 et 3 kbar en condition de saturation en H<sub>2</sub>O. *Géologie Profonde de la France*, n° 2 - 3, 77 - 86.



PICHAVANT M., & MONTEL J.-M., (1988). Petrogenesis of a two-mica ignimbrite suite: the Macusani volcanics, SE Peru. *Transac. Royal Soc. Edinburgh : Earth Sci.*, **79**, 197-207.

PINTO K. J. M., (1975). Alteration du massif granitique d'Echassières (Allier). *Doctorat de spécialité n° 457, Université de Clermont-Ferrand.*

∞ R ∞

RADOSLOVICH E. W., (1960) - The structure of muscovite  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ . *Acta Cryst.* **13**, 919 - 932.

RADOSLOVICH E. W., (1961) - Surface symmetry and cell dimensions of layer lattice silicates. *Nature*, **191**, 67-68.

RADOSLOVICH E. W., & NORRICH K., (1962) - The cell dimensions and symmetry of layer-silicates. I. Some structural consideration. *Am. Mineral.*, **47**, 599 - 616.

RADOSLOVICH E. W., (1963) - The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates IV : interatomic forces. *Am. Mineral.*, **48**, 76 - 99.

RAIMBAULT L., & AZENCOTT C., (1987) - Géochimie des éléments majeurs et traces du granite à métaux rares de Beauvoir (sondage GPF d'Echassières). *Géologie Profonde de la France*, n° 2 - 3, 189 - 198.

REIDER M., (1970) - Lithium-iron micas from the Krušné Hory Mountains (Erzgebirge) : twins, epitactic overgrowths and polytypes, *Z. Kristallogr.*, **132**, 161 - 184.

RIEDER M., (1971) - Stability and physical properties of synthetic lithium-iron micas, *Am. Mineral.*, **56**, 256 - 280.

ROBERT J.-L., (1976) - Phlogopite solid solutions in the system:  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ , *Chem. Geol.*, **17**, 195 - 212.

ROBERT J.-L., (1981) - Effets structuraux des cations divalents (Be, Mg, Co, Ni) tétracoordonnés dans les micas trioctaédriques, *Terra Abstracts*, 42 - 43.

ROBERT & VOLFINGER, (1979) - Etude expérimentale de lépidolites trioctaédriques hydroxylées, *Bull. Mineral.*, **10**, 21 - 25.

ROBERT J.-L., VOLFINGER M., BARRANDON J. N., & BASUTÇU M., (1983) - Lithium in the interlayer space of synthetic Trioctahedral Micas. *Chem. Geol.*, **40**, 337-351. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

ROBERT J.-L., BENY J.-M., BENY C., & VOLFINGER M., (1989) - Characterisation of lepidolites by Raman and infrared spectrometries. Relations between OH-stretching wavenumbers and composition. *Can. Mineral.*, **27**, 225 - 235.

- ROBERT J.-L., BENY J.-M., DELLA VENTURA G., & HARDY M., (1993) - Fluorine in micas : crystal-chemical control of the OH-F distribution between trioctahedral and dioctahedral sites. *Eur. J. Mineral.*, **5**, 7 - 18.
- ROBIE R. A., HEMINGWAY B. S., & FISCHER J. R., (1979) - Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1452**.
- ROEDER & OSBORN, (1966) - Experimental data for the system MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-SiO<sub>2</sub> and their petrologic implication. *Am. J. Sci.*, **264**, 428-480.
- ROSSI PH., AUTRAN A., JOHAN V., KOSAKEVITCH A., MONIER G., OHNENSTETTER D., PIANTONE P., VILLEFOND L., (1987) - Logs pétrographique et minéralogique du sondage 'Echassières n°1' Minéralogie et géochimie comparées. *Géologie Profonde de la France*, n° **2 - 3**, 111 - 135.
- ROTHBAUER R., (1971) - Untersuchung eines 2M1 - Muscovits mit Neutronenstrahlen. *N. Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **1971**, 143 - 154.
- ROUX J., & LEFEVRE A., (1992) - A fast quench device for internally heated pressure vessels. *Eur. J. Mineral.*, **4**, 279 - 281.
- ROUX J., HOLTZ F., LEFEVRE A., & SCHULZE F., (1994) - A reliable high-temperature setup for internally heated pressure vessels : Applications to silicate melt studies. *Am. Mineral.*, **79**, 1145 - 1149.
- ROYER J.J., & DANIS M., (1987) - Mise en évidence d'un phénomène de réfraction thermique entre le granite de Beauvoir et son encaissant: mesures et modélisation. *Géologie Profonde de la France*, n°**2 - 3**, pp 87-94.
- RUB M.G., PAVLOV V. A., RUB A. K., STEMPROK M., DRABEK M., & DRABKOVA E., (1983) - Elements of vertical zonation in the Cinovec Li-F granite massif (Czechoslovakia), in correlation of magmatic rocks from Czechoslovakia and some districts in S.S.S.R. : *Moscow, Nauka*, pp 108-137 (in Russian).
- RUTHERFORD M. J., (1969) - An experimental determination of iron-alkali felspar equilibria. *J. Petrol.*, **10**, 381 - 408.
- RUTHERFORD M. J., (1973) - The phase relations of aluminous Iron biotites in the system : KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-KAlSiO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe-O-H. *J. Petrol.*, **14**, part 1, 159 - 180.
- RUTHERFORD M. J., SIGURDSSON H., CAREY S., & DAVIS A., (1985) - The May 18, 1980 eruption of Mount St-Helens 1. Melt composition and experimental phase equilibria. *J. Geophys. Reseach* **90**, n°**B4**, 2929-2947.



- SACK R. O., CARMICHAEL I. S. E., RIVERS M. L., & GHIORSO M. S., (1980) - The ferric-ferrous ratio equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. *Contr. Mineral. and Petrol.*, **75**, 369 - 376.
- SATORI F., (1976) - The crystal structure of 1M lepidolite Mineral. *Tschermaks Min. Petr.*, **23**, 65 - 76.
- SATORI F., FRANZINI M., & MERLINO S., (1973) - Crystal structure of 2M<sub>1</sub> & lepidolite. *Acta Cryst., Danem.*, B **29**, 573 - 578.
- SCAILLET B., (1990) - Structure et géochimie d'un leucogranite en régime de collision continentale : l'exemple du massif de Gangotri-Badrinath (Himalaya du Gardwal). *Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Nancy*, 273 pp.
- SCAILLET B., PICHAVANT M., & ROUX J., (1991) - Tourmaline, biotite and muscovite stability in felsic peraluminous liquids : new experimental data. *Terra Abstracts*, **3**, p 30.
- SCAILLET S., PICHAVANT M., ROUX J., HUMBERT G., & LEFEVRE A., (1992 a) - Improvements of the Shaw membrane technique for measurement and control of fH<sub>2</sub> at high temperature and pressures. *Am. Mineral.*, **77**, 647 - 655.
- SCAILLET S., PICHAVANT M., & ROUX J., (1992 b) - Muscovite stability in felsic peraluminous melts. IV<sup>th</sup> International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Clermont-Ferrand, France. *Terra Abstracts*, **4**, 41.
- SCAILLET B., PICHAVANT M., & ROUX J., (1995) - Experimental crystallization of leucogranite magmas. *J. Petrol.*, **36**, n°3, 663 - 705.
- SCHALLER W. T., CARRON M. K., & FLEISCHER M., (1967) - Ephesite Na(LiAl<sub>2</sub>)(Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, a trioctahedral member of the margarite group, and related brittle micas. *Am. Mineral*, **52**, 1689 - 1696.
- SCHMIDT B., SCAILLET B., & HOLTZ F., (1995) - Accurate control of fH<sub>2</sub> in cold-seal pressure vessels with the Shaw membrane technique. *Eur. J. Mineral.*, **7**, 893 - 903.
- SEIFERT F., & SCHRAYER W., (1971) - Synthesis and stability of micas in the system K<sub>2</sub>O-MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and their relations to phlogopite. *Contr. Mineral. and Petrol.*, **30**, 196 - 215.
- SEBASTIAN A., & LAGACHE M., (1990) - Experimental study of the equilibrium between pollucite, albite, and hydrothermal fluid in pegmatitic systems. *Mineral. Mag.*, **54**, 447 - 454.

- SHAND S. J., (1927) - Eruptive rocks. Their genesis, composition, classification and their relation to ore-deposits. *Murby, London*.
- SHAW H. R., (1963) - Hydrogen-water vapour mixtures; control of hydrothermal experiments by hydrogen osmosis. *Science*, **139**, 1220 - 1222.
- SHAW H.R., (1967) - Hydrogen osmosis in hydrothermal experiments. In: P. H. Abelson (Ed.), *Researches in Geochemistry*, **2**, Wiley, New York. 521 - 541.
- SORAPURE R., & HAMILTON D. L., (1984) - The solubility of water in melts of albite composition with varying additions of fluorine. In: Progress in Experimental Petrology (C. M. B. Henderson, Ed.). *Nat. Env. Res. Council Publ. Ser. D 25*, 28 - 30.
- STEWART D. B., (1978) - Petrogenesis of lithium-rich pegmatites . *Am. Mineral.*, **63**, 970 - 980.

∞ T ∞

- TAKEDA H., & BURNHAM C. W., (1969) - Fluor-polyolithionite : a lithium mica with a nearly hexagonal  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$  ring. *Mineral. J., Jap.*, **6**, 102 - 109.
- TAKEDA H., HAGA H., & SADANAGA R., (1971) - Structural investigation of polymorphic  $2\text{M}_2$ ,  $1\text{M}$ -lepidolite and  $2\text{M}_1$  muscovite. *Mineral. J., Jap.*, **6**, 203 - 215.
- TAKEDA H., & MOROSIN B., (1975) - Comparison of observed and predicted structural parameters of mica at high temperature. *Acta Cryst., Danem.*, B **31**, 2444 - 2452.
- TAKEDA H., & ROSS M., (1975) - Mica polytypism: dissimilarities in the crystal structures of coexisting  $1\text{M}$  and  $2\text{M}_1$  biotite. *Am. Mineral.*, **60**, 1030 - 1040.
- TATEYAMA H., SHIMODA S., & SUDO T., (1977) - Estimation of K-O distance and tetrahedral rotation angle of K-micas from far-infrared absorption spectral data. *Am. Mineral.*, **62**, 534 - 539.
- TAYLOR J.R., WALL V.C. & POWNCEBY M.I., (1992) - The calibration and application of accurate redox sensors. *Am. Mineral.*, **77**, 284-295.
- THORNER C. R., ROEDER P. L., & FOSTER J. R., (1980) - The effect of composition on the ferric-ferrous ratio in basaltic liquids at atmospheric pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 525 - 532.
- TLILI A., (1990) - Spectroscopie Raman et infrarouge, et cristallographie des micas naturels et synthétiques dans le système: Li - Na - K - Ca - Mg - Fe - Mn - Al - Ga - Si - Ge - O - H - D. *Thèse 3<sup>ème</sup> cycle du Muséum National d'Histoire Naturelle*, Paris, 298 pp.

- TORAYA H., (1981) - Distorsions of octahedra and octahedral sheets in 1M micas and the relation to their stability. *Z. Kristallogr.*, **157**, 173 - 190.
- TORAYA H., IWAI S., SARUMO F., DAIMON M., & KONDO R., (1976) - The crystal structure of tetrasilicic potassium fluor mica  $\text{KMg}_{2,75}(\text{Si}_{3,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_{10}\text{F}_2$ . *Z. Kristallogr.*, **144**, 42 - 52.
- TORAYA H., IWAI S., SARUMO F., & HIRAO M., (1977) - The crystal structure of taeniolite,  $\text{KMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ . *Z. Kristallogr.*, **146**, 73 - 83.
- TORAYA H., IWAI S., SARUMO F., & HIRAO M., (1978) - The crystal structure of germanate micas,  $\text{KMg}_{2,5}\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$  and  $\text{KLiMg}_2\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ . *Z. Kristallogr.*, **148**, 65 - 81.
- ∞ V ∞
- VELDE B. & FARMER V.C., (1973) - Effects of structural order and disorder on the infrared spectra of brittle micas. *Mineral. Mag.*, **39**, 282-283.
- VIDAL PH., (1978) - Rb-Sr systematics in granite from central Nepal (Manaslu) : significance of the oligocene age and high  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio in Himalaya orogeny (comment). *Geology*, **6**, 196-197.
- VIDAL P., COCHERIE A., & LE FORT P., (1982) - Geochemical investigations of the origin of the Manaslu leucogranite (Himalaya, Nepal). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2279 - 2292.
- VIDAL P., BERNARD-GRIFFITHS J., COCHERIE A., LE FORT P., PEUCAT J. J., & SHEPPARD S. M. F., (1984) - Geochemical comparison between Himalayan and hercynian leucogranites. *Phys. Earth. Planet. Int.*, **35**, 179 - 190.
- VIGNERESSE J.-L., MENICHETTI V., & CANNAT V., (1985) - Interpretation gravimétrique du massif granitique d'Echassières. *Géologie profonde de la France. Projet GPF 2 - 8. Doc. BRGM*, 95-8, 81 - 91.
- VIGNERESSE J.-L., & CANNAT M., (1987) - Mesures de paramètres physiques dans le sondage d'Echassières (vitesse sismique, porosité, densité). *Géologie Profonde de la France*, n°2-3, pp 145-148.
- VIGNERESSE J.-L., JOLIVET J., CUNEY M., & BIENFAIT G., (1987) - Heat flow, heat production and granite depth in western France. *Geophys. Res. Lett.*, **14**, 275 - 78.
- VIRGO D., & MYSEN B.O., (1985) - The structural state of iron in oxidized vs reduced glasses at 1 atm : a  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer study. *Phys. Chem. Minerals*, **12**, 17 - 86.
- VOLFINGER M., & ROBERT J.-L., (1979) - Le lithium dans une phlogopite de synthèse. *Bull. Mineral.*, **102**, 26 - 32.

VOLFINGER M., & ROBERT J.-L., (1980) - Structural control of the distribution of trace elements between silicates and hydrothermal solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1455 - 1461.

∞ W - Y ∞

WANG R., (1988) - Etude minéralogique et cristalochimique de cassitérite, niobotantalates et minéraux disséminés du granite de Beauvoir (Allier); applications métallogéniques. *Thèse de 3ème cycle, Université de Toulouse*, 204 pp.

WEBSTER J. D., HOLLOWAY J. R., & HERVIG R. L., (1987) - Phase equilibria of a Be, U and F-enriched vitrophyre from Spor Mountain. *Utah. Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 389 - 402.

WEBSTER J. D., (1990) - Partitioning of F between H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> fluids and topaz rhyolite. *Contr. Mineral. and Petrol.*, **104**, 424 - 438.

WEIDNER J. D., & MARTIN R. F., (1987) - Phases equilibria of a fluorine rich leucogranite from the St Austell pluton, Cornwall. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1591 - 1597.

WONES D. R., (1963) - Physical properties of synthetic biotites on the join phlogopite-annite. *Am. Mineral.*, **48**, 1300 - 1217.

WONES D. R., & EUGSTER H. P., (1965) - Stability of biotite : experiments, theory and application. *Am. Mineral.*, **50**, 1228 - 1272.

WYLLIE P. J., & TUTTLE O. F., (1961) - Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components : II - the effects of NH<sub>3</sub> and HF, in addition to H<sub>2</sub>O, on the melting temperatures of albite and granite. *Amer. J. Sci.*, **259**, 128 - 143.

WYLLIE P. J., & TUTTLE O. F., (1964) - Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. III. The effects of SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HCl, and Li<sub>2</sub>O, in addition to H<sub>2</sub>O, on the melting temperatures of albite and granite. *Am. J. Sci.*, **262**, 930 - 939.

YODER H. S., & EUGSTER, H. P., (1954) - Phlogopite synthesis and stability range. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **6**, 157 - 185.

ZVYAGIN B. B., SOBOLEVA S. V., (1979) - Variabilité des longueurs de liaisons Si, Al<sub>T</sub> - O dans les silicates lamellaires. *Bull. Minéral.*, **102**, 415 - 419.



## LISTE DES FIGURES





## CHAPITRE I

- Figure I - 1:** Cadre géologique du complexe d'Echassières (d'après Cuney & Autran, 1987).
- Figure I - 2:** Coupe interprétative du granite de Beauvoir montrant les trois faciès B1, B2 et B3 à travers lesquels passe le forage GPF (d'après Cuney & Autran, 1987).
- Figure I - 3:** Log géochimique du sondage "Echassières 1" (d'après Rossi & al., 1987).  
Domaine des variations des teneurs de certains éléments depuis la base jusqu'au sommet du sondage.
- Figure I - 4:** Report dans le triangle  $M^{2+}$  - Li - Al des compositions des micas séparés (d'après Monier & al., 1987).
- Figure I - 5:** Représentation schématique des variations de composition des micas du granite de Beauvoir selon la profondeur du forage GPF (d'après Fonteilles, 1987).
- Figure I - 6:** Cadre géologique du massif du Manaslu (d'après France-Lanord, 1987).
- Figure I - 7:** Diagramme A - B pour les échantillons du massif du Manaslu, illustrant la grande homogénéité chimique du granite (d'après France-Lanord, 1987).
- Figure I - 8:** Représentation des compositions chimiques des biotites et des muscovites du Manaslu dans la projection  $M^{2+}$  - Al - Si de Monier & Robert (1986), (d'après France-Lanord, 1987).
- Figure I - 9:** Représentation des compositions chimiques des biotites du Manaslu dans la projection  $M^{2+}$  - Li - Al de Monier & Robert (1986), (d'après France-Lanord, 1987).

## CHAPITRE II

- Figure II - 1:** Représentation schématique d'un feuillet de mica trioctaédrique.
- Figure II - 2:** Couche octaédrique idéale d'un mica, dans le plan a-b, montrant l'anneau hexagonal des oxygènes apicaux de la couche tétraédrique supérieure (cercles vides) et inférieure (cercles pleins). Les points encerclés représentent les groupements OH supérieurs. Les groupements OH inférieurs sont représentés par les points encerclés distingués par une croix.

On constate que les OH sont en position trans et cis par rapport aux cations respectivement dans les octaèdres M(1) et les octaèdres M(2).

**Figure II - 3:** Conséquence de la dissymétrie de la distribution des charges octaédriques sur l'orientation du groupement hydroxyle (d'après Robert, 1981).

**Figure II - 4:** (a) Distorsion dans la couche octaédrique de micas dioctaédriques de type muscovite- $2M_1$  (d'après Bailey, 1984).

(b) Structure réelle du feuillet octaédrique des micas dioctaédriques.

**Figure II - 5:** (a) - Représentation d'un feuillet tétraédrique idéal, vu selon l'axe  $c^*$ .

(b) - Structure d'une couche tétraédrique montrant la cavité ditrigonale et définissant l'angle alpha de rotation ditrigonale.

### CHAPITRE III

**Figure III - 1:** Représentation schématique d'une expérience de cristallisation (a) avec la technique dite de "undercooling", (b) normale.

**Figure III - 2:** a: Schéma d'un autoclave à trempe rapide, (dessin réalisé par C. Constant, CRSCM).  
b: Schéma de détail de la membrane à hydrogène, (d'après Schmidt & al, 1994).

**Figure III - 3:** a: Coupe schématique d'un autoclave à chauffage interne (A C I). (dessin réalisé par C. Constant, CRSCM).  
b: Schéma de la membrane de Shaw (1963), modifié par Scaillet & al., (1992).

**Figure III - 4:** Schéma simplifié expliquant le principe de la double capsule.

**Figure III - 5:** Représentation dans un espace T (K) - log  $fO_2$  des conditions de fugacité d'oxygène des expériences réalisées à partir du granite de Beauvoir (a) et du granite de Manaslu (b).  
Les courbes tampons ont été calculées à 3000 bars pour le granite de Beauvoir et 3600 bars pour celui du Manaslu, en utilisant les données thermodynamiques de Robie & al., (1979). Les équilibres ont été tracés en utilisant les équations de Chou (1987).

**Figure III - 6:** Schéma simplifié expliquant le principe de la technique des sensors solides.

- Figure III - 7:** Report dans l'espace XNi - log fO<sub>2</sub> des compositions des sensors solides:  
 (a) après l'expérience à 700°C, 3000 bars,  
 (b) après l'expérience à 620°C, 3000 bars.  
 Les courbes d'équilibre ont été tracées en utilisant les équations de Taylor & al., (1992).
- Figure III - 8:** Représentation schématique des principales interactions atome-particule légère pouvant être utilisées à des fins analytiques.
- Figure III - 9:** (a) Représentation schématique de la microsonde nucléaire.  
 (b) Schéma de principe du système d'acquisition de données.
- Figure III - 10:** Représentation dans les diagrammes An - Ab - Or des compositions des feldspaths naturels et expérimentaux obtenus à partir du granite de Beauvoir (B1, B2, B1D et B2D).
- Figure III - 11:** (a) Représentation dans le diagramme Ab - An - Or des compositions des feldspaths naturels et des feldspaths expérimentaux de l'échantillon DK89.  
 (b) Représentation dans le diagramme Ab - An - Or des compositions des feldspaths naturels et des feldspaths expérimentaux obtenus à différentes températures à partir du granite de Manaslu (Scaillet et Al., 1995).
- Figure III - 12:** Diagrammes  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$  et  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  du tétraèdre de Monier & Robert, (1986).
- Figure III - 13:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$  de la composition des micas magmatiques du faciès B2.
- Figure III - 14:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  de la composition des micas magmatiques du faciès B2.
- Figure III - 15:** Profils analytiques le long des germes de biotites et de muscovite de l'expérience B2 + germes, 620°C, 3000 bars, NNO+1,2.
- Figure III - 16:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$  des compositions des micas magmatiques ainsi que de celles des germes de biotite et de muscovite, avant et après expérience.

- Figure III - 17:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  des compositions des micas cristallisés à partir du verre ainsi que de celles des germes de biotite et de muscovite, avant et après expérience.
- Figure III - 18:** Profils analytiques le long des germes de biotite et de muscovite de l'expérience B1 + germes, 620°C, 3000 bars, NNO+1,2.
- Figure III - 19:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$  des compositions des germes de biotite et de muscovite avant et après expérience.
- Figure III - 20:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  des compositions des germes de biotite et de muscovite avant et après expérience.
- Figure III - 21:** Profils analytiques le long des germes de biotite et de muscovite de l'expérience B2D + germes, 620°C, 3000 bars, NNO+1,2.
- Figure III - 22:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$  des compositions des germes de biotite et de muscovite avant et après expérience dans le faciès B2D en conditions oxydantes (NNO+1,2).
- Figure III - 23:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  des compositions des germes de biotite et de muscovite avant et après expérience dans le faciès B2D en conditions oxydantes (NNO+1,2).
- Figure III - 24:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$  des compositions des biotites cristallisées à partir de l'échantillon DK89 à différentes teneurs en  $H_2O$ .
- Figure III - 25:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  des compositions des biotites cristallisées à partir de l'échantillon DK89 à différentes teneurs en  $H_2O$ .
- Figure III - 26:** Projection des compositions des biotites et des muscovites obtenues expérimentalement à partir de l'échantillon DK89, dans le diagramme phlogopite - annite - eastonite - sidérophyllite.

- Figure III - 27:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$  des compositions des biotites et des muscovites cristallisées à partir de l'échantillon DK89 en conditions de sous-saturation en eau ( $X_{H_2O} = 0,7$ ).
- Figure III - 28:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  des compositions des biotites et des muscovites cristallisées à partir de l'échantillon DK89 en conditions de sous-saturation en eau ( $X_{H_2O} = 0,7$ ).
- Figure III - 29:** Profils analytiques le long des germes de biotite et de muscovite de l'expérience DK89 + germes, 720°C, 3600 bars, NNO+1,8.
- Figure III - 30:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$  des compositions des biotites cristallisées à partir du verre ainsi que celles des germes de biotite et de muscovite, avant et après expérience, de l'échantillon DK89 + germes, en conditions moyennement oxydantes.
- Figure III - 31:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  des compositions des biotites cristallisées à partir du verre ainsi que celles des germes de biotite et de muscovite, avant et après expérience, de l'échantillon DK89 + germes, en conditions moyennement oxydantes.
- Figure III - 32:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$  des compositions des biotites cristallisées à partir du verre ainsi que celles des germes de biotite et muscovite, avant et après expérience, en conditions de sous-saturation en eau ( $X_{H_2O} = 0,8$ ).
- Figure III - 33:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  des compositions des biotites cristallisées à partir du verre ainsi que celles des germes de biotite et de muscovite avant et après expérience, en conditions de sous-saturation en eau ( $X_{H_2O} = 0,8$ ).
- Figure III - 34:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$  des compositions des biotites cristallisées à partir du verre B2 en conditions réductrices (NNO-1,5).

- Figure III - 35:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  des compositions des biotites magmatiques cristallisées à partir du faciès B2 en conditions réductrices (NNO-1,5).
- Figure III - 36:** Profils analytiques le long des germes de muscovite et de biotite, de l'expérience B2 + germes, 620°C, 3000 bars, NNO-1,5.
- Figure III - 37:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$  des compositions des germes de biotite et de muscovite ainsi que de celles des biotites magmatiques de l'expérience à 620°C en conditions réductrices (NNO-1,5).
- Figure III - 38:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  des compositions des germes de biotite et de muscovite ainsi que de celles des biotites magmatiques de l'expérience à 620°C en conditions réductrices (NNO-1,5).
- Figure III - 39:** Profils analytiques le long des germes de biotite et de muscovite de l'expérience B2 + germes, 700°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO-1,5.
- Figure III - 40:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$  des compositions biotites néoformées autour des germes ainsi que les compositions de ces germes, avant et après expérience à 700°C.
- Figure III - 41:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  des compositions des biotites néoformées autour des germes ainsi que les compositions des germes avant et après expérience à 700°C.
- Figure III - 42:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$  des compositions des biotites magmatiques cristallisées à partir de l'échantillon DK89 en conditions réductrices (NNO-1,5).
- Figure III - 43:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  des compositions des biotites magmatiques cristallisées à partir de l'échantillon DK89 en conditions réductrices (NNO-1,5).
- Figure III - 44:** Profil analytique le long du germe de biotite de l'expérience DK89 + germes, 720°C, 3600 bars,  $P_{H_2} = 67$  bars,  $X_{H_2O} = 1$ .

- Figure III - 45:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  des compositions des biotites magmatiques ainsi que de celles des germes de biotite et de celles des biotites néoformées autour du germe de muscovite.
- Figure III - 46:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$  des compositions des biotites magmatiques ainsi que de celles des germes de biotite naturelle et de celles des biotites néoformées à partir de la muscovite.
- Figure III - 47:** Profil analytique le long d'une biotite néoformée dans l'expérience DK89D + germes, 720°C, 3600 bars,  $PH_2 = 67$  bars,  $X_{H_2O} = 1$ .
- Figure III - 48:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$  des compositions des germes de biotite après expérience ainsi que de celles des biotites de néoformation.
- Figure III - 49:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti) - Si (Si + 2Ti)$  des compositions des germes de biotite après expérience ainsi que de celles des biotites de néoformation.
- Figure III - 50:** Représentation schématique du déroulement de l'expérience à  $fO_2$  variable.
- Figure III - 51:** Représentation dans un espace  $T (K) - \log fO_2$ , des conditions de fugacité d'oxygène des différents stades de l'expérience réalisée en trois étapes à partir du granite de Beauvoir (faciès B2).
- Figure III - 52:** Profil analytique le long du mica cristallisé dans l'expérience à  $fO_2$  variable (NNO-2) et (NNO+2).
- Figure III - 53:** Report dans le diagramme  $M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - F(Li) - Al_t ((Al + Fe^{3+}) - 2Ti)$ , des compositions des biotites et des micas de type zinnwaldite cristallisés dans l'expérience à  $fO_2$  variable.
- Figure III - 54:** Report dans le diagramme  $Al (Al + Fe^{3+} (-2Ti)) - M^{2+} (Mg + Ti + Fe^{2+}) - Si (Si + 2Ti)$ , des compositions des biotites et des micas de type zinnwaldite cristallisés dans l'expérience à  $fO_2$  variable.



**Figure III - 55:** Report dans le diagramme  $M^{2+}$  ( $Mg + Ti + Fe^{2+}$ ) -  $F(Li) - Alt$  ( $(Al + Fe^{3+}) - 2Ti$ ), des domaines des micas stables dans le faciès B1 et B2, en conditions oxydantes (NNO+1,2).

**Figure III - 56:** Report dans le diagramme  $M^{2+}$  ( $Mg + Ti + Fe^{2+}$ ) -  $F(Li) - Alt$  ( $(Al + Fe^{3+}) - 2Ti$ ), des domaines de stabilité des biotites en conditions réductrices (NNO-1,5), dans le faciès B2 et l'échantillon DK89.

**Figure III - 57:** Représentation dans le diagramme  $M^{2+}$  ( $Mg + Ti + Fe^{2+}$ ) -  $F(Li) - Alt$  ( $(Al + Fe^{3+}) - 2Ti$ ), des domaines de stabilité des micas du faciès B2, en conditions oxydantes et en conditions réductrices.

**Figure III - 58:** Corrélations des teneurs en lithium entre le verre et:  
a - les micas de type zinnwaldite dans le faciès B2,  
b - les biotites dans le faciès B2,  
c et d - les biotites dans l'échantillon DK89.

**Figure III - 59:** Report des valeurs des coefficients de partage de Li entre la biotite et le liquide, en fonction de la température.

**Figure III - 60:** Corrélations des teneurs en béryllium entre le verre et:  
a - les micas de type zinnwaldite dans le faciès B2,  
b - les biotites dans le faciès B2,  
c et d - les biotites dans l'échantillon DK89.

**Figure III - 61:** Corrélations des teneurs en fluor entre le verre et:  
a - les micas de type zinnwaldite dans le faciès B2,  
b - les biotites dans le faciès B2,  
c et d - les biotites dans l'échantillon DK89.

**Figure III - 62:** Corrélations des teneurs en fluor entre le verre et les micas de type zinnwaldite:  
a - dans le faciès B2,  
b - dans le faciès B1.

**Figure III - 63:** Corrélations des teneurs en Li, Be et F entre la biotite et le mica de type zinnwaldite de l'expérience à  $fO_2$  variable.

## CHAPITRE IV

**Figure IV - 1:** Représentation des compositions de départ et de l'ensemble des joints étudiés dans le diagramme  $Li^+ - Mg^{2+} - Al_T$ .

- Figure IV - 2:** Représentation schématique d'un autoclave à joint froid.
- Figure IV - 3:** Variation des paramètres de maille des micas de la série taeniolite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé.
- Figure IV - 4:** Evolution de la distance réticulaire ( $d_{060}$ ) ainsi que des paramètres de déformation angulaire ( $\alpha$  et  $\psi$ ), en fonction de la composition des micas de la série taeniolite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé.
- Figure IV - 5:** Représentation dans le diagramme  $\text{Li}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Si}^{4+}$  du domaine de composition du mica cristallisé à  $500^\circ\text{C}$ , 1 kbar à partir de la composition de la taeniolite hydroxylée. x et y correspondent respectivement aux substitutions permettant le passage de A à C et de A à B.
- Figure IV - 6:** Variation des paramètres de maille des micas de la série "taeniolite hydroxylée" - pôle béryllifère hydroxylé.
- Figure IV - 7:** Evolution de la distance réticulaire ( $d_{060}$ ) et des paramètres de déformation angulaire ( $\alpha$  et  $\psi$ ), en fonction de la composition des micas de la série "taeniolite hydroxylée" - pôle béryllifère hydroxylé.
- Figure IV - 8:** Variation des paramètres de maille des micas de la série polyolithionite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé.
- Figure IV - 9:** Variation des paramètres de maille des micas de la série zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T1.
- Figure IV - 10:** Variation du paramètre  $b/a$  en fonction de  $a$  dans les micas trisiliciques étudiés.  
**A:** série zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T1.  
**B:** série zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T2.  
**C:** série zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T3".  
**D:** série zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T4".
- Figure IV - 11:** Evolution de la distance réticulaire ( $d_{060}$ ) et des paramètres de déformation angulaire ( $\alpha$  et  $\psi$ ), en fonction de la composition des micas de la série zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T1.
- Figure IV - 12:** Variation des paramètres de maille des micas de la série zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T2.

- Figure IV - 13:** Evolution de la distance réticulaire ( $d_{060}$ ) et des paramètres de déformation angulaire ( $\alpha$  et  $\psi$ ), en fonction de la composition des micas de la série zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T2.
- Figure IV - 14:** Représentation dans les diagrammes  $\text{Li}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}_t$  et  $\text{Be}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}_t$  de la composition du mélange (A) F-Zinn<sub>50</sub> - OH-(SiBe)T3<sub>50</sub> due à la cristallisation des phases annexes  
Abréviations: Ab: albite, Euc: eucryptite, S.L.B: silicate de lithium et de béryllium, Ber, béryllite.
- Figure IV - 15:** Variation des paramètres de maille des micas de la série zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T3".
- Figure IV - 16:** Evolution de la distance réticulaire ( $d_{060}$ ) et des paramètres de déformation angulaire ( $\alpha$  et  $\psi$ ), en fonction de la composition des micas de la série zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T3".
- Figure IV - 17:** Représentation de l'évolution de la composition du mélange (B) F-Zinn<sub>50</sub> - OH-(SiBe)T4<sub>50</sub> ainsi que de celles des phases annexes dans les diagrammes (a)  $\text{Li}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}_t$  et (b)  $\text{Be}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}_t$ .  
Les flèches représentent l'évolution, due à la cristallisation des phases annexes, de la composition B.  
Abréviations: Ab: albite, Msg: musgravite, Ber, béryllite.
- Figure IV - 18:** Variation des paramètres de maille des micas de la série zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T4".
- Figure IV - 19 :** Evolution de la distance réticulaire ( $d_{060}$ ) et des paramètres de déformation angulaire ( $\alpha$  et  $\psi$ ), en fonction de la composition des micas de la série zinnwaldite fluorée - "pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T4".
- Figure IV - 20 a:** Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint taeniolite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé.
- Figure IV - 20 b:** Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint taeniolite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé. La superposition des spectres, dans cette représentation, est réalisée sans tenir compte des intensités relatives des bandes d'une composition à l'autre.

- 
- Figure IV - 21:** Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint "taeniolite hydroxylée" - pôle béryllifère hydroxylé.
- Figure IV - 22 a:** Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint polyolithionite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé.
- Figure IV - 22 b:** Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint polyolithionite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé. La superposition des spectres, dans cette représentation, est réalisée sans tenir compte des intensités relatives des bandes d'une composition à l'autre.
- Figure IV - 23:** Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint "polyolithionite hydroxylée" - pôle béryllifère hydroxylé.
- Figure IV - 24:** Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé (SiBe)T1.
- Figure IV - 25:** Spectres infrarouges dans le domaine de vibrations de valence des groupements OH le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère hydroxylé(SiBe)T2.



## **LISTE DES TABLEAUX**



---

**CHAPITRE I**

- Tableau I - 1:** Analyses par voie humide des faciès B1, B2, et B3 de Beauvoir, et de l'échantillon DK89 du Manaslu.
- Tableau I - 2:** Exemples d'analyses de lépidolites et zinnwaldites de Beauvoir
- Tableau I - 3:** Analyses à la microsonde électronique de quelques micas zonés de Beauvoir (Monier & al., 1987).
- Tableau I - 4:** Analyses au quantomètre sur fractions séparées de biotite et muscovite du Manaslu.
- Tableau I - 5:** Analyses à la microsonde électronique et formules structurales des muscovites et des biotites de l'échantillon DK89 du Manaslu (Scaillet, 1989).

**CHAPITRE II**

- Tableau II - 1:** Quelques exemples du nombre de charges portées par les cations adjacents au groupement hydroxyles dans les micas triocta- et dioctaédriques.

**CHAPITRE III**

- Tableau III - 1:** Tableau récapitulatif des conditions expérimentales.
- Tableau III - 2:** Tableau récapitulatif des températures des expériences réalisées avec la technique dite de "undercooling".
- Tableau III - 3:** Analyses à la microsonde électronique des germes de biotite et de muscovite utilisés dans les expériences.
- Tableau III - 4:** Résultat du calcul des  $fO_2$  intrinsèques des autoclaves utilisés.
- Tableau III - 5:** Moyennes des analyses à la microsonde des verres de départ.
- Tableau III - 6:** Les différentes réactions nucléaires utilisées au cours de nos expériences.
- Tableau III - 7:** Quelques valeurs typiques de l'intensité disponible sur la cible pour un faisceau de quelques microns de diamètres.
- Tableau III - 8:** Standards utilisés pour les analyses des éléments légers.
- Tableau III - 9:** Résultats des expériences de cristallisations réalisées à partir des faciès B1 et B2 (Beauvoir) en conditions oxydantes (NNO + 1,2).



- Tableau III - 10:** Quelques exemples sur la taille des micas obtenus au cours de nos expériences.
- Tableau III - 11:** Résultats des expériences de cristallisations réalisées à partir du faciès DK89 (Manaslu) en conditions oxydantes (NNO + 1,8 et NNO + 2,8)
- Tableau III - 12:** Moyennes des analyses à la microsonde électronique des feldspaths dans le faciès B1 (Beauvoir).
- Tableau III - 13:** Moyennes des analyses à la microsonde électronique des feldspaths dans le faciès B2 (Beauvoir).
- Tableau III - 14:** Moyenne des analyses à la microsonde électronique des feldspaths dans l'échantillon DK89 (Manaslu).
- Tableau III - 15:** Analyse à la microsonde électronique des micas magmatiques cristallisés à partir du faciès B2 (Beauvoir).
- Tableau III - 16:** Résultats des analyses de Li et Be réalisées à la microsonde nucléaire, des verres de départ, des germes de biotite et muscovite avant et après expérience, ainsi que des micas magmatiques obtenus à partir du faciès B2.
- Tableau III - 17:** Profil analytique réalisé, à la microsonde électronique, le long du germe de muscovite. Expérience B2 + germes, 3000 bar, 620°C,  $X_{H_2O} = 1$ ; 6 semaines, NNO + 1,2.
- Tableau III - 18:** Profil analytique, réalisé à la microsonde électronique, le long du germe de biotite. Expérience B2 + germes. 3000 bar, 620°C,  $X_{H_2O} = 1$ ; 6 semaines, NNO + 1,2.
- Tableau III - 19:** Profil analytique réalisé, à la microsonde électronique, le long du germe de muscovite. Expérience B1 + germes, 3000 bar, 620°C,  $X_{H_2O} = 1$ ; 6 semaines, NNO + 1,2.
- Tableau III - 20:** Profil analytique réalisé à la microsonde électronique, le long du germe de biotite. Expérience B1 + germes, 3000 bar, 620°C,  $X_{H_2O} = 1$ ; 6 semaines, NNO + 1,2.
- Tableau III - 21:** Profil analytique réalisé à la microsonde électronique à travers le germe de muscovite. Expérience B2D + muscovite, 3000 bar, 620°C,  $X_{H_2O} = 1$ ; 6 semaines, NNO + 1,2.
- Tableau III - 22:** Profil analytique réalisé à la microsonde électronique le long du germe de biotite. Expérience B2D + germes, 3000 bar, 620°C,  $X_{H_2O} = 1$ ; 6 semaines, NNO + 1,2.

- Tableau III - 23:** Moyennes des analyses par microsonde électronique des micas naturels et des micas expérimentaux obtenus à partir de l'échantillon DK89 en conditions oxydantes.
- Tableau III - 24:** Résultats des analyses de Li et Be réalisées à la microsonde nucléaire, des verres de départ, des germes de biotite et muscovite ainsi que les biotites magmatiques obtenues en conditions oxydantes.
- Tableau III - 25:** Analyses à la microsonde électronique du germe de muscovite et des biotites néoformées autour de ce germe de l'expérience DK89 + germes, 720°C, 3600 bars,  $X_{H_2O} = 1$ ,  $NNO + 1,8$ .
- Tableau III - 26:** Analyses à la microsonde électronique des biotites magmatiques de l'expérience DK + germes, 720°C, 3600 bars,  $X_{H_2O} = 1$ ,  $NNO + 1,8$ .
- Tableau III - 27:** Profil analytique, réalisé à la microsonde électronique, le long du germe de biotite de l'expérience DK89 + germes, 720°C, 3600 bars,  $X_{H_2O} = 1$ ,  $NNO + 1,8$ .
- Tableau III - 28:** Analyses à la microsonde électronique, du germe de muscovite, des biotites néoformées autour de ce germe et des biotites magmatiques, dans l'expérience DK89 + germes, 700°C, 3600 bars,  $X_{H_2O} = 0,8$ ,  $NNO + 2,8$ .
- Tableau III - 29:** Profil analytique réalisé à la microsonde électronique le long du germe de biotite. Expérience DK89 + germes, 700°C, 3600 bars,  $X_{H_2O} = 0,8$  ;  $NNO + 2,8$ .
- Tableau III - 30:** Moyennes des analyses à la microsonde électronique des verres expérimentaux obtenus en conditions oxydantes ( $NNO + 1,2$ ) à partir des échantillons B1, B1D, B2 et B2D.
- Tableau III - 31:** Moyennes des analyses à la microsonde électronique des verres expérimentaux obtenus, en conditions oxydantes, à partir de l'échantillon DK89.
- Tableau III - 32:** Résultats des expériences de cristallisations réalisées à partir du faciès B2 (Beauvoir) en conditions réductrices ( $NNO - 1,5$ ).
- Tableau III - 33:** Résultats des expériences de cristallisations réalisées à partir du faciès DK89 (Manaslu) en conditions réductrices ( $NNO - 1,5$ ).
- Tableau III - 34:** Analyses à la microsonde électronique des biotites obtenues à partir du granite de Beauvoir (faciès B2) à 620°C, 3000 bars,  $NNO - 1,5$ .
- Tableau III - 35:** Résultats des analyses de Li et Be réalisées à la microsonde nucléaire.

- Tableau III - 36:** Profil analytique réalisé à la microsonde électronique le long du germe de muscovite. Expérience B2 + germes, 620°C, 3000 bars, 2 semaines, NNO - 1,5.
- Tableau III - 37:** Profil analytique réalisé à la microsonde électronique le long du germe de biotite. Expérience B2 + germes, 620°C, 3000 bars, 2 semaines, NNO - 1,5.
- Tableau III - 38:** Analyses à la microsonde électronique du germe de muscovite et des biotites néoformées autour de ce germe. Expérience B2 + germes, 700°C, 3000 bars, 1 semaine, NNO - 1,5.
- Tableau III - 39:** Analyses à la microsonde électronique du germe de biotite et des biotites néoformées autour de ce germe. Expérience B2 + germes, 700°C, 3000 bars, 1 semaine, NNO - 1,5.
- Tableau III - 40:** Analyse à la microsonde électronique des biotites magmatiques cristallisées à partir de l'échantillon DK89 (Manaslu). Conditions expérimentales: 720°C, 3600 bars,  $P_{H_2} = 67$  bars,  $X_{H_2O} = 1$ .
- Tableau III - 41:** Résultats des analyses de Li et Be réalisées à la microsonde nucléaire.
- Tableau III - 42:** Analyses à la microsonde électronique des biotites néoformées dans la zone réactionnelle du germe de muscovite, 720°C, 3600 bars,  $P_{H_2} = 67$  bars,  $X_{H_2O} = 1$ . Expérience DK89 + germes.
- Tableau III - 43:** Profil analytique réalisé à la microsonde électronique le long du germe de biotite de l'expérience DK + germes, 720°C, 3600 bars,  $P_{H_2} = 67$  bars,  $X_{H_2O} = 1$ .
- Tableau III - 44:** Analyses à la microsonde électronique des biotites de l'expérience DKD + germes.
- Tableau III - 45:** Moyennes des analyses à la microsonde électronique des verres expérimentaux obtenus, en conditions réductrices (NNO-1,5), à partir des échantillons B2, DK89 et DK89D.
- Tableau III - 46:** Conditions expérimentales de l'expérience à  $fO_2$  variable.
- Tableau III - 47:** Profil analytique réalisé à la microsonde électronique, le long du mica obtenu à partir de l'expérience à  $fO_2$  variable (NNO-2 et NNO+2).
- Tableau III - 48:** Résultats des analyses de Li et Be réalisées à la microsonde nucléaire.
- Tableau III - 49:** Analyse réalisée à la microsonde électronique, du verre de l'expérience réalisée en trois étapes, à partir de l'échantillon B2.

**Tableau III - 50:** Coefficient de partage des éléments légers (Li, Be et F) entre le mica et le liquide coexistant.

**Tableau III - 51:** Comparaison des teneurs en fluor des zinnwaldites (zinn) et des germes de muscovites (Mu) analysées aux microsondes électronique et nucléaire.

#### CHAPITRE IV

**Tableau IV - 1:** Composition de départ des micas étudiés et des phases obtenues le long du joint taeniolite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe), à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.

**Tableau IV - 2:** Résultats des calculs des paramètres de maille des micas obtenus le long du joint taeniolite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe) à 500°C, 1 Kbar, XH<sub>2</sub>O = 1.

**Tableau IV - 3:** Composition de départ des micas étudiés et des phases obtenues le long du joint "taeniolite hydroxylée" - pôle béryllifère OH(SiBe), à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.

**Tableau IV - 4:** Résultats des calculs des paramètres de maille des micas obtenus le long du joint taeniolite hydroxylée - pôle béryllifère OH(SiBe) à 500°C, 1 Kbar, XH<sub>2</sub>O = 1.

**Tableau IV - 5:** Composition de départ des micas étudiés et des phases obtenues le long du joint polyolithionite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe), à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.

**Tableau IV - 6:** Résultats des calculs des paramètres de maille des micas obtenus le long du joint polyolithionite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe) à 500°C, 1 Kbar, XH<sub>2</sub>O = 1.

**Tableau IV - 7:** Composition de départ des micas étudiés et des phases obtenues le long du joint "polyolithionite hydroxylée" - pôle béryllifère OH(SiBe), à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.

**Tableau IV - 8:** Composition de départ des micas étudiés et des phases obtenues le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe)T1, à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.

**Tableau IV - 9:** Résultats des calculs des paramètres de maille des micas obtenus le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe)T1 à 500°C, 1 Kbar, XH<sub>2</sub>O = 1.

**Tableau IV - 10:** Composition de départ des micas étudiés et des phases obtenues le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe)T2, à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.

- 
- Tableau IV - 11:** Résultats des calculs des paramètres de maille des micas obtenus le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe)T2 à 500°C, 1 Kbar, XH<sub>2</sub>O = 1.
- Tableau IV - 12:** Composition de départ des micas étudiés et des phases obtenues le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe)T3, à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.
- Tableau IV - 13:** Résultats des calculs des paramètres de maille des micas obtenus le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe)T3 à 500°C, 1 Kbar, XH<sub>2</sub>O = 1.
- Tableau IV - 14:** Composition de départ des micas étudiés et des phases obtenues le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe)T4, à 500°C, 1 kbar, XH<sub>2</sub>O = 1, 3 semaines.
- Tableau IV - 15:** Résultats des calculs des paramètres de maille des micas obtenus le long du joint zinnwaldite fluorée - pôle béryllifère OH(SiBe)T4 à 500°C, 1 Kbar, XH<sub>2</sub>O = 1.

## **LISTE DES PLANCHES**



**PLANCHE I: Photos MEB de produits expérimentaux**

Expérience B2, 620°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO + 1,2

**Photo 1:** micas obtenus après une expérience de 6 semaines.

**Photo 2:** micas obtenus après une expérience de 6 mois.

**Photo 3:** micas obtenus après une expérience de 3 mois avec la technique dite de "undercooling".

**PLANCHE II: Photos MEB des produits expérimentaux**

Expérience B2 + germes, 620°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO + 1,2; 6 semaines.

**Photo 1:** germes de biotite et de muscovite après expérience.

**Photo 2:** zone réactionnelle autour du germe de biotite.

**Photo 3:** détail d'une bordure du germe de muscovite.

**PLANCHE III: Photos MEB des produits expérimentaux**

Expérience B1 + germes, 620°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO + 1,2; 6 semaines.

**Photos 1 et 2:** zone réactionnelle autour du germe de biotite.

**Photo 3:** germe de muscovite.

**PLANCHE IV: Photos MEB des produits expérimentaux**

Echantillon DK89

**Photo 1:** biotites cristallisées à 720°C,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO + 1,8.

**Photo 2:** biotites cristallisées à 700°C,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO + 2,8.

**Photo 3:** biotites cristallisées à 700°C,  $X_{H_2O} = 0,8$ , NNO + 2,8.

**PLANCHE V: Photos MEB des produits expérimentaux**

Expérience DK89 + germes, 720°C, 3600 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO + 1,8; 2 semaines.

**Photo 1:** germes de biotite.

**Photo 2:** zone réactionnelle autour du germe de muscovite.

**Photo 3:** détail de la photo 2.



**PLANCHE VI: Photos MEB des produits expérimentaux**

Expérience DK89 + germes, 720°C, 3600 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO + 1,8; 2 semaines.

**Photo 1:** biotites formées autour d'un fragment du germe de muscovite.

**Photo 2:** zone réactionnelle formée autour d'un germe de muscovite.

**Photo 3:** détail de la photo 2.

**PLANCHE VII: Photos MEB des produits expérimentaux**

Expérience DK89 + germes, 700°C, 3600 bars,  $X_{H_2O} = 0,8$ ; NNO + 2,8; 2 semaines.

**Photo 1:** zone réactionnelle autour du germe de biotite.

**Photo 2:** détail de la zone réactionnelle autour du germe de biotite.

**PLANCHE VIII: Photos MEB des produits expérimentaux**

Expérience DK89 + germes, 700°C, 3600 bars,  $X_{H_2O} = 0,8$ ; NNO + 2,8 ; 2 semaines.

**Photo 1:** zone réactionnelle autour du germe de muscovite.

**Photo 2 et 3:** détail de la zone réactionnelle.

**PLANCHE IX:**

Cartographie de rayons X réalisée à la microsonde électronique mettant en évidence une zonation en Fe (a) et en F (b) dans un germe de muscovite.

Expérience B2 + germes, 620°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO+1,2 ; 3 mois, "undercooling".

**PLANCHE X:**

Cartographie de rayons X réalisée à la microsonde électronique mettant en évidence une zonation en Fe (a) et en F (b) dans un germe de biotite.

Expérience B1 + germes, 620°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO+1,2 ; 6 semaines.

**PLANCHE XI: Photos MEB des produits expérimentaux**

Expérience B2, 620°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO + 1,5.

Expérience DK89, 720°C, 3600 bars,  $P_{H_2} = 67$  bars,  $X_{H_2O} = 1$ .

**Photo 1 et 2:** biotites cristallisées à partir de l'échantillon B2 en utilisant la technique dite de "undercooling", (durée expérimentale de 10 jours).

**Photo 3:** biotites cristallisées à partir de l'échantillon B2 sans l'utilisation de la technique dite de "undercooling", (durée expérimentale de 2 semaines).

**Photo 4:** biotites cristallisées à partir de l'échantillon DK8, (durée expérimentale de 2 semaines).

---

**PLANCHE XII: Photos MEB des produits expérimentaux**

Echantillon B2

**Photo 1:** germes de biotite et de muscovite après l'expérience réalisée à 620°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO-1,5.

**Photo 2:** germes de biotite et de muscovite après l'expérience réalisée à 700°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO-1,5.

**Photo 3:** photo montrant un fragment détaché du germe de biotite.

**Photo 4:** biotites néoformées en bordure du germe de biotite.

**PLANCHE XIII: Photos MEB des produits expérimentaux**

Expérience DK89, 720°C, 3600 bars,  $P_{H_2} = 67$  bars,  $X_{H_2O} = 1$ ; 2 semaines.

**Photo 1:** photo montrant un germe de biotite et la zone réactionnelle de la muscovite.

**Photo 2:** détail de la bordure du germe de biotite.

**Photo 3:** photo montrant l'emplacement des anciens germes de muscovite.

**Photo 4:** détail de la photo 3.

**PLANCHE XIV: Photos MEB des produits expérimentaux**

Expérience DK89D, 720°C, 3600 bars,  $P_{H_2} = 67$  bars,  $X_{H_2O} = 1$ ; 2 semaines.

**Photo 1:** photo montrant un germe de biotite fragmenté.

**Photo 2:** biotite de néoformation dans le verre.

**PLANCHE XV**

Cartographie de rayons X réalisée à la microsonde électronique mettant en évidence une zonation en F dans un germe de muscovite.

Expérience B2 + germes, 620°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO-1,5; 2 semaines.

**PLANCHE XVI**

Cartographie de rayons X réalisée à la microsonde électronique mettant en évidence une zonation en Fe (a) et en F (b) dans un germe de muscovite.

Expérience B2 + germes, 700°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO-1,5; 2 semaines.

**PLANCHE XVII**

Expérience B2, 620°C, 3000 bars, 3 semaines, NNO-2 → NNO+2.

Photos MEB du mica zoné (biotite entourée de la zinnwaldite) obtenu dans l'expérience à  $fO_2$  variable.

## PLANCHE XVIII

Cartographie de rayons X réalisée à la microsonde électronique mettant en évidence une zonation en Fe dans le mica obtenu au cours de l'expérience réalisée à  $fO_2$  variable  
Expérience B2, 620°C, 3000 bars,  $X_{H_2O} = 1$ , NNO-2 et NNO+2; 3 semaines, "undercooling".

## PLANCHE XIX: Photos MEB des produits expérimentaux

Micas obtenus par synthèse hydrothermale à 500°C, 1000 bars, 3 semaines.

**Photo 1:** Taeniolite fluorée

**Photo 2:** Pôle béryllifère (SiBe).

**Photo 3:** Pôle béryllifère (SiBe)T2.

**Photo 4:** Polyolithionite fluorée.